

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

山形大学大学院理工学研究科・教授 滝本 淳一

分子鎖が一時的なネットワークを作る絡み合い高分子系のレオロジーをシミュレーションで予測する手法の開発に関し、局所セグメント運動を取り入れることで、高速流動下での実験との一致が改良することなどを示した。また、平板状液晶系での連鎖構造形成に関し、自由エネルギーをモンテカルロ法で見積もる手法の開発を進めている。一方、A02 今井グループとの共同研究で、脂質膜上での相分離のダイナミクスの研究を進めている。膜の弾性率が局所組成に依存する効果を取り入れると、膜の形状が弾性率を介して相分離と結合し、形状に由来する異方的な相分離が生じることを示した。

1. 絡み合い高分子のレオロジーに対する局所セグメント運動の影響(滝本淳一)

我々はこれまで、高分子の分子鎖間の絡み合いを slip-link でモデル化したモデルで、高分子の種々のレオロジーが予測可能であることを示してきた。その際、実験との一致が良くない点として、高速流動下で応力・粘度が実験では見られない上昇を示すことがあった。従来のモデルでは、分子鎖の持つ内部運動として分子鎖全体の伸張・収縮 (Rouse 緩和時間 τ_R のスケールでの運動) だけを考慮していたが、流動のひずみ速度が $1/\tau_R$ より速くなると、より高速な運動である分子鎖内の局所的な運動も重要になると予想される。そこで、局所セグメント運動を取り入れたモデルを構築し、高速流動下でのレオロジーの予測結果への影響を調べた。直鎖高分子の定常伸張粘度の計算例を図 1 に示す。セグメント運動の効果を取り入れることで、高ひずみ速度での粘度の急上昇が抑えられ、実験との不一致が改善している。

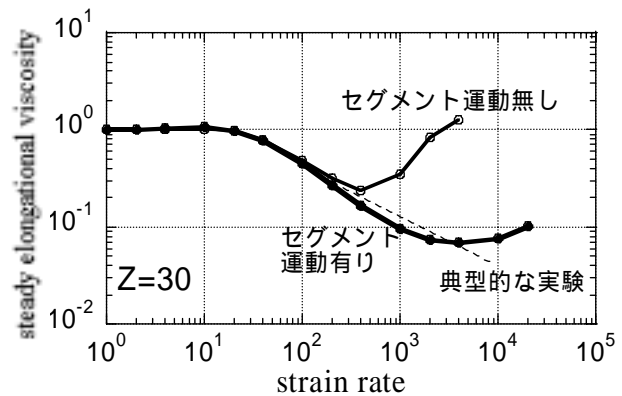


図 1 定常伸張粘度のシミュレーションによる予測

2. 分子シミュレーションにおける自由エネルギーの評価法について(香田智則)

平板状の剛体分子の連鎖構造を調べる上で問題となってきた、自由エネルギーの評価方法について、手法の提案と検討を行ってきた。具体的には、系内の分子の重なり数 σ (剛体系ではゼロになる量) に対し共役なパラメタ h を導入し、重なりを許したモンテカルロシミュレーションをすることで、ある σ を満足する微視的状态の数 $w(\sigma)$ を求め、自由エネルギー F を $F/(k_B T) = -\ln w(\sigma=0)$ から評価する方法を検討してきた。得られた結果例を図 2 に示す。 h を用いない方法ではここまで小さな σ まで計算することは事実上不可能である。しかし、まだ完

全に $\sigma = 0$ まで評価することは出来ていない。

$\sigma = 0$ への到達には、さらに別のパラメタを導入する等の改良が必要と思われ、現在検討中である。

2. 脂質膜面上での相分離ダイナミクス (谷口貴志)

近年、膜の内部自由度が膜変形に及ぼす影響に興味注がれてきている。これは、実験手法の向上により、人工的に作られたモデル膜の内部自由度と膜の形とのカップリングによる膜変形ダイナミクスが直接観察できる

ようになってきたためである。本特定領域研究においても、A02:今井グループでこのような観点での研究が進められている。そこでは、浸透圧を変化させることでベシクルを様々な形へ変形させ、さらに温度を制御することで、脂質の相分離を誘起し、ベシクル形状との結合による膜変形ダイナミクスの研究が進められている。本研究では、A02:今井グループと共同研究を行い、このような膜内の内部自由度と膜のダイナミクスが互いに結合した現象を、出来る限りシンプルな理論モデルを用いて再現し、その起源を明らかにすることを目的としている。

二種類の脂質 A, B それぞれのみでできた膜の曲げ弾性定数が異なっている場合、それらの2種類の脂質で形作られる膜の曲げ弾性定数 κ はその局所組成 ϕ の関数となる。浸透圧差により図 3-1 のように細長く引き伸ばされた形状を想定し、その状態での相分離がどのようになるかを調べた結果を図 3 に示す。曲げ弾性定数が組成に依存せず一定の場合、相分離は膜の形状とは関係せず、通常の等方的スピノーダルパターンが得られた(図左)。一方、曲げ弾性定数が組成に依存する場合、ベシクルの長軸方向に周期性を持つバンド状の相分離構造が現れた(図右)。このように脂質自身が有する硬さが膜の形状を介して相分離と結合し、形状由来する異方的な相分離が引き起こされることが分かった。

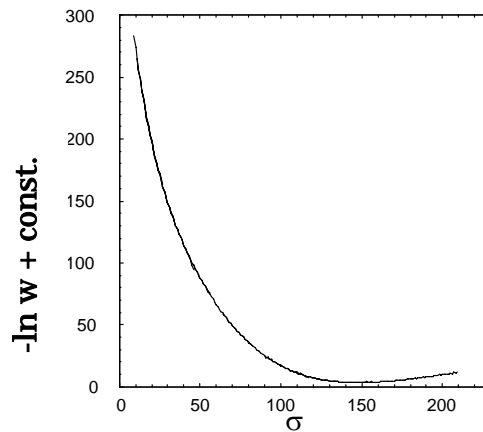


図 2 自由エネルギーの σ 依存性

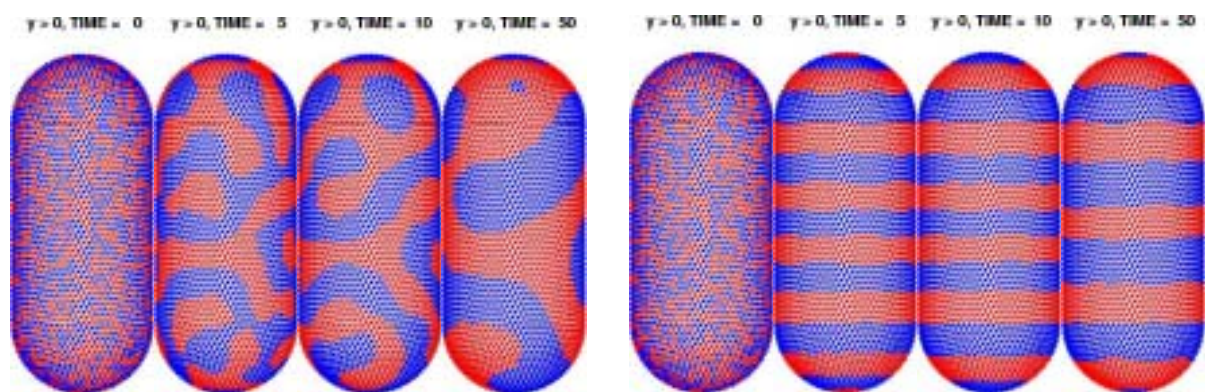


図 3 膜面上の相分離。 左の4つの図: 曲げ弾性定数が組成によらず一定と仮定した場合の時間発展(左から右へ)。 右の4つの図: 曲げ弾性定数が組成に依存する場合の時間発展(左から右へ)