

機関番号：11301  
研究種目：特定領域研究  
研究期間：2006～2010  
課題番号：18068002  
研究課題名（和文） 空間不均一を伴う高分子系のミクロからマクロにわたる動力学理論  
研究課題名（英文） Dynamical theories on inhomogeneous polymer systems ranging from the microscopic to macroscopic scales  
研究代表者  
川勝 年洋 (KAWAKATSU TOSHIHIRO)  
東北大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：20214596

研究成果の概要（和文）：空間不均一をともなう高分子系を対象として、モノマーサイズのミクロスケールから流体力学が支配するマクロスケールまでを階層的に結ぶ理論の開発を行った。高分子系を粗視化レベルで記述する密度汎関数理論をメインに据え、この理論の動的な拡張を行うことで電場や流動場の影響下での構造形成や構造相転移を調べた。また、ミクロな分子モデルと結合させたハイブリッドモデルや、膜内に閉じ込められた高分子の理論などの種々の階層的モデルを提案し、シミュレーションで調べた。

研究成果の概要（英文）： In order to study inhomogeneous polymeric systems, we developed multi-scale theories ranging from microscopic monomeric scales to macroscopic hydrodynamic scales. Our main methodology is the density functional theory with which one can describe polymer systems on the coarse-grained level. By extending this theory to dynamical phenomena, we studied structure formation and structural transition of phase separated polymer systems under an external electric field or a flow field. We also developed a hybrid approaches by combining this density functional theory with molecular models or by combining it with membrane models, and studied their behavior by computer simulations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,900,000	0	1,900,000
2007 年度	7,400,000	0	7,400,000
2008 年度	8,300,000	0	8,300,000
2009 年度	7,600,000	0	7,600,000
2010 年度	7,700,000	0	7,700,000
総計	32,900,000	0	32,900,000

研究分野：ソフトマター物理学、統計物理学

科研費の分科・細目：生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマター、ミクロ相分離、メソスケール、動力学、相転移、粗視化モデル、自己無撞着場理論、高分子

### 1. 研究開始当初の背景

高分子系のマクロな流動特性を決める要因は、ミクロスケールの鎖の動力学(鎖の伸縮や絡み合い、鎖のネットワークなど)だけではなく、相分離の界面や分散粒子の表面などのメソスケールにおける不均一構造の運動にあることは論を待たない。このように、高分子系においては多数の階層にまたがる現象が複雑に絡まり合っており、その現象を理解するためには、多階層のモデル化とそれらの融合が必要である。

本研究の開始当初は、高分子系の多階層モデルに関する研究はまだ始まったばかりの新しい分野であり、確立された方法論は存在しない状態であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、高分子のメソスケールの不均一構造を鎖の構造のレベルから導き出すことのできる理論体系として密度汎関数理論を中心に据え、鎖のミクロな動力学の分子モデルなどと組み合わせることで、高分子系のマクロな流動特性や凝集状態の構造とダイナミクスをミクロレベルから予想するスキームを完成させることを目的として研究を推進した。このスキームの具体的な応用として、高分子の構造相転移と粘弾性特性、反応性高分子、環状高分子などの高分子系のみならず、紐状ミセル系や生体膜のような界面活性剤の自己組織構造なども研究対象に含めることで、ソフトマター一般を解明する理論の枠組みの構築を目指した。

### 3. 研究の方法

我々のモデルの骨格は、密度汎関数理論である。これは、大きく分けて(1)鎖の配位の自由度を経路積分で表現する自己無撞着場理論(SCF理論)と(2)より粗視化されたスケールで自由エネルギーを減少論的に計算する Ginzburg-Landau 理論(GL 理論)とに大別される。本研究においては、SCF をメインとして、これに電場や流動場のような外場の効果を取り入れた動的モデルを開発し、シミュレーションを行った。また、SCF 理論

とGL理論の結合による高速化スキームの開発、分子モデルとの融合や膜内の高分子をモデル化した多階層ハイブリッドモデルの提案などを行った。

### 4. 研究成果

(1) ブロック共重合体の構造相転移に関する動的密度汎関数理論の開発

#### ① 外場によるミクロ相分離構造の相転移

ブロック共重合体の種々のミクロ相分離構造の中でも、ジャイロイド構造はネットワーク状のドメイン構造を有する複雑な相である。このような複雑な構造を再現し、その動力学を調べるためには、高分子の配位のエントロピーを正確に計算することが可能な動的自己無撞着場理論が最適である。

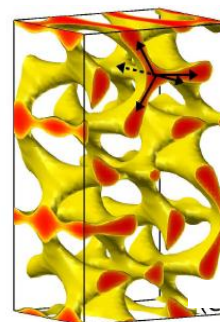


図1 電場によるジャイロイド構造からシリンドラ構造への転移の際に現れる5点分岐を持つ準安定な中間構造。

ジャイロイド相に外部流動場あるいは外部電場を印可したシミュレーションを行うことにより、ジャイロイド相からシリンドラ相への相転移の動的経路を調べた。ずり流動の場合と電場の場合では全く異なる動的経路をたどって転移が生じることが示された。特に電場印可の場合には、複雑な5点分岐構造を持つ中間構造が生成されることが確認され(図1)、中性子散乱によって確認されている未解明の準安定構造の1つに対応していることが示された。さらに、 $A_nB_m$  型のジブロック共重合体および  $A_nB_{2m}A_n$  型のトリブロック共重合体の薄膜において穴あきラメラ構造を安定に生成させ、膜厚および基版との相互作用の変化による構造変化(図2)や外部電場による構造相転移(図3)も調べた。

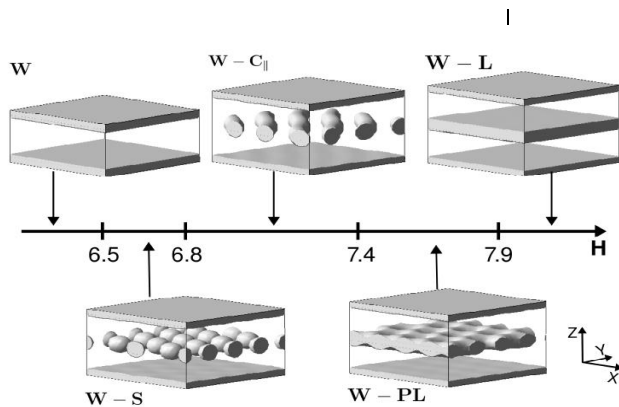


図2：膜厚を変化させたときのA-B-Aトリブロック共重合体の薄膜構造の変化。 $\chi N=27.0$ かつバルクでのマイクロ相分離の周期は $D=5.0$ 。

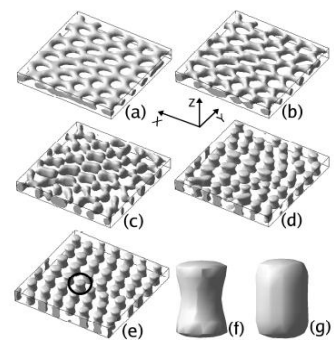


図3：(a)-(e)穴あきラメラ構造に電場を印加したときの構造変化。(f)(g)生成されたシリンダ構造。

## ② 動的自己無撞着場理論の高精度・高速技法の開発

動的自己無撞着場理論では、高分子鎖の配位のエントロピーを計算に取り入れているため、高い計算精度で相分離構造の安定性を評価することが可能だが、計算コストが高いという難点がある。この難点を克服するために、我々は自己無撞着場理論と、より粗視化の程度の高いGinzburg-Landau理論とを組み合わせたハイブリッド手法を開発し、高速かつ高精度の計算を実現した。この手法をシリンダ構造の生成過程に適用することで、従来の動的自己無撞着場理論に比べて数倍～10倍程度の高速で、自己無撞着場理論と同じ動的経路を追跡することができることが示された。

また、従来の動的自己無撞着場理論では、流体効果を見逃したシミュレーションや解析が通常なされてきた。しかしながら相分離の充分後期過程においては流体効果は相分離の構造形成に大きな影響を与えることが知られている。我々は動的自己無撞着場理論とナビエ-ストークス方程式を組み合わせることで、流体効果を動的自己無撞着場理論に取り入れた。ブロック共重合体の一様混合状態からのマイクロ相分離過程にこのモデルを適用したところ、球状、円筒状および層状の各構造については流体効果のために長距離秩序を持った相分離構造が得られたが、ジャイロイドのような複雑なネットワーク構造を持つ系の場合には流体効果は顕著でなく、相分離構造における長距離秩序を達成することは出来なかった。

## ③ 重合反応に伴う相分離の動力学

重合反応の進行に伴うブロック比の変化が引き起こすマイクロ相分離構造のドメインモルフォロジーの時間変化を、Ginzburg-Landau自由エネルギーの展開係数を乱雑位相近似から求めたモデルを用いたシミュレーションを行った。重合反応の進行とともにブロック比が変化し、ドメイン構造におけるドロップレット相とマトリクス相の反転が見られた。

## (2) 粒子-連続場のハイブリッドによる高分子濃厚系のシミュレーション手法の開発

高分子のマイクロな化学的性質を取り入れつつメソスケールの相分離構造を計算するためには、高分子の分子描像と濃度場のような連続体描像を組み合わせるハイブリッド描像が有効である。我々は、高分子濃厚系およびブロック共重合体メルトに対してこのようなハイブリッド描像によるモデルを構築しシミュレーションを行うことで、我々のモデル化の正当性を検証し、さらに応力場を計算する手法を開発した。粒子-連続場ハイブリッド手法では、高分子同士の2体の相互作用を、高分子と平均場との間の相互作用で近似しているため、分子間の相間が断ち切られており、並列化に向けたスキームとなっている。この利点を生かしてハイブリッド手法の並列化を実行することで、計算スキームの高速化を実現し、生体膜構造のような大規模系のシミュレーションを実現することに成功した。

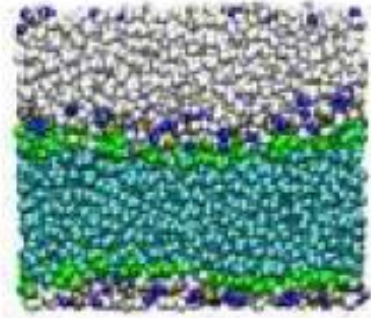


図5：粒子-連続場ハイブリッドモデルで再現されたリン脂質分子の生体膜構造。

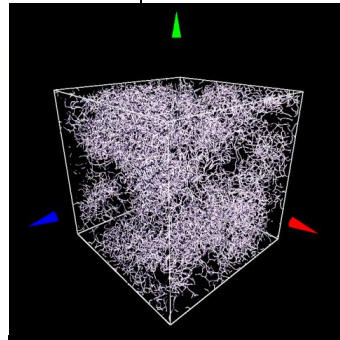
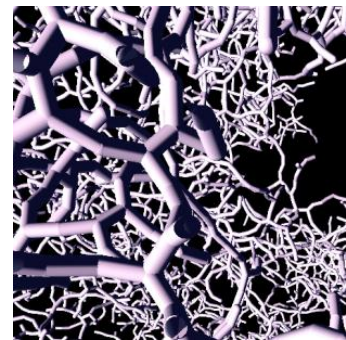


図6：パーコレート濃度近傍における最大サイズのミセル構造とその拡大図。



### (3) 紐状ミセルのハイブリッド・シミュレーション

界面活性剤の自発的の会合により得られる紐状ミセルは、分裂と再結合を繰り返すことでミセル鎖間の絡み合いを緩和させ、絡み合い高分子系とは著しく異なる粘弾性特性を示す。このような紐状ミセル溶液を効率よくモデル化するために、ミセル成分を粒子で表現し、溶媒成分を連続場で表現するという粒子・連続場ハイブリッドモデルを開発した。このモデルを用いることで、ミセル成分の絡み合い緩和過程を詳細に扱いつつ長距離の流体力学的相互作用を適切に採り入れることが可能となった(図6)。

### (4) 高分子を内包した生体膜のハイブリッド・シミュレーション

高分子鎖を内包した生体膜の構造は、生物系で普遍的に見られる構造である。このような構造をシミュレートするために、生体膜をフェーズフィールド理論で表現し、高分子の自己無撞着場理論と結合させたモデルを開発した。図7はこの

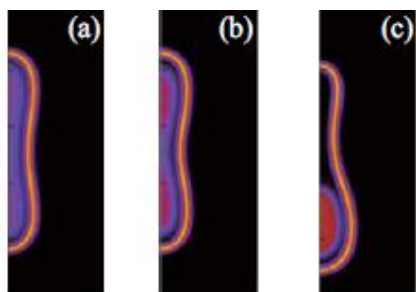


図7：フェーズフィールドと自己無撞着場理論のハイブリッドによる、高分子を内包した生体膜のシミュレーション。

手法で計算された生体膜の形状である。内包する高分子の影響で膜が変形している。

### (5) 絡み合い高分子系のシアバンド形成の理論

高分子濃厚系では、絡み合いによる粘弾性特性の結果、シアバンドのような空間不均一構造が形成される場合がある。このシアバンドに対して熱力学的な相転移の記述と同様の変分原理が成立するかどうかは長い間にわたって議論されてきた問題である。本研究では、拡散項付き Johnson-Segalman 構成方程式を用いてシアバンドの定式化を行った。単純ずり変形下での1次元的な流動に関して、中心多様体理論を基礎とした縮約理論を展開した。この結果、少なくともシアバンドの臨界点近傍では、熱力学同様の自由エネルギーを用いた描像でシアバンドが記述できることが示された。

### (6) 環状高分子系の統計力学とシミュレーション

環状高分子のマイクロなトポロジーからそのマクロな振る舞いを解明することを試みた。

①環状DNAの溶液中での拡散定数をブラウン動力学によって数値的に評価した。

②シータ溶液中の環状高分子および結び目高分子の2点相関関数を数値的に評価し、この結果に基づいて、結び目高分子が新しい臨界的振る舞いを示すことを提案した。

③環状高分子メルト中での環状高分子の慣性半径を格子模型の数値シミュレーションにより定量的に評価し、重合度依存性を明らかにした。環状高分子鎖が十分に長い場合、慣性半径の指数は従来の予想と異なり、 $1/3$  に漸近することが示された。

④絡み目確率のゴム弾性への応用。ゴムを環状鎖の集合とみなすことにより、ゴム弾性の応力・歪関係における非線形項がトポロジー効果によって説明できることを示した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

1. Giuseppe Milano and Toshihiro Kawakatsu, “Pressure Calculation in Hybrid Particle Field Simulations”, J. Chem. Phys., (査読有) Vol. 133, 214102-1 - 214102-13 (2010).
2. Katsuhiko Sato, Masako Ohtaki, Yuta Shimamoto, and Shin'ichi Ishiwata, “A Theory on Auto-oscillation and Contraction in Striated Muscle”, Prog. Biophys. Mol. Biol., (査読有) Vol. 105, 199-207 (2010).
3. Katsuhiko Sato, Xue Feng Yuan, and Toshihiro Kawakatsu, “Why does Shear Banding Behave Like First-order Phase Transitions? Derivation of a Potential from a Mechanical Constitutive Model”, Eur. Phys. J. E, (査読有) Vol. 31, 135-144 (2010).
4. Dung Q. Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, and Andrei V. Zvelindovsky, “Electric Field-induced Transitions in Perforated Lamella of ABA Triblock Copolymer Thin Film”, Soft Matter, (査読有) Vol. 5, 4814-4822 (2009).
5. Giuseppe Milano and Toshihiro Kawakatsu, “Hybrid Particle-Field Molecular Dynamics Simulations for Dense Polymer Systems”, J. Chem. Phys., (査読有) Vol. 130, 214106-1 - 214106-8 (2009).
6. Jiro Suzuki, Atsushi Takano, Tetsuo Deguchi, and Yushu Matsusita, “Dimension of Ring Polymers in Bulk Studied by Monte-Carlo Simulation and Self-consistent Theory”, J. Chem. Phys., (査読有) Vol. 131, 144902-1 - 144902-6 (2009).
7. You Iida, Toshihiro Kawakatsu, Ryuhei Motokawa, Satoshi Koizumi, and Takeji Hashimoto, “Transition in Domain Morphology of Block Copolymer Undergoing Polymerization”, Macromolecules, (査読有) Vol. 41, 9722-9726 (2008).
8. Takashi Honda and Toshihiro Kawakatsu, “Hydrodynamic Effects on the Disorder-to-Order Transitions of Diblock Copolymer Melts”, J. Chem. Phys., (査読

有) Vol. 129, 114904-1 - 114904-8 (2008).

9. Hiroshi Morita, Toshihiro Kawakatsu, Masao Doi, Toshio Nishi, and Hiroshi Jinnai, “Three-Dimensional Visualization of a Single Block Copolymer in Lamellar Nanodomains”, Macromolecules, (査読有) Vol. 41, 4845-4849 (2008).
10. Dung Q. Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, And Andrei V. Zvelindovsky, “Hexagonally Perforated Lamella-to-Cylinder Transition in a Diblock Copolymer Thin Film under an Electric Field”, Macromolecules, (査読有) Vol. 41, 4501-4505 (2008).
11. Dung Q. Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, and Andrei V. Zvelindovsky, “Kinetic Pathway of Gyroid-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Melt Under Electric Field”, Macromolecules, (査読有) Vol. 40, 2928-2935 (2007).
12. Takashi Honda and Toshihiro Kawakatsu, “Hybrid Dynamic Density Functional Theory for Polymer Melts and Blends”, Macromolecules, (査読有) Vol. 40, 1227-1237 (2007).
13. Toshihiro Kawakatsu, Hirokazu Tanaka, Satoshi Koizumi, and Takeji Hashimoto, “Computer simulation of reaction-induced self-assembly of cellulose via enzymatic polymerization”, Phys.: Condens. Matter, (査読有) Vol. 18, S2499-S2512 (2006).

[学会発表] (計 20 件)

1. Toshihiro Kawakatsu, “Coarse-Grained Dynamical Models for Self-Assembling Amphiphilic Molecules”, 43rd IUPAC World Polymer Congress (Jul. 14, 2010), Glasgow, United Kingdom.
2. Toshihiro Kawakatsu, “Self-Consistent Field Theory for Polymers under Confinement”, Self-Assembly of Block Copolymers: Theoretical Models and Mathematical Challenges (May 26, 2010), Banff, Canada.
3. Katsuhiko Sato, Masako Ohtaki, Yuta Shimamoto, Shin'ichi Ishiwata, “Theory on Auto-oscillation of Striated Muscle (SPOC)”, the Biophysical Society 54th Annual Meeting (Feb. 24, 2010), San Francisco, USA.
4. Tetsuo Deguchi and Yoko Akita, “Effective Scaling Approximations for Knotting Probability, Topological Swelling and the Distance Distribution of Random Knots”, Mathematics and physics of polymer entanglement: Emerging concepts and biomedical applications (Jan. 11, 2010),

- Banff, Canada.
5. Tetsuo Deguchi and Naoko Kanaeda, “A Chain of Linked Ring Polymers in Solution via Brownian Dynamics”, San Francisco International Meeting on DNA Topology (Apr. 26, 2009), San Francisco, United States of America.
  6. Katsuhiko Sato, Xue-Feng Yuan, and Toshihiro Kawakatsu, “Why does Shear Banding Result in Unique Coexistent Phases?”, AERC 2009 5th Annual European Rheology Conference (Apr. 17, 2009), Cardiff, United Kingdom.
  7. Katsuhiko Sato, Xue-Feng Yuan and Toshihiro Kawakatsu, “Why Does the Mechanical Instability in Shear Banding Flow Look Like a First-Order Phase Transition? A Rigorous Proof”, British Society of Rheology Midwinter Meeting (Dec. 15, 2008), Leeds, England.
  8. Toshihiro Kawakatsu, “Structure and Dynamics of Mesophases of Polymeric Nanomaterials”, Fudan-Tohoku Joint Workshop (Nov. 14, 2008), Shanghai, China.
  9. Toshihiro Kawakatsu, “Development of Dynamic Density Functional Theories of Multiphase Dense Polymeric Systems”, IMA Annual Program Year Workshop: Development and Analysis of Multiscale Methods (Nov. 6, 2008), Minneapolis, U.S.A.
  10. Dung Q. Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, and Andrei V. Zvelindovsky, “Dynamics and rheology of phase transitions in polymer systems”, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter (Jun. 5, 2008), Kyoto, Japan.
  11. Dung Q. Ly, Takashi Honda, Toshihiro Kawakatsu, and Andrei V. Zvelindovsky, “Dynamic Self-Consistent Field Theory for Dense Polymer Systems under External Fields and Constraints”, Workshop on Multiscale Modeling of Complex Fluids (May 29, 2008), Beijing, China.
  12. Katsuhiko Sato and Toshihiro Kawakatsu, “A variational approach for instabilities in viscoelastic fluids”, The 10th Pacific Polymer Conference (Dec. 5, 2007), Kobe, Japan.
  13. Takashi Honda, Dung Q. Ly, Andrei V. Zvelindovsky, and Toshihiro Kawakatsu, “Dynamical Simulations on Morphological Transitions of Block Copolymers”, Mesoscale Modelling for Complex Fluids and Flows (June 26, 2007), Oxford, United

Kingdom.

14. Takashi Honda, Dung Q. Ly, Andrei V. Zvelindovsky, and Toshihiro Kawakatsu, “Mesoscopic Modelling of Block Copolymers: Structural Phase Transition between Gyroid and Others”, BSR (The British Society of Rheology) 2006 Annual Meeting “Dynamics of Biofluids and Biomaterials” (Dec. 11, 2006), Manchester, United Kingdom.

[図書] (計 2 件)

1. Toshihiro Kawakatsu, “Understanding Soft Condensed Matter via Modeling and Computations "Dynamic self-consistent field theories for polymer blends and block copolymers"”, Wenbing Hu and An-Chang Shi, eds., (World Scientific, 2010) 105-132.
2. Takashi Honda and Toshihiro Kawakatsu, “Nanostructured Soft Matter “Computer Simulations of Nano-Scale Phenomena Based on the Dynamic Density Functional Theories; Applications of SUSHI in the OCTA System”, A.V. Zvelindovsky, ed., (Springer-Verlag, 2007) 461-493.

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

川勝 年洋 (KAWAKATSU TOSHIHIRO)  
 東北大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号：20214596

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

佐藤 勝彦 (SATO KATSUHIKO)  
 東北大学・大学院理学研究科・助教  
 研究者番号：90513622

出口 哲生 (DEGUCHI TETSUO)

お茶の水女子大学・理学部・教授  
 研究者番号：20540365