

密度汎関数理論を用いた ブロックコポリマー溶液系のシミュレーション

名古屋大学大学院 工学研究科 畝山多加志¹
 東京大学大学院 工学研究科 土井正男²

緒言

ブロックコポリマーを選択溶媒に溶かすと、ブロックコポリマーは疎水相互作用により会合し様々な形態のミセルやベシクルを形成することや溶媒やブロックコポリマーの体積分率を変化することでミセルやベシクルの形態が変化することが知られている。[1] 本研究では密度汎関数理論を用いたシミュレーションによってこれらのパラメータのミセル系性に及ぼす影響を調べる。

理論・シミュレーション

系の自由エネルギーとして以下の形の汎関数を用いる。[2]

$$\begin{aligned}
 F[\{\psi_{pi}(\mathbf{r})\}] = & \sum_{p,ij} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' 2\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij} \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi_{pi}(\mathbf{r}) \psi_{pj}(\mathbf{r}') \\
 & + \sum_{pi} \int d\mathbf{r} 2f_{pi} C_{p,ii} \psi_{pi}^2(\mathbf{r}) \ln \psi_{pi}(\mathbf{r}) + \sum_{p,i \neq j} \int d\mathbf{r} 2\sqrt{f_{pi}f_{pj}} C_{p,ij} \psi_{pi}(\mathbf{r}) \psi_{pj}(\mathbf{r}) \quad (1) \\
 & + \sum_{pi} \int d\mathbf{r} \frac{b^2}{6} |\nabla \psi_{pi}(\mathbf{r})|^2 + \sum_{pi,qj} \int d\mathbf{r} \frac{\chi_{pi,qj}}{2} \psi_{pi}^2(\mathbf{r}) \psi_{qj}^2(\mathbf{r})
 \end{aligned}$$

ここで $\psi_{pi}(\mathbf{r}) = \sqrt{\phi_{pi}(\mathbf{r})}$, $\phi_{pi}(\mathbf{r})$, f_{pi} は p 種ポリマーの i 番目のサブチェーンの濃度およびブロック比、 N_p は p 種ポリマーの重合度、 b はセグメントサイズ、 $\chi_{pi,qj}$ は χ パラメータである。また、 $A_{p,ij}$, $C_{p,ij}$ はポリマーの分岐構造および N_p , f_{pi} , b より決定される定数である。系の平衡構造は式 (1) を最小化するような $\psi_{pi}(\mathbf{r})$ によって与えられる。

シミュレーションには緩和法を用いた。

$$\psi_{pi}^{(n+1)}(\mathbf{r}) \leftarrow \psi_{pi}^{(n)}(\mathbf{r}) - \omega \frac{\delta F[\{\psi_{pi}(\mathbf{r})\}]}{\delta \psi_{pi}(\mathbf{r})} \quad (2)$$

ここで $\psi_{pi}^{(n)}(\mathbf{r})$ は緩和の n ステップ目の $\psi_{pi}(\mathbf{r})$ 、 ω は適当な大きさの正定数である。AB ホモポリマー / A モノマーブレンドのシミュレーション結果を図 1 に示す。各パラメータは $\bar{\phi}_{AB} = 0.1, 0.3$, $\bar{\phi}_A = 1 - \bar{\phi}_{AB}$, $N_{AB} = 20$, $N_A = 1$, $f_{AB,A} = f_{AB,B} = 0.5$, $\chi_{AB} = 3$ とした。ただし $\bar{\phi}_{pi}$ は $\phi_{pi}(\mathbf{r})$ の体積平均である。また、シミュレーションは格子点数 $64 \times 64 \times 64$ 、サイズ $32b \times 32b \times 32b$ の系に対して行った。

¹E-mail: uneyama@stat.cse.nagoya-u.ac.jp

²E-mail: doi@ap.t.u-tokyo.ac.jp

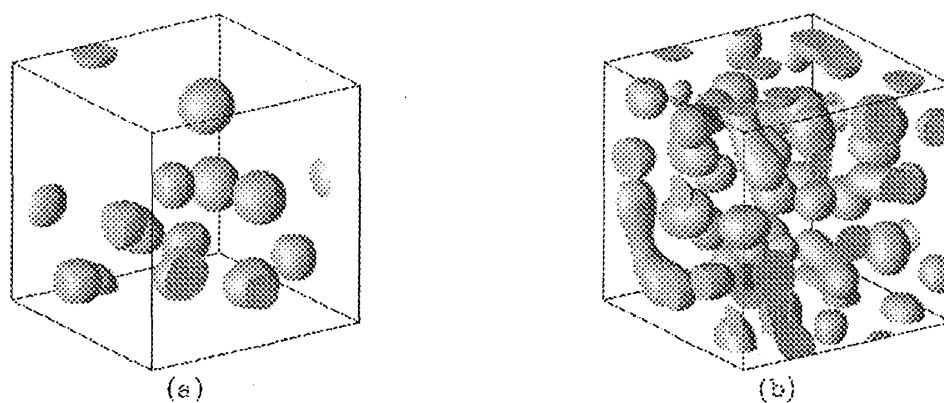


図 1: AB ホモポリマー / A モノマーブレンドのミセル構造。 $\phi_{AB,B}(\mathbf{r}) = 0.5$ の等値面を示す。
(a) $\bar{\phi}_{AB} = 0.1$, (b) $\bar{\phi}_{AB} = 0.3$

参考文献

- [1] A. Choucair and A. Eisenberg, Eur. Phys. J. E **10** (2003), 37.
- [2] T. Uneyama, M. Doi, submitted to Macromolecules