

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23340120

研究課題名(和文) 高分子・界面活性剤系の自己組織構造の動力学への密度汎関数理論の応用

研究課題名(英文) Density functional theories on self-assembling polymer/surfactant systems

研究代表者

川勝 年洋 (Kawakatsu, Toshihiro)

東北大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20214596

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,000,000円、(間接経費) 4,500,000円

研究成果の概要(和文)：高分子と界面活性剤の作るメソスケールの構造の動力学に対して、連続場とミクロな粒子モデルを結合させたハイブリッド理論の開発を行った。

1)自己無撞着場理論と分子動力学シミュレーションのハイブリッド手法を用いて生体膜をモデル化することに成功した。2)生体膜に高分子鎖を閉じ込めた構造を、自己無撞着場理論とPhase Field理論を融合させたハイブリッド法を開発し、内包高分子および流動場による膜の変形をシミュレートした。3)紐状ミセルを多数の粗視化粒子で表現する分子モデルを提案し、このモデルとマクロな不均一流動のシミュレーションを組み合わせたマルチスケールのシミュレーション法を開発した。

研究成果の概要(英文)：To study mesoscopic dynamics of polymer/surfactant systems, we developed hybrid methods where field theories and molecular models are combined.

1) Using a hybrid method of self-consistent field and molecular dynamics simulation, we simulated membrane structures. 2) A combination of self-consistent field theory and phase field theory was applied to deformations of membranes that contain polymers and flow behavior of these membranes. 3) Worm-like micellar systems were simulated using a newly-developed coarse-grained particle model with hydrodynamic equation for the solvent. This model was further combined with a macroscopic flow simulator that can simulate inhomogeneous flows.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ハイブリッドモデル マルチスケールモデル 自己無撞着場理論

1. 研究開始当初の背景

ソフトマター物理の研究は「マルチスケール・マルチフィジクス」の研究として位置づけられることが多い。このような考え方は、ソフトマターに内在する時間・空間的な階層構造に着目し、できるだけ効率よくモデル化を行おうとするときにはきわめて自然なものである。申請者は、20年近く前に、界面活性剤系のマイクロエマルジョン構造のモデル化のために、密度汎関数理論(時間依存 Ginzburg-Landau 理論)と粒子モデルを組み合わせたハイブリッド・モデルを提案し、シミュレーションによってマイクロエマルジョンの構造形成の動力学を解明した (T.Kawakatsu and K. Kawasaki, *Physica*, 167A (1990) 690, T. Kawakatsu, et al., *J. Chem. Phys.*, 99 (1993)8200.)。その後申請者は、より詳細な情報を密度汎関数理論に取り込むため、高分子ブレンドとブロック共重合体の混合系を用いてマイクロエマルジョン系をモデル化し、高分子の配位エントロピーを定量的に評価可能な自己無撞着場理論を動力学に拡張するという方法を開発するに至った (T.Kawakatsu, *Phys. Rev. E*, 56, (1997) 3240.)。さらに、この方法を押し進めて、高分子多成分系の相分離構造の動力学に関する一般的なシミュレーション手法としての「動的密度汎関数理論」を開発してきた (T. Honda and T. Kawakatsu, *Macromolecules*, 39, (2006), 2340.)。

申請者らの発展させた動的密度汎関数理論では、高分子鎖の配位を計算するために、空間スケールを十分に粗視化したガウス鎖の近似に基づく経路積分表示が用いられている。この粗視化の際には、高分子の持つマイクロな化学的特性は失われてしまうため、個々の系の持つ化学的な個性をモデルに取り入れることは困難である。このような化学的な詳細情報を取り入れるためには、分子論的なモデルに頼る必要がある。しかしながら、粗視化されたモデルの精神からは、分子モデルを用いてマイクロな詳細を取り入れたために計算量の大幅な増大を招くことは好ましくない。モデルの精密化と計算量の抑制という 2 つの競合する要素を両立させるためには、密度汎関数理論の枠内に、最低限の形で分子モデルを取り込む方法が最適である。申請者らは、イタリアの共同研究者の Milano 教授と共に、自己無撞着場理論と粗視化分子シミュレーションを結合させたハイブリッド・シミュレーション法を開発した (G.Milano and T.Kawakatsu, *J. Chem. Phys.*, 130(2009) 214106 および G. Milano and T. Kawakatsu, *J. Chem. Phys.* (2010) in press.)。この手法では、高分子混合体におけるセグメント間の近接相互作用は、平均場近似を用いた自己無撞着場理論によって計算し、この平均場の中で運動する独立な粗視化分子モデルを用いて分子内の化学的詳細

をモデルに取り入れた。この方法によって、すべての相互作用を粗視化分子モデルを用いて直接計算する場合に比べて 20-50 倍の計算効率の改善を実現することが可能となった。

本研究では、これらの過去に培ったハイブリッドモデルのノウハウを継承し、さらに複雑な系へと研究を発展させることを目指した。

2. 研究の目的

高分子と界面活性剤の複合系は、マルチスケールの現象が共存する代表的なソフトマター系である。これらの系では、高分子鎖の持つ多数の分子内自由度に帰因する鎖のランダムコイル構造と、界面活性剤の界面活性効果によって安定化された膜構造が共存し、複雑な自己組織構造を形成する。本研究では、この高分子・界面活性剤複合系の自己組織構造の動力学特性を解明するために、粗視化された動的密度汎関数理論 (時間依存 Ginzburg-Landau 理論、動的自己無撞着場理論など) を中心にすえ、密度汎関数理論とは対象とする現象の空間・時間スケールが異なる異種の技法 (マイクロな分子シミュレーションやマクロな弾性体・流体理論など) を取り入れた「ハイブリッド理論」を開発し、大規模な計算機シミュレーションによる解析を行う。

3. 研究の方法

本研究の基本的方針は、動的密度汎関数法をベースにして、そこに各種のスケールの異なるモデルを取り入れたハイブリッド手法を開発し、そのシミュレーションを行うことである。ハイブリッド手法のターゲットとなるべき具体的な問題は、(1) 高分子の生体膜への侵入の過程、(2) 生体膜に閉じ込められた高分子鎖(タンパク質など)の影響による膜の変形、(3) 界面活性剤溶液に生じる紐状ミセル系の粘弾性特性の 3 つのテーマである。

(1) では、自己無撞着場理論と分子動力学シミュレーションのハイブリッド手法を用いて生体膜構造を効率的にシミュレートし、そこに分子モデルで記述されたタンパク質分子を導入する。

(2) では、高分子は密度汎関数理論の 1 つである自己無撞着場理論で記述し、この高分子を取り囲む膜は Phase Field 理論を用いて記述する。この理論を用いて、膜内での高分子と溶媒の相分離に kin した膜の変形および Navier-Stokes 方程式で記述される流動場とのカップリングによる膜の変形を調べる。

(3) では、紐状ミセルを多数のセクションに区切り、各セクションを粗視化粒子に対応させることで、紐状ミセルの粗視化分子モデルを構築する。この紐状ミセルの粗視化分子モデルと流体力学方程式 (Navier-Stokes 方

程式)を結合させることで、流動に誘起された紐状ミセルのネットワークの構造変化と応力特性を計算する手法を開発する。また、マクロな不均一粘弾性流動のシミュレータに、この紐状ミセルの粗視化分子モデルを埋め込むことで、大規模な流動特性を調べる。

4. 研究成果

高分子と界面活性剤の作るメソスケールの構造の動力学モデルの構築を目指し、流体力学や動的密度汎関数理論のような連続場を用いたシミュレーションとミクロな粒子シミュレーション(分子動力学法やモンテカルロ法)を結合させた「ハイブリッド理論」の開発を行った。

(1)高分子の生体膜への侵入の過程:自己無撞着場理論と分子動力学シミュレーションのハイブリッド手法を用いて生体膜構造を効率的にモデル化し、さらに並列計算機への移植を行った。これにより、従来は困難であった非常に大規模な生体膜のシミュレーションが実現可能となった。また、薬剤を内包したミセルと膜との相互作用についてもシミュレーションを行った。

(2)生体膜に閉じ込められた高分子鎖(タンパク質など)の影響による膜の変形:生体膜に高分子鎖を閉じ込めた構造を、自己無撞着場理論とPhase Field理論を融合させたハイブリッド法を用いて記述した。この方法論を用いて、膜の融合と分裂に伴うトポロジー変化の効果を取り入れるために、ガウス曲率の効果を取り入れる方法を定式化した。また、膜と流動場とのカップリングの定式化も行った。これらのシミュレーションにより、膜内での高分子洋駈の相分離による膜形状の非対称な変形や、流動とカップルした新しい変形のモードが発見された。

(3)界面活性剤溶液に生じる紐状ミセル系の粘弾性特性:紐状ミセルを多数の粗視化粒子で表現する分子モデルを提案し、この紐状ミセルの分子モデルと流体力学方程式(ナビエ-ストークス方程式)を結合させることで、流動に誘起された紐状ミセルのネットワークの構造変化と応力特性を計算する手法を開発した。このシミュレーションにより、紐状ミセルの示すシアバンド構造がミセルの融合・分裂・組み替えによって生じていることが確認できた。また、より粗視化された不均一流動のモデルと組み合わせることで、大規模系の不均一流動を効率よくシミュレーションする方法も提案することができた。

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16件)

① "Multiscale Fluid Dynamics Simulation

Applied to Micellar Solution", Takahiro Murashima, Masatoshi Toda, Toshihiro Kawakatsu; NIC Series (Proceedings of the HYBRID2013 workshop of the John von Neumann Institute for Computing), 46, (2013), 187-192. (refereed)

② "A hybrid particle-field molecular dynamics approach: a route toward efficient coarse-grained models for biomembranes", Giuseppe Milano, Toshihiro Kawakatsu, and Antonio De Nicola; Physical Biology, 10 (No.4) (2013), 045007-1-16. (refereed)
doi:10.1088/1478-3975/10/4/045007

③ "Structure and rheology of wormlike micellar systems", Masatoshi Toda and Toshihiro Kawakatsu; AIP Conf. Proc. 1518 (No.1), pp. 419-423 (2013) (refereed).
doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4794606

④ "Multiscale simulation for soft matter: Application to wormlike micellar solution", Takahiro Murashima, Masatoshi Toda, and Toshihiro Kawakatsu; AIP Conf. Proc. 1518 (No.1), pp. 436-439 (2013) (refereed).
doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4794610

⑤ "Field theoretical approach for bio-membrane coupled with flow field", Yutaka Oya and Toshihiro Kawakatsu; AIP Conf. Proc. 1518 (No.1), pp. 452-454 (2013) (refereed).
doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.4794614

⑥ "Simple crack propagation model of pressure-sensitive adhesives", Shinobu Sekine and Toshihiro Kawakatsu, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4 (No.2) (2013) 025016-1-5. (refereed)
doi:10.1088/2043-6262/4/2/025016

⑦ "Validation of a Hybrid MD-SCF Coarse-Grained Model for DPPC in Non-Lamellar Phases", Antonio De Nicola, Ying Zhao, Toshihiro Kawakatsu, Danilo Roccatano and Giuseppe Milano; Theoretical Chemistry Accounts, 131 (No.3) (2012) 1167-1-16. (refereed)
DOI: 10.1007/s00214-012-1167-1

⑧ "Hybrid Particle-Field Molecular Dynamics Simulations: Parallelization and Benchmarks", Ying Zhao, Antonio De Nicola, Toshihiro Kawakatsu and Giuseppe Milano; J. Comput. Chem., 33 (No.8) (2012) 868-880. (refereed)
DOI: 10.1002/jcc.22883

⑨ "Hybrid Particle-Field Coarse-Grained

Models for Biological Phospholipids”, Antonio De Nicola, Ying Zhao, Toshihiro Kawakatsu, Danilo Roccatano, Giuseppe Milano; J. Chemical Theory and Computation, 7 (No. 9) (2011) 2947-2962. (refereed)
DOI: 10.1021/ct200132n

⑩「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」, 戸田昌利、川勝年洋; 物性研究、96 (No. 1), 77-78, (2011). (non-refereed)

[学会発表] (計30件)

①平成26年(2014年)3月28日(金), 川勝年洋, “場の理論および粒子シミュレーションの融合による生体膜と高分子複合系の構造変化のシミュレーション”(シンポジウム招待講演), 日本物理学会 第69回年次大会、東海大学湘南キャンパス, 神奈川県平塚市, 2014年3月27日(木) - 30日(日)

②平成26年(2014年)3月30日(日), 大矢豊大、川勝年洋, “2次元ポアズイユ流中のベシクルの動力学に関する場の理論”(一般口頭発表), 日本物理学会 第69回年次大会、東海大学湘南キャンパス, 神奈川県平塚市, 2014年3月27日(木) - 30日(日)

③平成26年(2014年)3月14日(金), 川勝年洋, “高分子と膜構造の粗視化モデルによるマルチスケールシミュレーション”(招待講演), 13-6 ポリマーフロンティア21, 高分子材料の最新シミュレーション技術 -マルチスケールシミュレーションの最前線-, 東京工業大学 蔵前会館ロイヤルブルーホール, 東京, 2014年3月14日(金)

④平成26年(2014年)1月5日(日) - 7日(火), Toshihiro Kawakatsu, 集中講義 “Theories and Computer Simulations on Structure and Dynamics of Complex Fluids” セミナー “Hybrid Particle-Field Approaches to Polymer/Membrane Systems” (招待講演 & 集中講義講師), An International Winter School and Symposium on Statistical Mechanics and Simulation of Nonlinear Dynamics, Saint-tropez Hotel, Changsha, China, 2014年1月3日(土) - 7日(火)

⑤平成25年(2013年)12月10日(火), 村島隆造, “高分子流体の階層連携シミュレーション”(招待講演), 物性研スパコン共同利用・CMSI 合同研究会、物性研究所, 柏, 2013年12月10日(火) - 13日(木)

⑥平成25年(2013年)11月20日(水), T. Murashima, “Multiscale Simulation of Entangled Polymer Melt with Elastic

Deformation”(一般口頭発表), 3rd International Conference on Molecular Simulation、神戸国際会議場, 神戸, 2013年11月18日(月) - 20日(水)

⑦平成25年(2013年)9月26日(木), T. Murashima, “Multiscale Simulation of Entangled Polymer Melt Flow”(一般口頭発表), 第61回レオロジー討論会、山形大学, 米沢, 2013年9月25日(水) - 27日(金)

⑧平成25年(2013年)9月23日(月), Toshihiro Kawakatsu, “Hybrid field theories for complex domains in polymer-surfactant systems”(招待講演), 2013 Northeastern Asian Symposium on High Performance Computing Methods and Modeling, Wangjiang Hotel, Chengdu, China, 2013年9月22日(日) - 25日(水)

⑨平成25年(2013年)9月12日(木) 川勝年洋, “場の理論の方法を用いた高分子メソ構造の動力学シミュレーション”(依頼講演), 第62回高分子討論会: 特定テーマ「高分子材料のナノメカニクス」セッション, 金沢大学角間キャンパス, 金沢市, 2013年9月11日(水) - 13日(金)

⑩平成25年(2013年)9月3日(火) Toshihiro Kawakatsu, “Field theoretic approaches to polymer/membrane systems”(招待講演), International workshop on mesoscale dynamics on interface 2013 (MDOI2013), Beihang University (Beijing, China), 2013年9月2日(月) - 4日(水)

⑪平成25年(2013年)8月22日(木) Takahiro Murashima, “Multiscale Simulation for Soft Matter Systems”(一般口頭発表), Coarse-graining multicomponent soft matter systems: equilibrium and dynamics, Max-Planck-Institute fur Polymerforschung, Mainz, Germany, 2013年8月21日(水) - 23日(金)

⑫平成25年(2013年)6月26日(水), Toshihiro Kawakatsu, “Dynamics of complex domains in polymer-surfactant systems”(招待講演), Collaborative Conference on 3D & Materials Research (CC3DMR) 2013, Ramada Plaza Hotel Jeju, Jeju Island, South Korea, 2013年6月24日(月) - 28日(金)

⑬平成24年(2012年)11月22日(木) 川勝年洋, 「高分子・界面活性剤系のハイブリッド・シミュレーション手法に基づく構造と物性予測」(招待講演), 2012年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会・

高分子ナノテクノロジー研究会 合同討論会、東京工業大学 蔵前会館 ロイヤルブルーホール、東京都、2012年11月21日(水)～22日(木)

⑭平成24年(2012年)10月31日(水), Toshihiro Kawakatsu, "Dynamics of complex domains in polymer-surfactant systems"(招待講演), The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, (IWAMSN) 2012, Halong City, Vietnam, 2012年10月30日(火)～11月2日(金)

⑮平成24年(2012年)10月31日(水), Yutaka Oya and Toshihiro Kawakatsu, "Field Theoretical Approach for Polymer Containing Vesicle"(一般口頭発表), The 6th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology, (IWAMSN) 2012, Halong City, Vietnam, 2012年10月30日(火)～11月2日(金)

⑯平成24年(2012年)9月4日(火), Toshihiro Kawakatsu, "Dynamics of complex domains in polymer-surfactant systems"(招待講演), Random Media II (CREST Kotani Team Workshop), WPI-AIMR, Main Building, Tohoku University, Sendai, Japan, 2012年9月3日(月)～9月6日(木)

⑰平成24年(2012年)2月29日(水), Toshihiro Kawakatsu, "Dynamic Density Functional Theories for Inhomogeneous Polymer Systems and Membranes"(招待講演), The 5th International Discussion Meeting on Glass Transition, Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai, Japan, 2012年2月27日(月)～3月1日(金)

⑱平成23年(2011年)10月25日(火), Toshihiro Kawakatsu, "Dynamic Density Functional Theory for Structural Formation in Block Copolymer and Membrane Systems"(招待講演), BIT's 1st Annual World Congress of Nano S&T, World EXPO Center, Dalian, China, 2011年10月23日(日)～26日(水)

⑲平成23年(2011年)9月12日(月), Toshihiro Kawakatsu, "Coarse-grained Models for Polymers and Surfactant Systems"(招待講演), The 2nd international symposium on "Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials" (MSBSM 2011), Shiran Kaikan, Kyoto, Japan. 2011年9月10日(土)～12日(月)

⑳平成23年(2011年)9月9日(金), Toshihiro Kawakatsu, "Hybrid Simulations

for Polymer/Membrane Systems"(招待講演), International Workshop for Molecular Simulations for Polymers, Obaku Plaza, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan. 2011年9月9日(金)

㉑平成23年(2011年)8月17日(水), Toshihiro Kawakatsu, "Dynamic Self-Consistent Field Theory and Its Applications to Mesoscopic Structures in Polymer and Surfactant Systems"(招待講演), "DICP Symposium on Theoretical and Computational Chemistry", Center for Theoretical and Computational Chemistry (CTCC), Dalian Institute of Chemical Physics(DICP), Dalian, China. (Organized by Dong Hui Zhang, Keli Han), 2011年8月16日(火)～19日(金)

㉒平成23年(2011年)7月7日(木), Toshihiro Kawakatsu, "Hybrid approaches in density functional theories on polymer/membrane systems"(招待講演), "International Conference on the Hierarchical Structures in Complex Fluids", Kavli Institute for Theoretical Physics China (KITPC), Beijing, China. 2011年7月4日(月)～8日(金)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0)

[その他]

特になし。

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

村島 隆浩 (MURASHIMA TAKAHIRO)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：50565520

(3) 連携研究者

該当なし。