

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654134

研究課題名(和文)トポロジー効果を取り入れた高分子系の粗視化理論

研究課題名(英文)Coarse-grained theory on topological effects of entangled polymer 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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文): 高度に絡み合った高分子系の平衡構造と粘弾性特性を記述する自己無撞着場理論の開発を行った。任意の非平衡のボンド分布に対応した自己無撞着場理論の定式化するために、ボンド配向に対応するベクトル秩序パラメタおよびテンソル秩序パラメタを導入した。テンソル秩序パラメタの効果を摂動として自己無撞着ポテンシャルに繰り込んだ理論体系を構築し、絡み合ったブロック共重合体のメソフェーズの粘弾性特性の再現に成功した。次に、環状高分子の濃厚系に対して絡み目不変量を用いた自己無撞着場理論をシミュレートしたが、スキームの収束性が非常に悪いので、従来にはないベクトル場およびテンソル場の更新のアルゴリズムを提案するに至った。

研究成果の概要(英文): Equilibrium and dynamic properties of highly entangled polymer systems are studied by self-consistent field(SCF) theory. We introduced vector and tensor order parameters into SCF theory so that we can describe non-equilibrium bond distribution. By evaluating the tensor order parameter using perturbation expansion, we succeeded in reproducing rheological properties of mesophases of entangled block copolymers. We then applied this SCF theory to ring polymer melts, where the topological invariant is included. As the convergence of the iteration procedure was very poor, we developed a new algorithm to solve this SCF equation.

研究分野: 高分子の統計物理学

キーワード: 絡み合い高分子 トポロジー 自己無撞着場理論 環状高分子

1. 研究開始当初の背景

高分子の物理的特性、特に高分子鎖の空間的形狀や流動特性を決める大きな要因の一つが、高分子鎖同士の絡まり合いによる配置と運動の制限である。このような効果は、「トポロジー効果」と呼ばれる。トポロジー効果が重要になる現象の例としては、環状 DNA 分子の折りたたみ形状や鎖間に作用するトポロジー由来の斥力相互作用、高分子濃厚溶液の流動における粘弾性的性質などがあげられる。

従来トポロジー効果を取り入れた高分子鎖のシミュレーションとしては、全原子モデルによる分子動力学シミュレーションやバネ-ビーズモデルによる粗視化分子シミュレーション、格子モデルを用いたモンテカルロシミュレーションなどがあるが、これらの殆どが分子描像を用いたシミュレーションである。分子シミュレーションで大規模系をシミュレートしようとする場合のもっとも大きな困難は、必要とされる計算時間の膨大さ、および現象の本質を捉えることの困難さである。粗視化描像に基づいた場の理論的なアプローチでは、そのような困難を克服するうえで分子モデルとは相補的な関係にあるが、理論的な定式化の難しさのために成功した事例は数少ない。

本研究では、場の理論、特に申請者の研究室にてこれまでに研究を推進してきた自己無撞着場(SCF)理論を用いたトポロジー効果のシミュレーション手法の確立を目指す。この方向の研究の初期の例は、2003年に *Macromolecules* 誌に発表した絡み合い鎖のレプティオン運動を取り入れた動的自己無撞着場理論 (T.Shima, et al.; *Macromolecules*, 36 (2003) 9199) であるが、その後のこの研究分野の進展は十分とはいえない状況にある。

2. 研究の目的

本研究では、絡み合い高分子系のトポロジー効果を粗視化された鎖のモデルを使って理論に取り入れる方法論の開発を行う。具体的には、我々の研究グループで開発した絡み目不変量を用いた拘束条件下での SCF 理論を基本としつつ、新たにベクトルおよびテンソル秩序パラメータを導入することで、ボンド分布の非平衡状態を系の対称性と矛盾することなく取り入れる方法を開発する。この方法を用いて、環状高分子のメルトやブロック共重合体メルトなど、高度に絡み合った高分子濃厚系の粘弾性特性を再現する一般的な手法を提案する。

3. 研究の方法

任意の非平衡のボンド分布に対応した SCF 理論の定式化を行うために、ボンド配向に対応するテンソル秩序パラメータを含んだ SCF 理論を開発する。

ボンド配向が非等方的(非平衡状態)に分布する場合の効果はテンソル秩序パラメータで表現し、等方分布(平衡状態)の周りでの摂動を行うことで、経路積分の方程式にボンド分布の異方性をスカラーポテンシャルの形で取り入れる定式化を行う。

次に絡み目不変量をベクトルおよびテンソル秩序変数を用いて表現する方法を定式化し、シミュレーションを行う。シミュレーションに際しては、SCF 理論に使われる経路積分が場所のみならずボンドベクトルにも依存し、引数が 7 次元という高次元になってしまうため、経路積分の評価を拡散型の方程式(Edwards 方程式)を用いて行うのではなく、粒子描像に基づく鎖のモデルのモンテカルロシミュレーションから計算するというハイブリッド手法を用いる方法論も検討する。

開発された手法は、ブロック共重合体メルトのメソフェーズや、絡み合った環状高分子のメルトに適用し、それらの平衡構造や粘弾性特性を再現する。

4. 研究成果

ボンド配向の非等方性をテンソル秩序パラメータで表現し、等方分布からの摂動を用いて、スカラーポテンシャルの形で SCF 理論に取り入れる定式化を行った。また、この方法と並行して、ボンド分布の非平衡性を拡散係数の異方性で取り入れる方法論も検討した。両者の結果を比較したところ、数値計算の規模および数値解の安定性の観点から、前者のスカラーポテンシャルを用いて取り入れる方法が有効であることがわかった。

この手法を濃厚なブロックポリマー系のメソフェーズ(ラメラ相およびシリンドラ相)の粘弾性特性に適用することで、ステップ歪みを印可した系の応力緩和関数や damping function を計算し、実験と比較出来る結果を得ることに成功した。また、この方法をカイラルなブロック共重合体のメソフェーズに適用することで、ヘリカル構造を持つシリンドラ構造のシミュレーションも行った。

一方、環状高分子のように鎖間のトポロジーが不変に保たれる系の粘弾性特性を記述するには、ガウスの絡み合い数のような絡み目不変量を固定した SCF 理論を用いる必要がある。2 つの環状高分子の間の絡み目不変量を系の対称性と矛盾しない形で SCF 理論に取り入れるために、ベクトル秩序変数とテンソル秩序変数を用いた。具体的には、まず通常の高分子の自己無撞着場理論において独立変数として用いられる濃度場に加えて、個々

のボンドベクトルの平均量で定義されるベクトル場およびテンソル場を導入し、環状高分子の SCF 理論の定式化を行った。次に、この SCF 理論を用いて環状高分子多体系における高分子のトポロジをガウスの絡み合い数を利用して記述する方法も開発した。このような理論的な定式化を元にシミュレーションを実行するために、環状高分子多体系のプログラムを開発した。当初の計算手法では、通常の SCF 理論と同様の単純な繰り返し法によってベクトルおよびテンソル秩序変数の共役な場を収束させようと試みたが、収束性が非常に悪く、収束性向上のための方策を検討し、従来にはないベクトル場およびテンソル場の更新(SCF 条件を実現するための繰り返し計算)のアルゴリズムを提案するに至った。

さらに、経路積分の引数が高次元になることを回避するため、従来の拡散方程式(Edwards 方程式)を用いた経路積分の評価を、分子モデルによるモンテカルロシミュレーションに置き換えた手法の開発も行った。この手法による計算効率率の向上を確認できたが、モンテカルロ法の持つ統計誤差のために、満足に行く精度での経路積分の評価が行えず、実用に供するには至らなかった。

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 1 件)

"A density functional theory of chiral block copolymer melts", S.H.Wang, T.Kawakatsu, P.Chen, and C.Y.Lu; J. Chem. Phys., 138(No.19) (2013) 194901-1-9 (査読有り).

[学会発表](計 12 件)

太矢豊大, 森井洋平, 川勝年洋, 岡部朋永
「ベクトルオーダーパラメータを用いた自己無撞着場理論の応用」日本物理学会 第 70 回年次大会、早稲田大学・早稲田キャンパス(東京都新宿区)
2015 年 3 月 21 日(土) - 24 日(火)

太矢豊大, 森井洋平, 川勝年洋
「トポロジ効果を取り入れた高分子の自己無撞着場理論」
日本物理学会 2014 年秋期大会、中部大学・春日井キャンパス(愛知県春日井市)
2014 年 9 月 7 日(日) - 10 日(水)

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",
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(大岡山、東京),
2014 年 3 月 14 日(金)

Toshihiro Kawakatsu

"Hybrid Particle-Field Approaches to Polymer/Membrane Systems"
An International Winter School and Symposium on Statistical Mechanics and Simulation of Nonlinear Dynamics,
Saint-tropez Hotel, Changsha(長沙), China,
2014 年 1 月 3 日(土) - 7 日(火)

Toshihiro Kawakatsu

"Hybrid field theories for complex domains in polymer-surfactant systems"
2013 Northeastern Asian Symposium on High Performance Computing Methods and Modeling,
Wangjiang Hotel, Chengdu, China (成都、中国)
2013 年 9 月 22 日(日) - 25 日(水)

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"
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(金沢市角間町),
2013 年 9 月 11 日(水) - 13 日(金)

川勝年洋

"密度汎関数理論を用いたシミュレーションによるメソ構造の予測"
平成 25 年度第 1 回ソフトマター中性子散乱研究会,
研究社英語センター大会議室(東京都新宿区神楽坂 1-2),
2013 年 9 月 6 日(金)

Toshihiro Kawakatsu

"Field theoretic approaches to polymer/membrane systems"
International workshop on mesoscale dynamics on interface 2013 (MDOI2013),
Beihang University (Beijing, China)(北京航空航天大学)
2013 年 9 月 2 日(月) - 4 日(水)

Toshihiro Kawakatsu

"Dynamics of complex domains in polymer-surfactant systems"
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)

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」

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（東京都目黒区大岡山 2-12-1）

2012年11月21日(水)～22日(木)

Toshihiro Kawakatsu

"Dynamics of complex domains in polymer-surfactant systems"

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)

Toshihiro Kawakatsu

" Dynamics of complex domains in polymer-surfactant systems "

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)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔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

該当なし

(3) 連携研究者

大矢 豊大 (OYA, Yutaka)

東北大学・大学院理学研究科・研究支援者

研究者番号：60735554