

高分子溶融体の鎖動力学

九州大学・理学部 川崎 恭治、川勝 年洋
Jülich 研 Walter Zimmermann

1. はじめに

非常に遅い動的過程を示す凝縮系の例として近年大きな関心を呼んでいるものに、高分子系があげられる [1、2]。高分子系においては、高分子鎖のもつ大きな分子量及び高分子鎖同士の絡まり合いの為に、濃度揺らぎの緩和や外場に対する応答の特徴時間は、低分子系のそれに比べてけた違いに長くなる。さらに高分子鎖のもつ鎖状の分子構造と絡み合い効果は単に緩和を遅くするのみならず、高分子鎖の運動それ自体にも低分子系には見られない複雑性をもたらすことになる。高分子鎖の運動を論じる際に最も取扱が困難な点は、高分子鎖同士の絡み合いの効果である。この多体効果を正しく取り入れるためには、多くの高分子鎖から成る系を直接に計算機実験によって調べるか、現象論的に絡み合いの効果をモデルに取り入れる必要がある。前者の例としては、分子動力学 (MD) 法 [3] やモンテ・カルロ (MC) 法 [4] による高分子溶融体の計算機実験があげられ、また後者の代表的な例として高分子の運動を「周囲の高分子鎖によってつくられたチューブの中をランダム運動する高分子鎖」という描像で記述するレプテーション・モデル [1、2] があげられる。MD 法や MC 法では、高分子鎖の運動の分子レベルの詳細な情報が得られる反面、さきに述べた高分子系の遅い緩和のため膨大な計算コストが必要になる。この様に膨大な計算を行う事なく高分子系の動力学を調べるためには、レプテーション・モデルに見られるような (現象論的なモデル化を含めて) 自由度の削減がぜひとも必要である。そのような試みは、すでに Hess や Schweizer らによってなされているが [5、6]、いまだに絡み合いの効果についての完全な理解は得られていない。

本稿では、高分子溶融体を記述するモデルとして広く用いられているレプテーション理論を踏まえたうえでそれを拡張することにより、高分子溶融体から高分子希薄溶液に至る広い濃度領域に適用可能な 1 本の高分子鎖の運動のモデル方程式を提案し、そのシミュレーションの結果について紹介する。一方、高分子溶融体のような複雑な系をミクロな立場から理解することはたとえ計算機を用いても 1 ステップでは大変困難であるので、途中の段階として 1 本の鎖の運動を記述する方程式に着目することは有用であろうと考えられる。

2. モデル

高分子溶液及び高分子溶融体中での高分子鎖の動力学を論じるにあたり、ラウス・モデルとレプテーション・モデルは最も基本的かつ重要なモデルである。

ラウス・モデルは、高分子鎖を「線形のばねでつながれた 1 次元的な質点の列」とみなすモデル (ばね-ビーズ・モデル) であり、高分子希薄溶液中の高分子鎖の運動を記述する最も簡単なモデルである [1、2]。\$ 一方で、レプテーション・モデルは、高分子濃厚溶液や高分子溶融体に対して成功を収めたモデルである。レプテーション・モデルでは、周囲の高分子鎖によって形成されるチューブを考え、このチューブの中にラウス鎖が閉じ込められているとの描像に立つ。高分子鎖の運動は、このチューブの中でのラウスの運動と、周囲の高分子鎖の配位の変化によるチューブの配位の更新とで記述される [1、2]。

\$ 実際には、ラウス・モデルでは流体力学相互作用が考慮されていないため高分子溶液に対して正しい結果を与えない。流体相互作用は Zimm により導入され、Zimm モデルと呼ばれている。また、希薄溶液ではモノマーの排除体積効果も θ 溶媒以外では無視できない。

さて、高分子溶液の希薄と濃厚の2つのそれぞれの極限を記述しているこれら2つのモデルを一般化し、全ての濃度領域に適用可能なモデル方程式を導出しよう[7、8]。出発点として、ラウス・モデルと同様のばね-ビーズ・モデルを用いる。高分子鎖の重合度 N が非常に大きい場合、モノマー（ビーズ）のインデックスを高分子鎖に沿っての長さを表す連続変数 τ で置き換えるとすれば、 τ は 0 から N までの値を取るようになる。 τ で指定されるモノマーの時刻 t における位置ベクトルを $\mathbf{c}_\tau(t)$ 、その速度を $\dot{\mathbf{c}}_\tau(t)$ と表すことにする。ここにドットは時間微分である。この連続体の記述を用いて、ばね-ビーズモデルの高分子鎖のハミルトニアン H は、

$$H = \int_0^N d\tau \left[\frac{3k_B T}{b^2} \left(\frac{\partial \mathbf{c}_\tau}{\partial \tau} \right)^2 + \frac{\bar{\kappa}}{2} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{c}_\tau}{\partial \tau^2} \right)^2 + \dots \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は系の温度、 b はばね-ビーズ・モデルのボンド長に相当するパラメタ（クーン長と呼ばれる）、そして $\bar{\kappa}$ は高分子鎖の曲げ弾性定数である。第一項は、高分子鎖のもつエントロピーによって高分子鎖が縮まろうとする効果を表し、第二項は、高分子鎖の曲げに対する弾性を表す。

高分子鎖は、溶媒の中に浸っているため、運動によるエネルギー散逸を生じるだけでなく、他の鎖との相互作用（絡み合い効果）を通じてエネルギー散逸を起こす。前者のエネルギー散逸を与える散逸（汎）関数は、

$$R_0\{\mathbf{c}, \dot{\mathbf{c}}\} = \frac{\zeta_0}{2} \int_0^N d\tau (\dot{\mathbf{c}}_\tau)^2 \quad (3)$$

で与えられ、ラウス・モデルの散逸関数と同様の等方的なものである。他方、他の鎖との相互作用による散逸は、絡み合い効果を反映して鎖の接線方向に鎖が移動するときに最小、法線方向に移動するときに最大となるであろう。従って、この散逸関数は鎖の接線方向 $\hat{\mathbf{t}}_\tau$ に依存した異方的な形を持っていると考えられ、一般に、

$$R_E\{\mathbf{c}, \dot{\mathbf{c}}\} = \frac{1}{2} \int_0^N d\tau \int_0^N d\tau' (\mathbf{n}_\tau \cdot \dot{\mathbf{c}}_\tau) \cdot \Gamma_{\tau\tau'}(\mathbf{c}_\tau, \mathbf{c}_{\tau'}, \dot{\mathbf{c}}_\tau, \dot{\mathbf{c}}_{\tau'}) \cdot (\mathbf{n}_{\tau'} \cdot \dot{\mathbf{c}}_{\tau'}) \quad (4)$$

と書けるであろう。ここで、 $\mathbf{n}_\tau \equiv \mathbf{1} - \hat{\mathbf{t}}_\tau \hat{\mathbf{t}}_\tau$ は鎖の法線方向への射影演算子であり、 $\Gamma_{\tau\tau'}$ は未知の現象論的オペレーターである。(4)式において、散逸の非マルコフ性は無視した。

モデルを更に簡単化するために、散逸関数の異方性は(4)式の $(\mathbf{n}_\tau \cdot \dot{\mathbf{c}}_\tau)$ を通じてモデルに充分取り込められていると考え、 $\Gamma_{\tau\tau'}$ のテンソル性は無視してスカラーと見なす。さらに、このスカラー・オペレーター $\Gamma_{\tau\tau'}$ を $(\partial/\partial\tau)$ についてのべきに展開し、主要な2項のみ残すことにする。鎖の運動方程式は、以上の表式を釣合条件

$$\frac{\delta(R_0 + R_E)}{\delta \dot{\mathbf{c}}_\tau} + \frac{\delta H}{\delta \mathbf{c}_\tau} = \mathbf{f}_\tau(t) \quad (5)$$

に代入し変分を取るにより得られる。ここに $\mathbf{f}_\tau(t)$ は、位置 τ にあるモノマーに作用する熱揺動力である。これらより、最終的な運動方程式として、

$$\zeta_0 \dot{\mathbf{c}}_\tau + \zeta_\perp \mathbf{n}_\tau \cdot \dot{\mathbf{c}}_\tau - \zeta_2 \mathbf{n}_\tau \cdot \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} (\mathbf{n}_\tau \cdot \dot{\mathbf{c}}_\tau) = -\frac{\delta H}{\delta \mathbf{c}_\tau} + \mathbf{f}_\tau(t) \quad (6)$$

で与えられるランジュバン方程式が得られる。平衡状態がハミルトニアン H で決まるカノニカル分布を満たさねばならないという要請により、次の揺動散逸関係が導かれる。

$$\langle \mathbf{f}_\tau(t) \mathbf{f}_{\tau'}(t') \rangle = 2k_B T \{ \zeta_0 \mathbf{1} + \zeta_1 \mathbf{n}_\tau - \zeta_2 \mathbf{n}_\tau \cdot \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \mathbf{n}_\tau \} \delta(\tau - \tau') \delta(t - t') \quad (7)$$

モデル方程式 (6) において、左辺第一項はラウス・モデル同様の溶媒による摩擦であり、第二項及び第三項は鎖の絡み合いによる異方的な摩擦である。 ζ_1 、 ζ_2 が共に無視できる極限で、運動方程式 (6) はラウス・モデルの運動方程式に一致する。一方、 ζ_1 および ζ_2 が大きくなった極限で鎖はそれ自身に沿う方向にのみ運動可能となりレプテイション運動を行うようになる。\$ この様に、モデル方程式 (6) は、ラウス・モデルとレプテイション・モデルを内挿するモデルであると言える。また、 $\zeta_2 = 0$ とおくと、我々のモデルは Curtiss と Bird により導出されたレプテイションに対するモデル方程式に帰着する [9]。

3. 計算機シミュレーション

前節に与えたモデル方程式の有効性および有用性を示すために、計算機シミュレーションを行った。鎖どうしの絡み合いの効果は主に ζ_1 の項により記述されていると仮定して、 $\zeta_2 = 0$ とおいたモデル (Curtiss-Bird モデル) を用いることにする。Curtiss-Bird モデルはレプテイション理論のミクロな導出を目的として提案され、摩擦係数の大きな極限での理論解析 [9] と、対応するフォッカー・プランク方程式の数値解析 [10] により調べられてきたが、希薄溶液から濃厚溶液への濃度変化に伴う鎖運動の変化に注目した解析はなされていない。ここでは、ランジュバン方程式 (6) を種々の摩擦係数の値に対して (従って種々の濃度に対して) シミュレートすることにより、鎖運動の特徴を調べる。

連続変数 τ を用いて記述された運動方程式 (6) をシミュレートするために、再び「ばね-ビーズ・モデル」の描像を採用する。鎖上に連続するモノマーはそれぞれ、

$$H_{bond}(\mathbf{r}) = -\frac{2\delta\kappa_1}{\pi} \ln \left[\cos \frac{\pi}{2\delta} (\mathbf{r} - \mathbf{b}) \right] \quad (8)$$

で与えられる平衡長さ b の非線形のばねで結ばれているとする。ここに、 δ および κ_1 は、ばねの硬さを表す定数である。更に、我々のモデルで重要な役割を果たす鎖の接線ベクトル $\hat{\mathbf{t}}$ を明確に定義するためには、ばねの曲げ弾性を導入する必要がある、

$$H_{bend}(\theta) = -\kappa_2 \ln [\cos(\theta_i/2)] \quad (9)$$

なる曲げ弾性ポテンシャルをハミルトニアンに追加する。ここに、 θ_i は、 i 番目のボンドと $(i+1)$ 番目のボンドの方向のなす角であり、 κ_2 は鎖の曲げ弾性定数である。この曲げ弾性のため、鎖は短距離で非ガウシアン的な性質を示すが、充分長い鎖の長距離の分布はもちろんガウシアン性を回復する。

シミュレーションは (6) 式の過減衰方程式ではなく、慣性項を含む方程式を用いて行った。モノマーの質量 m を小さく選べば、実質上 (6) 式の過減衰方程式をシミュレートするのと同等になる。#

\$ レプテイション運動には、鎖の両端の運動が重要な役割を果たす [2]。モデル方程式 (6) には、この鎖の両端についての条件が含まれていないが、後に述べる計算機シミュレーションでは、連続体で記述した (6) 式を再び「ばね-ビーズ・モデル」に戻し、両端のモノマーのみラウスの ($\zeta_1 = \zeta_2 = 0$) に扱うことによりこの条件をモデルに取り入れている。

方程式 (6) は、その過減衰方程式の形のままでは揺動散逸関係に位置変数 $\mathbf{c}_\tau$ を含む、いわゆるマルチプリカティブなランジュバン方程式であり、数値積分の際に困難を生じる。

以下に、シミュレーションの結果を示す。シミュレーションに用いたパラメタは、 $\zeta_0 = 1.0$ 、 $N = 127$ 、 $m = 0.1$ 、 $\kappa_1 = 5.0$ 、 $\delta = 0.5$ 、 $\kappa_2 = 1.0$ 、そして $k_B T = 0.03$ である。

図1は、鎖の配位の $t = 0.0$ から $t = 2.8 \times 10^4 t_0$ (t_0 はモノマーの振動の時間スケール) にわたる時間変化を、 $\zeta_{\perp}/\zeta_0$ の値が (a) 0.0 および (b) 100.0 のそれぞれの場合について示したものである。3次元空間中での鎖の $x-y$ 、 $y-z$ 、 $z-x$ 平面それぞれへの射影が示されている。明らかに (b) の場合に、鎖の運動が鎖に沿う方向に制限されレプテーション運動しているのがわかる。このような鎖の運動は、多くの鎖を用いた高分子溶融体のMDシミュレーションで観測されている鎖の運動に酷似している[3]。

図2には、鎖の重心の拡散係数 D_g が $\zeta_{\perp}/\zeta_0$ の関数として両対数表示されている。 $\zeta_{\perp}/\zeta_0 < 10^{-1}$ では、 D_g はほぼ一定値を取るが、 $\zeta_{\perp}/\zeta_0 \sim 10^{-1}$ より上では $D_g \sim (\zeta_{\perp}/\zeta_0)^{-1/3}$ のように摩擦係数 $\zeta_{\perp}$ の増加に伴って減少するのがわかる。ここで、拡散係数は重心の平均自乗変位の平坦部分から計算されているが、 $\zeta_{\perp}/\zeta_0 \geq 10^3$ に対しては、シミュレーションの時間範囲内でこの平坦部分が十分に得られず、示されたデータは拡散係数の上限を与えるに過ぎないことに注意されたい。また、このように大きな $\zeta_{\perp}/\zeta_0$ の値に対しては、接線ベクトル $\hat{t}$ の決定の際の離散性からくる誤差がチューブの法線方向の余分の拡散を生じさせるため、拡散係数の過大評価をまねく可能性があることにも注意が必要である。

図2に示された、 D_g の摩擦係数にたいする依存性を用いれば、現象論的パラメタ $\zeta_{\perp}/\zeta_0$ の重合度 N への依存性を求めることができる。そのために、まず方程式(6)のスケール性について述べる。モデル方程式には、鎖の慣性半径 R_g と曲げ弾性によるボンドの方位の相関距離 ξ の2つの特徴的長さが存在するが、後者のスケールをミクロなスケールとして0におくと(すなわち、ハミルトニアンに曲げ弾性エネルギーを無視すると)、鎖は唯一の特徴長さ $R_g = bN^{1/2}$ を持つ。ここに b はクーン長である。距離、時間、エネルギー及びモノマーを指定する連続変数 τ のそれぞれの単位を、 R_g 、 $\zeta_0 b^2 N^2 / k_B T$ 、 $k_B T$ 、そして N に選ぶことにより方程式(6)を無次元化すれば、

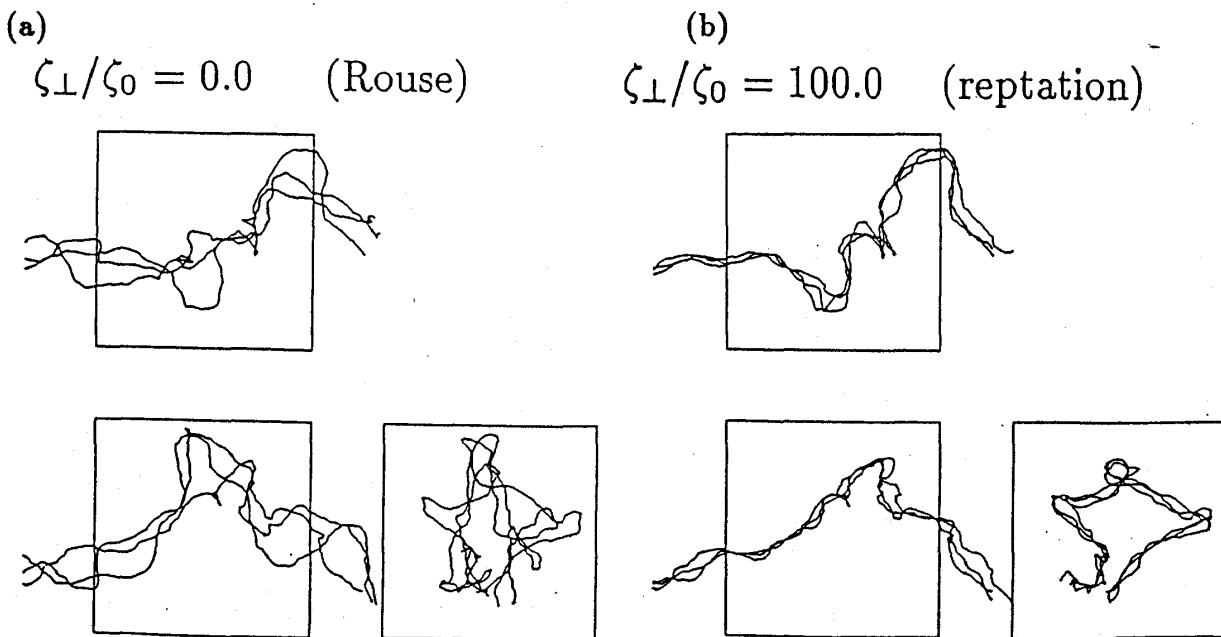


図1 鎖の配位の $t = 0.0$ から $t = 2.8 \times 10^4 t_0$ にわたる時間変化。 $\zeta_{\perp}/\zeta_0$ の値は、それぞれ、(a) 0.0 および (b) 100.0 にとってある。3次元空間中での鎖の $x-y$ 、 $y-z$ 、 $z-x$ 平面それぞれへの射影が示されている。

$$\dot{\mathbf{c}}_\tau + \tilde{\zeta}_\perp \mathbf{n}_\tau \cdot \dot{\mathbf{c}}_\tau = 3 \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} \mathbf{c}_\tau + \mathbf{f}_\tau(t) \quad (10)$$

の方程式に変換される。ここで、 τ は0から1まで変化する。さらにこの無次元化により、重心拡散係数 D_g はラウス・モデルの重心拡散係数 D_{Rouse} でスケールされ、 $\tilde{D}_g \equiv D_g/D_{Rouse}$ の変換されることがわかる。ここに、 $D_{Rouse} = k_B T / N \zeta$ はラウス・モデルの重心拡散係数である。方程式(10)は唯一のパラメタ $\tilde{\zeta}_\perp \equiv \zeta_\perp / \zeta_0$ を含んでいる。従って、 $\zeta_\perp / \zeta_0$ の値を変化させることは、鎖の長さ N を変化させることに相当する。この性質を用いて、図2の横軸と縦軸を重合度 N と D_g/D_{Rouse} に読み換え、更にレプテーション理論の与える $D_g \sim N^{-2}$ なる性質[1, 2]を用いれば、最終的に

$$\zeta_\perp / \zeta_0 \sim N^3 \quad (11)$$

を得る。この結果は、鎖の法線方向の摩擦係数は鎖の重合度の増大とともにべき的に増大することを示している。

次に、MDシミュレーション等でレプテーション運動の判定にしばしば用いられる、モノマーの平均自乗変位 $g_1(t)$ の時間変化を見てみよう。レプテーション理論によれば、鎖の中央付近のモノマーの運動は、チューブからくる空間的な拘束のため、

$$\begin{aligned} g_1(t) &\sim t^{1/2} & (t < t_e) \\ &\sim t^{1/4} & (t > t_e) \end{aligned} \quad (12)$$

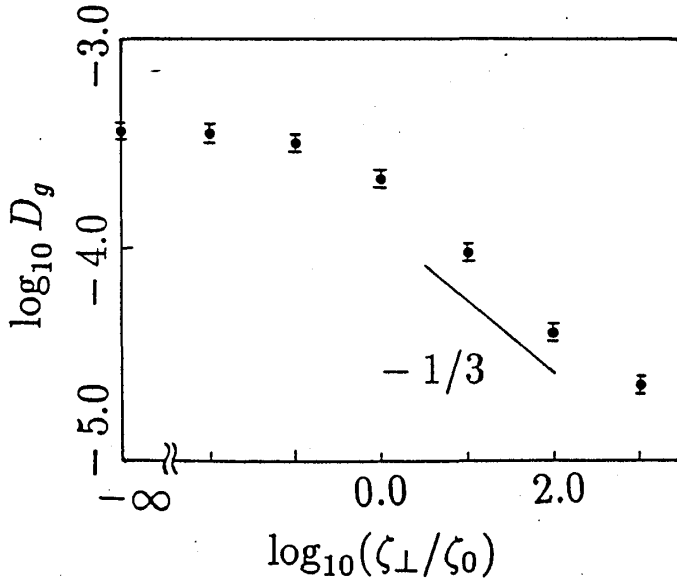


図2 鎖の重心の拡散係数 D_g を $\zeta_\perp / \zeta_0$ の関数として両対数表示でプロットしたもの。ガイド・ラインは、 $D_g \sim (\zeta_\perp / \zeta_0)^{-1/3}$ の依存性を示す。

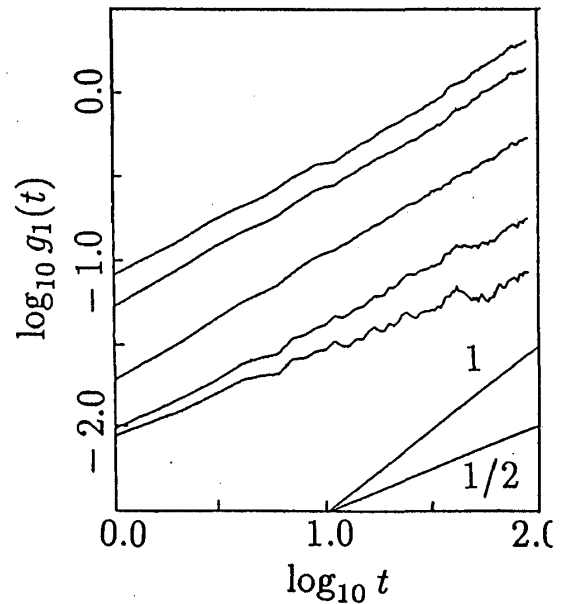


図3 鎖の中央付近の11個のモノマーについて平均された平均自乗変位 $g_1(t)$ 。
 $\zeta_\perp / \zeta_0$ の値は上から順に0、 10^0 、 10^1 、 10^2 、そして 10^3 である。

のようなクロスオーバーをもつことが示される。ここで、 t_e は鎖の横方向の運動に対してチューブの拘束がききはじめの時間である。KremerとGrestはMDシミュレーションによって、このクロスオーバーを観測し、高分子溶融体におけるレプテーション運動の存在を示した[3]。我々のモデルでも、このクロスオーバーを観測できるかどうか調べることは、モデルの有効性を見る上で重要である。図3に、鎖の中央付近の11個のモノマーについて平均された平均自乗変位 $g_1(t)$ を示す。上から、 $\zeta_\perp/\zeta_0 = 0, 10^0, 10^1, 10^2$ 、そして 10^3 のそれぞれの場合についてのデータである。 $\zeta_\perp/\zeta_0$ の値が増加するにつれて、 $g_1(t)$ の傾きが減少する傾向にあるのがわかる。しかしながら、レプテーション理論の与える $t^{1/2}$ から $t^{1/4}$ への明確なクロスオーバーは見られない。これは、我々のモデルに用いた鎖の曲げ弾性とばねの非線形性の影響と思われる。実際、KremerとGrestのMDシミュレーションでも、鎖を粗視化して得られた基本鎖(primitive chain)は、モノマーどうしの斥力のために明確なクロスオーバーを示さないことが知られている[3]。以上の結果より、我々のモデルは、鎖それ自身に相当するというよりも粗視化された基本鎖に相当すると考えるのが妥当であろう。

4. 結語

高分子希薄溶液から高分子溶融体にいたる広い濃度領域に適用可能かつ計算機シミュレーションにおいても効率の高いモデルを提案し、計算機シミュレーションによってその有効性を確かめた。いまだ完全にモデルの妥当性が示されたわけではないが、高分子溶液、溶融体の重要な側面である絡み合いの効果は、取り入れられていると思われる。

ここに提案されたモデルはまだ完全なものではなく、希薄領域における流体効果やモノマーの排除体積効果、あるいは非マルコフ性等をモデルに取り入れることは、モデルをより完全なものにするためには是非必要である。また、我々のモデルを中間濃度領域に適用し、そこでの鎖運動を調べることは興味ある問題である。

Jülich 研における、K.Kremer 氏および H.Müller-Krumbhaar 氏との有益な討論に感謝する。計算プログラムの開発は、科研費重点領域「計算物理学」、分子科学研究所および Jülich 研の援助によっている。

参考文献

- 1) P.G.de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell Univ. Press, 1979).
- 2) M.Doï and S.F.Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, (Oxford Univ. Press, 1990).
- 3) K.Kremer and G.S.Grest: *J. Chem. Phys.* **92**, (1990) 5057.
- 4) W.Paul, K.Kremer, D.W.Heermann and K.Binder: *J. Phys. (Paris) II* **1**, (1991) 37.
- 5) K.S.Schweizer: *J. Chem. Phys.* **91**, (1989) 5802, 5822.
- 6) W.Hess: *Macromolecules* **19**, (1986) 1395; **20**, (1987) 2587; **21**, (1988) 2620.
- 7) K.Kawasaki: *Mod. Phys. Lett. B* **4**, (1990) 913.
- 8) K.Kawasaki, T.Kawakatsu and W.Zimmermann: in preparation.
- 9) C.F.Curtiss and R.B.Bird: *J. Chem. Phys.* **74**, (1981) 2016;
C.F.Curtiss and R.B.Bird: *Physica* **118A**, (1983) 191.
- 10) H.C.Öttinger: *J. Chem. Phys.* **91**, (1989) 6455.