

粒子・連続場ハイブリッド法を用いた 紐状ミセル溶液のダイナミクス

東北大学 大学院理学研究科 戸田 昌利¹, 川勝 年洋

緒言

臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) に代表される界面活性剤の希薄水溶液は、臨界ミセル濃度以上、かつ塩が存在するという条件下で、様々な形状のミセルを自発的に形成する。その一形態である紐状ミセルは、線形粘弾性領域では単一の緩和時間を有する Maxwell 流体として振る舞い、非線形領域では剪断流動により粘性率が空間的に不均一 (mm オーダー) になる流動誘起相分離 (シア・バンディング) を示す。これらの性質は、絡み合い高分子系とのアナロジーからミセル鎖間の絡み合い緩和に起因すると大枠では考えられている。しかし、切断・再結合が可能であるミセル鎖の絡み合い緩和機構については、未解明な点が多い [1]。また、非線形領域における流動誘起相分離は、溶媒成分も含めた系全体の力学的不安定性等に起因すると考えられている。この起源を解明するにあたっては、短距離的な絡み合い相互作用の他に、溶媒を介したミセル鎖間の長距離的な流体力学的相互作用も考慮することが肝要である。

紐状ミセル系が示す粘弾性特性の起源を分子論的に明らかにすることを目的として、我々は粒子・連続場ハイブリッド法を開発した。更に、膜の弾性自由エネルギーからミセル鎖のポテンシャルを近似的に導出した。また、本ハイブリッド法における流体力学的相互作用の妥当性を検証するために、単一高分子系を用いてその動的特性を計算した。

モデル

溶媒に多数の紐状ミセルが分散している系を考える。今回の粒子・連続場ハイブリッド法では、ミセル成分をバネ・ビーズ鎖に離散 (粒子) 表現し、溶媒成分を連続体で表現する。前者は、過減衰 Langevin 方程式を解くことでミセル鎖間の絡み合い相互作用を実現している。後者は、非圧縮性条件を課した揺動項付き Navier-Stokes 方程式を直接解く。そうすることで、溶媒を介したミセル鎖間の流体力学的相互作用を実現している。

また、これまでの紐状ミセル系に関するシミュレーション研究では、ミセル鎖のポテンシャルとして (1) 調節パラメータが多く、(2) 物理的根拠の少ない ad hoc なモデルポテンシャルを用い

¹E-mail: toda@cmpt.phys.tohoku.ac.jp

ることが多かった。我々は、生体膜の研究で標準的に用いられる Canham-Helfrich 弾性自由エネルギーからポテンシャルを近似的に導出することでこのような問題を克服した。導出した粗視化ポテンシャルには、ミセル鎖の弾性定数のみが調節パラメータとして含まれる。

流体力学的相互作用の検証

今回の手法は、バネ・ビーズ鎖の切断・再結合過程を禁止すれば、通常の高分子希薄-準希薄溶液系にも適用可能である。そこで、単一高分子系を用いて本ハイブリッド法における流体力学的相互作用の検証を行った。バネ・ビーズ鎖のポテンシャルとしては、Kremer-Grest [2] によるものを用いた。図 1 に高分子鎖の中心セグメントの平均二乗変位 $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ を示す。比較のため、同様のハイブリッド法 (粒子・格子 Boltzmann 法) を用いた Ahlrichs-Dünweg [3] による先行研究の結果も合わせて示す。 ν は溶媒と高分子鎖間のカップリング定数であり、 $\nu \rightarrow \infty$ は Rouse 極限 (流体効果無し)、 $\nu \rightarrow 0$ は Zimm 極限 (流体効果有り) に対応する。図から ν の減少とともに短時間領域 ($t \ll \tau$, τ は高分子鎖の終端緩和時間) において $t^{0.55}$ (Rouse 極限) から $t^{2/3}$ (Zimm 極限) へクロスオーバー転移を示すことが確認できる。このことから、定数 ν を適当に調整することで、紐状ミセル系における流体力学的相互作用の影響を詳細に解析できるものと考えられる。

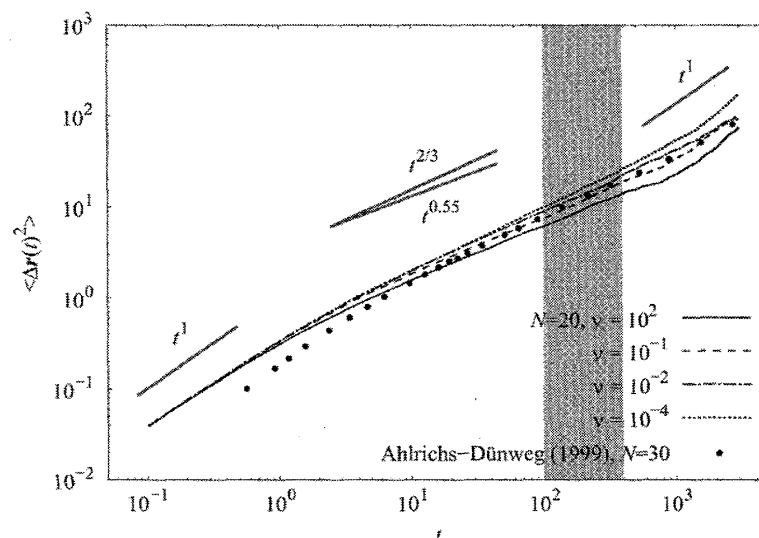


図 1: 高分子鎖の中心セグメントの平均二乗変位 $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$. N は高分子鎖を構成するセグメント数. $\bullet$ は Ahlrichs-Dünweg [3] による計算結果. 網掛け領域は高分子鎖の大体の終端緩和時間.

参考文献

- [1] M. E. Cates, S. M. Fielding, *Adv. Phys.* **55** (2006), 799.
- [2] K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92** (1990), 5057.
- [3] P. Ahlrichs, B. Dünweg, *J. Chem. Phys.* **111** (1999), 8225.