

界面活性剤を含む二相分離系の微視的モデル

九州大学 理学部 川勝 年洋、 川崎 恭治

1. 序

我々は、界面活性剤を含む二成分混合体のダイナミクスを記述するモデルとして、連続場と粒子描象を組み合わせたハイブリッド・モデルを提唱し [1]、計算機実験およびゆらぎの線形解析により散乱関数の特徴を見いだした [2]。このハイブリッド・モデルは、メソ・スコピックなレベルでのいくつかの仮定に立脚しており、この仮定を微視的レベルから正当化ないし検証することは、モデルの将来の発展にぜひとも必要である。界面活性剤分子が両親媒性のブロック共重合体の場合について、モンテ・カルロ法 (MC) [3] および分子動力学法 (MD) [4] による計算機シミュレーションを行い、ハイブリッド・モデルから導かれた結論の微視的な検証を行った。

ハイブリッド・モデルにより得られた結論は；

- i) 相分離の初期過程；界面活性剤分子のサイズが二成分混合体の相関距離に比べて小さい場合には、界面活性剤分子の排除体積効果により相分離は減速される。逆に、界面活性剤分子のサイズが二成分混合体の相関距離と同程度の場合、界面活性剤分子の持つ両親媒性により相分離は促進される。
- i i) 相分離の後期過程；相分離速度は減速され、最終的にはパターンは凍結する。(あるいは、熱平衡状態に達する。)

ここでは、i) の初期過程についてミクロな検証を行った。

2. MC シミュレーション

相分離する二成分混合体をモデル化するため、2次元正方格子上に配置されたスピン ± 1 の強磁性イジング系を考える。界面活性剤分子は、剛体的ボン드로結ばれた最近接の $(+1, -1)$ スピン対としてモデル化する。これは、二相分離系の相関距離に比べて小さい界面活性剤に相当する。 $+$ スピン、 $-$ スピン及び界面活性剤分子が一様に混合した初期状態からの相分離過程のMCシミュレーションを行った。界面活性剤分子の体積分率が增大するにつれて、相分離速度の低下が観測された。界面活性剤分子を、両親媒性を持たない不純物分子に置き換えて行ったシミュレーションにおいても、この相分離速度の低下は同様に観測されることが示された。これは、相分離の減速が界面活性剤分子のもつ排除体積効果に起因することを示す。

3. MDシミュレーション

大きな界面活性剤分子は、両親媒性のブロック共重合体（化学的性質を異にする二種の高分子鎖を結合したもの）により実現可能である。高分子系の動力学に対してMC法を適用するための種々のアルゴリズムが提案されているが、系の動力学の性質は用いたアルゴリズムに依存するため、ここで対象とする問題には適当でないと思われる。このような困難を避けるため、我々はMD法を採用した。MD法は、多粒子系のニュートン方程式を直接数値積分する方法であり、系の動力学に関する最も詳細な情報を得ることができる。

系は3次元の立方体とし、このセル内に互いに反発するA、B二成分モノマーを多数と、これらモノマーをボンドで連結したブロック共重合体分子を一分子入れて、初期の一様混合状態からの相分離過程を観測した。シミュレーションは予備的な段階であるが、ブロック共重合体を添加したことによる相分離の促進が観測された。

4. 結語

著者らによって提案されたハイブリッド・モデルの微視的な検証をMC法およびMD法により行い、ハイブリッド・モデルから導かれる予想を実際に確認した。このような微視的な方法からハイブリッド・モデルのパラメタを決定することにより、ハイブリッド・モデルをより現実的なモデルに改良することは重要であると思われる。

また、ブロック共重合体の重合度が非常に大きな場合には、解析的な取扱も可能であり、この方向の研究も現在進行中である。

参考文献

- 1) T.Kawakatsu and K.Kawasaki; Physica A167 (1990) 690.
- 2) T.Kawakatsu and K.Kawasaki; to be published in J. Colloid Interface Sci. 145 (1991).
- 3) T.Kawakatsu and K.Kawasaki; to be published in J. Colloid Interface Sci.
- 4) T.Kawakatsu and K.Kawasaki; unpublished.