

高分子物理

「複雑液体と計算物理」

メソスコピックな物性における計算物理的アプローチ

講師: 九州大学理学部物理 川勝年洋先生

世話人: 山口大学理学部物理 小倉一郎

高分子を対象にした計算物理です。サブゼミとして、高分子物理 (not 化学) 及び計算機実験に興味を持っているが、まだまだこれからだという方々を想定しました。

de Gennes のスケーリング理論について初心者を念頭においての解説もしていただきますが、スケーリング理論はその統計性からの卓抜な洞察力により普遍的な数理的法則を導き出すその方法ですが、これは考察における思考においてとても有意義なものになることと思います。

今回のこのサブゼミでは、考察において、どこに注目し、それを解析するためにどう実験を行い、どう評価するか、そしていかに普遍的事実を数理化するかを念頭において考えていこうと思っています。

CONTENTS

1. はじめに; 複雑液体とは何か?
 - (a) 複雑液体の例
 - (b) 複雑液体の静的・動的性質
2. 複雑液体のスケーリング理論
 - (a) 高分子のスケーリング理論 (de Gennes)
 - (b) スケーリング理論のカバー出来ない点
3. 計算機実験の基礎的事項
 - (a) 分子動力学法 (MD)
 - (b) モンテ・カルロ法 (MC)
 - (c) マクロな方法
4. 複雑液体の計算機実験
 - (a) 複雑液体の計算機実験の特徴
 - (b) 複雑液体の実例 1.2.3...
5. まとめと将来の展望

物性若手夏の学校 サブゼミ「高分子物理」

複雑液体と計算物理；メソスコピックな物性における計算物理的アプローチ

九州大学理学部物理 川勝 年洋

1. 複雑液体とは何か？――その性質と理論的アプローチの基礎――

複雑液体 (complex fluids) とは、原子スケールをはるかに超えたメソ・スケール ($\sim 100\text{\AA}$) での秩序構造あるいは強い空間相関を持った液体の総称であり、このメソ・スケールの構造のために複雑液体は単純液体に見られない複雑な挙動を示す。

実例：

- ・高分子；重合度の高い高分子では1個の高分子鎖の空間的広がりが数十～数百オングストロームにも達し、互いに絡まり合って複雑な運動形態を呈する。溶媒を含まない高分子だけで形成された流体は、高分子溶融体あるいは高分子メルトと呼ばれる。
- ・(ミクロ) エマルジョン；界面活性剤を含む2相分離系において生じるメソ・スケールのドメイン構造であり、やはり数百オングストローム程度の平均ドメイン・サイズを有する。
- ・生体膜；界面活性剤の一種であるリン脂質の2重層によって形成されている。外圧や膜内の秩序状態の変化により形状変化を起こすことが知られている。
- ・コロイド分散系；高分子から形成された直径数十～数百オングストロームの球状の集合体で、水などの溶媒中に安定に分散する。マクロな粒子系にもかかわらず、固相－液相転移やガラス転移などの原子系と類似の性質を示すことが知られている。

複雑液体の静的・動的性質の測定手段

- ・光散乱、中性子(小角)散乱(弾性散乱あるいは非弾性散乱) $\Rightarrow$ メソ・スケールの構造
- ・拡散係数や粘性係数等のレオロジカルな物性値の測定 $\Rightarrow$ 重合度依存性

複雑液体のスケーリング理論

スケーリングの考え方 $\rightarrow$ 複雑性の中の物理的本質(普遍的性質)の抽出

理論の構築の手段： 統計的性質、次元解析、粗視化による自由度の通減、物理的直感...

その実例： 高分子のスケーリング、高分子溶融体のレプテーション理論 (de Gennes)

理論の適用限界： 系のミクロな詳細に直接依存する現象、定量的解析

$\Rightarrow$ ・ミクロあるいはメソ・スケールの情報の必要性

・ 計算機実験（複雑性に対する直接的アプローチ）

計算機実験の基礎的事項

i) ミクロな手法

- ・ 分子動力学法 (molecular dynamics method ; MD法)

系の全構成粒子の運動方程式の数値積分により系のミクロな時間発展をシミュレート

- ・ モンテカルロ法 (Monte Carlo method ; MC法)

カノニカル分布に従うサンプル列を順次生成することにより系の平衡状態をシミュレート

⇒ 粒子間相互作用ポテンシャルの選び方が重要（単純化されたモデル・ポテンシャル or 現実的ポテンシャル）

ii) マクロな方法

・ 自由度の通減（射影演算子法、現象論モデル）⇒ 長波長モードの発展方程式（偏微分方程式）の数値解析

・ セル・オートマトン、セル・ダイナミクス法：系の時間発展と定性的に等価な時間発展則（離散的マッピングなど）のシミュレーション

2. 複雑液体の計算機実験

複雑液体の計算機実験の特徴

- ・ メソ・スケールでの構造 ⇒ 空間的にミクロ-メソ-マクロの階層構造
- ・ 遅い緩和 ⇒ 長時間のシミュレーションの必要性

解決策： 計算スキームの改良、モデル化の段階での自由度の通減、メソ・スケールからの現象論モデルの構築

計算機実験の実例（その1）：

高分子溶融体のMD、MCシミュレーション（ミクロからのアプローチ）

— 高分子溶融体におけるレプテイション理論のMD、MCによる検証 —

スケーリング性の検証 ⇒ ・ 個々のモノマーの化学的性質は重要でない

・ 現象の本質（定性的側面）を保持しながらいかにモデルの単純化を図るか？

- ・ Kremer と Grest によるMDシミュレーション

モデル化：非線形のばねで結ばれ、互いに球対称ポテンシャルで相互作用するモノマーからなる高分子鎖（モノマー数が数百程度）からなる高分子溶融体（数十～百本程度を含む系）

スーパー・コンピュータで数百時間に及ぶ大規模な計算：レプテイション理論の予想するい

くつかの時間スケールのうちの比較的短い時間スケールの現象について、理論とシミュレーションの比較がやっとな行えるといった段階。

・Paul らによるMCシミュレーション⇒ より長時間の振舞いのシミュレーション
モデル化:モノマーの空間的な配位を立方格子に限定することにより計算効率の向上を図る。

計算機実験の実例(その2):高分子系のマクロなシミュレーション — 2成分高分子溶融体の相分離—

非混和性の2成分高分子溶融体 ⇒ 相分離によるマクロなドメイン構造の形成と成長 (MD、MC ×)

モデル化:粗視化された自由エネルギー(Flory-Huggins) + 現象論的時間発展方程式

高分子系の特徴はモデルの係数に陰に含まれていたり、あるいは運動方程式の中に粘弾性などのレオロジカルな性質として現れる。

計算機実験の実例(その他)

高分子系以外の複雑液体のシミュレーションとしては、

- ・ミクロエマルジョンやブロック共重合体のミクロ相分離とそれによって形成されるメソ・スケールの構造のシミュレーション
- ・生体膜の構造のMDシミュレーション、膜の形状変化の数値解析
- ・コロイド分散系のブラウニアン・ダイナミクス・シミュレーション

などの多彩な問題があり、最近特に発展が著しい。これらの問題はそれぞれに特有の構造・性質を有しており、シミュレーションの手法も千差万別である。これらの問題のうちのいくつかを選んでその問題特有のアプローチの方法についても述べる予定。

3. 将来の展望

複雑液体のシミュレーションは膨大な計算機資源(CPU、メモリー...)を要する。これらの困難の主要な原因のひとつとしてあげられるのが、複雑液体のメソ・スケールの中間構造である。このミクロ・レベルからもマクロ・レベルからも分離されたレベルでの複雑性を扱うためには、従来のミクロおよびマクロのアプローチそれぞれを単独に用いる方法ではなく、いくつかの異なる手法の結合や、メソ・スケールを含めたモデル化の必要性が認識されるべきであろう。

参考文献:岩波講座 現代の物理学 19巻 「高分子物理・相転移ダイナミクス」(土井・小貫 著)