

# 濃厚高分子溶液の緩和モードの解析

慶應義塾大学 理工学部 萩田 克美, 高野 宏

## 1 はじめに

周期境界条件の箱の中の多数本の高分子鎖のシミュレーションを行って、濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和モード・緩和率について調べた。

1本の高分子鎖のモノマー数  $N$  が、絡まりあいの長さ  $N_e$  よりも大きい場合に、濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖は、排除体積の遮蔽や遅い緩和現象を示すことが知られている。実験では、最長緩和時間が  $N^{3.4}$  に比例する遅い緩和が観測されている。この遅い緩和現象を現象論的に説明するレプテーション理論 [1, 2] によると、位置座標の時間相関関数の振る舞いは、 $C_{i,j}(t) \simeq \sum_p g_{i,p} g_{j,p} \exp(-\lambda_p t)$  と  $g_{i,p} \propto \cos\left(\frac{pi\pi}{N}\right)$  と  $\lambda_p \propto p^2/N^3$  とで記述されると予想されている。最長緩和時間に関する理論予想と実験事実の食い違いを説明するために、レプテーション理論の修正や計算機による研究が行われている。[3] Paul, Binder, Herrmann, Kremer は、bond fluctuation 模型 [4] を用いた濃厚高分子溶液のシミュレーションを行っている。[5] このシミュレーションでは、周期境界条件の箱の一辺の大きさとして、 $L = 40a$  が用いられている。ここで、 $a$  は、bond fluctuation 模型で用いた立方格子の格子定数であり、それぞれのモノマーの大きさは、 $2a \times 2a \times 2a$  である。体積分率が  $\phi = 0.4, 0.5$  の場合に、モノマー数が  $50 \sim 200$  の高分子鎖の重心の拡散係数や最長緩和時間の  $N$  依存性は、理論の予想に従う傾向が報告されている。理論の予想する振る舞いが、はっきり見えないのは、扱った高分子鎖の長さが短いためであると考えられている。

## 2 モデルと解析方法

本研究では、bond fluctuation 模型 [4] に従う多数本の高分子鎖が、 $L \times L \times L$  の大きさの箱の中に配置されている場合について考える。  $x, y, z$  の方向に周期境界条件を適用する。各高分子鎖が、周期境界条件による自分自身の像と接触しないように、十分大きい  $L$  を選んだ。高分子鎖は、 $N$  個のモノマーからなり、 $k$  番目の高分子鎖の配置は、 $N$  個の格子点  $(\mathbf{r}_{k,1}, \mathbf{r}_{k,2}, \dots, \mathbf{r}_{k,N})$  で表現される。すべてのモノマーは、重ならず、 $i \neq j$  または  $k \neq l$  を満たすすべての  $i, j, k, l$  に関し  $|\mathbf{r}_{k,i} - \mathbf{r}_{l,j}| \geq 2a$  である。緩和モードと緩和率は、系の時間発展演算子の固有値問題と等価な変分問題を解くことで得られる。[6, 7] いま、濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和に興味があるので、ある1本の高分子鎖について考えること

にする。以後、1本の高分子鎖のみを考え、高分子鎖の番号を省略し、 $r_{k,i}$ を $r_i$ のように書く。緩和モード $X_p$ の試行関数として、 $X_p(Q) = \sum_{i=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} \bar{R}_i^{(n)}(t_0/2; Q)$ を用いる。ここで、 $\bar{R}_i^{(n)}(t) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n R_{(i-1)n+k}$ 、 $N = nN'$ である。 $R_j = r_j - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i$ は、 $j$ 番目のモノマーの重心からの相対的な位置ベクトルである。 $\bar{R}_i^{(n)}(\tau; Q)$ は、配置 $Q = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ から出発し、 $\tau$ だけ時間発展した後の $\bar{R}_i^{(n)}$ の期待値を表している。パラメータ $t_0$ は、 $\bar{R}_i^{(n)}$ に含まれる速い緩和モードの相対的な比率を小さくするためのものである。[7] シミュレーションで求めた時間相関行列 $C_{i,j}^{(n)}(t) = \frac{1}{3} \langle \bar{R}_i^{(n)}(t) \cdot \bar{R}_j^{(n)}(0) \rangle$ に対する一般化固有値問題 $\sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0 + \tau) f_{p,j}^{(n)} = \exp(-\lambda_p \tau) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$ を、直交条件 $\sum_{i,j=1}^{N'} f_{p,i}^{(n)} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{q,j}^{(n)} = \delta_{p,q}$ の下で解くことで、 $p$ 番目に遅い緩和モードを表す変分パラメータ $f_{p,i}^{(n)}$ と対応する緩和率 $\lambda_p$ を評価することができる。[6, 7] このようにして評価した緩和モード [6, 7] の時間相関関数は $\frac{1}{3} \langle X_p(t) \cdot X_q(0) \rangle \simeq \delta_{p,q} \exp(-\lambda_p t)$ と振る舞うと考えられる。緩和モードから位置への逆変換 [7] は、 $\bar{R}_i^{(n)} \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} X_p(Q)$ と与えられ、 $\tilde{g}_{i,p}^{(n)} = \exp(\lambda_p t_0/2) \sum_{j=1}^{N'} C_{i,j}^{(n)}(t_0) f_{p,j}^{(n)}$ である。時間相関関数 $C_{i,j}^{(n)}(t)$ は、 $t \geq t_0$ に対し、 $C_{i,j}^{(n)}(t) \simeq \sum_{p=1}^{N'-1} \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \tilde{g}_{j,p}^{(n)} \exp(-\lambda_p t)$ と再構成することができる。

### 3 結果

周期境界条件を課した3次元空間中で、多数本の高分子鎖のbond fluctuation模型を用いたモンテカルロ・シミュレーションを行った。高分子鎖のモノマー数 $N$ は、 $N = 32, 48, 64, 96, 128, 192, 256$ とした。 $N = 192, 256$ の場合には、bond fluctuation模型のベクトル計算機用のアルゴリズム [8] を用いて、ベクトル計算機上で計算した。周期境界条件の箱の一辺の大きさを $L = 128a$ とし、体積分率が $\phi = 0.5$ の場合について調べた。 $N = 48, 96, 192$ に対しては、 $\phi \simeq 0.498$ を用いた。たとえば、モノマー数 $N = 256$ の高分子鎖のとき512本が周期境界条件の箱の中に入っていることになる。高分子鎖の初期配置の作成は、最初に $N = 3$ の高分子鎖(trimer)を分布させ、高分子鎖を動かしながら両端を成長させていく方法で行った。緩和モードと緩和率分布を評価するために、粗視化したモノマーの位置座標の時間相関行列を用いた。時間相関行列は、4個の統計的に独立な系について、平衡化のために最初に $M_1$  MCS捨てた後、 $t_1$  MCSごとに $N_1$ 個の状態を用いて平均し、それをすべての高分子鎖について平均することで求めた。ここで、1MCSは、すべてのモノマーあたり1回の更新試行を行う時間である。各 $N$ に対して用いた $M_1, t_1, N_1, n, t_0, \tau$ の値を表1に示す。以下では、表1に示す $t_0$ と $\tau$ を用いて、緩和モード・緩和率を評価した結果について報告する。ここで、 $t_0$ は、各 $N$ に対する $\lambda_p$ の近似の精度をそろえるために、 $\lambda_1 t_0 \simeq 0.12$ となるものを選んだ。これは、 $t_0$ を変化させたときの $\lambda_p$ のわずかな変化の割合が、 $\lambda_1 t_0$ の関数として見ると、異なる $N$ に対してもほぼ同じであったことに基づいている。緩和率と緩和モードは、規格直交化条件の下で一般化固有値問題を解くことで評価した。この方法の妥当性を調べるために、自己相関関数 $C_{i,i}^{(n)}(t)$ について、 $\lambda_p$ と $\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$ から再構成したものとシミュレーション中で直接計算したものとを比較を行った。 $t \geq t_0$ において、これらの2つの結果がほぼ一致していた。これより、評

表 1:  $N$  に対する  $M_i, t_I, N_I, n, t_0, \tau$  の値.

$N$	$M_i$	$t_I$	$N_I$	$n$	$t_0$	$\tau$
32	$5 \times 10^5$	$5 \times 10^2$	$1.6 \times 10^4$	4	$1.0 \times 10^4$	$5 \times 10^3$
48	$5 \times 10^5$	$5 \times 10^2$	$1.6 \times 10^4$	8	$3.0 \times 10^4$	$5 \times 10^3$
64	$2 \times 10^6$	$1 \times 10^3$	$3.2 \times 10^4$	8	$6.0 \times 10^4$	$1 \times 10^4$
96	$2 \times 10^6$	$5 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	16	$1.5 \times 10^5$	$5 \times 10^4$
128	$5 \times 10^6$	$5 \times 10^3$	$4 \times 10^3$	16	$3.0 \times 10^5$	$5 \times 10^4$
192	$2 \times 10^7$	$2 \times 10^4$	$4 \times 10^3$	32	$1.0 \times 10^6$	$2 \times 10^5$
256	$4 \times 10^7$	$2 \times 10^4$	$8 \times 10^3$	32	$2.6 \times 10^6$	$2 \times 10^5$

価した  $\lambda_p$  と  $\bar{g}_{i,p}^{(n)}$  は妥当であると考えられる.

本研究で扱っている高分子鎖の濃度で、濃厚系の振る舞いをすることを確かめるために、静的性質である慣性半径  $R_g^2$  と端点間距離  $R_e^2$  について調べた.  $R_g^2$  と  $R_e^2$  は、4個の独立な系について、すべての  $N$  に対し、 $t_I$  MCS ごとに  $N_I = 400$  個の状態を用いて平均することで求めた:  $(N, t_I) = (32, 5 \times 10^3), (48, 5 \times 10^3), (64, 2 \times 10^4), (96, 2 \times 10^4), (128, 5 \times 10^4), (192, 2 \times 10^5), (256, 4 \times 10^5)$  を用いた. 両対数プロット中の直線への最小二乗フィットで、 $R_g^2 \propto N^{1.03}$  と  $R_e^2 \propto N^{1.03}$  という結果を得た. これらのことから、扱った高分子鎖では、排除体積効果が遮蔽されているので、十分に濃厚系と見なすことができると考えられる.

$\lambda_p$  対  $p/N$  の両対数プロットを図1に示す.  $N$  が約100よりも大きいところでは、最も遅い

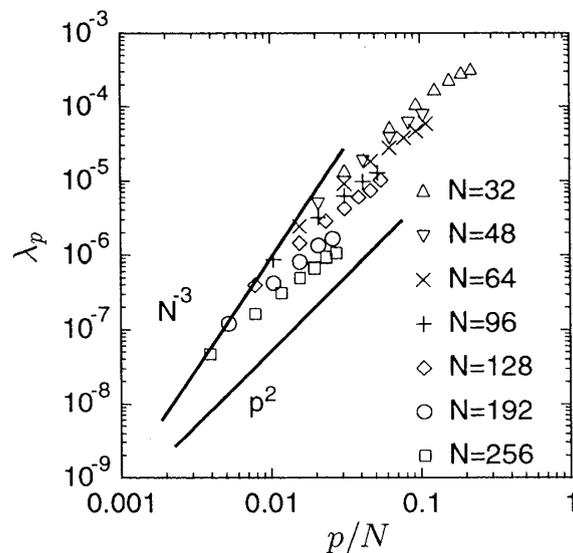


図 1:  $\lambda_p$  対  $p/N$  の両対数プロット. 直線の傾きは、2と3である.

緩和率  $\lambda_1$  の  $N$  依存性は、ほぼ  $\lambda_1 \propto N^{-3}$  のように振る舞っていた。  $N = 128, 192, 256$  の高分子鎖の最も遅い緩和率  $\lambda_1$  に関する両対数プロット中の直線  $\lambda_1 \propto N^x$  への最小二乗フィットの結果は、  $x \simeq -3.09$  であった。一方、  $N$  が 100 よりも小さい場合には、  $\lambda_1$  の  $N$  依存性は  $N^{-3}$  よりも弱く、  $N$  が大きくなるにつれ、  $\lambda_1$  の  $N$  依存性が強くなり、  $N^{-3}$  へ移り変わる振る舞いを示していた。  $N$  が 100 よりも大きい高分子鎖の緩和率の  $p$  依存性は、小さい  $p$  では、  $\lambda_p \propto p^2$  に近いものであった。詳しく調べると、  $p$  の冪は 2 よりも小さかった。これは、  $N/N_e$  が十分大きくないためと考えられる。ここで、  $N_e$  は絡まりあいの長さと呼ばれる量であり、レプテーション理論で考えている仮想的な管の大きさに対応した量である。Paul と Binder たちによって、体積分率が 0.5 の場合、  $N_e \simeq 30$  と計算されている。

#### 4 長時刻の $t_0$ で緩和モード・緩和率を評価するための工夫

緩和モード・緩和率の評価に用いる時間相関関数の時刻  $t_0$  を大きくすることにより、評価の精度を上げることができる。しかし、  $t_0$  を大きくすると、時間相関行列の統計性が悪くなり、時間相関行列の正定値性が失われ一般化固有値問題が解けなくなったり、速い緩和の成分が小さくなりすぎて高次の緩和モードが評価できなくなったりする問題点がある。これらの問題点を解決するために、自由度を減らすことで時間相関行列の統計性をよくすることを考える。前節までの解析方法では、粗視化したモノマーに含まれるモノマー数を大きくし、自由度を減らすことで、時間相関行列の精度を上げ、  $t_0$  を大きくしていた。ここでは、  $t_0$  の小さいところで評価した  $f_{p,i}$  を用いて作ったモードのうち、遅い方のいくつかのモードだけの時間相関行列を扱うことで、  $t_0$  を大きくする方法について検討する。

短時刻で評価した緩和モードの位置座標への寄与を表すパラメータ  $f_{p,i}$  を用いて、位置座標から仮の緩和モードを作り、その時間相関行列の一般化固有値問題を解くことによって、緩和モード・緩和率を求めることができる。

ある時刻  $t_0$  と  $t_0 + \tau_0$  の 2 時刻の時間相関行列  $C_{i,j}^{(n)}(t)$  から評価した緩和モードと緩和率が、  $\lambda_p^0$  と  $f_{p,i}^{0,(n)}$  と  $g_{i,p}^{0,(n)}$  で表現されるとする。ここでは、短時刻  $t_0$  で評価した緩和モードから緩和の速い成分を取り除くことにする。モードの数を  $N_m (< N/n)$  個に減らし、  $N_m$  個の仮のモード  $X_k^0$  の時間相関行列  $C_{k,l}^1(t) = \langle X_k^0(t) X_l^0(0) \rangle$  を扱う。ここで、仮のモードは、  $X_k^0(t) \propto \exp(-\lambda_k^0 t) \sum_{i=1}^{N/n} \bar{R}_i^{(n)} f_{k,i}^{0,(n)}$  で与えられる。  $t_0 < t_1$  である  $t_1$  と  $t_1 + \tau_1$  の 2 時刻での時間相関行列  $C_{k,l}^1(t)$  に関する一般化固有値問題を解くことで、緩和モード・緩和率を評価した。評価した  $\lambda_p^1$  と  $g_{k,p}^1$  を用いて、時間相関行列  $C_{i,j}^{(n)}(t)$  の長時間振る舞いは、  $C_{i,j}^{(n)}(t) \simeq \sum_p \tilde{g}_{i,p}^{(n)} \tilde{g}_{j,p}^{(n)} \exp(-\lambda_p^1 t)$ ,  $\tilde{g}_{i,p}^{(n)} \simeq \sum_k g_{i,k}^{0,(n)} g_{k,p}^1 \exp(\lambda_p^1 (t_0 + t_1)/2)$  と再構成することができる。前節の方法では、  $n$  を大きくすると、緩和モードの位置への寄与を表すパラメータ  $g_{i,p}^{(n)}$  の  $i$  の要素数  $N/n$  が小さくなり、  $i$  依存性をはっきり見ることが難しくなる。この節の方法では、  $n$  をあまり大きくせず、仮のモード数  $N_m$  を小さくすることにより、そのような困難を避けることができる。

$N = 128, 192, 256$  に関し、表 2 に示すパラメータを用いて、緩和率を評価した。ここで、

$f_{p,i}^{0,(n)}$  と  $g_{i,p}^{0,(n)}$  と  $\lambda_p^0$  は,  $n = 8$  個のモノマーを1つの粗視化したモノマーとみなして評価したものをを用いた. また, 考慮するモード数をすべての  $N$  に対し,  $N_m = 4$  とした. さらに,  $t_1$  は,  $\lambda_1 t_1 \simeq 0.17$  となる  $t_1$  を選んだ. この方法で評価した緩和率スペクトルの振る舞いは, 前節

表 2:  $N$  に対する  $t_0, \tau_0, t_1, \tau_1$  の値.

$N$	$t_0$	$\tau_0$	$t_1$	$\tau_1$
128	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$5.0 \times 10^5$	$5 \times 10^4$
192	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$1.6 \times 10^6$	$2 \times 10^5$
256	$5 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$3.8 \times 10^6$	$2 \times 10^5$

で求めたものとほぼ一致していた. また,  $N = 128, 192, 256$  の最も遅い緩和率の  $N$  依存性は, 両対数プロット中の直線への最小二乗フィットで,  $\lambda_1 \propto N^{-3.07}$  と振る舞っていた.

係数  $\hat{g}_{i,p}^{(n)}$  の  $i$  依存性の一例を図2に示す. ここで,  $\hat{g}_{i,p}^{(n)} = \tilde{g}_{i,p}^{(n)} / \sqrt{\frac{2}{N} \sum_{i=1}^{N'} \tilde{g}_{i,p}^{(n)2}}$  である. 排除

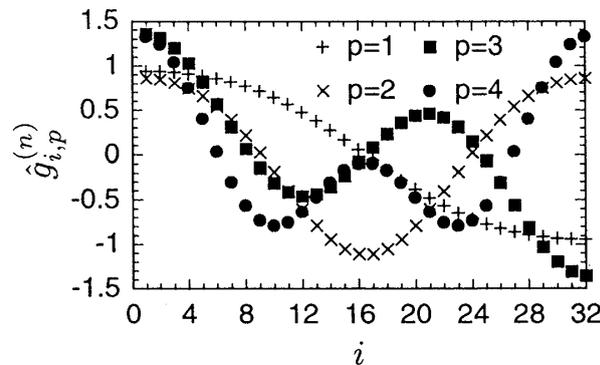


図 2:  $N = 256$  個のモノマーからなる高分子鎖の  $\hat{g}_{i,p}^{(n)}$  の  $i$  依存性.

体積効果を考慮しないレプテーション理論では,  $p$  番目の緩和モードの粗視化したモノマーの位置座標  $\bar{R}_i^{(n)}$  への寄与を表す係数  $\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$  は, Rouse 模型と同じように,  $\tilde{g}_{i,p}^{(n)} \propto \cos\left(\frac{p(i-1/2)\pi}{N/n}\right)$  と振る舞うと考えている.  $p = 1, 2$  の  $\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$  の  $i$  依存性は, 高分子鎖の両端のゆがみを除いて, Rouse 模型に近い振る舞いをしていた.  $p = 3, 4$  の  $\tilde{g}_{i,p}^{(n)}$  は, Rouse 模型との食い違いが大きいものであった.

## 5 まとめ

濃厚高分子溶液中の1本の高分子鎖の緩和モード・緩和率について調べた. 最も遅い緩和率の  $N$  依存性は,  $\lambda_1 \propto N^{-3.1}$  であり, レプテーション理論で考えられるものに近かった.

$p = 1, 2$  番目に遅い緩和モードは, Rouse モードに近いものであった. 短時刻で評価した仮の緩和モードの相関行列を用いる方法は, うまく機能し, 緩和モードの詳細な  $i$  依存性や長時刻で評価した緩和率についての情報を得ることができた.

## 謝辞

この研究は, 文部省科学研究費補助金 (C) と日本学術振興会未来開拓事業 (JSPS-RFTF 96I00102) によって, 部分的にサポートされています. また, 文部省岡崎国立共同研究機構計算科学研究センターと北海道大学大型計算機センターの計算機資源を利用させていただきました.

## 参考文献

- [1] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, 1984), 高分子の物理学 – スケーリングを中心にして –, 久保亮五監訳, 高野宏, 中西秀訳, (吉岡書店, 1984).
- [2] M. Doi and S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).
- [3] K. Binder: *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, (Oxford University Press, Oxford, 1995).
- [4] I. Carmesin and K. Kremer: *Macromolecules* **21** (1988) 2819.
- [5] W. Paul, K. Binder, D. W. Heermann and K. Kremer: *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7726.
- [6] H. Takano and S. Miyashita: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 3688.
- [7] S. Koseki, H. Hirao and H. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 1631.
- [8] H. -P. Wittmann and K. Kremer: *Comput. Phys. Commun.* **61** (1990) 309, **71** (1992) 343.