

高分子溶液のダイナミクスと普遍性

九工大 情報工 応物

志波 康博

ここでは線状に長くつながった、曲がりやすい分子について考える。しかも、ポリスチレンのように、モノマーが繰り返された高分子しか考えない。そして、このような高分子が十分良い溶媒に溶けているとする。問題は、このようないわば鎖の集団の動的な振舞いのユニバーサルな構造を見抜くことである。つまり、例えば CH_2 基の振動モードとそれに付随する赤外線吸収スペクトルを調べるといった、鎖の微視的な個性には興味をおかず、集団としての巨視的運動の特徴を明らかにしようというわけである。

ミクロな詳細によらないマクロな振舞いを引き出すことは、元来統計力学の得意とする技であり、これについては臨界現象における繰り込み群理論の成功から明らかなように、「極小モデル」を確立することである。つまり、統計物理屋のやることは、微視的にはお互いに複雑に関係しあっている諸量のうち、ユニバーサルな本質には重要でないと思われるものを無視して簡潔な関係に粗視化し、本質ぎりぎりのみを含むようなモデルを見つけて、その時間発展を研究することである。

では、モデルに取り込むべき高分子溶液の特徴は何か。次の3つであろう：

1. まず、鎖の形を考える上で見逃せないことは、
 - (a) 分子鎖はモノマーが1次元的に「つながったもの」であり、
 - (b) モノマー同士は、たとえ鎖に沿っては遠く離れていても、空間的に近づいていれば強い斥力を及ぼし合うことである。この非マルコフ的效果は、排除体積効果と呼ばれる。
2. 鎖の運動を考えると、高分子は溶媒の流れの中に置かれているので、鎖のある部分が動けばその周りに流れを励起し、その乱れが空間を伝わって、同一あるいは別の鎖の他の部分を揺さぶるわけである。その結果、モノマー間に流体力学的相互作用が働くことになる。しかも、この相互作用は長距離にまで及び得ることになる。
3. そして最後に、高分子鎖が1次元の連続体であることに由来して、鎖が運動する時、自分自身あるいは他の鎖を横切るような運動ができないという拘束があること（からみ合い相互作用）である。

そこで、この 3 点を頭においてモデル方程式をつくろう。この際、動的臨界現象の研究での状況を思い出すことは役に立つ。すなわち、そこでの成功はひとえに、真にミクロなレベルとマクロな (流体力学的) レベルの中間領域での運動の記述法、いわゆる TDGL (Time- Dependent Ginzburg-Landau) 方程式を導入したことによるのであった。この教訓から、我々は次のような TDGL 方程式を使おう (単位は適当に調整してある):

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{c}_j(\tau, t) = -\zeta^{-1} \frac{\delta H}{\delta \mathbf{c}_j(\tau, t)} + \lambda \int d\mathbf{r} \frac{\delta H}{\delta \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{c}_j(\tau, t)) + \mathbf{f}_j(\tau, t), \quad (\text{i})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{T} \cdot [\eta \nabla^2 \frac{\delta H}{\delta \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)} - \lambda \sum_j \int d\tau \frac{\delta H}{\delta \mathbf{c}_j(\tau, t)} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{c}_j(\tau, t)) + \mathbf{f}_v(\mathbf{r}, t)]. \quad (\text{ii})$$

ここで、 $\mathbf{c}_j(\tau, t)$ は j 番目 ($j = 1, 2, \dots, n$) の高分子鎖の時刻 t における形を表すための位置ベクトルで、 τ は鎖に沿った長さのパラメタ ($0 \leq \tau \leq N$) である。故に N が重合度に対応することになる。運動を記述するもう一つの変数 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ は、位置 $\mathbf{r}$ 、時刻 t での溶媒の速度場であり、 η 、 ζ はそれぞれ、溶媒粘度、モノマーの摩擦係数である。また、 $\mathbf{f}_j$ 、 $\mathbf{f}_v$ はランダムな力に起因する確率的雑音で、白いスペクトルを持つガウス過程を仮定する:

$$\langle \mathbf{f}_j(\tau, t) \mathbf{f}_l(\sigma, s) \rangle = \mathbf{I} \delta_{jl} 2\zeta^{-1} \delta(\tau - \sigma) \delta(t - s),$$

$$\langle \mathbf{f}_v(\mathbf{r}, t) \mathbf{f}_v(\mathbf{r}', s) \rangle = -\mathbf{I} \nabla^2 2\eta \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - s).$$

ここで、 $\mathbf{I}$ は単位テンソル。輸送係数 η 、 ζ と上のように結ばれた雑音は、平衡状態での $\{\mathbf{c}_j, \mathbf{v}\}$ 分布関数が $\exp(-H)$ となることを保証する。系の有効自由エネルギー汎関数 $H\{\mathbf{c}_j, \mathbf{v}\}$ としては、

$$H = \frac{1}{2} \sum_j \int d\tau \left[\frac{d\mathbf{c}_j(\tau)}{d\tau} \right]^2 + \frac{u}{2} \sum_{j,l} \int d\tau \int d\sigma \delta(\mathbf{c}_j(\tau) - \mathbf{c}_l(\sigma)) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} v^2(\mathbf{r})$$

を使うことにする。第 1 項が前述の特徴 (1-a) を、第 2 項が (1-b) を表しており、 u は排除体積の大きさを表すパラメタ。方程式 (i)、(ii) で、右辺第 1、2 項は系の自由エネルギー汎関数 H を最小にするような状態への緩和を表している。そして、我々のモデル (i)、(ii) と 2 成分臨界溶液に対する TDGL 方程式とのアナロジーに着目することは教育的である; ここでも、流れの場合については、運動が鎖のそれよりものろいとして、縦方向のゆらぎを無視した (非圧縮性: $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$)。ベクトル場の横成分のみを拾い出す斜影演算子 $\mathbf{T}$ が顔を出しているゆえんである。パラメタ λ は、特徴 (2) の流体力学的相互作用を表すために導入されたダミー・パラメタ ($\lambda \equiv 1$)。さて、からみ合いの相互作用 (3) は、排除体積のない無限に細い鎖の系でも存在するわけであるが、ここではもっと現実的になって、排除

体積効果を起こす 2 体斥力がこの作用をも生み出していると考えことにする。すると、特徴 (1-a) がすりぬけの困難さを保証する。

これで、極小 (と我々が考える) モデルが出来た。あとは、これから観測にかかる物理量を計算すればよいわけだが、これが非常に難しい。希薄溶液については、繰り込み群の方法で一貫した取り扱いが可能で、

(イ) Kirkwood 拡散方程式との関係

(ロ) 動的スケーリング

(ハ) 相関時間、摩擦係数及び固有粘度のクロスオーバーの振舞い

(ニ) 緩和の初期過程

が調べられている¹。準希薄溶液のダイナミクスについては、動的多体問題特有の技術的困難さから、まだすっきりと終始一貫した計算は実現していない。それでも、モード結合理論に projection operator の方法と繰り込み群の方法を援用することで、次のような問題を考察することができる:

(ホ) 流体力学的相互作用の遮蔽効果及びその動的スケーリング仮説との関係²

(ヘ) 鎖の個々の拡散 (self diffusion) と集団としての拡散 (cooperative diffusion)³

(ト) 特性緩和時間と溶液粘度のクロスオーバーの振舞い⁴。

特に (ヘ) や (ト) では、スケーリング領域において、いわゆるレプテーション・モデルによる結果と同じスケーリング則が「管」の存在を導入することなく示される。

各々の計算の帰結と実験との比較の詳細は文献に譲って、ここでは (ヘ) の例を図 1 に示す。種々の分子量のデータ (異なるシンボルが用いてある) が一つの曲線に collapse していること (普遍性)、そして、理論曲線 (実線) は fitting parameter を一つも含まないことに注意したい。

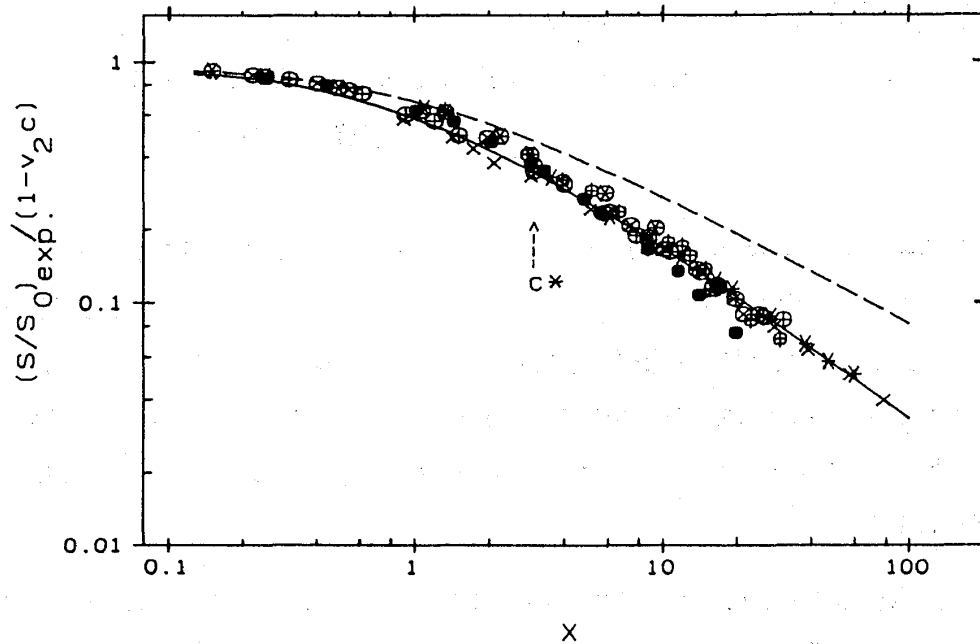


図 1. 沈降係数 (S) のクロスオーバーの振舞い。 S_0 は希薄極限での値。 X はいわゆる overlap parameter (換元濃度)。B. Nyström and J. Roots [J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 28, 521(1990)] より転載。

参考文献

1. Y. Shiwa and Y. Oono, Physics A (1991) to be published;
and references cited therein.
2. Y. Shiwa, Y. Oono and P. R. Baldwin, Macromolecules 21, 208(1988).
3. Y. Shiwa, Phys. Rev. Lett. 58, 2102(1987).
4. Y. Shiwa, to appear.