

ソフトマターにおける連鎖構造・ネットワーク構造のダイナミクスとレオロジー

山形大学工学部・教授 滝本淳一

多くのソフトマターにおいては、種々の永続的あるいは一時的連鎖構造が存在する。永続的な連鎖構造の代表である高分子鎖については、絡み合いの無い2次元でのシミュレーションを行い、種々の指数は見かけ上は排除体積効果は無視したラウスモデルと一致するが、実際は排除体積相互作用が重要な役割を担っていることを示唆する結果を得ている。一方、多数の平板状分子からなる系では、分子が積層して棒状の一時的連鎖構造が形成され、液晶相を示す。粒子間に引力がある会合性液晶の流動下でのダイナミクスの解明、剛体斥力のみ系の相図の完成に向けたシミュレーション手法の開発を進めている。

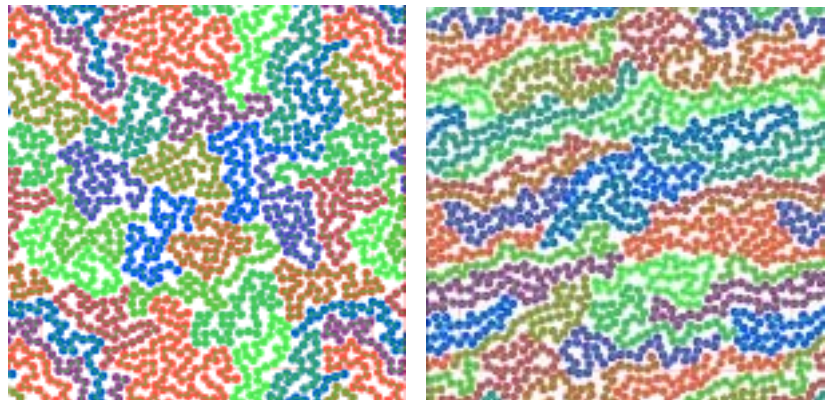
1. 2次元高分子のダイナミクスとレオロジー

3次元の高分子液体（溶融体または濃厚溶液）では、排除体積効果は遮蔽され、静的な性質はガウス鎖でよく表すことが出来、分子鎖間の絡み合い相互作用がダイナミクスとレオロジーを支配する。我々は絡み合いを考慮した3次元高分子のレオロジーのシミュレーションによる予測手法を開発中で、本年度は、直鎖高分子での実験との比較を進めるとともに、分岐高分子への拡張を開始した。

一方、2次元高分子（たとえば気液界面に拘束された系として実現可能）では、絡み合いは存在し得ず、逆に排除体積効果が重要と予想されるため、3次元とは異なるダイナミクスが期待される。そこで2次元高分子のダイナミクス・レオロジーをシミュレーションにより調べた。典型的な分子配置を図に示す。

シミュレーションの結果、末端間ベクトルの2乗平均 R^2 、最長緩和時間 τ 、自己拡散係数 D 及び線形粘度 η の重合度 N 依存性は、 $R^2 \propto N$ 、 $\tau \propto N^2$ 、 $D \propto 1/N$ 、 $\eta \propto N$ となった。

これらは全て絡み合いも排除体積効果も共に無視したラウスモデルと見かけ上一致する。ノーマルモード解析の結果も、ラウスモデルと良く一致する。しかし、応力の起源の解析によれば、個々の鎖のエントロピー弾性（ラウスモデルではこれのみ考慮）より、分子間の排除体積効果の寄与



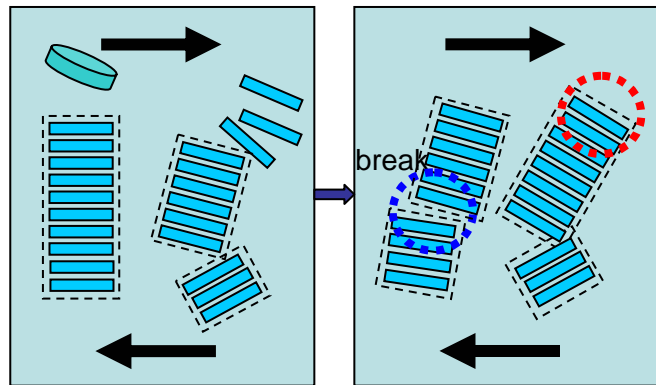
2次元高分子のコンフォメーション。

左：流動無し，右：ずり流動下。

が支配的であることがわかる（特にずり速度の遅い線形領域で）。従って実際は排除体積効果が極めて重要な役割を果たしていると考えられる。より詳細な解析を現在進めている。

2. 流動場での会合性液晶のレオロジー

平板分子間に引力相互作用がある場合、積層により棒状の連鎖構造を形成して会合性液晶となることがある。この連鎖構造は一時的なもので、流動により破壊・再構成を繰り返す（右図参照）。従って、連鎖の長さ（会合度）も広く分布し、その分布は流動形態・速度に依存する。このような系のダイナミクスを、会合度と配向の分布関数の発展方程式により記述する手法の開発を開始した。



最初のステップとして会合度（会合体のアスペクト比 p ）の分布を二様分布に限る範囲で定式化といくつかの計算をおこなった。その結果、たとえば $p=10$ の系に $p=20$ の成分が微量含まれる場合、ずり流動下で $p=10$ 成分は Wagging 運動、 $p=20$ 成分は Tumbling 運動を行う領域があるが、 $p=20$ 成分の濃度を増やすとその運動は $p=10$ の運動に引き込まれていくことなどを見出している。今後、より多分散度の大きな系が計算できるように拡張していく予定である。

3. 斥力相互作用のみを持つ平板分子系の相図

平板分子間に剛体斥力相互作用のみがある場合でも、高濃度ではディスコティック液晶相を示す。また、等方相でも、相境界近傍では分子が積層した連鎖構造が生じている。この系の相図をモンテカルロシミュレーションにより完成させることを目指している。しかし、シミュレーションでは履歴により準安定状態にトラップされるため、自由エネルギーの評価が必要となる。そこで本年度は、新しい自由エネルギーの評価手法を提案・検討した。

この方法では、剛体斥力分子系で禁止されている分子の重なり合いを許可し、系内における分子の重なり数 n と、重なり合いに対するペナルティポテンシャル場 h を導入し、系のポテンシャルエネルギーを $U = h n$ とする。シミュレーションにより、与えられた h の下での n の分布 $n(h)$ を求める。 $h=0$ は理想気体系に相当し、 $h \rightarrow \infty$ が、剛体斥力分子系に相当する。 $n(h)$ の h による変化を追跡することで、理想気体との比較から自由エネルギーを評価することが可能となる。しかし、剛体球系に適用した場合、 $n(h)$ が急激に変化するため、そのままでは定量的な自由エネルギーの評価は困難であることがわかった。

次年度は、この問題を克服するための手法を検討し、シミュレータに組み込んでいく予定である。