

空間不均一を伴う高分子系のミクロからマクロにわたる動力学理論

東北大学大学院理学研究科・教授 川勝年洋

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

高分子系のマクロな流動特性を決める要因は、ミクロスケールの鎖の動力学（鎖の伸縮や絡み合い、鎖のネットワークなど）だけではなく、相分離の界面や分散粒子の表面などのメソスケールにおける不均一構造の運動にあることは論を待たない。このように、高分子系においては多数の階層にまたがる現象が複雑に絡まり合っており、その現象を理解するためには、多階層のモデル化とそれらの融合が必要である。本研究計画においては、高分子のメソスケールの不均一構造を鎖の構造のレベルから導き出すことのできる理論体系として密度汎関数理論（自己無撞着場理論および Ginzburg-Landau 理論）を中心に据え、鎖のミクロな動力学の分子モデルなどと組み合わせることで、高分子系のマクロな流動特性や凝集状態の構造とダイナミクスをミクロレベルから予想するスキームを完成させることを目的として研究を推進した。このスキームの具体的な応用として、高分子の構造相転移と粘弾性特性、反応性高分子、環状高分子などの高分子系のみならず、紐状ミセル系や生体膜のような界面活性剤の自己組織構造なども研究対象に含めることで、ソフトマター一般を解明する理論の枠組みの構築を目指した。

2. 研究成果

2-1. ブロック共重合体の構造相転移に関する動的密度汎関数理論の開発

2-1-1) 外場によるミクロ相分離構造の相転移 (D.Q.Ly, A.V.Zvelindovsky, T.Honda and T.Kawakatsu)

ブロック共重合体の種々のミクロ相分離構造の中でも、ジャイロイド構造はネットワーク状のドメイン構造を有する複雑な相である。このような複雑な構造を再現し、その動力学を調べるためには、高分子の配位のエントロピーを正確に計算することが可能な動的自己無撞着場理論が最適である[1,2]。

ジャイロイド相に外部流動場[3]あるいは外部電場[4]を印可したシミュレーションを行うことにより、ジャイロイド相からシリンダ相への相転移の動的経路を調べた。ずり流動の場合と電場の場合では全く異なる動的経路をたどって転移が生じることが示された。特に電場印可の場合には、複雑な5点分岐構造を持つ中間構造が生成されることが確認され(図1)、中性子散乱によって確認されている未解明の準安定構造の1つに対応していることが示された。さらに、

A_nB_m 型のジブロック共重合体[5]および A_nB_{2m} A_n 型のトリブロック共重合体[6]の薄膜において穴あきラメラ構造を安定に生成させ、膜厚および基板との相互作用の変化による構造変化(図2)や外部電場による構造相転移(図3)も調べた。

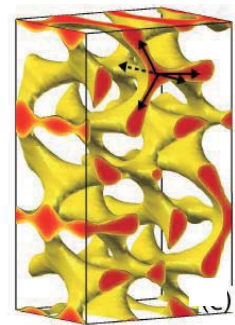


図1 電場によるジャイロイド構造からシリンダ構造への転移の際に現れる5点分岐を持つ準安定な中間構造。

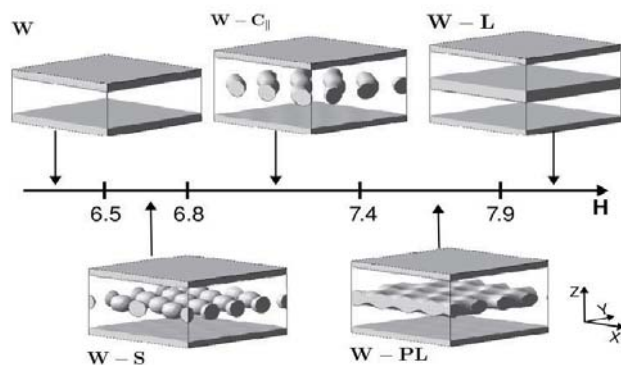


図2：膜厚を変化させたときのA-B-Aトリブロック共重合体の薄膜構造の変化。 $\chi N=27.0$ かつバルクでのマイクロ相分離の周期は $D=5.0$ 。

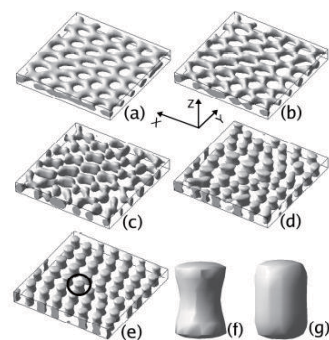


図3：(a)-(e)穴あきラメラ構造に電場を印加したときの構造変化。(f)(g)生成されたシリンダ構造。

2-1-2) 動的自己無撞着場理論の高精度・高速技法の開発 (T.Honda and T.Kawakatsu)

動的自己無撞着場理論では、高分子鎖の配位のエントロピーを計算に取り入れているため、高い計算精度で相分離構造の安定性を評価することが可能だが、計算コストが高いという難点がある。この難点を克服するために、我々は自己無撞着場理論と、より粗視化の程度の高い Ginzburg-Landau 理論とを組み合わせたハイブリッド手法を開発し、高速かつ高精度の計算を実現した[2,7]。この手法をシリンダ構造の生成過程に適用することで、従来の動的自己無撞着場理論に比べて数倍～10倍程度の高速で、自己無撞着場理論と同じ動的経路を追跡することができることが示された[7]。

また、従来の動的自己無撞着場理論では、流体効果を見逃したシミュレーションや解析が通常なされてきた。しかしながら相分離の充分後期過程においては流体効果は相分離の構造形成に大きな影響を与えることが知られている。我々は動的自己無撞着場理論とナビエ-ストークス方程式を組み合わせることで、流体効果を動的自己無撞着場理論に取り入れた[8]。ブロック共重合体の一様混合状態からのマイクロ相分離過程にこのモデルを適用したところ、球状、円筒状および層状の各構造については流体効果のために長距離秩序を持った相分離構造が得られたが、ジャイロイドのような複雑なネットワーク構造を持つ系の場合には流体効果は顕著でなく、相分離構造における長距離秩序を達成することは出来なかった。

2-1-3) 重合反応に伴う相分離の動力学 (Y.Iida, T.Hashimoto's group and T.Kawakatsu)

重合反応の進行に伴うブロック比の変化が引き起こすマイクロ相分離構造のドメインモルフォロジーの時間変化を、Ginzburg-Landau 自由エネルギーの展開係数を乱雑位相近似から求めたモデルを用いたシミュレーションを行った[9]。重合反応の進行とともにブロック比が変化し、ドメイン構造におけるドロップレット相とマトリックス相の反転が見られた。

2-2. 粒子-連続場のハイブリッドによる高分子濃厚系のシミュレーション手法の開発 (G.Milano, Y.Zhao, A.DeNicola, D.Roccatano and T.Kawakatsu)

高分子のマイクロな化学的性質を取り入れつつメソスケールの相分離構造を計算するためには、高分子の分子描像と濃度場のような連続体描像を組み合わせるハイブリッド描像が有効

である。我々は、高分子濃厚系およびブロック共重合体メルトに対してこのようなハイブリッド描像によるモデルを構築しシミュレーションを行うことで、我々のモデル化の正当性を検証し[10]、さらに応力場を計算する手法を開発した[11]。粒子-連続場ハイブリッド手法では、高分子同士の2体の相互作用を、高分子と平均場との間の相互作用で近似しているため、分子間の相間が断ち切られており、並列化に向けたスキームとなっている。この利点を生かしてハイブリッド手法の並列化を実行することで、計算スキームの高速化を実現し[12]、生体膜構造のような大規模系のシミュレーションを実現することに成功した[13]。

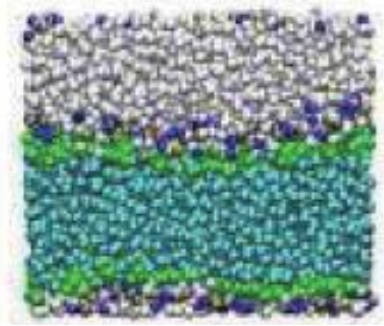


図5：粒子-連続場ハイブリッドモデルで再現されたリン脂質分子の生体膜構造。

2-3. 紐状ミセルのハイブリッド・シミュレーション (M.Toda and T.Kawakatsu)

界面活性剤の自発的会合により得られる紐状ミセルは、分裂と再結合を繰り返すことでミセル鎖間の絡み合いを緩和させ、絡み合い高分子系とは著しく異なる粘弾性特性を示す。このような紐状ミセル溶液を効率よくモデル化するために、ミセル成分を粒子で表現し、溶媒成分を連続場で表現するという粒子-連続場ハイブリッドモデルを開発した。このモデルを用いることで、ミセル成分の絡み合い緩和過程を詳細に扱いつつ長距離の流体力学的相互作用を適切に採り入れることが可能となった(図6)。

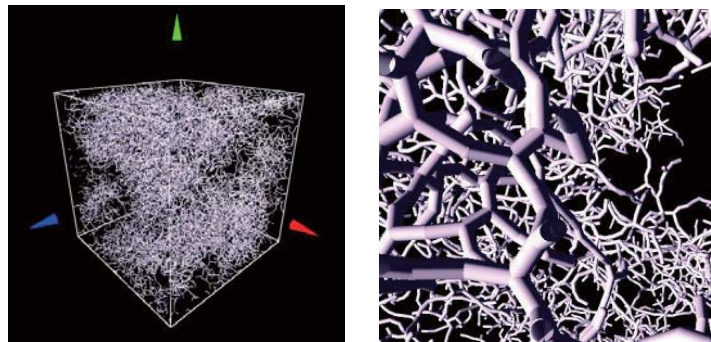


図6：パーコレート濃度近傍における最大サイズのミセル構造とその拡大図。

2-4. 高分子を内包した生体膜のハイブリッド・シミュレーション (Y.Oya, K.Sato and T.Kawakatsu)

高分子鎖を内包した生体膜の構造は、生物系で普遍的に見られる構造である。このような構造をシミュレートするために、生体膜をフェーズフィールド理論で表現し、高分子の自己無撞着場理論と結合させたモデルを開発した[14]。図7はこの手法で計算された生体膜の形状である。内包する高分子の影響で膜が変形している。

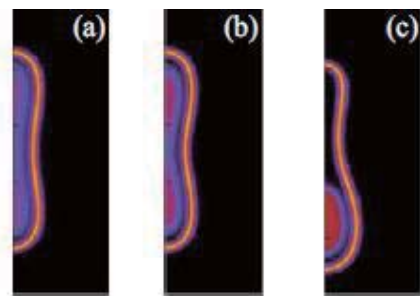


図7：フェーズフィールドと自己無撞着場理論のハイブリッドによる、高分子を内包した生体膜のシミュレーション。

2-4. 絡み合い高分子系のシアバンド形成の理論 (K.Sato, X.-F.Yuan and T.Kawakatsu)

高分子濃厚系では、絡み合いによる粘弾性特性の結果、シアバンドのような空間不均一構造が形成される場合がある。このシアバンドに対して熱力学的な相転移の記述と同様の変分原理が成立するかどうかは長い間にわたって議論されてきた問題である。本研究では、拡散

項付き Johnson-Segalman 構成方程式を用いてシアバンドの定式化を行った。単純ずり変形下での 1 次元的な流動に関して、中心多様体理論を基礎とした縮約理論を展開した。この結果、少なくともシアバンドの臨界点近傍では、熱力学同様の自由エネルギーを用いた描像でシアバンドが記述できることが示せた[15]。

2-5. 環状高分子系の統計力学とシミュレーション(T.Deguchi and K.Tsurusaki)

環状高分子のマイクロなトポロジーからそのマクロな振る舞いを解明することを試みた。

- (1) 環状DNAの溶液中での拡散定数をブラウン動力学によって数値的に評価した[16, 17]。
- (2) シータ溶液中の環状高分子および結び目高分子の 2 点相関関数を数値的に評価し、この結果に基づいて、結び目高分子が新しい臨界的振る舞いを示すことを提案した[18]。
- (3) 環状高分子メルト中での環状高分子の慣性半径を格子模型の数値シミュレーションにより定量的に評価し、重合度依存性を明らかにした。環状高分子鎖が十分に長い場合、慣性半径の指数は従来の予想と異なり、1/3 に漸近することが示された [19]。
- (4) 絡み目確率のゴム弾性への応用。ゴムを環状鎖の集合とみなすことにより、ゴム弾性の応力・歪関係における非線形項がトポロジー効果によって説明できることを示した[20, 21]。

<参考文献>

- 1) T.Kawakatsu, "Statistical Physics of Polymers" (Springer-Verlag, 2004).
- 2) T.Honda and T.Kawakatsu, in "Nanostructured Soft Matter: Experiments, Theory and Perspectives", A. Zvelindovsky, ed., (Springer-Verlag, 2007).
- 3) T.Honda and T.Kawakatsu, *Macromolecules*, **39** (2006) 2340.
- 4) D.Q.Ly, T.Honda, T.Kawakatsu, and A.V.Zvelindovsky, *Macromolecules*, **40** (2007) 2928.
- 5) D.Q.Ly, T.Honda, T.Kawakatsu, and A.V.Zvelindovsky, *Macromolecules*, **41** (2008) 4501.
- 6) D.Q. Ly, T.Honda, T.Kawakatsu, and A.V. Zvelindovsky, *Soft Matter*, **5** (2009) 4814.
- 7) T.Honda and T.Kawakatsu, *Macromolecules*, **40** (2007) 1227.
- 8) T.Honda and T.Kawakatsu, *J. Chem. Phys.*, **129** (2008) 114904-1.
- 9) Y.Iida, *et al.*, *Macromolecules*, **41** (2008) 9722.
- 10) G.Milano and T.Kawakatsu, *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 214106-1
- 11) G.Milano and T.Kawakatsu, *J. Chem. Phys.*, **133** (2010) 214102-1.
- 12) Y.Zhao, A.De Nicola, T.Kawakatsu and G.Milano, submitted.
- 13) A.De Nicola, Y.Zhao, T.Kawakatsu, D.Roccatano and G.Milano, in preparation.
- 14) Y.Oya, K.Sato and T.Kawakatsu, submitted.
- 15) K.Sato, X.-F.Yuan and T.Kawakatsu, *Euro. Phys. J. E*, **31** (2010) 135.
- 16) N. Kanaeda and T. Deguchi, *物性研究* **92** (2009) pp. 143-144.
- 17) N. Kanaeda, T. Deguchi and L. Zechiedrich, *物性研究* **92** (2009) pp. 145-146.
- 18) T. Deguchi, Y. Akita and A. Yao, *物性研究* **92** (2009) pp. 131-134.
- 19) J. Suzuki, A. Takano, T. Deguchi and Y. Matsushita, *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 144902.
- 20) K. Tsurusaki, *物性研究* **92** (2009) pp. 115-118.
- 21) N. Hirayama and K. Tsurusaki, to appear in *J. Soc. Rheo. Jpn.*