

## 非平衡ソフトマター

京都大学大学院理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻

太田隆夫

ソフトマターという言葉は約20年前に、高分子、液晶、ゲル、コロイドなどの総称として導入された。これらの物質の特徴は原子レベルよりはるかに大きいメゾスコピックスケールでの自由度が強い相関や特異なダイナミクスを示し、それがマクロな物性に多大な影響を与えることである。これをソフトマターの階層性とよび、その反映としての遅い緩和や弱い外場に対する大きな応答はソフトマターに共通する基本的性質である。

講義では、ソフトマター研究の歴史、研究の意義などを述べたあと、メゾスケール粗視化理論と構造レオロジーの理論を解説する。ごく最近の話題としてアクティブソフトマターにも言及する予定である。

### 目次

- 1 章 はじめに
- 2 章 高分子共重合体のミクロ相分離
- 3 章 粗視化理論
- 4 章 ジャイロイド構造の粘弾性
- 5 章 アクティブソフトマターの話
- 6 章 まとめ

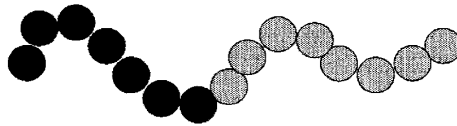


図 1: AB 型高分子共重合体分子。黒いモノマーと灰色のモノマーが共有結合で結ばれている。

## 1 はじめに

ソフトマターとは高分子、液晶、ゲル、コロイド、界面活性剤などを包括的に表す言葉である。これらのそれぞれに対してはわが国においても長い研究の歴史があるが、統合した研究が必要であるとの認識の高まりとともに、1990年頃から世界的に使われ始めた新しい概念である。

ソフトマターに共通する性質はメゾスコピックスケールの構造をもつ液体であるということである。そのため、物理学としての基本的問題は「構造」と「流動」の性質を明らかにすることである。ソフトマター研究の目的、意義などについては、たとえば、文献[1]を参照されたい。

典型的な構造を例示するため、高分子共重合体を取り上げる。図1のように、互いに斥力相互作用のある2種類の高分子（AとB）の端を共有結合でつないだ分子集団を高分子共重合体という。その熱平衡構造を図2と図3に示してある。ミクロ相分離構造については次節で詳しく述べる。

最近、「非平衡ソフトマター」のもう一つの研究が進展していることに言及したい。それはアクティブマター、あるいは、アクティブソフトマターと言われるものが研究対象である。初期には鳥や魚の群れの運動を物理学の問題として研究が始まったのであるが、その後、バクテリアや生体細胞の個々の運動や集団運動の研究が盛んになっている。もっと小さなスケールでは分子モーターなどの運動機構の解明もこの範疇に入る。モデルとして、自分内部のエネルギーを使って自立的に動く粒子を導入し、運動と形、揺らぎの効果、媒質の流体効果、粒子間の相互作用による運動形態の転移などを調べるのが課題であり、こ

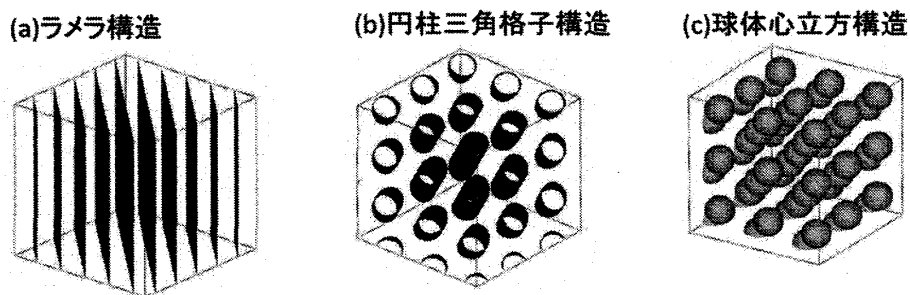


図 2: 基本的なミクロ相分離構造。高分子共重合体では相図の広い範囲で、球ドメインは面心立方構造 (FCC) ではなく体心立方構造 (BCC) が出現することに注意。

れからますます研究が発展していくと思われる分野である。

最近出版されたソフトマターの教科書として文献 [2, 3, 4] を挙げておく。

次の章 (第 2 章) ではミクロ相分離構造の理論を述べる。そのあと、第 3 章でメゾスコピック構造に対する粗視化理論、第 4 章でダブルジャイロイドの粘弾性理論について言及する。第 5 章は、アクティブソフトマターの最近の研究を簡単に紹介する。第 6 章ではまとめと今後の展望について述べる。

## 2 高分子共重合体のミクロ相分離

ポリエチレンとポリブタジエンのように二つの異なる高分子混合系において、それら異なるモノマー間に短距離斥力相互作用が働くと、低温では A 高分子の多い領域と B 高

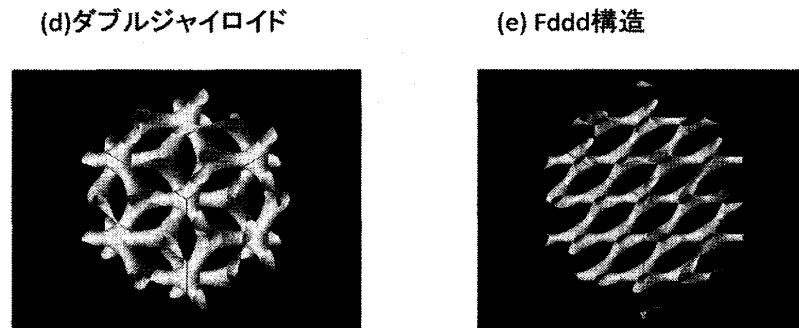


図 3: ダブルジャイロイド構造と Fddd 構造

子の多い領域に相分離する。これをマクロ相分離と言う。図 1 のように、これら二つの高分子鎖の端を共有結合でつないだ高分子を高分子共重合体という。このような高分子鎖の集合体ではマクロ相分離は起こり得ないことは容易に理解できる。A の多い領域の隣は B の多い領域にならざるを得ず、その結果、周期構造が期待できる。これをミクロ相分離という。周期は高分子一個の慣性半径程度となる。すなわち、原子レベルよりは大きく、しかし、マクロなスケールではなく、50–200 ナノスケール（メゾスコピックスケール）の構造を形成する。A の重合度と B の重合度の比や温度に依存して、典型的には図 2 と図 3 に示す、ラメラ構造、ダブルジャイロイド構造、円柱 3 角構造、球 B C C 構造、Fddd 構造の 5 つのミクロ相分離構造が熱平衡状態で現れることが知られている。ジャイロイド構造にはシングルジャイロイド構造とダブルジャイロイド構造の二つがあるが、ここでは後者しか扱わないのでダブルジャイロイド構造を単にジャイロイド構造とよぶことにする。総

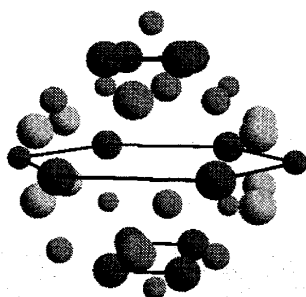


図 4: ジャイロイド構造のブラッグ (Bragg) 点。点の大きさは強度に比例するよう表現してある。

説として文献 [5] を挙げておく。

ジャイロイド構造について少し詳しく説明しよう。そのブラッグ点を図 4 に示してある。立方対称性をもっている周期構造であるが、A 高分子の多いドメインと B 高分子の多いドメインが無限に続くネットワーク構造（共連結構造）をとるのが特徴である。類似のネットワーク構造は生体細胞の中で多く存在することが知られている。また、同様なミクロ相分離構造は高分子共重合体のみならず、水・界面活性剤混合系やマイクロエマルジョンでもみることができる [2, 6, 7, 8, 9]。

ミクロ相分離構造に対する基本的諸問題をまとめておこう。まず、その最初は熱平衡構造としてどのようなものがあるかを調べ尽くすことである。これは A B 型共重合体よりももっと複雑な高分子系になると、決して単純な問題ではない。また、共重合体のみならず他のソフトマターでも同様な構造が現れることはその発現メカニズムに何らかの普遍性があることを示唆している。この解明も重要である。2 番目の問題は、高温の一様状態からミクロ相分離温度以下の低温に急冷したときどのように構造が発達してくるだろうかという問題である。特に、ジャイロイド構造のような共連結ネットワーク構造の形成を明らかにすることは重要である。また、局所的な周期構造が欠陥や粒界を解消しながら、どのようにマクロのスケールに成長するかという問題もある。3 番目のテーマは、本質的に液体であるソフトマターがメゾスコピックな構造をもったときの流れに関する性質（レオロ

ジー)を研究することである。高分子一様系では、周知のように、Doi-Edwards 理論 [10] がたいへん成功をおさめている。しかし、ドメイン構造がある非一様系に対して、同様なレベルの理論は十分発展しているとは言えない。4 番目の問題としてメゾスコピック構造間転移のキネテックスを挙げておこう。近年、高分子共重合体で温度を急変させることによって、異なるミクロ相分離構造間の転移の実験が盛んに行われている。理論的にも、たとえば、一軸的異方性をもつラメラ構造がドメインのつなぎ替えを起こして立方対称性をもち、かつ、共連結なジャイロイド構造になる構造相転移は、低分子で構成されている結晶ではみられないソフトマター特有の現象である。

以下では 第 3 章で理論の基本的考え方と道具立てを紹介したあと、構造間転移に適用し、第 4 章ではレオロジーに関する研究を述べる。

### 3 粗視化理論

ミクロ相分離構造の周期は 50 – 100 ナノメートル程度である。このスケールの構造の生成・ダイナミクスを原子スケールの理論から出発したのでは、とても膨大な自由度を扱わなければならない、解析的方法としては有効ではないであろう。そのため、極微のスケールを粗視化してミクロ相分離に特有の自由度に着目する理論が発展してきた。図 1 自体、モノマーを構成している個々の分子を塗りつぶした表現である。やわらかな高分子鎖の統計力学の基本となるモデルとして Edwards が導入したハミルトニアン [11]

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{i=1}^{n_{\alpha}} \int_0^{N_{\alpha}} \left( \frac{\partial \vec{c}_i^{\alpha}(\tau)}{\partial \tau} \right)^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{i=1}^{n_{\alpha}} \sum_{j=1}^{n_{\beta}} v_{\alpha\beta} \int_0^{N_{\alpha}} d\tau \int_0^{N_{\beta}} d\tau' \delta \left[ \vec{c}_i^{\alpha}(\tau) - \vec{c}_j^{\beta}(\tau') \right], \quad (1)$$

がある。 $\vec{c}_i^{\alpha}(\tau)$  は  $\alpha$  種類の高分子の  $i$  番目の鎖の配座を表す。 $N_{\alpha}$ 、 $n_{\alpha}$  は  $\alpha$  種類の高分子の重合度と分子数である。係数  $v_{\alpha\beta}$  はモノマー間相互作用の強さを表す正の定数である。この形のハミルトニアンは一成分高分子準希薄溶液の基本的モデルであり、繰り込み群理論を適用してスケーリング則の理解がずいぶん進んだ歴史的事実がある [12]。

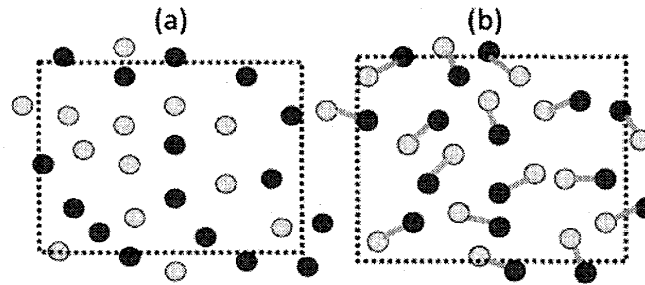


図 5: (a) 通常の 2 成分系の濃度ゆらぎ (b) 異なる分子が繋がった混合系の濃度ゆらぎ

しかし、ミクロ相分離構造を扱うためには、Edwards ハミルトニアンでは依然細かすぎるモデルであり、計算機に頼るのならともかく、解析的アプローチとしては十分適切とは言えない。高分子の配座の情報をできるだけ残した粗視化理論として自己無撞着平均場理論 [13, 14] があるが、かなりの部分を数値的に計算しなければならない。ここでは 2 次相転移のギンツブルグ・ランダウ理論のように、できるだけ解析的な理論をめざそう [15, 16]。この理論では自由エネルギーを秩序変数の汎関数として与えて相転移点近傍の系の性質を一般的に議論した。同様のことをミクロ相分離点近傍で行おうとするとき自然な変数は A 分子と B 分子の局所濃度であろう。濃度のミクロな表式は

$$\hat{\phi}_\alpha(\vec{r}) = \sum_i \int_0^{N_\alpha} d\tau \delta[\vec{r} - \vec{c}_i^\alpha(\tau)], \quad (2)$$

で与えられる。 $\hat{\phi}_\alpha(\vec{r})$  が任意の量  $\phi_\alpha(\vec{r})$  に等しいとの制限条件付きで分配関数を計算すれば、それは  $\phi_\alpha(\vec{r})$  の汎関数としての自由エネルギーを与えることになる。

$$Z \equiv \exp(-F\{\phi_\alpha(\vec{r})\}) = \int d\{\vec{c}_i^\alpha\} \Pi_{\vec{r},\alpha} \delta[\phi_\alpha(\vec{r}) - \hat{\phi}_\alpha(\vec{r})] \exp(-H). \quad (3)$$

(この章では  $k_B T = 1$  の単位系をとる。) 残念ながら、(3) 式の積分は一般には厳密に実行できない。しかし、密度の高い高分子系ではハミルトニアン (3) の第 2 項の相互作用の効果は平均化されることが知られている。この事実を近似として採用すると、局所濃度の汎

関数としての自由エネルギーは次のようになる [16]。

$$F\{\phi\} = \int d\vec{r} \left[ \frac{K}{2} (\nabla\phi)^2 + f(\phi) \right] + \frac{\alpha}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') [\phi(\vec{r}) - \bar{\phi}] [\phi(\vec{r}') - \bar{\phi}], \quad (4)$$

ここに  $\phi = \phi_A - \phi_B$  である。 $\bar{\phi}$  は  $\phi$  の空間平均、 $\alpha \propto R_G^{-4} \propto N^{-2}$  である。関数  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  の定義は

$$-\nabla^2 G(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (5)$$

である。 $f(\phi)$  はミクロ相分離点近傍では  $\tau$ 、 $g$  とともに正定数として

$$f(\phi) = -\frac{\tau}{2}\phi^2 + \frac{g}{4}\phi^4, \quad (6)$$

としてよい。

自由エネルギー (4) の第2項はクーロン相互作用の形をしている。元々の高分子鎖は電荷をもっていないことを思い起こそう。クーロン相互作用は自由度の縮約の結果現われる。つまり、その起源はエントロピックである。2成分混合系として二種類の分子が単純に混合している場合とそれらがペアでつながっている場合では大きな空間スケールでの濃度揺らぎの様相がまったく異なることを図5に示してある。ペアでつながっている場合は、それぞれのペアはブラウン運動しているにもかかわらず、濃度揺らぎが起こらないことに注意されたい。別の言い方をすれば、このようにペアを形成する2成分系は浸透非圧縮であり、分子レベルのミクロな詳細に依らず、遮蔽されないクーロン型の相互作用が局所濃度に生じるという著しい性質をもっている。

ミクロ相分離温度の近くかあるいは、もっと低温かによって、濃度の空間プロファイルは違う。ミクロ相分離温度近くでは濃度は空間的になだらかに変化する。これを弱偏析という。そのため、フーリエ級数展開の低次での打ち切りが正当化される。一方、十分低温ではミクロ相分離ドメイン境界で濃度の変化は急峻である。これを強偏析という。本稿では弱偏析のみを扱う。特に、ジャイロイド構造は相分離温度近傍で存在することが知られているので、この制限は共連結構造の本質を見落とすものではない。



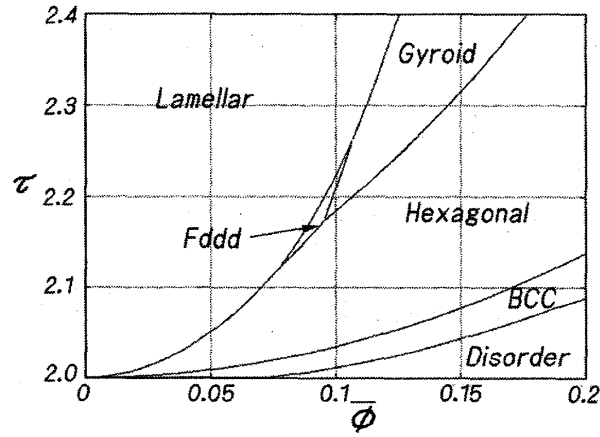


図 6:  $(\tau - \bar{\phi})$  平面での相図 [17]。 “Disorder” は高温の一様相を示す。

ミクロ相分離構造の形成過程や構造間転移のダイナミクスを扱うには局所濃度  $\phi$  の時間発展方程式が必要である。それは以下のようにして導出される。まず、濃度は保存量であるから連続の式を満たす。

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t). \quad (7)$$

流れベクトル  $\vec{J}$  の決定には熱力学的条件を使う。すなわち、熱浴と接している以外は閉じている系では自由エネルギーは時間とともに増加することはない。

$$0 > \frac{dF}{dt} = \int d\vec{r} \frac{\partial \phi}{\partial t} \frac{\delta F}{\delta \phi} = - \int d\vec{r} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) \frac{\delta F}{\delta \phi} = \int d\vec{r} \vec{J} \cdot \vec{\nabla} \left( \frac{\delta F}{\delta \phi} \right). \quad (8)$$

最後の等式では系の境界において濃度流がないことを使ってある。不等式 (8) を満たすもっとも簡単な  $\vec{J}$  の表式は

$$\vec{J}(\vec{r}) = -L \vec{\nabla} \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (9)$$

である。ここに係数  $L$  は正である。自由エネルギー汎関数 (4) を代入すると  $\phi$  に対する閉じた方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi(\vec{r}, t) = \nabla^2 \left( \frac{\delta F}{\delta \phi} \right) = \nabla^2 (-\nabla^2 \phi - \tau \phi + \phi^3) - \alpha (\phi - \bar{\phi}). \quad (10)$$

を得る。定係数を  $g = K = 1$  としている。一般には、 $L$  は  $\phi$  に依存するし、あるいは、非局所性  $L(\vec{r} - \vec{r}')$  をもっているが、ここではもっとも簡単に定数とし、 $L = 1$  とおいた。

方程式 (10) の時間に依らない安定な周期解をフーリエ級数展開で近似的に計算し、それを式 (4) に代入して、自由エネルギーの大小を比較することによって、パラメータ  $\tau$  と  $\bar{\phi}$  の平面で相図をつくったのが図 6 である。 $\tau$  は温度の逆比例するパラメータであることに注意されたい。Disorder は高温の一樣状態を表わす。簡単のため、系は A モノマーと B モノマーの入れかえに対して対称であると仮定している。すなわち、相図は  $\bar{\phi} = \bar{\phi}_A - \bar{\phi}_B = 0$  の線に関して鏡映対称である。相図の狭い領域に出現する Fddd 構造は立方対称性をもたない周期共連結構造（そのドメイン構造は図 8 にある）であるが、本稿では深入りしないことにする。

次に、方程式 (10) を数値的に解いて構造の形成過程を調べてみよう [18]。初期条件として、 $\bar{\phi} = 0.14$  のまわりにランダムに分布する  $\phi$  を与え、方程式 (10) をフーリエ級数展開して  $\phi$  の時間発展を求めると、 $\tau = 2.4$  のとき図 7 のようになる。時間とともにジャイロイド構造が成長してくることがわかる。このことは相図 6 で  $\tau = 2.4$ ,  $\bar{\phi} = 0.14$  はジャイロイドが最安定であることと一致している。

同様に、ある構造から別の構造への転移の様子を方程式 (10) を数値的に解くことによって調べることができる [18]。その例として図 8 ではジャイロイド構造からラメラ構造への転移の時間発展を示している。 $\tau = 2.2$  と  $\bar{\phi} = 0.1$  の値でジャイロイド構造をつくっておいて、 $t = 0$  で  $\tau$  を  $\tau = 2.5$  に変化させ、その後の時間発展を表示している。途中  $t = 14400$  あたりで共連結ではあるが一軸異方性のあるネットワーク構造 (Fddd 構造) を経ていることがわかる。逆プロセスの数値計算結果を図 9 に示す。初期にラメラ構造 ( $\tau = 2.5$ ,  $\bar{\phi} = 0.13$ ) が円柱構造に変化し、その後 Fddd 構造を経てジャイロイド構造 ( $\tau = 2.4$ ,  $\bar{\phi} = 0.13$ ) が出現することがわかる。

ミクロ相分離構造に関する最近の実験について言及しておこう。相図 6 では Fddd 構造が熱平衡構造として安定に存在することが理論的に示されている [19, 17]。最近、竹中らによって、Poly(styrene-*b*-isoprene) の共重合体の小角 X 線散乱実験が行われ、Fddd 構造

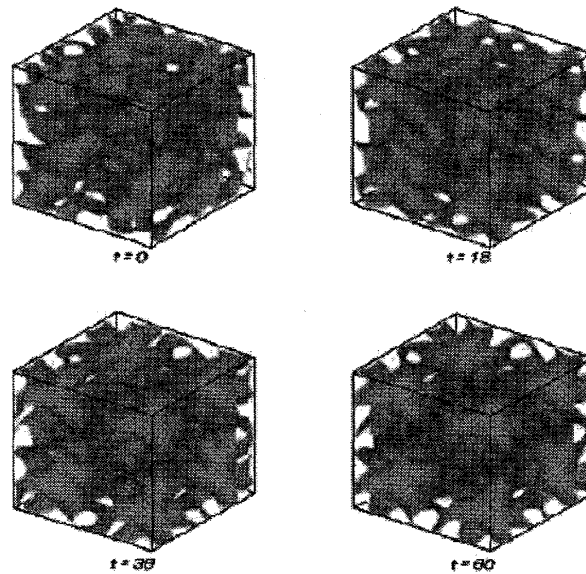


図 7: 無秩序相からジャイロイド構造の形成 [18]。

が存在することが確認された [20]。さらに、かれらは温度を急変することによってラメラ構造からジャイロイド構造への転移のキネテックスを調べ、中間構造として Fddd 構造が出現することを観察した [21]。

これまでの理論結果は方程式 (10) を  $\phi$  のフーリエ成分に対する常微分方程式に変換してその数値計算から得られたものである。そのため、周期構造が空間的に乱れた場合や異なる構造が共存しているような場合は扱えない。実際には、ジャイロイド構造の成長は、一様な状態の中にジャイロイド構造が核形成し、その領域が大きくなっていくことによって起こる。これらを実現しようとする、方程式 (10) を直接数値的に解かなければならない。空間 2 次元ではこのことはそれほど困難無く実行できる。しかし、共連結構造は 2 次元には存在せず、3 次元系特有のものであるため、3 次元の大がかりな数値シミュレーションが必要となる。ここではその初歩的な結果を示す [22]。実空間での数値計算ではシステムサイズを熱平衡周期構造の周期の整数倍と一致させておかなければならない。図 10 はジャイロイド構造とラメラ構造とが界面でスムーズに繋がっており、ジャイロイド構造がより安定な状況にあるとき、ラメラ構造がジャイロイド構造にとって変わられるプロセス

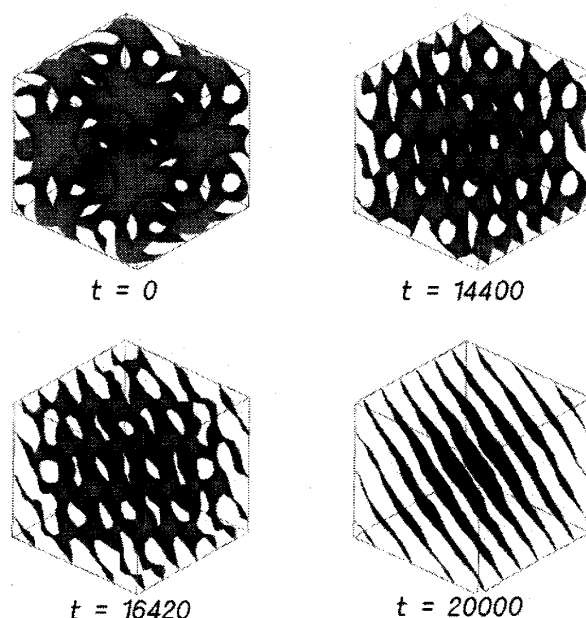


図 8: ジャイロイド構造から Fddd 構造を経てラメラ構造への転移の様子 [18]。

の数値計算結果である。あまり明確には見えないかもしれないが、ラメラ構造がいったん穴あきラメラ構造となり、その後、穴あきラメラ構造がさらに円柱構造に変化して最終的にジャイロイド構造になっている。これは図 8 と定性的に一致している。また、静的な性質として、ジャイロイド構造とラメラ構造のつながりはラメラ構造の方位に依存して 3 種類の異なる界面構造があることを指摘しておく。

#### 4 ジャイロイド構造の粘弾性

前章でのべたように、ソフトマターでは共連結な周期ドメイン構造をもつことが、低分子、原子による結晶構造との本質的な違いである。したがって、それらの構造の弾性理論 [24, 25] や粘弾性理論 [26] を発展させることは基礎科学として重要である。また、ミクロ相分離のレオロジーの実験は数多く行われている。

粘弾性理論で基本的量はストレステンソルである。自由エネルギー汎関数が (4) で与えられているとき、系をアフィン変換することによる自由エネルギーの増分を計算するとス

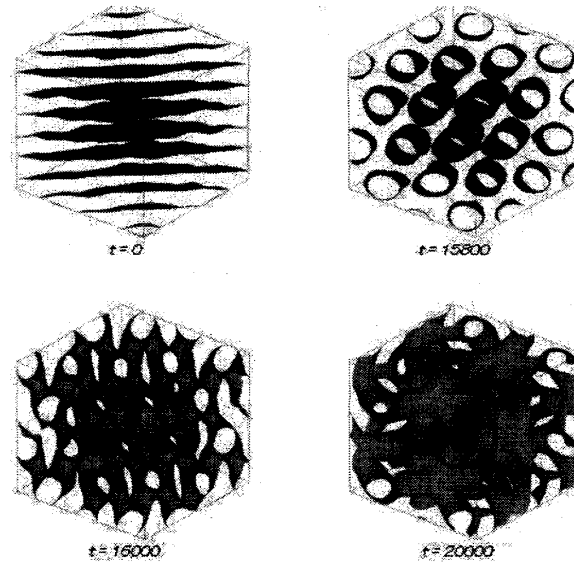


図 9: ラメラ構造からジャイロイド構造への転移のキネテックス [18]。

トレステンソルが得られる。その非対角成分は次のようになる [27]

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{K}{V} \int d\mathbf{r} \frac{\partial\phi}{\partial r_\alpha} \frac{\partial\phi}{\partial r_\beta} + \frac{\alpha}{2V} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' r_\beta \frac{\partial G(\mathbf{r})}{\partial r_\alpha} \phi(\mathbf{r}' + \frac{\mathbf{r}}{2}) \phi(\mathbf{r}' - \frac{\mathbf{r}}{2}), \quad (11)$$

ここに  $V$  は系の体積である。流れがあるとき方程式 (10) は

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\phi) = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta\phi} = [\nabla^2(-\nabla^2\phi - \tau\phi + \phi^3) - \alpha(\phi - \bar{\phi})], \quad (12)$$

となる。ここに  $\mathbf{v}$  は速度場である。空間の各点の速度場の発展方程式が必要であるが、ここでは  $\mathbf{v}$  は外から与えられた流れで近似する。また、非圧縮条件  $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$  を課す。剪断流を

$$\mathbf{v} = (\dot{\gamma}(t)z, 0, 0), \quad (13)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t, \quad (14)$$

とする。 $\dot{\gamma}(t) = d\gamma/dt$ ,  $\gamma_0$  は歪みの大きさであり、 $\omega$  は振動数である。流れに乗った座標系  $x_1 = x - \gamma(t)z$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$  では方程式 (12) は次のように書くことができる [26]

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \hat{\nabla}^2(-\tau\phi + \phi^3 - \hat{\nabla}^2\phi) - (\phi - \bar{\phi}), \quad (15)$$

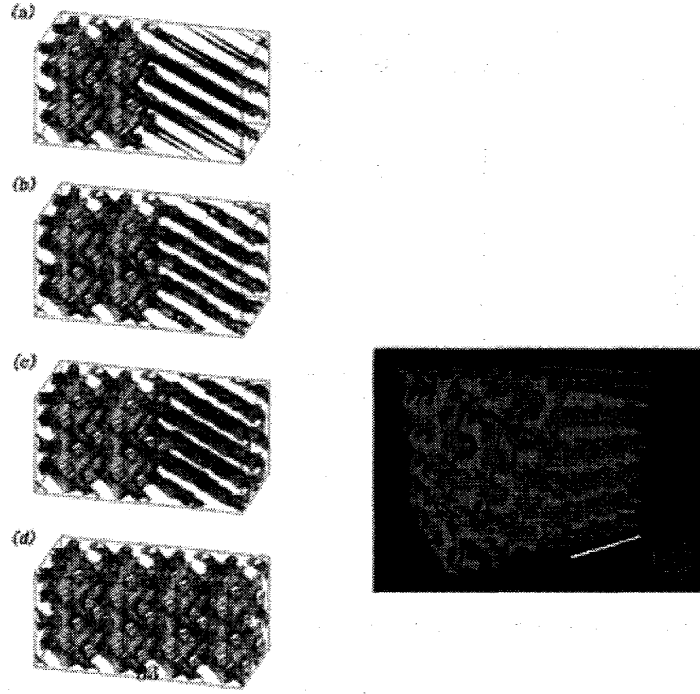


図 10: ジャイロイド構造とラメラ構造を分ける界面の時間発展。パラメータは  $\tau = 2.25$ 、 $\bar{\phi} = 0.12$ 、 $\alpha = g = 1$  [22]。右側の図は陣内らによる 3 次元トモグラフィで得られたラメラ構造と円柱構造の共存 [23]。

ここに、 $\alpha = 1$  とおいた。また、

$$\hat{\nabla}^2 = [1 + \gamma^2(t)] \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} - 2\gamma(t) \frac{\partial^2}{\partial x_1 \partial x_3} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}. \quad (16)$$

と定義している。ストレステンソル (11) はフーリエ成分では

$$\sigma_{\alpha\beta} = - \sum_{\mathbf{q} \neq 0} q_{\alpha} q_{\beta} \left(1 - \frac{1}{q^4}\right) |\phi_{\mathbf{q}}(t)|^2. \quad (17)$$

となる。

方程式 (15) は方程式 (10) と同様、フーリエ変換して数値計算できる。弱偏析でのジャイロイド構造に対する基本フーリエモードはこれまでの研究でわかっているのでそれらの振幅（フーリエ係数）に対する方程式を解き（ただし、式 (16) からわかるように波数ベクトルが歪み  $\gamma$  を含む）ストレステンソルの表式より、応力・歪み関係を得ることができる。

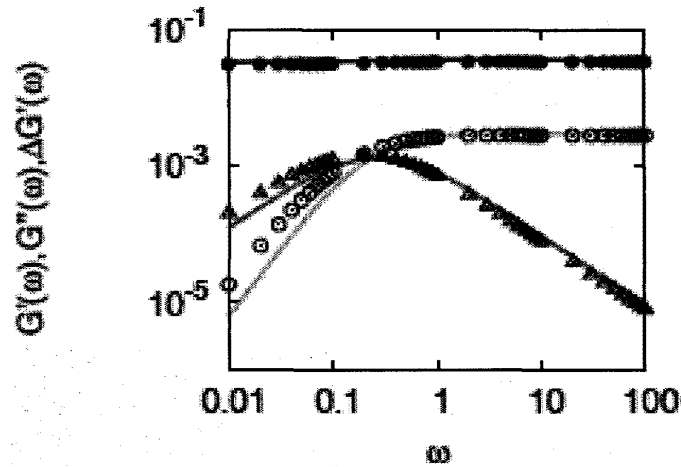


図 11: 応力・歪み曲線。パラメータは  $\tau = 2.2$ 、 $\bar{\phi} = 0.1$ 、 $\gamma_0 = 0.2$ 、 $\omega = 0.1$ 。  $G'(\omega)$  (黒丸)、 $G''(\omega)$  (白三角)。  $\Delta G'(\omega) = G'(\omega) - G'(0)$  (白丸)。 曲線は振幅方程式をジャイロイド平衡解のまわりで線形近似して得られた。

その係数を複素コンプライアンスとよび、次式で定義される。

$$\sigma_{xz} = \gamma_0 (G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t) \quad (18)$$

方程式 (15) をジャイロイド構造に対して解き、ストレステンソル (17) に代入して  $G'(\omega)$  と  $G''(\omega)$  を計算した結果を図 11 に示してある。  $G'(\omega)$  が振動数にあまり依存せず、  $G''(\omega)$  に比べて圧倒的に大きいから粘性効果は、ここでの取り扱いでは大きくないことがわかる。なお、弾性率は解析的に計算できることを指摘しておく [25]。

以上のように、共連結構造のような複雑な構造に対してもレオロジー的理論が進展している。しかし、現状は十分満足すべきものではない。上の理論は濃度の発展方程式しか考慮していない。すなわち、歪みによってドメインが変形することにより、各点の濃度が平衡の値からずれ、それが緩和することによって応力・歪み関係の散逸部分  $G''$  が生み出される。しかし、緩和には他の自由度からの寄与もある。その一つは、歪みを与えることによって個々の高分子鎖の形状が平衡状態のそれから変形し、それが緩和する過程である。空間的に一様な高分子系の粘弾性理論として Doi-Edwards 理論 [10] が有名であるが、ドメイン

構造を形成する高分子鎖集団に対する同程度に精密な理論はない。二つ目は、周期構造に内在している欠陥や周期方位の異なる粒界の変形と緩和である。もちろん、通常の固体結晶でも同じ問題はあるが、共連結構造特有の粒界の性質についてはそれほど系統的に調べられていないのではないか。第3番目は方程式(12)の速度場  $\mathbf{v}$  である。上の理論ではこの変数は外から与えられた剪断流に等しいとしたが、実際には、流れは系の境界を動かすことによって与えられるものであり、系の各点の速度場はその時間発展方程式に従うはずのものである。これを方程式(12)とカップルさせることによって現われる流体力学効果も応力・歪み関係に取り入れられなければならない。高分子鎖の変形緩和時間や欠陥の運動の特征的時間、速度の緩和時間が濃度の拡散時間に比べて十分早ければ、濃度のみによる理論は正当化されるが、一般には必ずしもこれらの時間スケールは分離されない。

## 5 アクティブソフトマター

これまで述べてきた高分子共重合体のミクロ相分離構造のレオロジーは熱平衡構造に流れをかけたときの非平衡状態の研究である。一方では、生体系のように、ソフトマターの中には自分内部でエネルギーを消費して自己推進するものがたくさんある。それらの個々の運動様式のみならず、集団としての協調的運動も非平衡系物理の立場からはたいへん興味深い問題である。生体系ではなくても、油滴やベシクルが溶媒と化学反応を起こし、その結果、自己推進運動をする例もある。ここでは、自己推進運動を、個々の対象に制約されず、できるだけ一般的に定式化してみよう。基本となる考え方は推進粒子の形と運動の結合・相関である。

空間2次元にある半径  $R_0$  の円形ドメインを考えよう。その変形を

$$R(\theta) = R_0 + \delta R(\theta, t), \quad (19)$$

とおき、フーリエ展開する。

$$\delta R(\theta, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} z_n(t) e^{in\theta}. \quad (20)$$



重心の並進速度  $\mathbf{v}$  は  $n = \pm 1$  のモードと関係している。モード  $z_{\pm 2}$  から 2 階のテンソル  $S_{11} = -S_{22} = z_2 + z_{-2}$  と  $S_{12} = S_{21} = i(z_2 - z_{-2})$  を導入する。同様に  $z_{\pm 3}$  のモードから 3 階のテンソルを次のように構成する。 $U_{111} = z_3 + z_{-3}$ 、 $U_{222} = -i(z_3 - z_{-3})$ 、 $U_{112} = -U_{122} = -U_{212} = -U_{221}$ 、 $U_{222} = -U_{112} = -U_{121} = -U_{211}$ 。これらの変数の時間発展方程式は 3 次までの非線形項を取り入れると次のように与えられる [28]。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}v_i &= \gamma v_i - \mathbf{v}^2 v_i - a_1 S_{ij} v_j - a_2 U_{ijk} v_j v_k - a_3 U_{ijk} S_{jk} \\ &\quad - a_4 (S_{mn} S_{mn}) v_i - a_5 (U_{lmn} U_{lmn}) v_i + a_6 S_{il} S_{nm} U_{lnm}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}S_{ij} &= -\kappa_2 S_{ij} + b_1 \left( v_i v_j - \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \delta_{ij} \right) + b_2 U_{ijk} v_k - b_3 (S_{mn} S_{mn}) S_{ij} \\ &\quad - b_4 \mathbf{v}^2 S_{ij} - b_5 (U_{lmn} U_{lmn}) S_{ij} + b_6 U_{ijl} S_{lm} v_m, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}U_{ijk} &= -\kappa_3 U_{ijk} - d_3 (U_{lmn} U_{lmn}) U_{ijk} \\ &\quad + d_1 \left[ v_i v_j v_k - \frac{v_\ell v_\ell}{4} (\delta_{ij} v_k + \delta_{ik} v_j + \delta_{jk} v_i) \right] \\ &\quad + \frac{d_2}{3} \left[ S_{ij} v_k + S_{ik} v_j + S_{jk} v_i - \frac{v_\ell}{2} (\delta_{ij} S_{k\ell} + \delta_{jk} S_{i\ell} + \delta_{ki} S_{j\ell}) \right] \\ &\quad - d_4 \mathbf{v}^2 U_{ijk} - d_5 (S_{mn} S_{mn}) U_{ijk} \\ &\quad + \frac{2d_6}{3} \left[ S_{ij} S_{k\ell} v_\ell + S_{jk} S_{i\ell} v_\ell + S_{ki} S_{j\ell} v_\ell \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} (\delta_{ij} S_{nk} S_{n\ell} v_\ell + \delta_{jk} S_{ni} S_{n\ell} v_\ell + \delta_{ki} S_{nj} S_{n\ell} v_\ell) \right]. \end{aligned} \quad (23)$$

これらは、興奮性反応拡散方程式から導出することが、原則的に、可能である [29]。

方程式 (21) で  $\gamma > 0$  の場合はドメインが自己推進運動を起こす。速度  $v_i$  と  $S$  と  $U$  とのカップリングのために、自己推進運動は円形ドメインの変形を誘発する。特に、変形の緩和率  $\kappa_2$ 、 $\kappa_3$  が遅い（小さい正の）状況では直進運動の不安定化が促進され、その結果、多彩な運動が現れる。なお、 $\gamma < 0$  の場合は円形ドメインは勝手に並進運動することはないが、 $\kappa_2$ 、 $\kappa_3$  も負の値であるときは動かないドメインでも円形は不安定であり、方程式 (21) の  $US$  項のため、ドメインの重心は動き出す。つまり、上の方程式系は「並進運動に

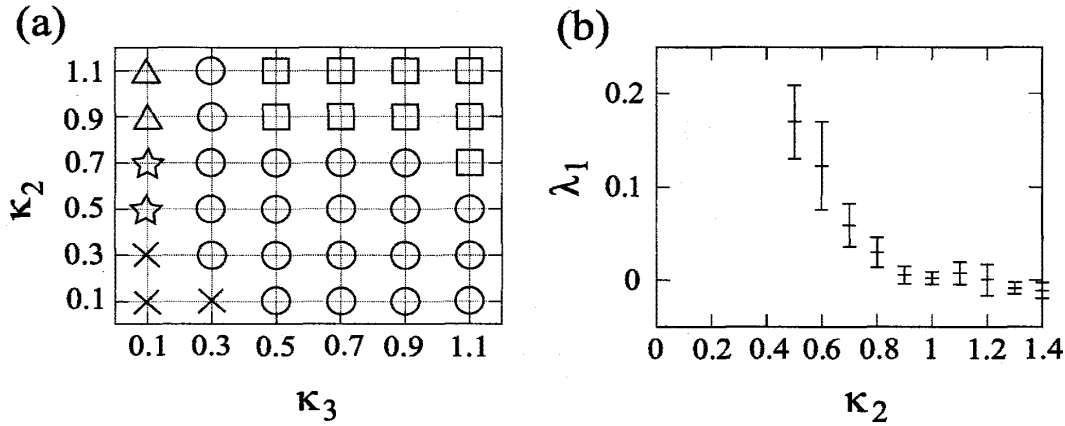


図 12: (a) 動的相図。  $a_1 = -1.0$ 、  $b_1 = -0.5$ 、  $b_2 = 0.3$ 、  $d_1 = 0.1$ 、  $d_2 = 0.8$ 、  $\gamma = 1.0$ 。記号の意味は本文中を参照のこと。記号  $\times$  のところでは数値計算での不安定性のため、どのようなダイナミクスなのか判定できない。(b)  $\kappa_3 = 0.1$  での最大リャプノフ数。これが正のところではカオス運動。

よるドメインの変形」と「変形によるドメインの並進運動」の両方を表現できるモデルである。

簡単のため、係数のうち  $a_2 = a_3 = a_4 = a_5 = a_6 = b_3 = b_4 = b_5 = b_6 = d_3 = d_4 = d_5 = d_6 = 0$  とおいた結果を述べる。他のパラメータは  $a_1 = -1.0$ 、  $b_1 = -0.5$ 、  $b_2 = 0.3$ 、  $d_1 = 0.1$ 、  $d_2 = 0.8$ 、  $\gamma = 1.0$  として、  $\kappa_2$  と  $\kappa_3$  を変化させた。このようにして得られた相図が図 12(a) である。四角の記号のところでは直線運動が、丸印のところでは円運動が安定である。つまり、  $\kappa_3$  の大きい領域で  $\kappa_2$  の値を減少させると直線運動が不安定化し、円運動が現れる分岐がある。この分岐と円運動（回転運動）は文献 [30] で最初に報告された。円運動については時間発展のスナップショットを図 13 に示してある。図ではドメインは時計回りに回転している。図 12(a) で  $\triangle$  で表したところではジグザグ運動、星印で示したところではカオス運動になる。これらは、それぞれ、図 14(a) と (b) に表示している。ジグザグ運動の方向転換角度はだいたい  $\pm 120^\circ$  くらいである。カオスであることを確認するため、最大リャプノフ数を計算して図 12(b) に表示してある。

最大 6 変数の簡単な常微分方程式がたいへん多彩な動的解をもつことがわかる。特に、

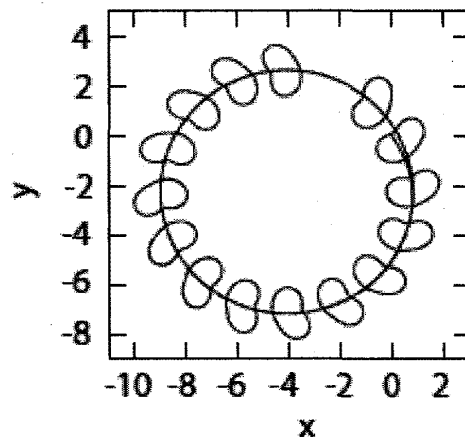


図 13: 回転運動のスナップショット。パラメータは  $a_1 = -1.0$ 、 $b_1 = -0.5$ 、 $d_1 = 1$ 、 $d_2 = 0.1$ 、 $\gamma = 1.0$ 、 $\kappa_2 = 0.5$ 、 $\kappa_3 = 0.3$ 。実線は重心の軌跡である。

図 14 の運動は生体細胞やアメーバの運動と似ているところがある [31]。もちろん、細胞運動などとの関係を定量的に議論するためには、上にも述べたが、変形と速度方向の相関を調べなければならない。このこと以外にもアクティブソフトマターには多くの重要な問題が残されている。それらを思いつくままに列挙すると、

(1) ここでは空間 2 次元の結果を述べたが、速度  $v_i$  とテンソル  $S$  と  $U$  による方程式 (21)、(22)、(23) の利点は空間の次元によらない表現になっていることである。したがって、たいへん容易に 3 次元系に拡張できる。

(2) 空間 2 次元においても、一個のドメインの運動ではなく粒子間相互作用を入れた多粒子系のダイナミクスは重要である。ドメインが変形しない場合の研究は多いが、変形ドメインの集団ダイナミクスは手つかずの状態である。特に、粒子の密度を増加していったとき集団運動に転移が起こる可能性がある。これは非平衡相転移の一つとして将来性のある問題である。

(3) 相互作用に引力成分があると、変形する粒子集団がクラスターを形成して動き回ることがあり得る。このとき一個のクラスターの「変形」と「運動」の結合が問題となる。

(4) 一個のドメインにおいてさえ、重力や電場や流れ場におかれたときのダイナミクス

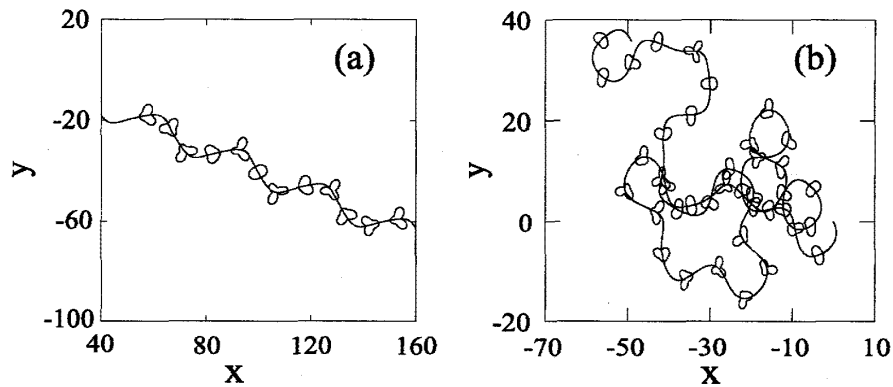


図 14: (a) ジグザグ運動。  $\kappa_2 = 0.9$ 、  $\kappa_3 = 0.1$ 。ドメインは左から右に移動している。(b) カオス運動。  $\kappa_2 = 0.5$ 、  $\kappa_3 = 0.1$ 。

は未開拓である。

これらは、現在、私たちのグループで研究中の課題である。間に合えば、講義で紹介するかもしれない。

## 6 まとめ

非平衡ソフトマター研究のうち、(i) ミクロ相分離構造の形成ダイナミクス、(ii) 構造間転移ダイナミクス、(iii) 周期ネットワーク構造の粘弾性、(iv) アクティブソフトマターとしての変形する自己推進粒子ダイナミクスについて述べた。ソフトマターの周期構造ではジャイロイド構造のように共連結するドメインが現われるのが普通の結晶との本質的な違いである。そのため、構造転移は原子の再配置で起こるのではなく、ドメインのつながりかえで進行する特徴がある。本稿では、濃度場だけを変数とした簡単な理論で弱偏析における構造ダイナミクスを解説した。

理論の本質は、局所濃度場のクーロン型長距離相互作用である。この相互作用の起原は高分子鎖の配座エントロピーにあり、高分子を形成している分子間相互作用ではないが故に、このクーロン型相互作用が物質の評細によらない普遍性をもっている。すなわち、同様なミクロ相分離構造が電荷によるクーロン相互作用をもつ系でも存在することが期待

できる。実際、Wigner 結晶はその例であり、FCC 構造ではなく BCC 構造をとることが理論的に知られている。他の例では、中性子星内部でのパスタ相とよばれるものがある。これは核物質の電気相互作用により、フェムトメートルスケールで周期構造が存在すると予言されている [32]。

異なるスケールの緩和が十分分離できないときは、濃度以外の自由度も考慮しなければならない。その意味では、第 4 章で紹介したマイクロ相分離構造の粘弾性理論は不満足なものである。コロイドと液晶の混合系のように、異種のソフトマターの混合系や複合系では適切な変数を取り入れなければならない。また、溶媒と化学反応をおこす複合系では、粒子（あるいは粒子集団）の自己推進運動がみられる。そのような系では、粒子の拡散による通常の輸送と自己推進による能動輸送の両方があり、非平衡系としての新しい統計ダイナミクスを構築しなければならない。

第 1 章「はじめに」でも述べたが、ソフトマター物理学は、基礎学問として非線形物理学や非平衡統計物理学と密接に関係しており、応用上は電子産業、食品産業、医療産業などにつながっている。このように重要で将来性のある分野に若い学生諸君が興味をもつことを期待している。

## 補遺

2010 年 5 月末にカナダ、バンフでマイクロ相分離の理論に関する国際会議が行われた。参加者は理論物理学者と応用数学者であった。そこでの議論をとおして、粗視化理論の精密性、正当性、適用限界などについて、いろいろ考えることがあったのでそれをここに短く付け加えたい。

本稿では、Edwards ハミルトニアン (1) に対する粗視化した自由エネルギー汎関数として (4) を導入し、それに基づき、マイクロ相分離平衡構造と構造間転移キネティクスを、特に、弱偏析の条件で議論した。第 3 章で述べたように、空間構造をもつ高分子系に対するもうひとつの理論として自己無撞着平均場理論がある [13, 14]。与えられた場の中で一本鎖の配座を数値的に解き、それから場を構成し、再度高分子配座を求めることをくりかえし

て、熱平衡空間構造を計算する。また、ダイナミクスにその理論は拡張されている。一本鎖の配座情報を扱うために、濃度だけで表現される自由エネルギー (4) よりも精密であると考えられている。実際、強偏析の領域では、自己無撞着平均場理論の方が、本稿での理論より“正しい”相図を与えるとの主張が一般的である。

ところで、上の“正しい”はどういう意味なのであろうか。二つの理論は同じ Edwards ハミルトニアンから、異なる近似でつくられたものである。自己無撞着平均場理論の方が近似のレベルが高いので元の Edwards ハミルトニアンの性質をより「正しく」反映している。信頼できる相図を理論的に予言することはマイクロ相分離構造の実験的探索や構造の制御などに対して有益であり、そのような理論を発展させることの重要性は言うまでもない。しかし、ひとつ留意しておくべきことがある。それは出発となる Edwards ハミルトニアン自体が原子レベルの情報を粗視化したモデルであることである。すなわち、粗視化理論では、どの物理量が粗視化方法にどのように依存するかということが常に問題となる。周知のように、高分子準希薄溶液ではくりこみ群理論によって粗視化部分を系統的に分離することが可能である。しかし、相分離現象一般に対して、そのような理論は進歩していない。

自己無撞着平均場理論は、計算機に全面的に頼る理論である。一方、自由エネルギー汎関数理論は強偏析でも解析的に扱うことができる [16]。さらに、第3章での長距離相互作用の起原の説明から明らかなように、それは分子のミクロな詳細に依存しない特徴をもつ（ただし、溶液系に拡張するとかなり複雑になる [33]）。実際、短距離と長距離両方の相互作用の存在が空間周期構造を生み出すという普遍性が明確である。第6章で言及したように、高分子系のみならず、クーロン相互作用のある核物質系でも同様な構造が存在するだろうと言われている。マイクロ相分離やメゾスケール構造の研究において、材料科学への応用的研究か普遍性などの基礎科学研究かを問わず、幅広い観点にたつ若い研究者が増えることを期待する。

## 参考文献

- [1] 太田隆夫、“ソフトマター物理学”、二宮正夫編 “現代物理学の世界” 講談社 2010年
- [2] 今井正幸、“ソフトマターの秩序形成” スプリングージャパン 2007年
- [3] 田中文彦、“ソフトマターのための熱力学” 裳華房, 2009年
- [4] T. A. ウィッテン著、好村滋行、福田順一共訳、“ソフトマター物理学” 吉岡書店, 2010年
- [5] T. Ohta, Morphological Transitions in Microphase Separated Diblock Copolymers in “Kinetics of Phase Transitions” ed. S. Puri CRC press (2009).
- [6] Luzzati, V. and Spegt, P.A., Polymorphism of lipids, *Nature*, 215, 701, 1967.
- [7] *Bicontinuous Liquid Crystals*, Lynch, M.L. and Spicer, P.T., Eds., CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [8] Masum, S.M., Li, S.J., Awad, T.S., and Yamazaki, M., Effect of positively charged short peptides on stability of cubic phases of Monoolein/Dioleoylphosphatidic acid mixtures, *Langmuir*, 21, 5290, 2005.
- [9] Aksimetiev, A., Fialkowski, M., and Holyst, R., Morphology of surfaces in mesoscopic polymers, surfactants, electrons, or reaction-diffusion systems: Methods, simulations, and measurements, *Adv. Chem. Phys.*, 121, 141, 2002.
- [10] Doi, M. and Edwards, S.F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon, Oxford, 1986.
- [11] Edwards, S.F., The statistical mechanics of polymers with excluded volume, *Proc. Phys. Soc. London*, 85, 613, 1965.

- [12] Oono, Y., Statistical physics of polymer solutions – conformation-space renormalization-group approach, *Adv. Chem. Phys.*, 61, 301, 1985.
- [13] Kawakatsu, T., *Statistical Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [14] Matsen, M.W., Self-consistent field theory and its applications, in *Soft Matter Vol. 1: Polymer Melts and Mixtures*, Gompper, G. and Schick, M., Eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2005, chap. 2.
- [15] Leibler, L., Theory of microphase separation in block copolymers, *Macromolecules*, 13, 1602, 1980.
- [16] Ohta, T. and Kawasaki, K., Equilibrium morphology of block copolymer melts, *Macromolecules*, 19, 2621, 1986;  
Comment on the free energy functional of block copolymer melts in the strong segregation limit, *Macromolecules*, 23, 2413, 1990.
- [17] Yamada, K., Nonomura, M., and Ohta, T., Fddd structure in AB-type diblock copolymers, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, L421, 2006.
- [18] Yamada, K., Nonomura, M., and Ohta, T., Kinetics of morphological transitions in microphase-separated diblock copolymers, *Macromolecules*, 37, 5762, 2004.
- [19] Tyler, C.A. and Morse, D.C., Orthorhombic Fddd network in triblock and diblock copolymer melts, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 208302, 2005.
- [20] Takenaka, M., Wakada, T., Akasaka, S., Nishitsuji, S., Saijo, K., Shimizu, H., and Hasegawa, H., cond-mat/0605268.
- [21] Takenaka, M. et al, unpublished.
- [22] Yamada, K. and Ohta, T., Interface between lamellar and gyroid structures in diblock copolymer melts *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76, 084801 (2007)



- [23] H. Dohi et al, *Polymer Journal*, 39 749, 2007.
- [24] Tyler, C.A. and Morse, D.C., Linear elasticity of cubic phases in block copolymer melts by self-consistent field theory, *Macromolecules*, 36, 3764, 2003.
- [25] Yamada, K. and Ohta, T., Elastic theory of microphase-separated interconnected structures, *Europhys. Lett.* 73, 614, 2006.
- [26] R. Tamate, K. Yamada, J. Vinals, and T. Ohta, Structural rheology of microphase separated diblock copolymers, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 77, 034802, (2008)
- [27] Kawasaki, K. and Ohta, T., Phase Hamiltonian in periodically modulated systems, *Physica A*, 139, 223, 1986.
- [28] T. Hiraiwa, T. Ohkuma, T. Ohta, M. Matsuo and M. Sano, Dynamics of a deformable self-propelled domain, (unpublished).
- [29] Ohta T., Ohkuma T. and Shitara K., Deformation of a self-propelled domain in an excitable reaction-diffusion system, *Phys. Rev. E*, **80** (2009) 056203.
- [30] Ohta T. and Ohkuma T., *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 154101.
- [31] Matsuo M. Y., Maeda Y. T. and Sano M., unpublished.
- [32] Ken'ichiro Nakazato, Kazuhiro Oyamatsu, and Shoichi Yamada, Gyroid Phase in Nuclear Pasta, *Phys. Rev. Letters*, 103, 132501, 2009.
- [33] T. Uneyama, "Density Functional Simulation of Spontaneous Formation of Vesicle in Block Copolymer Solutions", *J. Chem. Phys.* 126, 114902 (2007).