

377.51
NA

水/油/両親媒性ブロックコポリマー3成分系の
パターン形成に関する
モンテカルロシミュレーション

Monte Carlo simulation of pattern formation
in ternary systems
of water/oil/amphiphilic block copolymers

中川 奈都子

2008.12

横浜国立大学附属図書館



12256414

目次

第 1 章 序論および目的	3
1.1 高分子系と MC 法	3
1.2 水/油/両親媒性ブロックコポリマー系	5
1.3 先行研究	7
1.4 本研究の目的	10
第 2 章 研究の手法	11
2.1 メトロポリス・アルゴリズム	11
2.2 Kramers ポテンシャル	13
2.3 メトロポリスアルゴリズムと拡散方程式 (Smoluchowski 方程式)	17
第 3 章 モデルの説明	22
3.1 格子モデル	22
3.2 ボンドフラクチュエーションモデル	22
3.3 内部エネルギー	25
3.4 境界条件	28
3.5 その他の実施条件	28
第 4 章 熱平衡状態に関する、シミュレーションの結果と考察	29
4.1 3 成分比によるパターンの変化：熱平衡状態	29
4.1.1 パターン変化の概要	29
4.1.2 ミクロドメイン構造に関する検証—ポリマー濃度 35% の場合	37
4.1.3 ミセル構造に関する検証—水濃度 10%、20% の場合	44
4.1.4 共連続構造に関する検証—水濃度 50%/ポリマー濃度 49% の場合	47

4.2	squarish パターンのモデル依存性	50
4.2.1	squarish pattern	50
4.2.2	squarish pattern を得ることの利点	51
4.3	境界条件がパターンに及ぼす影響について (ラメラ、グリッド (layer-passage) 構造の形成と閉じ込め効果)	55
4.4	熱平衡状態に関するシミュレーションのまとめ	57
第5章	剪断流動場下における、シミュレーションの結果と考察	59
5.1	パターンの変化の概要	60
5.2	shear 場におけるパターンの成分比依存性	62
5.2.1	熱平衡状態でミセル構造を持つ系についての検証 —水濃度 10%の場合	62
5.2.2	熱平衡状態でラメラ、グリッド (layer-passage) 構造を持つ系についての検証 —水濃度 30%/ポリマー濃度 35%および水濃度 50%/ポリマー濃度 35% の場合	77
5.2.3	熱平衡状態で共連続構造を持つ系についての検証 —水濃度 50%/ポリマー濃度 49%の場合	78
5.3	shear 場における粘度の成分比依存性 —熱平衡状態でミセル構造を持つ系について	79
5.3.1	Kramers ポテンシャルによる応力の見積もりと粘度	79
5.3.2	ポリマーの配向による応力への寄与	86
5.4	剪断流動場下におけるシミュレーションのまとめ	90
第6章	結論	92
	参考文献リスト	96
	関連リスト	100
	謝辞	105

第1章 序論および目的

1.1 高分子系とMC法

高分子（ポリマー）は、低分子モノマーが共有結合で結ばれた長い分子で、分子内、分子間の相関が低分子にくらべ長距離におよぶ。また、分子の剛軟性もさまざまである。そのため、高分子系では各分子に由来する相互作用が低分子系に比べてより複雑にからみあう。外部からの刺激に対して集団として比較的ゆっくり応答する性質すなわち粘弾性はこうした高分子の特徴に由来する代表的な物性である。そのため高分子物質は、液晶やコロイドなどとともにソフトマター（やわらかな物質）とも呼ばれる。

目的の高分子一本鎖の物性や運動を知るだけならば、計算機の発達した現在、原子レベルで計算を進めることが可能であるとも言われている。たとえば、高分子を構成している各原子を1単位としてモノマーのMO計算を行い、RIS法 (Rotational Isomeric State) と合わせてコンフォメーションの組み合わせを統計的に考慮することで、ポリマーについて解を得る手法などがある。しかし、これには多くの前提となるパラメータが必要で、高分子一本鎖の普遍的な物理法則を知るといった目的にはそぐわない。また、数十～数百 nm サイズ（メソスケール）の集合体としてのソフトマターの物性を明らかにすると、高分子を原子として扱うことは非常に困難である。そこで、高分子物理では一般的に、第一近似として高分子の粗視化を行う。

高分子の粗視化の代表的な例は、高分子一本鎖を表すときに、モノマーのような規則的な繰り返し単位を格子上的ランダム・ウォーク (RW) の一歩と対応させる、あるいは自己回避の条件を加えたセルフ・アヴォイディング・ウォーク (SAW) の一歩と対応させるものである。このとき、繰り返し単位長を a 、繰り返しの回数（繰り返し単位がモノマーであれば重合度）を N とすれば、統計的に、一本鎖の広がり $\langle R \rangle$ は、RW では $\langle R_{rw} \rangle \propto N^{0.5}a$ 、SAW では $\langle R_{saw} \rangle \propto N^{0.59}a$ となる。また、外場が加えられたり、ポリマーに分岐がある場合でも、この粗視化モデルを用いたMCシミュレーションにおいて、配置のサンプリン

グに特定の工夫 (enrichment algorithm) を加えることにより、ポリマーの特性値 (広がりなど) を直接算出できる [1]。同じサンプリング手法を用いた MC シミュレーションによっては、一端が基盤に固定された高分子ブラシ集合体のエントロピーを計算することもでき、平行に向い合う高分子ブラシ集合体について得られた結果から見積もった高分子ブラシ間の力は、実験結果とよく符合する [2]。

一方、溶媒と多数本の高分子の集合体としてのソフトマター系では、多様なパターンの形成が大きな特徴である。そこでは、粘弾性も、高分子のからみあいや広がりとともに、パターンに大きく依存する。このように、集合体のサイズが大きく成分も多い場合のパターン形成を扱うには、やはり近似や粗視化が必要である。たとえば、成分を濃度場 (存在確率) であらわす近似法は有効であるが、ポリマーの形やモノマーの配置、すなわち、ポリマーの絡み合いや配向を直接的に再現できないという弱点がある。それに対し、モノマーのような規則的な繰り返し単位を格子上の一つのセルで置き換え、それを連ねてポリマーとする粗視化モデルがある。このモデルではモノマーの存在するところは常に存在確率 1、無いところは常に存在確率 0 であり、ポリマーの形やポリマーが絡み合う様子をそのまま表現できる。また、簡単なモデルにも関わらずポリマー単体の系で粘弾性を非常にうまく算出できる [3, 4]。特に、普遍的な規則を知るにはモデルはシンプルである必要があり、その点でもこのモデルはメソスケールシミュレーションの利にかなっている。そして、計算機が発達した現在、格子系において、ポリマーをこの粗視化モデルで表し、溶媒も粗視化してその 1 単位を 1 セルで表せば、数十～数百 nm 規模のスケールの大きな 3 次元での直接的粗視化シミュレーション (coarse grained simulation) が可能なのである [5]。

ところで、実験的にも、AFM (atomic force microscopy [6]) などによる高分子一本鎖の張力測定から、光・X 線・中性子散乱などによる数十～数百 nm 規模のパターン計測までが可能になりつつある。よって、ソフトマター系でも、あるサンプルのパターンを予測することは以前ほどは難しくない。しかし、それらを系統的に調べるとなると多大な手間を要する。また、正確な実験であっても、形状も特性もさまざまな要素の絡み合いで出来上がっているソフトマター系において、その結果を支配している要素を実験を通じて限定することはなかなか困難である。よって、よほど系が単純でない限り、普遍的な性質を見つけることは不可能なように思われる。

こうしたことを受けて、本研究では、メソスケールのソフトマター系について、唯一統計的な概念—熱平衡状態では系の分布はボルツマン分布に従う—に基づくメトロポリス MC

法を用いて、格子粗視化シミュレーションを行う。また、本研究ではソフトマター系として、水/油/両親媒性ブロックコポリマー系をとりあげる。以下に、ブロックコポリマーを含むソフトマター系の物性を取り上げた背景を述べる。そして、本研究の目的を明示する。

1.2 水/油/両親媒性ブロックコポリマー系

ブロックコポリマーとは、二つ以上の化学的に異なるポリマー（あるいはモノマー）が共有結合など化学的な結合で繋がったポリマーのことである。一方、両親媒性ポリマーとは、疎水基（親油基）と親水基の双方を持つポリマーの総称である。そこで、本稿では、親水性部分と親油性部分を併せ持つポリマーを、両親媒性ブロックコポリマーと呼ぶ。現在、ブロックコポリマーによるパターン形成、ブロックコポリマーと溶媒によるパターン形成、水/油/両親媒性ブロックコポリマーによるパターン形成は、工業面からも、生物学的な面からも、注目されている。その理由を具体的に以下にしめす。

まず、ブロックコポリマーを含む系が注目される理由の一つは、ブロックコポリマーが、その自己集積性により、ナノサイズの繰り返しパターンがメソサイズにまで広がるような自発的パターン形成をするためである。つまり、互いに性質の異なる部位（両親媒性ブロックコポリマーでは、親油性ブロックと親水性ブロック）が一本のポリマーに共存するため、各部位（ブロック）が同種ブロックや同種溶媒と引き合い、反面、異種ブロックや異種溶媒と反発し合う、という挙動が極めて狭い範囲で同時に起こる。そして、それがポリマーの存在する範囲に延々と広がるのである。このパターン形成はポリマーの自発的な挙動なので、低エネルギーでナノサイズのパターンを得たいという工業的要望を大いに満たす。具体的には、溶媒中で目的のパターンを形成させ、それを加工処理（か焼（calcination）によって溶媒やポリマーを取り除く、など）してナノテンプレートに直接利用したり、あるいはパターンに導電性の溶質を包含させてデバイスを作成する例がある [7]。

もう一つの理由は、このブロックコポリマーの自己集積パターン形成が、生体内でのリン脂質による膜形成と共通するということである。リン脂質は、グリセリン（親水性）にリン酸（親水性）が一つ結合したものを骨格とし、グリセリンの残りの二つのOH基にそれぞれ長鎖脂肪酸（親油性）を結合させている。また、リン酸にはコリン（あるいはエタノールアミンなど、いずれも親水性）も結合している。つまり、リン脂質は、この骨格部分とコリン部分が親水性ブロック、そこから伸びた2本の鎖が親油性ブロックという、両

親媒性ブロック構造を持つ。そして、多くのリン脂質は、水中でこの2本の親油性部分を集積させて2分子膜構造を形成する (Fig. 1.1) [8]。膜は、その内側を外側から守る働きを担い、それと同時に、膜の内側と外側との物質のやり取りも可能にしている。こうした働きを円滑に進めるには、膜の硬さ（あるいは流動性）、表面特性などを適切に保持することが重要である。たとえば、膜の硬さは、膜に埋め込まれる脂質やたんぱく質の性質、量、配置および温度に依存することが知られ、こうした性質、ならびに環境の変化による生体膜機能の良不良を仔細に調べることは、生物学的に興味深い。さらに、分子レベルの研究として、膜に埋め込まれたたんぱく質変性と、輸送異常による疾患を関係付ける試みなどもある [9]。一方、リン脂質膜そのものの医療応用に目を向けると、リン脂質2分子膜（リポソーム）は、その生体適合性から、既に薬理応用開発のベースとして用いられ、今ではドラッグデリバリーシステムにおける運搬体としても活用されている。また最近では、膜を人工的に生成し、人工心臓、人工腎臓、人工透析膜などを作る研究が実用段階に入りつつある。このとき、膜表面における血栓成長は致命的であり、表面に血液に対する親和性（親水性）を付与することでそれを回避する手法などが考えられている [10]。

3つめの理由として、水/油のような非相溶性物質と両親媒性ポリマー（あるいは界面活性剤）の組み合わせは、非常に生活に密着していることが挙げられる。水と油を乳化剤やポリマーによって乳化させた製品としては頻繁に口にするマヨネーズやドレッシング、毎日皮膚に付ける乳液や口紅およびリキッド化粧品などがある。また、毎日手にする新聞は一般にオフセット印刷されているが、印刷工程でのインキと水との親和度合いが印刷物の出来映えを大きく左右する。インキは油と樹脂（ポリマー）でできたワニスに顔料を混ぜたものであるが、凸凹のない平らな版を用いてこのインキと水が混ざらない性質を利用して印刷するのがオフセット印刷である。まず、印刷したい部分（画線部）を親油性にした版（版胴）を用意し、それに水を供給して印刷したくない部分を水で覆ってからインキを供給する。画線部にインキが載った版からさらに別のゴム版（ブランケット）にインキが転写され、紙に印刷される（画線された版と紙が直接接しないことからオフセットと呼ばれる）。実際には、インキは水との混合で乳化インキとなっており、これが版の間を転移し紙に転写されている。オフセット印刷では、乳化が原因となる種々の印刷品質問題（ゴースト、地汚れ、着肉不良、階調再現性不良）が存在し、いかにインキと水のバランスを適正にするかが重要である [11]。

このように、ブロックコポリマー、両親媒性ポリマーを含む系は、応用範囲が広い。た

だし、それゆえに、形成されるパターンの詳細については各分野で個別に調べられる傾向が強く、その形成要因に関する共通の理解を得ることは難しいため、非常に興味をそそる課題である。実際にこれまで行われてきた各分野の研究、および統一的な理解に通じるモデル研究の例を次に述べる。

1.3 先行研究

まず、ブロックコポリマー単体の系については、ナノテクノロジー分野への応用を目指したものとして、ABAブロックコポリマーメルト系に対する Knoll による実験 [12]、Horvat によるシミュレーション [13] がある。ここでは、システムサイズ (厚み) によるパターンの変化が議論された。また、統一的な理解を目的として、水/油/両親媒性ブロックコポリマー系の相図が、水/p-xylene/PEO-PPO-PEO (PEO=poly(ethylene oxide), PPO=poly(propylene oxide)) 系に対する Alexandridis の実験 [14, 15]、Svensson の解析的手法 (平均場理論 (MFT) に基づく計算) [16] により得られた。両者の相図から、この3成分系において、ミセル、ラメラ、共連続構造などの多くのパターンが得られることが示された。さらに、水/油/両親媒性ブロックコポリマー系にアニオン界面活性剤が加わった水/油/PEO-PI-PEO (PI=poly(isoprene)) /AOT(sodium bis(2-ethyl-1-hexyl)) の4成分系では、Quellet や Holmberg による実験 [17, 18] から、ミセルパターンについて、親油性ブロック PI によるミセル間の架橋構造が示唆された。

一方、シミュレーションのうち、特にポリマーの形状を表し得る例として、Larson が水/油/ABブロックコポリマー系の相図を格子モデルを用いた MC シミュレーションによって得た例があげられる [5]。ここで得られた相図は非常に単純であったが、実験的に提唱された Davis の相図 [19] との類似性も見られた。すなわち、水濃度あるいは油濃度が非常に小さいところで、ポリマー濃度の上昇に伴い、ミセルからシリンダー状ミセル、ラメラへとパターンが変化する点については、傾向が一致していた。ただし、ABA ブロックコポリマーは扱われておらず、また、Larson のポリマーモデルでは、ポリマー長が短く、ポリマーに運動性を持たせるために特定の運動 (reptation, kink など) を規定するというモデル修飾が必要である。

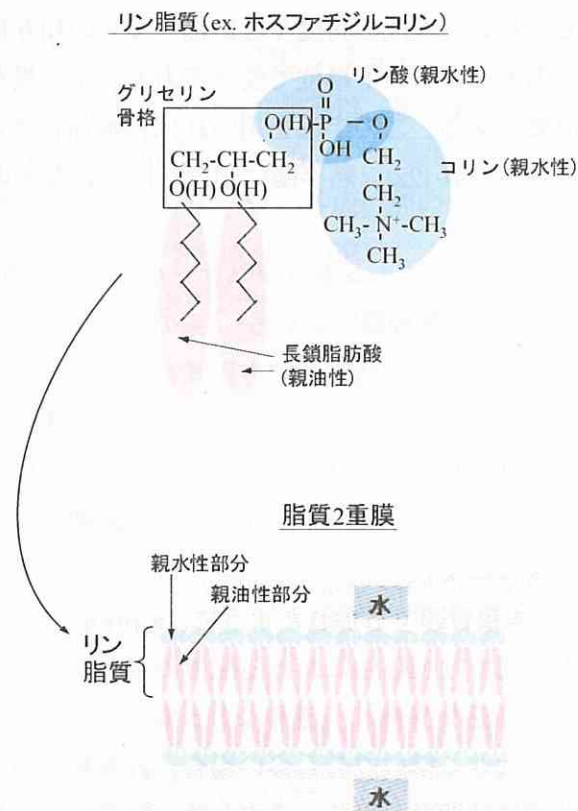


Fig. 1.1: 脂質2重膜.

同じく格子モデルを用いたMCシミュレーションの例として、Xing [20]による親Bブロック溶媒/親Aブロック溶質/ABAブロックコポリマーの3成分系を扱ったものがある。ここでは、ミセルパターンにおいて、Aブロックが溶質をミセル内に包含する様子のポリマー長や親媒性強度への依存性のみが議論された。

溶媒と溶質のサイズに大きな差がある場合に有効とされる、DPD (dissipative particle dynamics) というシミュレーション手法がある [21]。この手法では、一本のポリマーを幾つかのセグメントの集合塊として扱い、塊間の角度や塊に働く多くの相互作用を見積もって集合塊を動かす。各塊に働く力とセグメント単位で受ける力とが全く異なるため、力のパラメータの取り方に注意が必要である。この手法を用いれば、水/油/ブロックコポリマー3成分系を扱えるとする報告もあるが [22]、熱平衡に到達しにくいなどのデメリットが予想される。

また、ブロックコポリマー系の形成パターンをメソスケールで知るためのシミュレーション手法として、DDFT (動的密度汎関数理論) がある¹。系の自由エネルギーをポリマーや溶媒の濃度の汎関数で表し各成分の濃度の時間発展方程式を解くもので、ポリマーの形状 (構造、コンフォメーション) はあらわに表現されず、絡み合いの効果や摩擦などを巧みにパラメータ・計算式を用いて取り入れなければならない。ただし、ブロックコポリマーメルト系や2成分系においてラメラからジャイロイド構造 (共連続構造のひとつ) への相転移などがうまく説明されるようである。

MCシミュレーションには、本稿冒頭でも触れたように、a prioriに計算できるというメリットがある。たとえば、本研究ではMC法における配置の遷移に関してメトロポリスアルゴリズムを用いるが、この時必要な情報は、遷移による系の内部エネルギーの変化分だけである。また、系のサイズが大きく構成成分も多い場合、計算量も多くなる上、系を熱平衡状態に到達させるには非常に時間がかかる。そのため、計算時間と量を極力小さくする必要がある。MCシミュレーションではこれが可能であり、水/油/ABブロックコポリマー系については、上に述べたLarsonの研究のように成功例もある。

¹本節冒頭に紹介したHorvatの研究もDDFTによるものである。

1.4 本研究の目的

本研究では、シミュレーションによって、水・油・両親媒性ブロックコポリマーの3成分が共存している状態を、メソスケールという大きな系で、なるべく多く系統的に可視化し、それらの状態、具体的にはパターン構造と粘性を分析することを目的とする。また、両親媒性ブロックコポリマーとして、両末端に親水性ブロックを持つ直鎖 ABA 型両親媒性ブロックコポリマーを取り上げる。

そのため、格子モデルを用いた粗視化 MC シミュレーションを手法として用いる。このような、粗視化したモデル設定とその取り組みは、応用範囲が広く、各分野で個別に研究されているこの系に、基本的な情報を与えるという点で意味がある。3成分系のパターンは、主に、3成分の構成比、ポリマー形状、各成分間の親和性、外場の4点で決まると考えられる。以下、本稿では、このうち成分比の違いによる熱平衡パターンの変化と、それらを shear 場中においた場合のパターンおよび粘度の変化について述べる。

第2章 研究の手法

本研究では、3成分系の解析をMCシミュレーションによって行う。よって、本章では、研究に用いたMCシミュレーション手法の原理を説明し、具体的な系での適用方法を述べる。本章は以下の節で構成される。第1節ではMCシミュレーション、とりわけメトロポリスアルゴリズムの説明を、第2節では外場（剪断流動場）を表すために用いるKramers（クラマース）ポテンシャルの説明を行う。第3節では、メトロポリスアルゴリズムによる動的なシミュレーションの妥当性について説明する。

2.1 メトロポリス・アルゴリズム

モンテカルロ法は、ある位置に存在する粒子を任意の確率で移動させて別の配置を得ることにより、数々の配置の集団（アンサンブル）を作成する手法である。モンテカルロ法では、この“確率”を乱数によって決定する。たとえば、確率0.5で粒子が別の粒子の衝突を受けて移動するとしたければ、0~1の乱数を振って、乱数が0.5以下の時にだけ移動させれば良い。このように、運動が確率で与えられ、その実行が乱数任せなところから、結果が運任せな賭博に掛けて、賭博都市モンテカルロの名を冠せられている。

ところで、熱平衡状態のアンサンブルを得るためには、移動確率をランダムにしていたのでは時間が無限にかかってしまう。そこで、効率の良い移動確率（移動させる粒子の選択、サンプリング）をMetropolis（メトロポリス）は次のように提唱した [23]。

配置の遷移を一つの確率過程とみなす。そのとき、

1. ある位置にいる粒子が別の位置に移動するか否かは、その粒子がそれ以前にどの位置にいたのかには依存しない。（マルコフ過程）
2. 粒子の移動（配置の移動）を繰り返せば、どのような初期配置からスタートしても最終的にはエネルギー的に同じ配置に到達する。（エルゴード性）
3. 配置の到達する先は熱平衡状態である。

が成り立つとする。

配置 i から配置 j に移動する確率を ρ_{ji} とおくと、

$$0 \leq \rho_{ji} \leq 1$$

$$\sum_j \rho_{ji} = 1$$

が成り立ち、かつ、マルコフ過程より、

$$\rho_{ji} \neq \rho_{ji}(\rho_{ih}) \neq \rho_{ji}(\rho_{kj})$$

である。

さらに、熱平衡状態では以下の詳細釣り合いが成り立つ必要がある。

$$\rho_{ji} P_{eq}(i) = \rho_{ij} P_{eq}(j)$$

ただし、 $P_{eq}(i)$ は、

$$P_{eq}(i) = \exp(-U(i)/k_B T) / Z \quad (Z = \text{分配関数})$$

で配置 i の分布関数である。

これより、

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{ji}}{\rho_{ij}} &= \frac{\exp(-U(j)/k_B T)}{\exp(-U(i)/k_B T)} \\ &= \exp\left(-\frac{U(j) - U(i)}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.1)$$

となり、実際に配置 i が配置 j に移動する確率 $f_{ji} = \frac{\rho_{ji}}{\rho_{ij}}$ は、

$$f_{ji} = \begin{cases} 1 & U(j) - U(i) \leq 0 \text{ の場合} \\ \exp\left\{-\frac{U(j) - U(i)}{k_B T}\right\} & U(j) - U(i) > 0 \text{ の場合} \end{cases} \quad (2.2)$$

となる。

このように、初期配置から熱平衡状態に至るまでこの遷移確率 f で配置を遷移させ（この確率で配置をサンプリングし）、最終的に熱平衡配置を実現する手法をメトロポリスアルゴリズムという。

本シミュレーションでは初期配置をランダム配置とし、メトロポリスアルゴリズムに従って配置を熱平衡状態に到達させる。

2.2 Kramers ポテンシャル

メトロポリスアルゴリズムを用いる場合、外場もポテンシャルとして組み入れる必要がある。本研究では、外場として剪断流動場を考える。特に、剪断流の速度が回転流を伴わない程度に小さい場合には、Kramers (クラマース) によって提唱された Kramers ポテンシャル [24] を用いることが可能である。

いま、溶媒流れの中に N 個の粒子が存在するとする。 i 番目の粒子に及ぼされる力は、

$$-\zeta_i v_i$$

である。ここで、 ζ_i は溶媒と粒子 i の間の摩擦係数である。 v_i は粒子 i の溶媒に対する相対速度で、粒子 i の位置における溶媒および粒子の絶対速度をそれぞれ v_i' , v_i'' とすると、

$$v_i = -v_i' + v_i''$$

である。

位置 i における溶媒の速度ポテンシャルを Ψ_i とすると、溶媒速度は、

$$v_i' = -\nabla \Psi_i \quad (2.3)$$

である。ところで、溶媒中の粒子 i に及ぼされる力 F_i は、

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - \zeta_i v_i'' \quad (2.4)$$

$$U = \sum_i \zeta_i \Psi(r_i)$$

と表せる。(2.4) 式右辺第1項は溶媒からの力で、 U は溶媒のポテンシャルである。第2項は粒子 i が溶媒に及ぼす力（を引いたもの）である。(2.4) 式を展開すると、結局、力 F_i は粒子 i に対する溶媒の相対速度と摩擦係数の積へと帰着する。

$$\begin{aligned} F_i &= -\frac{\partial(\sum_i \zeta_i \Psi(r_i))}{\partial r_i} - \zeta_i v_i'' \\ &= -\left(\frac{\partial \zeta_i \Psi(r_i)}{\partial r_i} + \frac{\partial(\sum_{j \neq i} \zeta_j \Psi(r_j))}{\partial r_i}\right) - \zeta_i v_i'' \\ &= \zeta_i v_i' - \zeta_i v_i'' \\ &= -\zeta_i v_i \end{aligned} \quad (2.5)$$

(2行目第2項は0、2行目第1項は(2.3)式より3行目第1項となる。)

今、溶媒流の向きが y 方向、速度勾配の向きが z 方向であるとする、溶媒速度は、

$$v' = (0, kz, 0)$$

である。ただし、 k は、速度の傾きを表す比例定数である。この式は、次の様に非回転部分と回転部分に分解できる。

$$v' = \frac{1}{2}(0, kz, ky) + \frac{1}{2}(0, kz, -ky)$$

ここで、 k は小さいとして、溶媒速度を右辺第1項の非回転成分で近似し、これを v'_{new} と置き直す。さらに、溶媒速度は(2.3)式のように速度ポテンシャルの勾配に等しいので、

$$\begin{aligned} v' &\simeq v'_{new} = \frac{1}{2}(0, kz, ky) \\ &= \left(-\frac{\partial \Psi}{\partial x}, -\frac{\partial \Psi}{\partial y}, -\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right) \end{aligned} \quad (2.6)$$

が成り立つ。よって、速度ポテンシャル Ψ は、

$$\Psi = -\frac{1}{2}kzy$$

となり、溶媒のポテンシャル U は、(2.4)式2行目と合わせて、

$$U = -\frac{1}{2}k \sum_i \zeta_i z_i y_i$$

と書ける。これが Kramers ポテンシャルであり、以下、 U_{kr} と記述する。

仮に、全溶質粒子の摩擦係数が等しいとすれば、Kramers ポテンシャルは、

$$U_{kr} = -\frac{1}{2}k\zeta \sum_i z_i y_i \quad (2.7)$$

となる。

本シミュレーションでは、油を溶媒とみなし、水とポリマーの油に対する摩擦係数は等しいと仮定した。よって、shear 場中では、ポリマー cube と油 cube、あるいは水 cube と油 cube の交換が起こる場合に、相互作用エネルギーの変化に加えて Kramers ポテンシャルの変化が起こることになる。

例えば、 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ にあるポリマーが $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ にある油と交換する場合、交換による配置エネルギーの増分（相互作用エネルギー利得の減分）を ΔU 、Kramers ポテンシャルの増分を ΔU_{kr} とすると、その交換確率 f は、

$$f = \begin{cases} 1 & \Delta U + \Delta U_{kr} \leq 0 \text{ のとき} \\ \exp\left(-\frac{\Delta U + \Delta U_{kr}}{k_B T}\right) & \text{それ以外} \end{cases} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\Delta U + \Delta U_{kr}}{k_B T}\right) &= \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U'_{kr} - U_{kr}}{k_B T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \cdot \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \left\{-\frac{1}{2}k\zeta(y'z' - yz)\right\}\right] \\ &\simeq \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \cdot \exp\left\{-\left(\frac{-k\zeta}{2k_B T}\right) \left(\frac{z' + z}{2}\right)(y' - y)\right\} \end{aligned} \quad (2.9)$$

となる。ただし、 U_{kr} , U'_{kr} はそれぞれ r , r' における Kramers ポテンシャルである。また、 y 方向への周期的境界条件のため、ポテンシャルの差分は座標そのものの関数ではなく座標の差分の関数として扱う必要がある。そのため、(2.9) 式の最終行では、交換前後の z の値を、交換前後の z 座標の平均に等しいとして近似した。

たとえば、単純立方格子系において、 z 方向の系の大きさが $kmax$ (範囲が $0 \sim kmax-1$) のとき、溶媒流が系の中心を原点としてそれより z 軸方向上部では $-y$ 方向、 z 軸方向下部では $+y$ 方向に流れるようにするためには、

$$\frac{-k\zeta}{2k_B T} > 0$$

とおき、さらに (2.9) 式の第3行にある $\frac{z'+z}{2}$ を、

$$\frac{z'+z-(kmax-1)}{2} \quad (2.10)$$

とおきかえればよい。

今回のシミュレーションでは、系の中心を原点としてそれより z 軸方向上部では $-y$ 方向、 z 軸方向下部では $+y$ 方向に流れる溶媒流を仮定し、1 cube の一辺の長さを 1 nm とし、係数を、

$$\frac{-k\zeta}{2k_B T} = 0.01 \left[\frac{1}{nm^2} \right] \quad (2.11)$$

とおいた。この値は、水 30% の場合に熱平衡状態で形成された上部の水 aggregate の上底面と左側面に面を有する水 cube (Fig. 2.1、細矢印参照) が、4 つの水-水相互作用と 1 つの水-親水基相互作用を振り切って y 軸にそって左側に流動する確率が 8.1×10^{-5} 程度の、緩やかな流れを表す。(相互作用などモデルの詳細は、次章に改めて記す。)

なお、MC 法において Kramers ポテンシャルを配置のサンプリングの重みに用いた例として、Frisch [25], Ohno [26] の研究がある。特に、メトロポリスアルゴリズムに基づいた MC 法においてこのポテンシャルを扱った例として、Xu [27] の研究がある。前者では単一のスターポリマーの緩和時間を、後者では単一および複数から成る直鎖ポリマー系の粘度が見積もられた。ポリマーが両親媒性を持ち、溶媒との相互作用が働く系において、この手法を用いた例は、調べた限りにおいて本研究以外に存在しない。

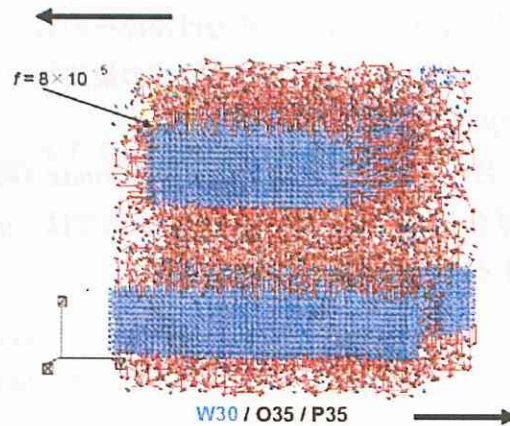


Fig. 2.1: Kramers ポテンシャルの係数 $0.01 [1/nm^2]$ において、 $z = 43$ にある水 cube が 1 MC step あたりに移動する遷移確率を図中に示す。

2.3 メトロポリスアルゴリズムと拡散方程式 (Smoluchowski 方程式)

メトロポリスアルゴリズムに基づく配置の遷移が、物理的な運動としての配置の移動とリンクしているのかどうかは、それを動的なシミュレーションに用いるときに問われる問題である。ここでは、メトロポリスアルゴリズムに基づく配置の遷移が、分布関数の時間発展を表す拡散方程式 (外場中の拡散方程式を表す Smoluchowski 方程式) を満たすことをモデルを用いて説明する [28, 29]。

溶媒中に N 個の粒子が存在する x 方向に広がった 1 次元系を考える。そして粒子は外場 U のもとでブラウン運動しているとする。このとき、粒子が 1 ステップごとに移動する距離 Δx は、 -1 から 1 までの乱数 ξ を用いて、

$$\Delta x = \Omega \xi$$

とする。ここで、 Ω は 1 回の移動に許される最大の移動距離 (最大変位幅) である。ところで、メトロポリスアルゴリズムでは、粒子の移動はそれに伴う配置エネルギーの増分 ΔU の大きさによって許可あるいは却下される。つまり、 ΔU が 0 以下であれば、必ず遷移を

許可し、0より大きければ $\exp(-\Delta U/k_B T)$ の確率で遷移を許可する。

一方、マルコフ過程における確率分布 P の時間発展方程式であるマスター方程式は、2次までの Kramers-Moyal 展開により次の微分方程式に変換できる。

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\langle \Delta x \rangle}{\Delta t} P \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{\Delta t} P \right) \quad (2.12)$$

そこで今、メトロポリスアルゴリズムに従った1粒子の運動における1ステップ当りの N 粒子の平均移動距離 $\langle \Delta x \rangle$ と2乗平均移動距離 $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ をそれぞれ求めてみる。

N 個の粒子を充分多くの乱数を振って多数回移動させるとする。ある乱数の値 ξ_i が出現する確率 $\gamma(\xi_i)$ は、発生させる乱数の値の分布（濃度分布）を $\pi(\xi)$ とおくと、

$$\gamma(\xi_i) = \frac{\pi(\xi_i)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi}$$

である。さらに、その乱数は $\Delta U > 0$ のときに $\exp(-\frac{\Delta U}{k_B T})$ の確率で採択されるので、乱数を全て振り終えた結果、 $\Delta U > 0$ のときに乱数 ξ_i が出現していた確率は、

$$p(\xi_i)_{\Delta U > 0} = \gamma(\xi_i) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right)$$

である。一方、 $\Delta U \leq 0$ では常に移動が許可されるので、 $\Delta U \leq 0$ のときに乱数 ξ_i が出現していた確率は、

$$p(\xi_i)_{\Delta U \leq 0} = \gamma(\xi_i)$$

である。

さらに、1ステップでのポテンシャルの変化 ΔU は、

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial x} \Delta x = \frac{\partial U}{\partial x} \Omega \xi$$

で書き表せるので、これより、 $\langle \Delta x \rangle$ は次のように計算できる。

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta x \rangle &= \langle \Omega \xi \rangle = \Omega \int_{\Delta U > 0} \gamma(\xi) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \xi d\xi + \Omega \int_{\Delta U \leq 0} \gamma(\xi) \xi d\xi \\
 &= \Omega \int_{\Delta U > 0} \frac{\pi(\xi) \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi d\xi + \Omega \int_{\Delta U \leq 0} \frac{\pi(\xi)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi d\xi \\
 &\sim \Omega \int_{\Delta U > 0} \frac{\pi(\xi) \left(1 - \frac{\partial U}{k_B T} \Omega \xi\right)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi d\xi + \Omega \int_{\Delta U \leq 0} \frac{\pi(\xi)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi d\xi \\
 &= -\Omega \int_{\Delta U > 0} \frac{\pi(\xi) \frac{\partial U}{k_B T} \Omega \xi}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi d\xi
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

乱数が一様乱数の場合、 $\pi(\xi)$ は ξ によらず一定なので、(2.13) 式最終行において分母と分子の間でこれを消去できて、

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta x \rangle &= -\frac{\Omega^2}{2k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} \int_{\Delta U > 0} \xi^2 d\xi \\
 &= -\frac{\Omega^2}{4k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} \int_{\text{all } \Delta U} \xi^2 d\xi \\
 &= -\frac{\Omega^2}{4k_B T} \frac{\partial U}{\partial x} \int_{-1}^1 \xi^2 d\xi \\
 &= -\frac{\Omega^2}{6k_B T} \frac{\partial U}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

ただし、(2.13)、(2.14) 式では、 ΔU が ξ に比例することなどから、

$$\begin{aligned}
 \int_{\Delta U > 0} \xi d\xi &= -\int_{\Delta U \leq 0} \xi d\xi \\
 \int_{\Delta U > 0} \xi^2 d\xi &= \int_{\Delta U \leq 0} \xi^2 d\xi = \frac{1}{2} \int_{\text{all } \Delta U} \xi^2 d\xi
 \end{aligned}$$

が成り立つことを用いた。

同様に、 $\langle \Delta x^2 \rangle$ も、次のように計算できる。

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta x^2 \rangle &= \langle \Omega^2 \xi^2 \rangle \sim \Omega^2 \int_{\Delta U > 0} \frac{\pi(\xi) \left(1 - \frac{\partial U}{\partial x} \Omega \xi\right)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi^2 d\xi + \Omega^2 \int_{\Delta U \leq 0} \frac{\pi(\xi)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi^2 d\xi \\
 &= \Omega^2 \int_{\text{all } \Delta U} \frac{\pi(\xi)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi^2 d\xi - \Omega^2 \int_{\Delta U > 0} \frac{\pi(\xi) \frac{\partial U}{\partial x} \Omega \xi}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi^2 d\xi \\
 &\sim \Omega^2 \int_{\text{all } \Delta U} \frac{\pi(\xi)}{\int_{-1}^1 \pi(\xi) d\xi} \xi^2 d\xi \\
 &= \frac{\Omega^2}{2} \int_{\text{all } \Delta U} \xi^2 d\xi \\
 &= \frac{\Omega^2}{2} \int_{-1}^1 \xi^2 d\xi \\
 &= \frac{\Omega^2}{3}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

ただし、(2.15) 式では途中、 ξ の 3 次の項の積分値への寄与は小さいとして、0 に近似した。

以上より、微分形式のマスター方程式 (2.12) 式は、メトロポリスアルゴリズムに従えば、次のようになる。

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Omega^2}{6k_B T \Delta t} \frac{\partial U}{\partial x} P \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\Omega^2}{3\Delta t} P \right) \tag{2.16}$$

ここで、拡散定数 D を用いて、1 ステップの時間スケールを、

$$D = \frac{\langle (\Delta x)^2 \rangle}{2\Delta t} = \frac{\Omega^2}{6} \frac{1}{\Delta t}$$

によって定義すれば、Einstein の関係 $D = k_B T / \zeta$ と合わせて、(2.16) 式は次の Smolu-

chowski 方程式に帰着する¹。

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{\zeta} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial U}{\partial x} P \right) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P \quad (2.17)$$

さらに、これと同様にして、相関のある多粒子系についてもメトロポリスアルゴリズムによる遷移が相関のある多粒子系に対する Smoluchowski 方程式へ帰着することが示されている [28, 29]。

上記の結果は、次の条件のもとで、 $\exp(-\Delta U/k_B T)$ による配置の遷移が、拡散方程式を満たす動的な運動を再現できるということを意味する。すなわち、

1. $\exp(-\Delta U/k_B T) \sim 1 - \Delta U/k_B T$ が成り立つ程度に外場が小さい。
2. 初期配置が熱平衡配置である。

(条件2は、拡散方程式が、その初期分布が熱平衡分布であることを前提としていることによる要請である。)

本研究では格子モデルを用いており、剪断流動場中での1粒子の1ステップの移動は格子の単位サイズでしか調節できず、移動の向きも限定される。そのため、上記の議論に比べ、より粗視的に運動を表すことになるが、それでも、熱平衡状態を外場に晒した場合のランダム拡散運動をMCステップを時間の指標として表現していることに違いはない。

¹実際、メトロポリス法によるシミュレーションから得られる外場下における粒子の分布の時間発展は解析解とよく一致する [28, 29]。原点に N 個の粒子を配し、メトロポリス法に従う MC シミュレーションによって、調和振動ポテンシャル場における各粒子の位置を MC ステップ毎に記録すると、MC ステップ t における N 個の粒子の位置 x の分布は、 N が 10000 程度で、Uhlenbeck-Ornstein の示す分布関数 $P(x, t)$ [30] によく一致する。また、MC ステップ $0 \sim t$ の間の移動距離の2乗について N 粒子の平均を取ると、Uhlenbeck-Ornstein の式から導かれる $\langle x(t)x(0) \rangle$ によく一致する。

第3章 モデルの説明

本研究では、3成分系を格子モデルで表し、モンテカルロシミュレーションを行う。そのため本章では、第1節で格子モデルの説明を行い、第2節でポリマーを表すモデル（ボンドフラクチュエーションモデル）の詳細を説明する。第3節では系の内部エネルギーを支配する成分間の相互作用について、その設定と取り扱いを説明する。第4節では系の境界条件について説明する。第5節には、それ以外のシミュレーション条件を付記する。

3.1 格子モデル

本研究では、系の構成成分が水、油、ポリマーの3つあり、評価したいスケールも数十～数百ナノメートルと比較的大きい。そのため、系を単純立方格子 (simple cubic lattice) で表すことで、成分の構成単位や動きを単純化し、計算を可能にする。

水、油の最小単位と、ポリマーの繰り返し単位を1 cube で表す。常に全格子が3成分で埋め尽くされるとし、また、一つの cube は重複して別の成分（あるいは同成分の別の個体）で埋められることはない。系の一辺のサイズは x, y, z 方向いずれも 51 で、cube 座標は 0 ~ 50 の範囲にある。 x, y 方向には周期的境界条件を与え、 xy 方向に広がった空間を表す。 z 方向には周期的境界条件を課さず、系が z 方向に閉じ込められていることを表す。周期的境界条件については、本章の4節でも詳しく述べる。

3.2 ボンドフラクチュエーションモデル

格子モデルを用いてポリマーを表すには、ポリマーの繰り返し単位を一つの cube とし、それらを連続的に配置させる手法がある。このモデルでは、ポリマーのフレキシブルな動きは表現しにくい。また、ポリマーの末端間距離が 10_{cube} ならば、最低 10 個の cube を用意しなければならない。もう少しポリマーの自在な動きを表現するために、cube を対角隣

りの cube ともつなぐ Larson モデルがあるが [5, 31]、それでも、cube 間距離はたかだか1あるいは $\sqrt{2}$ である。また、このモデルでは reptation 運動 (ポリマーの末端 cube が動くときには別の cube もそれに追従して動かす) のような特別な運動を与えなければフレキシブルな動きが表現できない。ポリマーの運動がフレキシブルでないと、すなわち、ポリマーの運動が他の成分の運動に比べて極端に遅かったり、運動範囲が極端に狭いと、熱平衡状態への到達に時間がかかるだけでなく、本来の熱平衡分布へ至る前にポリマーが別の分布にトラップされ身動きできなくなる可能性がある。これらの問題を解決する手法として提唱されたのが、ボンドフラクチュエーションモデル (Bond Fluctuation Model、以下、BFM) [32] である。

ポリマーの繰り返し単位 (以下、セグメントと表現する) の代表点を一つの cube とすると、BFM では、ある cube とその隣の cube との間のボンドベクトルとして、 $(\pm 2, 0, 0)$, $(\pm 2, \pm 1, 0)$, $(\pm 2, \pm 1, \pm 1)$, $(\pm 3, 0, 0)$ (いずれも x, y, z は入れ替え可、符号の組も入れ替え可) の 60通りが許可される。これは、一つのポリマーセグメント cube の 8つの頂点が別のセグメント cube に共有されない、という唯一の制限を加えることでボンド同士の交差を回避できるベクトルである。また、ボンド長は、Larson モデルが 1 あるいは $\sqrt{2}$ であったのに対し、 $2, \sqrt{5}, \sqrt{6}, 3$ の 4通りが許され運動性が高い。なお、BFM のオリジナルでは、 $(\pm 2, \pm 2, \pm 1)$, $(\pm 3, \pm 1, 0)$ も認められるが、交差を初期配置においても確実に排斥するために、本研究ではこれを除外した。

ポリマーを、両末端が親水基 (-COOH) の直鎖 ABA 型トリブロックコポリマーとする。また、多本数のポリマーを含む系では、ポリマーの分子量 (長さ) に分布があるのが一般的である。そこで、ポリマー一本あたりの cube 数 x を平均 $(\bar{x})10$ とし、その cube 数分布を分散 $(\sigma^2)4$ のガウス分布で与えた。ガウス分布は、Box-Muller 法 [33] に従い、以下の式で得た。

$$x = \bar{x} + (-2\sigma^2 \ln R_1)^{0.5} \cos(2\pi R_2)$$

$$(\bar{x} = 10; \sigma^2 = 4; R_1, R_2 = \text{random number})$$

このとき、乱数はモンテカルロサンプリングで用いるのと同様、Tausworthe 法 [34] に則ったものとした。

ポリマーの親油性部分から水を排斥する効果は、水とその最も近くに存在するポリマーボンドについて、水とそのボンドの両端のポリマーセグメント cube とのそれぞれの距離の和 ($d_1 + d_2$) がそのボンドの長さ (l_{12}) よりも必ず 1_{cube} 以上長くなる ($d_1 + d_2 \geq l_{12} + 1$)、という制限を加えることで表現した。ポリマーのモデル図を Fig. 3.1 に示す。ちなみに、この条件により排斥される水の数、ポリマーボンド別に見ると以下ようになる。

$(\pm 2, 0, 0)$	5_{cube}
$(\pm 2, \pm 1, 0)$	8_{cube}
$(\pm 2, \pm 1, \pm 1)$	10_{cube}
$(\pm 3, 0, 0)$	10_{cube}

本シミュレーションでは、初期配置をランダム配置とする。この配置を得るには、最初にポリマー cube を配し、次にそれと重複せずかつ上記の排除体積効果にかなうように水をランダムに配する。(そして、その残りを油とする。)

そこで、ボンド単体ではなくポリマーが水をどれだけ排斥するのかを調べるために、実際に $51 \times 51 \times 51 (132651_{cube})$ の系を用いて、分子量分布が平均 10、分散 4 に従うようなポリマーを配置した後に、ランダムに配置しうる水の最大濃度を調べるシミュレーションを、数通りのポリマー濃度について実施した。各ポリマー濃度における水の最大濃度は、

ポリマー 630 本 (6322_{cube}) の場合、	水 64% (84896_{cube})
ポリマー 756 本 (7618_{cube}) の場合、	水 57% (75611_{cube})
ポリマー 882 本 (8814_{cube}) の場合、	水 50% (66325_{cube})

であった。ポリマー cube 部分とそれ以外の部分を含めポリマーによって排斥された水の体積は各ポリマー濃度について $51^3 - (\text{上記の水の } cube \text{ 数})$ なので、ポリマー 1cube あたりの排除体積は、ポリマー cube 自身を含め、

ポリマー 630 本 (6322_{cube}) の場合、	$(51^3 - 84896)/6322 = 7.55$
ポリマー 756 本 (7618_{cube}) の場合、	$(51^3 - 75611)/7618 = 7.48$
ポリマー 882 本 (8814_{cube}) の場合、	$(51^3 - 66325)/8814 = 7.52$

となる。この3つの結果を平均すれば、ポリマー 1cube あたりの平均排除体積は、ポリマー cube 自身を含めて 7.5_{cube} 、ポリマー cube 以外の排除体積部分 6.5_{cube} と見積もることができる。

以上の結果より、ポリマー体積は、ポリマー cube 数を 7.5 倍した値とする。

3.3 内部エネルギー

3成分間に働くエネルギーのうち、水-水、水-ポリマー末端（親水性）の間に働く水素結合相互作用（引力的）の大きさは、油-油、油-水、油-ポリマーボンド（親油性）、油-親水性ポリマー末端、ポリマー-ポリマー間に働く Van der Waals 結合相互作用（引力的）の大きさよりも大きい。そこで本シミュレーションでは、隣り合うポリマー末端 cube - 水 cube 間と、隣り合う水 cube - 水 cube の間にそれぞれ引力的相互作用 E_{pw} および E_{ww} が働くとして系の内部エネルギーをモデル化する。このときそれぞれの大きさは、水-油間などに働く相互作用エネルギーを基準に置いた場合の相対的なものとする。

水、油、ポリマー末端分子間の相互作用エネルギーは、共同研究者であるザ・インクテック (株) における MO 計算（使用ソフトウェア = Gaussian, 計算手法/計算精度 (基底) = HF/3-21G* および B3LYP/6-31+G(d)）によれば、次のように見積もられる。

- 水-油 : 22 (kJ/mol)
- 水-水 : 26 (kJ/mol)
- 水-カルボン酸 (ポリマー末端) : 30~40 (kJ/mol)

このうち、水-油相互作用を“水素結合相互作用以外に分子間に働く相互作用”とみなし、水-水、水-ポリマー末端間相互作用をこれに対する差として下記のように設定した。尚、ここでは常温を仮定して、 $1k_B T \simeq 8.31441(J/mol \cdot K) \times 300(K) \simeq 2.5 (kJ/mol)$ と概算した。

- 水 cube - 水 cube : $E_{ww} = (26-22) / 2.5 = 1.6 k_B T$
- 水 cube - ポリマー末端 cube : $E_{pw} = (30-22) / 2.5 = 3.2 k_B T$

なお、上記の MO 値を採用するにあたり、実験的に報告されている水-油界面の界面張力の値 ($\simeq 17.2 \times 10^{-24} (kJ/nm^2)$) と照らし合わせてその妥当性を次のように評価した。

水 H_2O の分子量 $M_w = 18(g/mol)$ 、水の比重 = $1(g/cm^3)$ より、水 $1(cm^3)$ 中にある水分子の個数は、 $6.02 \times 10^{23} / 18$ (個) (アボガドロ数 $\simeq 6.02 \times 10^{23}$ (個/mol)) である。

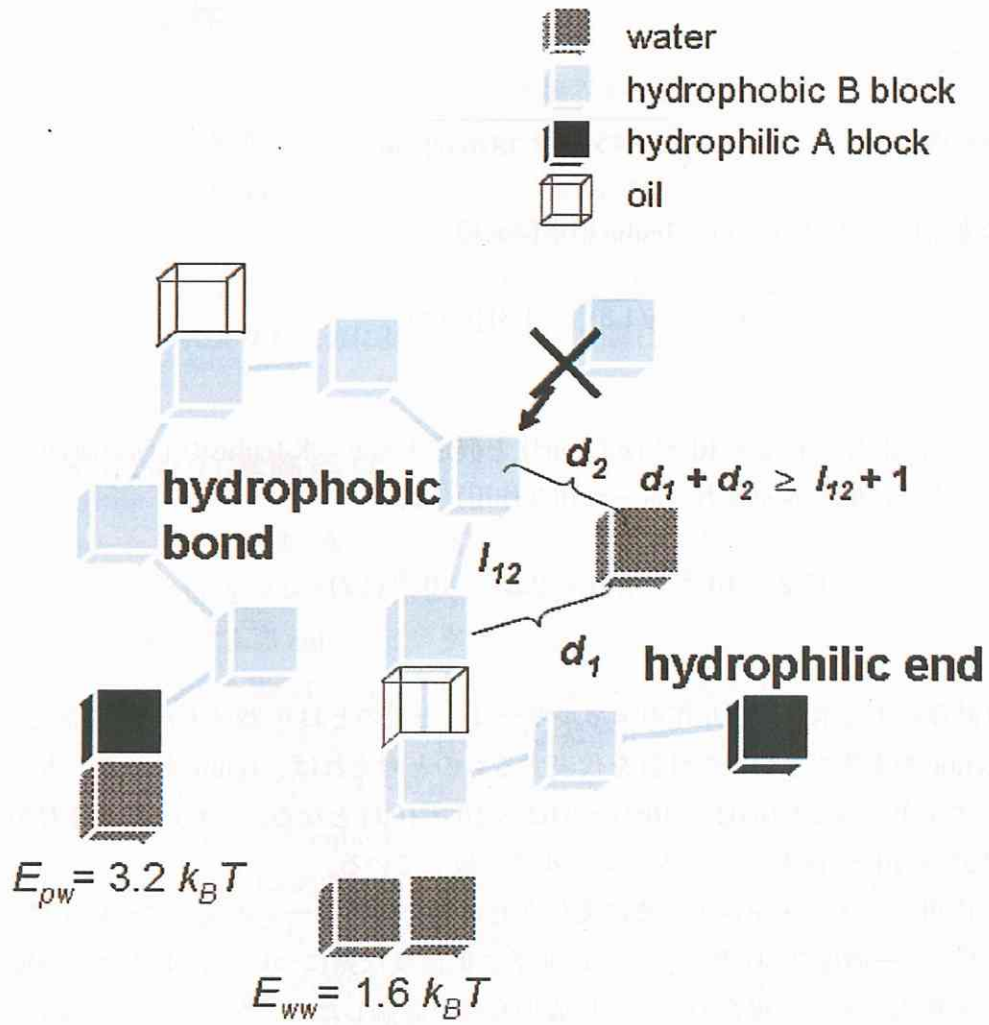


Fig. 3.1: ポリマーモデルの図.

一方、一辺が $x(\text{nm})$ の水 cube ひとつに k 個の水分子があるとすれば、1cube の体積 x^3 (nm^3) は、

$$x^3 : k = 10^{21} : 6.02 \times 10^{23}/18$$

となる。よって、

$$x = \sqrt[3]{10^{-2} \times k \times 18/6.02}(\text{nm})$$

となり、仮に $k=50$ (個) とすれば、1cube の単位面積は、

$$x^2 = (\sqrt[3]{1.5})^2 \simeq 1.31(\text{nm}^2)$$

となる。

ここで、水-油界面張力 $\simeq 17.2 \times 10^{-24}$ (kJ/nm^2) と仮定すると、水 1cube の 1面が油 cube の 1面と接する場合に働く界面張力 (水-油相互作用) は、

$$17.2 \times 10^{-24} \times 1.31 = 2.25 \times 10^{-23}(\text{kJ})$$

となる。

一方、MO 計算による水-油相互作用エネルギーは、上記のとおり $22(\text{kJ}/\text{mol})$ である。ここで、水 1cube を 1 個の水分子の性質を代表するものと考えれば、1cube あたりの水-油相互作用エネルギーは $22/(6.02 \times 10^{23}) \simeq 3.62 \times 10^{-23}(\text{kJ})$ となる。これは界面張力から求めた値 2.25×10^{-23} (kJ) とオーダーレベルで一致している。

なお、相互作用パラメータをさまざまに変化させた場合のパターンの変化については、水濃度 1%、ポリマー濃度 7%程度と、ともに非常に低濃度な系について、ポリマーが短く片末端にのみ親水基を持つ場合のミセル形成の有無を評価したことがある。この場合、 $E_{pw} \geq 1.9k_B T$, $E_{ww} \geq 2.3k_B T$ がミセル形成に必要な条件であった。さらに、本研究で用いたポリマーモデルにおいても、システムサイズやポリマー長は異なるが、水濃度 5%、ポリマー濃度約 7%とともに濃度の低い領域において、一定の評価を行ったことがある。これは、 $E_{ww} = 1.5k_B T$ に対して、 E_{pw} を $2.0k_B T$ から $4.0k_B T$ まで変化させたもので、このとき、 E_{pw} の増加にともない、水/油 2 相分離状態が解消されて水 aggregate の分散が進むこと、 E_{pw} が $3.5k_B T$ を超えると剪断流動場中での剪断方向への移動が抑えられることなど

が分かった。ただし、このシミュレーションについては、系が十分に熱平衡状態へ達していないなど不十分な点があるため、本論文では取り上げない。

3.4 境界条件

本シミュレーションでは、 x, y 方向に周期的境界条件を課した。今、系の大きさは $0 \sim 50$ としており、周期的境界条件下では 51 を 0 と等価とみなす。 z 方向には周期的境界条件を課さず、 z 方向には $0 \sim 50$ の閉ざされた空間内でのみ運動が許される。また、壁への衝突のエネルギーは考えない。周期的境界条件を課すにあたり、万が一、ポリマーが系の周期方向に一周してしまうようであるとモデルの設定として問題になるが、 50 というシステムサイズは、ポリマー長よりも十分に長く、こうした問題はクリアされている。

3.5 その他の実施条件

本シミュレーションでは、配置の交換は次の手順でおこなう。

まず、一つの cube をランダムに選び、この cube から距離にして 3 次元方向にそれぞれ $-3 \sim +3_{cube}$ の範囲にある cube をランダムに選ぶ。この距離の限定は、もしポリマーセグメント cube が選ばれた場合に、 3_{cube} 以上離れた cube と交換することになるとボンドが多くの場合切断されるためである。一つ目の cube がポリマー cube の場合、もう一つの cube が水 cube か油 cube の場合に、メトロポリスアルゴリズムに従って 2 つの cube の交換を行う。もし一つ目の cube が水 cube あるいは油 cube の場合には、もう一つの cube がそれぞれ油 cube あるいは水 cube の時にメトロポリスアルゴリズムに従って cube の交換を行う。なお、shear 場中においても交換の原理は変わらないが、交換する 2 つの cube を 3 次元方向にそれぞれ $-1 \sim +1_{cube}$ の範囲内（格子モデルで取りうる最小の移動範囲内）で選択する。これは、流れという連続的な運動を表すためである。

第4章 熱平衡状態に関する、シミュレーションの結果と考察

油と水の2成分系では両者は2相分離する。序論で述べたように、これに両親媒性ポリマーを加えた時、水と油が混ざりあいパターンを形成する。本章では、水/油/ABAブロックコポリマー3成分系において、3成分の比によって熱平衡パターンがどのように変わるのかを、メトロポリスアルゴリズムに基づくMCシミュレーションによって明らかにする。

本章は、以下のように構成される。第1節では3成分比による熱平衡パターンの比較を行う。第2節、3節では、得られたパターンのモデル依存性を議論する。第4節で本章をまとめる。

4.1 3成分比によるパターンの変化：熱平衡状態

4.1.1 パターン変化の概要

水濃度を10~50%、ポリマー濃度を0~49%まで規則的に変えた場合について、それぞれ熱平衡パターンを得た。熱平衡は、パターンの概観、水の集合体(以下、aggregate)のサイズ分布および数分布、ポリマー長、ポリマーのコンフォメーション(Loop型, Bridge型など、後に詳述)、配置エネルギー、がゆらぎの小さな範囲で収束することにより確認した。Fig. 4.1, Fig. 4.2に、MCステップに対する配置エネルギーの推移のプロットを示す。

得られた熱平衡パターンをFig. 4.3にまとめて示す。この図では、横軸に沿って右から左へ水濃度が50%まで変化し、縦軸に沿ってポリマー濃度が49%まで変化している。各パターンの z 軸は図の縦軸に平行で、こちらの向きに周期的境界条件を課さないことで、ちょうどパターンの上面と下面が親油性の平らな壁で挟まれた状態を再現している。各パターンにおいて、青色が水、赤色がポリマーを表し、煩雑さを避けるために油を白色で示した。

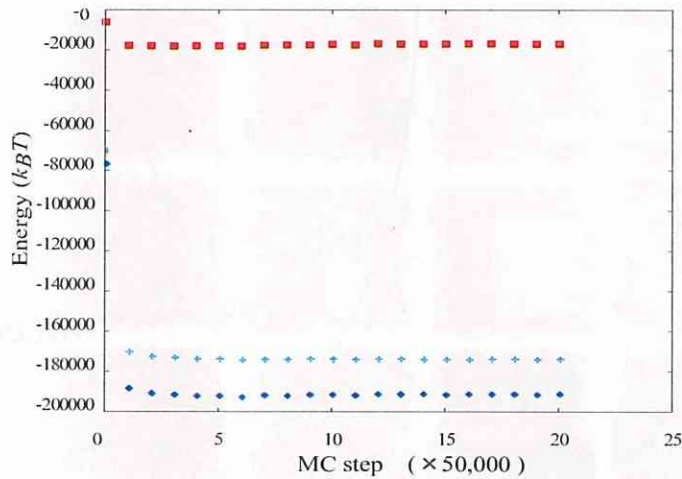


Fig. 4.1: MCステップに対する系のエネルギーの推移 (w30-p35) . 赤は E_{pw} によるエネルギー、水色は E_{ww} によるエネルギー、青はその和で、全エネルギー E_{total} を、それぞれ表す。それぞれの値を MC ステップに対してプロットしてある。データは水濃度 30%/ポリマー濃度 35%に関するものである。

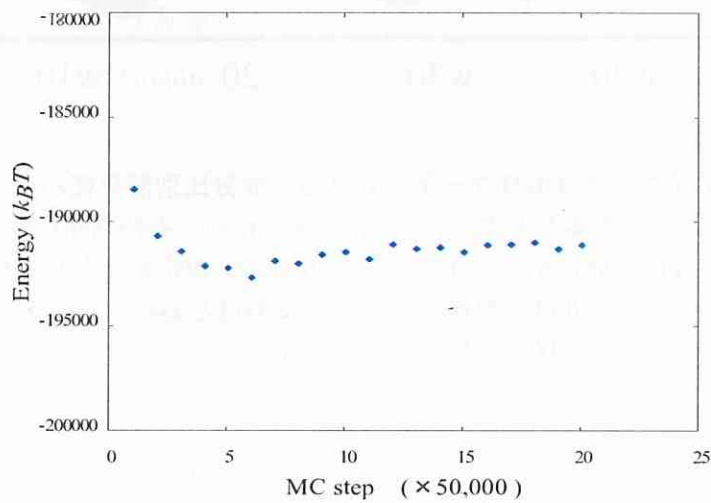


Fig. 4.2: MCステップに対する系のエネルギー E_{total} の推移 (w30-p35) . Fig. 4.1 中、青で示された E_{total} 部分を拡大した図。これより、MC ステップが 50 ~ 70 万ステップ (グラフ中、10 ~ 15) 以上で、一定値に収まっていることが分かる。

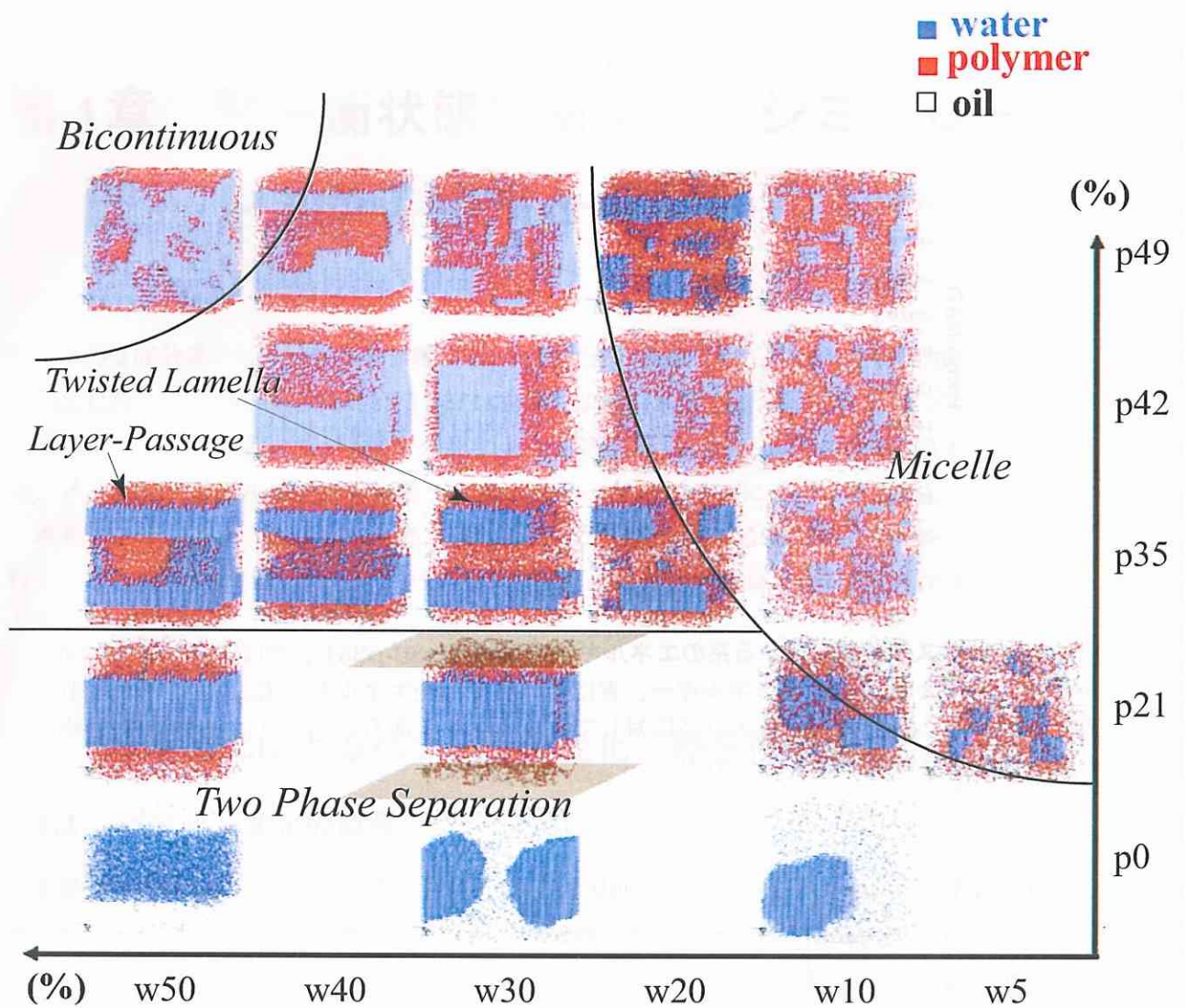


Fig. 4.3: 水/油/ABA ブロックコポリマー系における、成分比別熱平衡パターン一覧. 横軸は水濃度、縦軸はポリマー濃度を表す。水濃度は横軸に沿って右から左へ0%から50%まで変化し、ポリマー濃度は縦軸に沿って下から上へ0%から49%まで変化する。青、赤はそれぞれ水、ポリマーを示す。油は、繁雑さを避けるため白とした。各パターンの上面と下面は平坦な親油性の壁（茶色で図示）に挟まれている。

ポリマー濃度が21%以下の低濃度領域では、水濃度が10%以下と小さい場合を除いて、水と油は完全に2相分離した。ポリマー濃度が35%以上になると、パターンは2相分離構造からマイクロドメイン構造へと劇的に変化した。まず、ポリマー濃度35%では、水濃度の増加に伴い、水が集合してその周りをポリマーが取り巻く構造体のサイズが大きくなった。すなわち、water-in-oil ミセル構造、ラメラ構造、グリッド構造 (layer-passage 構造) へとパターンが変化した。なおここでは、水が集合してその周りをポリマーが取り巻く構造体のうち、水が100 ~ 1000_{cube} 程度凝集したものをミセルと呼ぶこととする。ラメラ構造、グリッド (layer-passage) 構造は、いずれも系の対称性 (z 方向のみ壁で挟まれている) に一致する対称性を持っていた。また、水濃度が小さい場合には、21 ないし 35% 以上のポリマー濃度でいずれもミセルパターンを得た。さらに、ポリマー濃度と水濃度がともに高い場合には、共連続構造が得られた。

こうした3成分比によるパターンの変化をより明確にするために、まず、水 aggregate の数分布およびサイズ分布を調べた (Fig. 4.4, Fig. 4.5)。その結果、水濃度の上昇に伴い、水 aggregate の数は減少し、水 aggregate のサイズは増大した。特に水濃度40%以上では、系内のほぼ全ての水がひと塊に集合した。一方、低水濃度領域では、ポリマー濃度の上昇に伴い、水 aggregate の総数 (aggregate に集合せず孤立して存在する水が総数の大半を占める) は緩やかに減少し、同時に系内で最も大きな水 aggregate の大きさも小さくなった。つまり、低水濃度領域では、ポリマー濃度の上昇に伴い、水 aggregate のサイズ分布が狭まり、系がより均一になることが分かった。

次いで、ポリマーが水や水 aggregate と接合する形態 (コンフォメーション) の分布に注目した。ポリマーのコンフォメーションには、両末端親水基をそれぞれ別の水 aggregate に結合させる Bridge、両末端親水基を同じ水 aggregate に結合させる Loop、片末端親水基だけを水と結合させる Dangling、両末端ともに水とは結合しない Free の4つの型が考えられる (各コンフォメーションの典型的なスナップショットを Fig. 4.9 に示した)。そこで、Fig. 4.6 に、これらのコンフォメーションの内訳の濃度による変化をプロットし、特に Bridge (青) と Loop (オレンジ) については、そのうち100 cube 以上のサイズを持つ水 aggregate に属する Bridge* (水色) と Loop* (ピンク) も別に示した。Bridge* や Loop* は、特に系の粘弾性への影響が大きいと考えられる。

Fig. 4.6 では、ポリマー濃度が上昇すると、Dangling や Free の割合がゼロに近づいた。また、水濃度の低い領域では、ポリマー濃度の上昇に伴い Bridge の割合が増加し、それに

占める Bridge*の比率の増加が顕著であった。なお、水濃度の上昇に伴い Loop は上昇し、Bridge は減少するが、これは、水濃度 40%以上の系については水がほぼ一つの aggregate に集合するため Bridge (aggregate間の架橋) が存在しなくなることに由来する。(例えば、水濃度 50%/ポリマー濃度 35%に見られる layer-passage 構造についても、たとえポリマーがその空隙の対面間を橋渡ししていても、定義に従い Loop とみなした。)

ここで比較のため、ABA ブロックコポリマー/水/油 (ABA = poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)(略記 PEO-PPO-PEO), 油 = p-xylene) 3成分系において光散乱や SAXS を用いた実験によって得られた相図を Fig. 4.7 に示す [14]。これより実験的に得られた相図が、Fig. 4.3 に示した本研究におけるパターン変化と類似性をもつことが分かる。即ち、水濃度の小さいところではポリマー濃度の低い領域から高い領域まで water-in-oil ミセルが形成され、水濃度が大きくポリマー濃度もある程度大きい領域でラメラ構造が出現し、水濃度、ポリマー濃度ともにより大きい領域で共連続構造が現れる点で一致している。ただし、実験ではラメラパターンの出現領域が非常に大きいのに比べ、本シミュレーションではその特徴を示さなかった。この点については、改めて第3節で触れる。

次項において、より詳しく各パターンの特徴をつかむために、まず、ミセル、ラメラ、グリッド (layer-passage) の3種の構造が見られるポリマー濃度 35%について、水濃度変化によるパターン変化の様子を詳しく述べる。また、低水濃度で広く見られるミセル構造について、水濃度 10%でのポリマー濃度変化によるパターンの変化を検証する。さらに、水濃度 50%ポリマー濃度 49%でみられる共連続パターンについても構造の詳細を述べる。

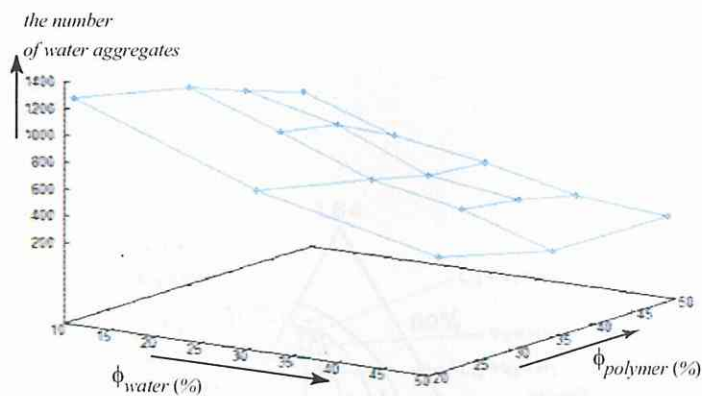


Fig. 4.4: 成分比による水 aggregate の数の分布 (熱平衡状態) .

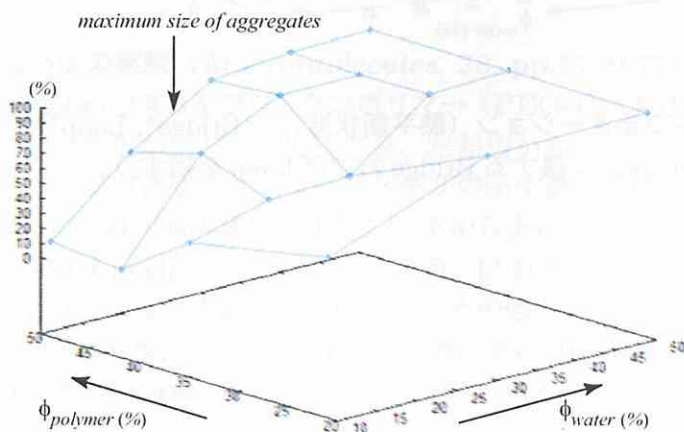


Fig. 4.5: 各成分比による水 aggregate の最大サイズの分布 (熱平衡状態) .

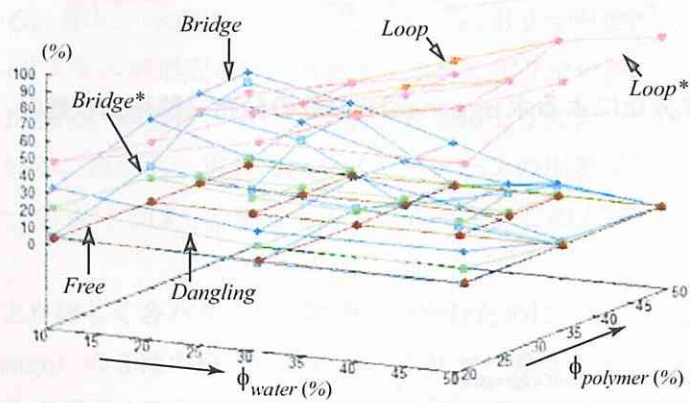


Fig. 4.6: ポリマーのコンフォメーション（熱平衡状態）. (Bridge*, Loop*は、100 cube 以上のサイズを持つ水 aggregate に属する Bridge および Loop を指す.)

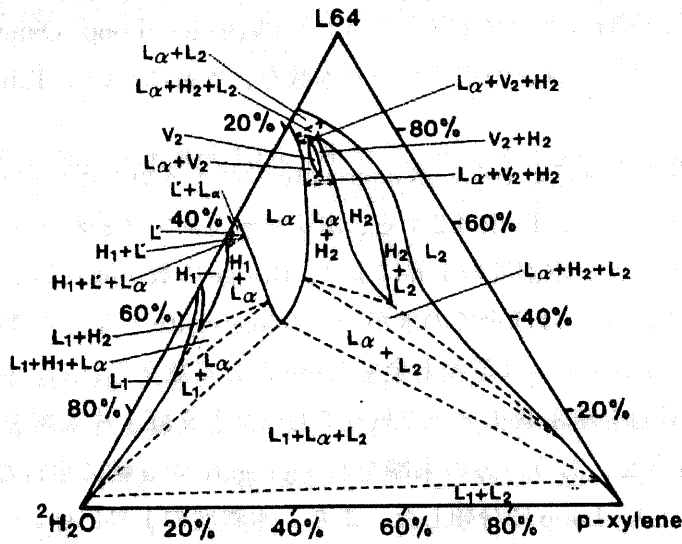


Fig. 4.7: Alexandridis の実験 (*Macromolecules*, 28, pp.7700-7710, 1995) により得られた水/油 (p-xylene) /ABA ブロックコポリマー (PEO-PPO-PEO) 系の相図 [14]. 底辺が油の濃度を、右斜辺がポリマーの濃度を、左斜辺が水の濃度を示すラインである。メモリの傾きに沿って引いたライン上がそのメモリの示す濃度領域となる。大局的には、右上から左下に行くにつれて水の濃度が上昇し、下から上に行くにつれてポリマーの濃度が上昇する。 L_2 が water-in-oil ミセル、 L_α がラメラ、 L' が共連続構造 (内側が油) で、出現の傾向が本シミュレーションの結果と類似する。その他の記号はそれぞれ以下の構造を指す: L_1 =oil-in-water ミセル, V_2 =共連続構造 (内側が水), H_1 =oil-in-water ミセルの配置が六方晶系をとる構造, H_2 =water-in-oil ミセルの配置が六方晶系をとる構造。

4.1.2 ミクロドメイン構造に関する検証—ポリマー濃度35%の場合

詳細にパターンの特徴を検証するために、Fig. 4.8, Fig. 4.10~Fig. 4.13 に、ポリマー濃度が35%、水濃度がそれぞれ10, 20, 30, 40, 50%の各パターンを多方向から見た図を掲載した。これらは、Fig. 4.3のp35のラインに並ぶパターンの詳細である。水 aggregate のサイズも図中に合わせて示したが、その詳細は Table 4.1 にまとめた。また、ポリマーが水や水 aggregate と接合する形態（コンフォメーション）は Bridge, Loop, Dangling, Free の4通りあるが、各コンフォメーションのポリマーの本数を、各系について Table 4.2 にまとめた。

Table 4.1 から、水濃度の上昇にともない水 aggregate のサイズが大きくなり、その数が少なくなることが分かった。また、Table 4.2 から、ポリマーのコンフォメーションは各系で Bridge と Loop が常に趨勢だが、水濃度の上昇により、Bridge の数が減少し Loop の数が増加することが分かった。ただし、ほぼ全ての水が一つの aggregate となる水濃度50%では、それに両末端を結合させるポリマーは定義上全て Loop として数えられる。従って、一つの水 aggregate の空孔の対面を結ぶポリマーであっても（たとえば、片末端を水 aggregate の壁に平行な部分と結合させ、もう一方の末端を水 aggregate の z 軸に平行な部分と結合させるポリマーであっても）、Loop に分類した。また、水濃度の上昇に伴い、常に少数である Dangling と Free は、さらに減少することが分かった。

水濃度が10%のとき、水はミクロドメイン構造として water-in-oil ミセルを形成し、サイズが約 100_{cubes} 以上のものが16個存在した。ミセルのうち、全水の約40%および約13.5%が凝集した大きなものが二つあったが、それ以外のミセルの平均サイズは、全水の約3.3%程度であった。その一方で、サイズが 1_{cube} の孤立した多くの水も系全体に存在した。ただし、系は z 方向に異方性を持つが、孤立した水やミセルの分布に特別な方向性は見られなかった。ポリマーのコンフォメーションは Bridge と Loop が全体の約90%をしめ、その比は1.3:1であった。サイズが約 100_{cubes} 以上の16個のミセルに接合する Bridge および Loop の本数を Table 4.2 の () 内に表記したが、単純にその本数をミセル数で割るなどすれば、一つのミセルに接合する Bridge と Loop の数はそれぞれ16.4および14.1で、Bridge が優勢なことが分かる。また仮に、各ミセルが立方体でポリマーが各面に均等に配置し、かつ、2つのミセルが面を真正面に向い合わせて配置しているとすれば、2つのミセル間は3本の Bridge とその1.7倍である5本の Loop で隔てられることになる (Fig. 4.14 左図)。

水濃度が20%になると、水 aggregate のサイズは大きくなり、孤立した水やサイズ 10_{cube}

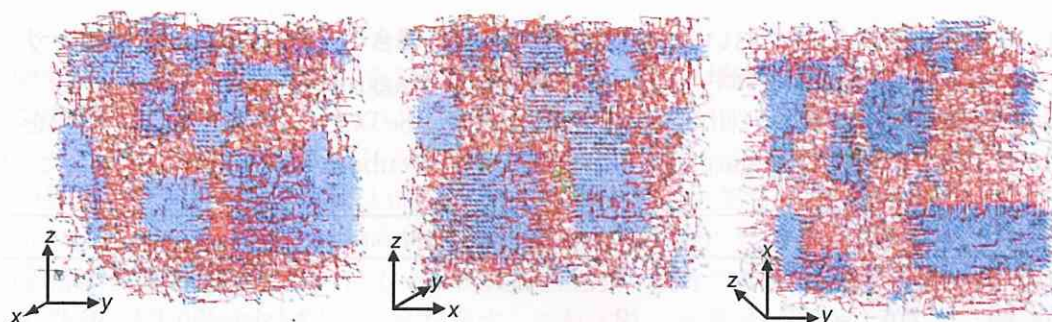


Fig. 4.8: 3方向から見た、水濃度10% (油55%, ポリマー35%) における熱平衡スナップショット. 赤がポリマー、青が水を表す。16個のポリマーに取り巻かれた水 aggregate (ミセル) がランダムに配置している様子が分かる。

以下の小さな水 aggregate の数は減少した (Fig. 4.10)。また、水濃度30%では、壁に平行で、系の z 軸方向の中心を通る xy 平面を中心として距離的に対称に位置する2つの layer 状の水 aggregate が形成された (Fig. 4.11)。この2つの水 aggregate はいずれも xy 平面に平行で、一方は x 方向に、もう一方は y 方向に無限に伸張しており、構造を xy 平面上に投影すれば直交するような位置関係にあった。一般に長距離にわたって構造が平行に配置するものをラメラと呼ぶことから、ここでは水濃度30%で得られたパターンをツイスト・ラメラ (twisted lamella) と呼ぶこととする。ツイスト・ラメラ構造では、壁と水 aggregate の間は、親油性鎖部分を壁に向け、両親水基末端を水 aggregate に接合させて並んだ Loop 型ポリマーと、その溶媒である油によって埋め尽くされた。Fig. 4.11 中に壁と水 aggregate の間に位置する Loop 型ポリマーを一本だけ黄色くマークした図を挿入したが、この図からは、ポリマーが両末端から約 $1/3$ ずつを水 aggregate にほぼ垂直に配向させ、残りの中間部分 $1/3$ を壁近傍で壁に平行に配向させていることが分かった。そして、壁から水 aggregate までの距離は、確かにポリマー長の $1/3$ に相当する6あるいは7であった。こうした配置から、水 aggregate は壁との間に上手くポリマーを配するよう形成されていて、ツイスト・ラメラパターンが壁による閉じ込めの影響を強く受けていることが理解できる。ツイスト・ラメラを作る2つの水 layer に接合する Loop の数は Table 4.2 の () 内に表記した490本で全ポリマーの8割近くを占めるが、そのうち、水 layer の対面に接合する Loop は159本であった (Table には記載していない)。一方、水 layer 間をつなぐ Bridge は () 内

Table 4.1: ポリマー濃度 35%において水濃度を変化させた場合の、水 aggregate の数とサイズの変化. 第2列目の (iso=) は、1~10 cube から成る水 aggregate の内、1 cube 単独で存在する水の個数を指す。第5列目では、サイズが 1001 cube 以上の水 aggregate の個数を記し、{size=} 内にその水 aggregate のサイズを各系の全水 cube 数に対する割合で示した。

	1~10 cubes	11~100 cubes	101~1000 cubes	over
w10/o55/p35	947 (iso=796)	3	11	2 {size=40.2%, 13.5%}
20/ 45/ 35	776 (iso=653)	2	5	2 {size=56.1%, 36.4%}
30/ 35/ 35	570 (iso=490)	0	0	2 {size=43.2%, 55.1%}
40/ 25/ 35	451 (iso=388)	1	1	1 {size=98.3%}
50/ 15/ 35	230 (iso=207)	0	0	1 {size=99.6%}

に表記した 56 本で、ラメラ間に存在する Loop の割合は Bridge の 2.8 倍となった。水濃度 10%においてミセル間に存在した Loop が Bridge の 1.7 倍であったのに対し、水濃度 30%ではより Loop の割合が大きく、ツイスト・ラメラが Loop の 2 重膜構造をもつことが分かった (Fig. 4.14)。

水濃度が更に増して 50%となると、水は壁に平行な 2 枚の layer とそれをつなぐ z 方向に伸びた passage から成る一つの aggregate に凝集した (Fig. 4.13)。これを、ここではグリッド構造あるいは layer-passage 構造とよぶこととする。この passage の周り (グリッドの空隙) は油とポリマーの相で満たされた。パターンは、系の z 軸方向の中心を通る xy 平面に対して対称であった。また、水の layer と壁の間の距離は、水濃度 30%で得られたラメラパターンにおけるそれとほぼ同一で、そこにポリマーが Loop 型をとって並ぶのも同じであった。

なお、上記で簡単に触れた水濃度 20%の場合であるが、水は壁に平行なほぼ layer 状の 2 つの aggregate と数個のミセルを形成した (Fig. 4.10)。また、水濃度 40%では、水はほぼ一つの aggregate に集積し、壁に平行な不完全な穴あきの 2 枚の layer が、 z 方向に伸びる passage で部分的に繋がれた構造を持った (Fig. 4.12)。それらはそれぞれ、水濃度 10%と 30%の中間的なパターン、水濃度 30%と 50%の中間的なパターンであった。また、水濃度 40%の系において、壁から水の layer までの距離は、水濃度 30%でのラメラ構造や水濃度 50%でのグリッド構造におけるそれとほぼ同じであった。

Table 4.2: ポリマー濃度 35%において水濃度を変化させた場合の、ポリマーコンフォメーションの変化. とり得るポリマーコンフォメーションは、'Bridge'、'Loop'、'Dangling'、'Free'の4タイプある。表は、各濃度における各タイプのポリマーの本数を示す。ポリマー濃度 35%の場合、ポリマーの全本数は630本である。第2列目と第3列目の () 内は、それぞれ、Bridge*あるいはLoop*、すなわち、水 aggregateのうち特に大きさが 100cube 以上であるものと結合する BridgeあるいはLoopの本数を指す。参考のため、第6列目には、各系各パターンにおける平均のポリマー長を記す。これより、水濃度が変わってもポリマーの平均長は大きく変化しないことが分かる。なお、BFMによる平均ポリマー長は 21.3、ポリマー濃度 35%/水濃度 0%のランダム配置における平均ポリマー長は 20.3 であった。

	Bridge	Loop	Dangling	Free	mean length
w10/o55/p35	307 (131)	227 (225)	90	6	20.5 _{cubes}
20/ 45/ 35	170 (10)	405 (389)	52	3	20.7 _{cubes}
30/ 35/ 35	111 (56)	491 (490)	27	1	20.7 _{cubes}
40/ 25/ 35	87 (11)	509 (506)	34	0	20.6 _{cubes}
50/ 15/ 35	13 (0)	611 (611)	6	0	20.5 _{cubes}

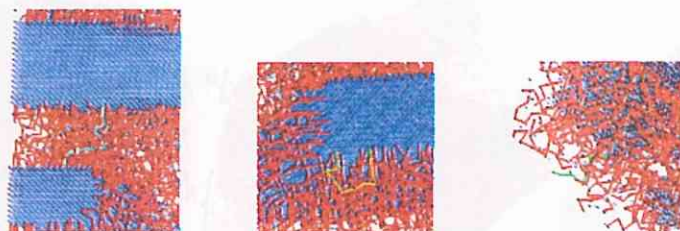


Fig. 4.9: ポリマーコンフォメーション Bridge, Loop, Dangling の典型的なスナップショット. 左から、その両末端をそれぞれ別の水 aggregate に結合させた 'Bridge' 型ポリマー (水色)、両末端を同一の水 aggregate に結合させた 'Loop' 型ポリマー (黄)、片末端を水 aggregate に結合させもう片末端は水とは結合しない 'Dangling' 型ポリマー (緑) を示す。残りのポリマーコンフォメーションとして、ここには図示していないが、その両末端とも水とは結合しない 'Free' 型ポリマーがある。

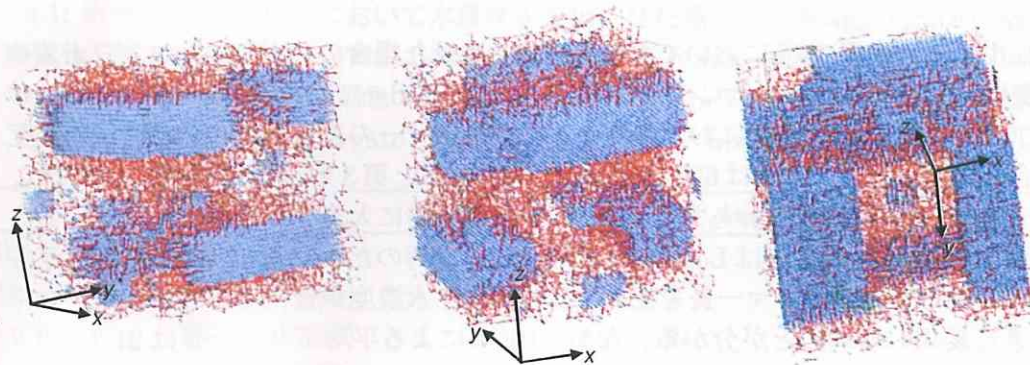


Fig. 4.10: 3方向から見た、水濃度 20% (油 45%, ポリマー 35%) の熱平衡スナップショット. この系では、ミセルと不完全なラメラの両方が並存している。ちょうど、水濃度 10% と水濃度 30% の中間的なパターンである。

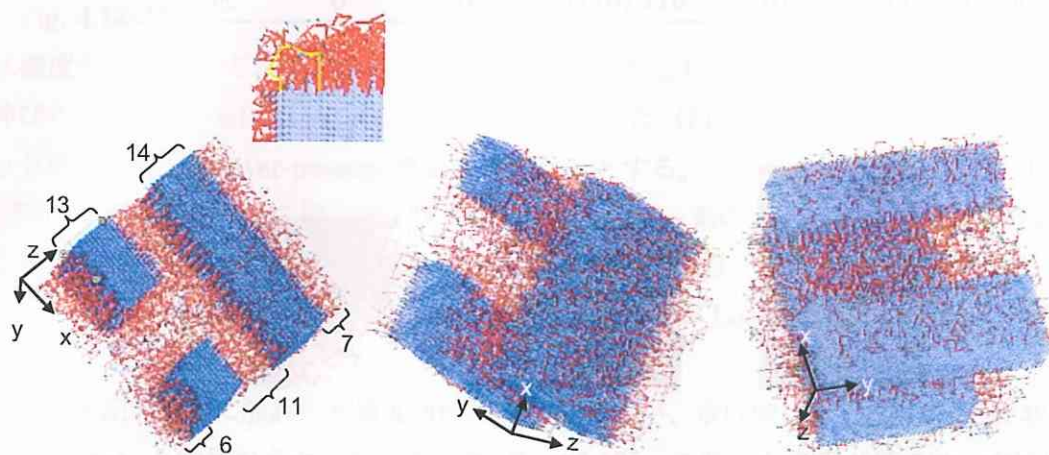


Fig. 4.11: 3方向から見た、水濃度 30% (油 35%, ポリマー 35%) の熱平衡スナップショット. それぞれ x 方向と y 方向に伸張した 2 つの layer 状の水 aggregate が、 z 方向に離れて平行に配置している様子が分かる。ここでは、この構造をツイスト・ラメラ (twisted lamella) と呼ぶ。挿入図は、水 layer と壁の間に Loop 型ポリマーが配置する様子を、一本の Loop を黄色でマークして示したものである。

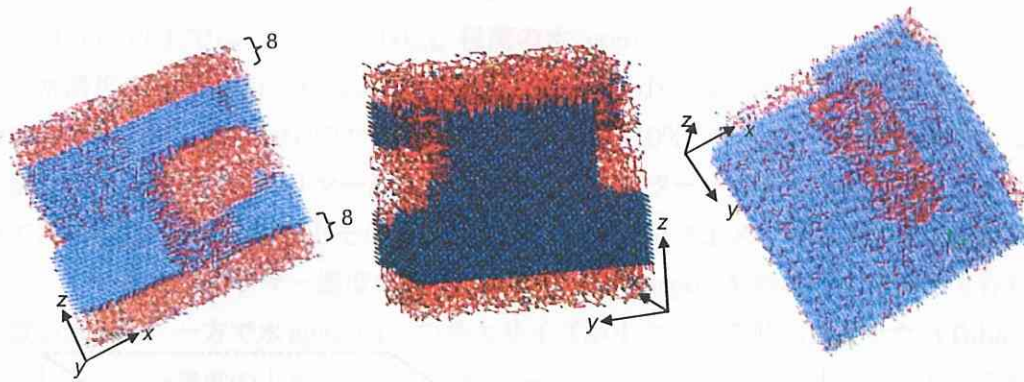


Fig. 4.12: 3方向から見た、水濃度40% (油濃度25%, ポリマー濃度35%) の熱平衡スナップショット. 水 aggregate は、 xy 平面に平行な2枚の穴あきの板状のものが局所的に z 方向に繋がったような、不完全なグリッド構造 (layer-passage 構造) をとる。

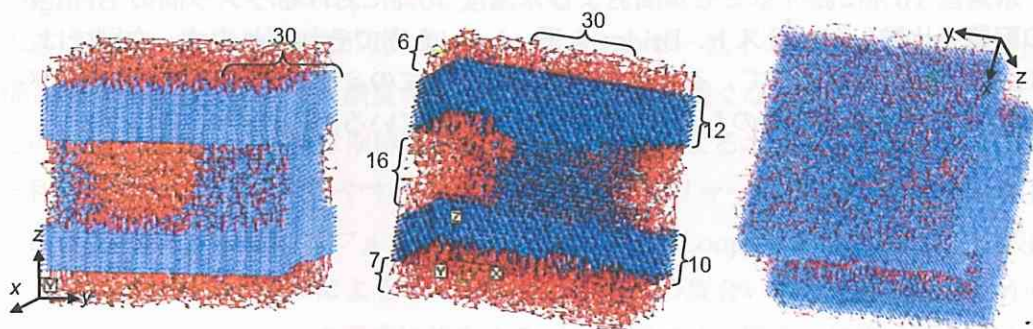


Fig. 4.13: 3方向から見た、水濃度50% (油濃度15%, ポリマー濃度35%) の熱平衡スナップショット. グリッド構造 (layer-passage 構造) が形成される。

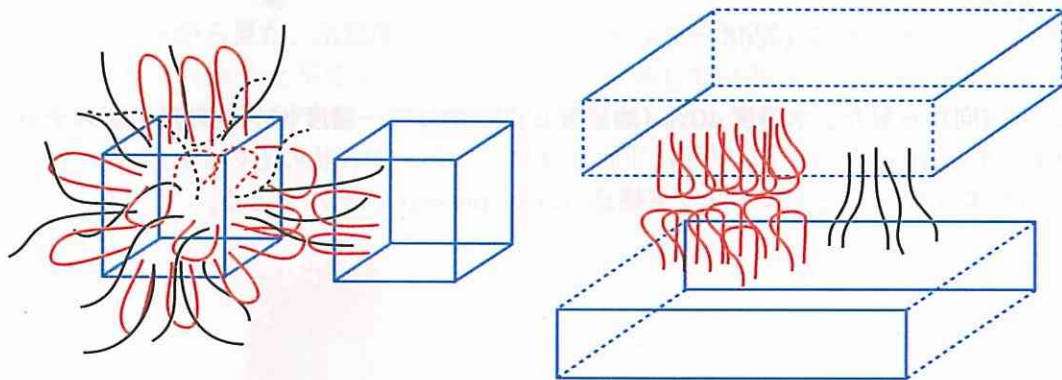


Fig. 4.14: 水濃度 10%におけるミセル間および水濃度 30%におけるラメラ間の Bridge と Loop の配置を比較したイラスト. Bridge を黒、Loop を赤でそれぞれ表す。右図では、Bridge と Loop の存在比を保って、それらの一部を記す。左のミセル間に比べ、右のラメラ間は、Bridge に比べより多くの Loop によって隔てられている。

4.1.3 ミセル構造に関する検証—水濃度 10%、20%の場合

水濃度 10%では、ポリマー濃度 21%以上でマイクロドメイン構造が見られるが、特にポリマー濃度 35%以上では、サイズ 100_{cube} 程度の水 aggregate、いわゆるミセルが分布した。また、水濃度 20%においても大きな構造体に混じって小さなミセルが分布したが、ここでは特に、比較的水 aggregate のサイズが均一な水濃度 10%の系について議論を進める。

水濃度 10%において、ポリマー濃度の上昇がミセルパターンをどのように変化させるかについて、水 aggregate の個数とその分布、ポリマーのコンフォメーションの変化に注目して調べた。その結果、ポリマー濃度の上昇によって、aggregate を形成せず孤立して存在する水の数が増加し、一方で水 aggregate の最大サイズが小さくなる傾向を見せた (Table 4.3)。つまり、ポリマー濃度の上昇によって、水 aggregate のサイズ分布が小さくなり、ミセルサイズの均一化が進んだ。それと同時に、ポリマー全体に占める、水 aggregate どうしを結ぶ Bridge 型ポリマーの割合が大きく増加し、Dangling 型ポリマーの割合が減少した。特に、サイズ 100_{cube} 以上の水 aggregate を結ぶ Bridge 型ポリマー (Bridge*) は、ポリマー濃度の上昇に伴い大きく増加した (Fig. 4.15)。

ポリマーのこうしたコンフォメーションの内訳の理由は、次のように説明することができる。ポリマー濃度が低いとき、ポリマー末端が水 aggregate と接合するかどうかは、ポリマーのエントロピー (translational entropy) を最大にすることと水との接合でポリマーのエントルピーを下げることとの競合で決まる。もし接合により獲得するエネルギー利得が大きければ、ポリマー濃度が低い場合でもエントルピー低下のために末端は水 aggregate と接合する。反面、ポリマー濃度が増加すれば、空間が狭くなるため、末端と結合しないことのエントロピー的利得は期待できず、また、接合によるエントルピーの減少 (エネルギー利得の増加) の機会を得やすくなる。そのため、ポリマー末端は水 aggregate に接合する。さらに、ポリマーのコンフォメーションが Bridge か Loop かは、一つには、伸張によるエントロピーの損失と屈曲によるエントロピーの損失の度合いのどちらが小さいかによって決まり、それはポリマーの濃度に依存する (本研究では、屈曲と伸張の別をエネルギー的に組み入れていない)。すなわち、ポリマー濃度が小さければ aggregate 間の距離が大きくなり、Bridge 型ではポリマーが伸張するのでエントロピー的に損である。しかし、ポリマー濃度が上昇すると空間が狭くなるため、Bridge の伸張度合いが小さくなりエントロピー的損失が小さくなる。反面、Loop 型はポリマー同士の排除体積により、狭すぎる空間には存在できない。そのため、ポリマー濃度の上昇により Bridge の割合が大きくなり易い。

Table 4.3: 水濃度 10%においてポリマー濃度を変化させた場合の、水 aggregate の数とサイズの変化. 第2列目の (iso=) は、1~10 cube から成る水 aggregate の内、1 cube 単独で存在する水の個数を指す。第5列目では、サイズが 1001 cube 以上の水 aggregate の個数を記し、{size=} 内にその水 aggregate のサイズを各系の全水 cube 数に対する割合で示した。

	1~10 cubes	11~100 cubes	101~1000 cubes	over
w10/o69/p21	1258 (iso=1055)	5	0	2 {size=57.2%, 30.3% }
10/ 55/ 35	947 (iso=796)	3	11	2 {size=40.2%, 13.5% }
10/ 48/ 42	890 (iso=747)	1	22	2 {size=8.28%, 7.90% }
10/ 41/ 49	755 (iso=664)	1	18	3 {size=13.0%, 8.23%, 8.03% }

ミセルパターンのポリマーコンフォメーションについて得られた上記の結果は、他で MC シミュレーションや実験によって得られた結果と符号する。たとえば、ABA ブロックコポリマーと親 B ブロック溶媒 (B ブロックとは親和的で A ブロックとは親和的でない溶媒) との 2 成分系では、A ブロックが集積して core をつくりその周りを B ブロックと溶媒が取巻いてミセルパターンが形成される。このとき、ポリマー濃度に対するポリマーコンフォメーションの変化を MC 法によって求めた結果は、A ブロックの溶媒との非親和性強度が比較的大きい場合に関して、本研究の結果と一致する [35]。また、実験的に、ABA ブロックコポリマー (PEO-PI-PEO, PEO = poly(ethylene oxide), PI = poly(isoprene)) と水/油 (isooctane) の 3 成分系に界面活性剤 (AOT, sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate) を加えた系において、ポリマー濃度のある程度の上昇によってポリマーがミセル間を架橋する割合の増すことが、系の弾性の増加によって推測されている [17]。

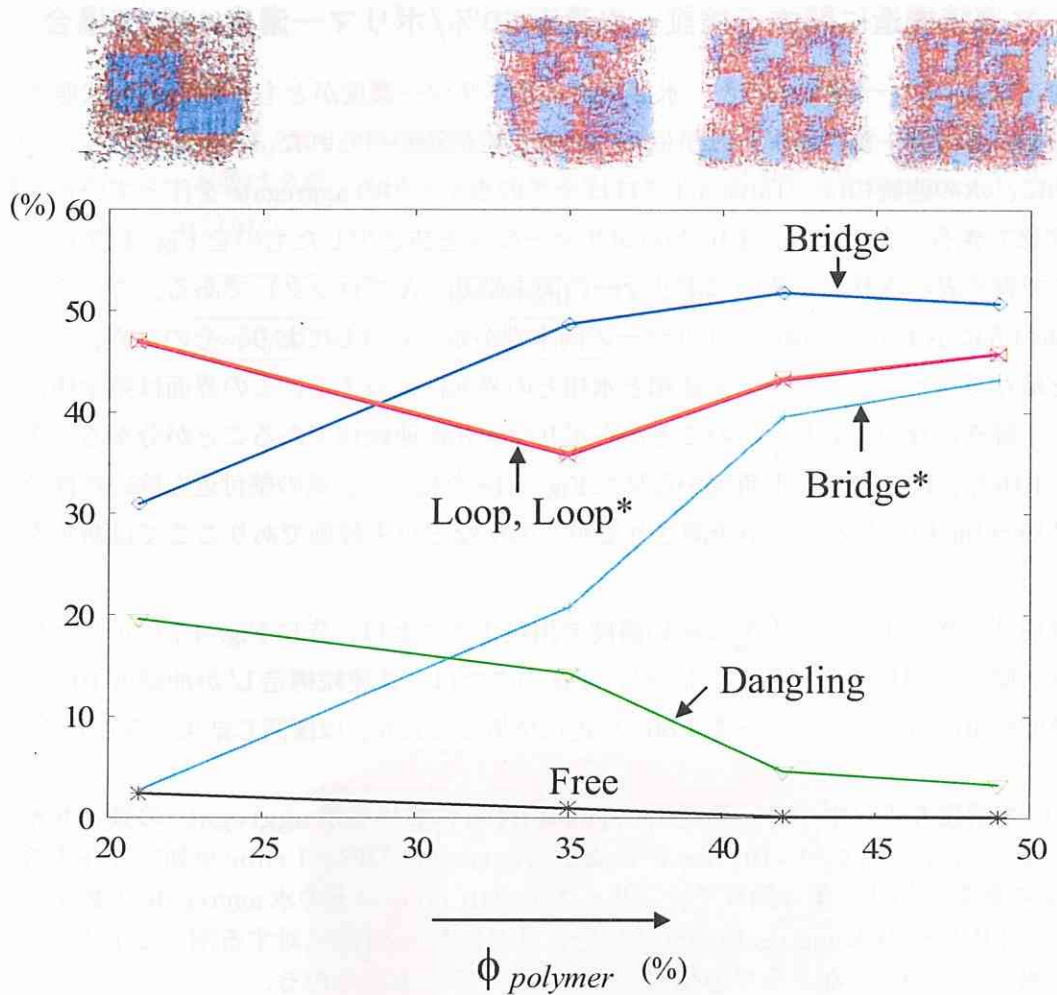


Fig. 4.15: 水濃度 10%における、ポリマーコンフォメーションのポリマー濃度依存性（熱平衡状態）。本グラフの上部に示した各スナップショットにおけるポリマーコンフォメーションの内訳を示す。横軸がポリマー濃度、縦軸が各コンフォメーションをもつポリマー本数の全ポリマー本数に対する割合。紺が Bridge, オレンジが Loop, 黄緑が Dangling, 黒が Free を指す。水色の Bridge*は、Bridge のうち特にサイズが 100 以上の水 aggregate 間を架橋しているものを指す。同様に、ピンクの Loop*も、Loop のうちサイズが 100 以上の水 aggregate に属しているものを指すが、ほとんど Loop に重なる。ポリマー濃度の上昇に伴い、ミセル間を架橋する Bridge*の割合が大きく増加し、Dangling の割合が減少することが分かる。

4.1.4 共連続構造に関する検証—水濃度 50%/ポリマー濃度 49%の場合

水濃度 50%/ポリマー濃度 49%と、水濃度およびポリマー濃度がともに最も高い状態では、水相とポリマー+油の相が入れ子になった共連続構造が得られた (Fig. 4.16)。

具体的に、水の連続相は、Table 4.4 でほぼ全ての水が一つの aggregate を作っていることから確認できる。また、Fig. 4.16 からポリマーのみを抜き出したものを Fig. 4.17 に示す。ここで青く表示されているのはポリマーの両末端基 (A ブロック) である。この系では、Table 4.5 に示すようにほぼ全ポリマーの両末端が水と結合しており、そのため、この青い点を結んだラインがポリマー+油相と水相との界面に一致する。この界面は系全体にわたって一続きになっており、このことからポリマー相が連続相であることが分かる。また、Fig. 4.16 や、Fig. 4.17 を別角度から見た Fig. 4.18 を見ると、系の壁付近を除いた部分では構造が cubic 相であることが予測されるが、曲率などが未評価でありここでは断定を避ける。

共連続構造が水、ポリマーともに高い濃度で出現することは、先に Fig. 4.7 に示した相図における傾向と同じであった。すなわち、Fig. 4.7 では、共連続構造 L' が油濃度 10% 以下で水濃度約 40% 付近、ポリマー濃度 60% 付近に位置しており、ほぼ同じ結果とみなせる。

Table 4.4: 水濃度 50%/ポリマー濃度 49%(w50-p49) における水 aggregate の数とサイズ. 第2列目の (iso=) は、1~10 cube から成る水 aggregate の内、1 cube 単独で存在する aggregate の個数を指す。第5列目では、サイズが 1001 cube 以上の水 aggregate の数を記し、{size=} 内にその水 aggregate のサイズを各系の全水 cube 数に対する割合で示す。ほぼ全ての水がどこかでつながって連続相を形成していることが分かる。

	1~10 cubes	11~100 cubes	101~1000 cubes	over
w50/o1/p49	234 (iso=214)	0	0	1 {size=99.6% }

Table 4.5: 水濃度 50%/ポリマー濃度 49%(w50-p49) におけるポリマーのコンフォメーション. ポリマー本数は全部で 882 本. ほぼ全てのポリマーが両末端を水 aggregate と結合させていることが分かる.

	Bridge+Loop	Dangling	Free
w50/o1/p49	881	1	0

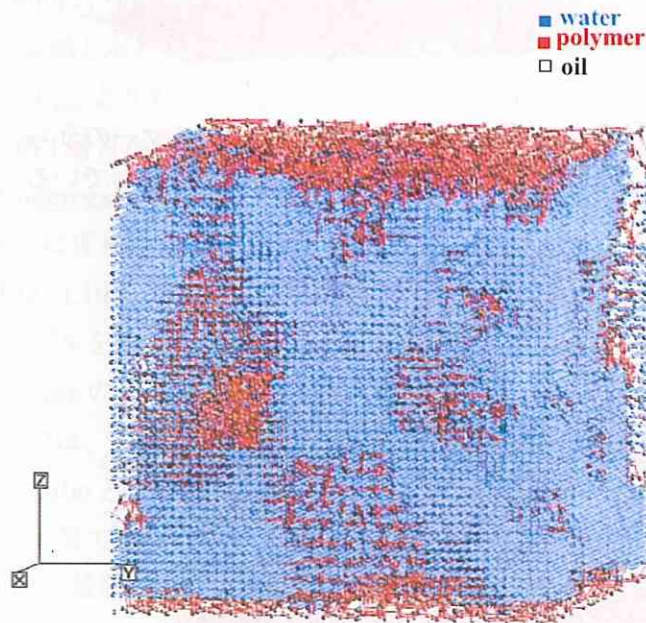


Fig. 4.16: w50-p49 における熱平衡パターン. 共連続構造を示す。

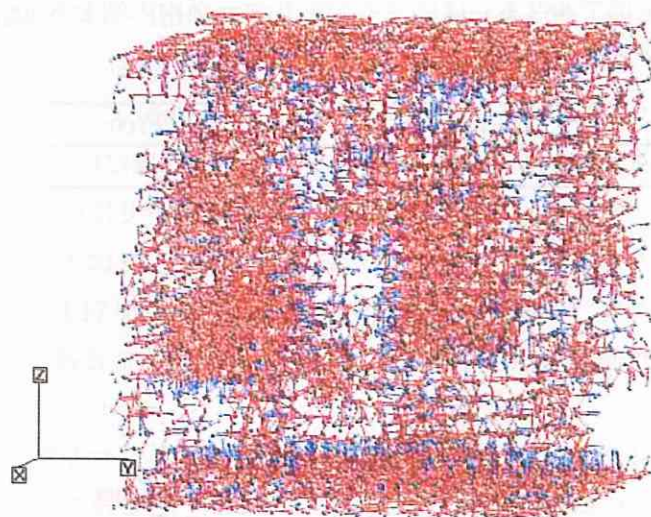


Fig. 4.17: w50-p49における油+ポリマー相のパターン. ポリマーのうち、ポリマーの両末端親水基を青で、それ以外を赤で記す。青は水との界面上に並んでいる。

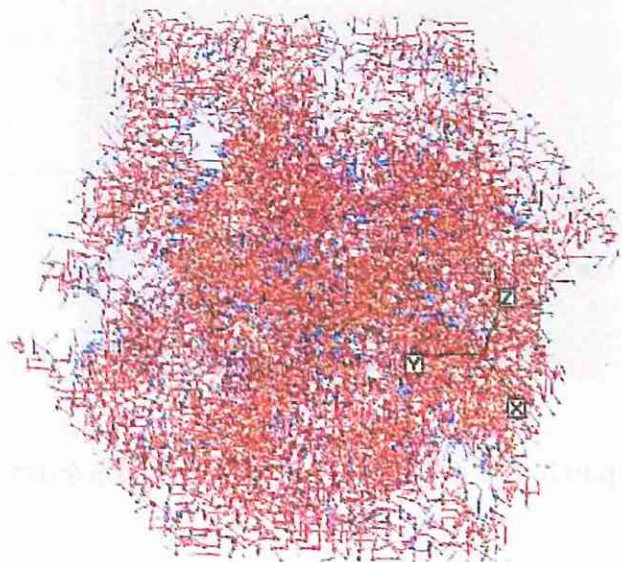


Fig. 4.18: w50-p49における油+ポリマー相のパターン.Fig. 4.17を別角度から見た図。

4.2 squarish パターンのモデル依存性

本シミュレーションで得られたパターンは、ミセルやラメラなど全てにおいて、表面がフラットな squarish (角張った) パターンである。これは、簡単にいうと、水 aggregate にポリマー末端が結合する際に、本シミュレーションモデルでは水 aggregate の第一層目にポリマー末端が埋め込まれるため水 aggregate がフラットになる、ということである。以下では、水-油 (油+ポリマー) 界面が球面や曲面ではなくフラットになる理由を詳述する。

4.2.1 squarish pattern

squarish パターンの出現理由としてまず、親水性ポリマー末端 cube が 5 方向 (ポリマーボンドの親油性により、6 方向の内、ボンド方向を除く) の最隣接水 cube と等しく相互作用するということが挙げられる。

本モデルでは基本的に、引力的相互作用が 6 方向の最隣接 cube との間に同時に等しく働く。また、ポリマー末端と水の間引力的相互作用エネルギー E_{pw} は、水同士に働く引力的相互作用エネルギー E_{ww} よりも大きい。よって、ポリマー末端は、水 aggregate と接合する際、水 aggregate の第 1 層目から水 cube を押し出してそこに入り込むように配置する。ポリマー末端 cube が水 aggregate の表面に置かれて 1 面だけを水 cube と接合させるよりも、水 aggregate の第 1 層目に埋め込まれて 5 面を水 cube と接合させる方がエネルギー的にはるかに有利である (Fig. 4.19)。仮に、ポリマー末端 cube の 1 面だけが最隣接の水 cube と相互作用するようにモデルを変えるとすれば、ポリマー末端は水 aggregate の表面に接合し、そのとき、水 aggregate の表面は界面を最小にするために球面となるだろう (Fig. 4.20)。

さらに、本モデルでは、引力的相互作用エネルギーは 6 方向の最隣接 cube とは等しく作用するが、斜め隣の cube とは作用しない。一般的に、系が 3 次元立方格子の場合、斜め方向と水平垂直方向が同等ではないという格子の形状が、結果に影響を与えるという指摘がある。隣接する 26 個 (最隣接および斜め隣) の cube との相互作用をすべて等しく置いてこの影響を回避した例もある [5]。しかし本研究では、Fig. 4.3 中 w10-p0 および w30-p0 の水/油 2 成分系において、球形のパターンが得られている。本研究の場合、ひとたびポリマーが加わり E_{ww} よりも強い E_{pw} が働く時に全てのパターンが squarish になっているのである。もし仮に、ポリマー末端 cube が斜め隣の水 cube とも相互作用するようにモデルを変えたなら、ポリマー末端は、水 aggregate のフラットな表層に埋め込まれるよりも、球面

状の表層に埋め込まれる方がエネルギー的に有利である。そのため、水 aggregate は球形になる (Fig. 4.21)。実際に、水濃度 30%/ポリマー濃度 35%の系について、このように斜め隣にも最隣接と同じ相互作用を与えたシミュレーションを行った。その結果、水 aggregate 表面すなわち水-油界面は球面になった (Fig. 4.22)。これに対し、ポリマー末端が5方向の最隣接の水 cube とのみ相互作用する本モデルでは、水 aggregate の表面が球状であることによるエネルギー的メリットはなく、より多くのポリマー末端が水 aggregate と効率よく接合できエネルギー的に有利である、フラットな面が形成される。そのため、本研究で得られるパターンは squarish になるのである。

4.2.2 squarish pattern を得ることの利点

前項で述べたように、squarish なパターンは、相互作用の向きと、相互作用エネルギー E_{pw} が E_{ww} よりも大きいことによって得られたと説明できる。実際、ポリマー末端に幾つの末端基がどれだけの強さを持って存在するかによって水素結合による相互作用が決まる、というのは妥当な考え方である。

大抵の生体システムでは、親水基を頂点として親油性鎖を V 字型に配したポリマーが、V 字部分を向い合わせてフラットな脂質二重層を作っている (Fig. 1.1)。本ポリマーモデルでも、ツイスト・ラメラ (twisted lamella) に見られるように、両親水性末端を水層に向け親油性部分をループ型に保ち、ループ部分を向い合わせてフラットな脂質 2 重膜を作ることができる (Fig. 4.14 右図)。両システムは 2 重膜の形成の仕組みが非常に類似している。

こうしたことから、本モデルを脂質 2 重膜、細胞膜あるいは人工生体膜のモデルに用いることが可能である。特に細胞膜や人工生体膜は、表面が平らなだけではなく、膜がある程度水を透過させることや、血管などでは表面においてたんぱく質の非特異的吸着に起因する血栓生成を抑えることが要求されるため、本モデルのようにポリマーが水に埋め込まれるモデルは有効であろう。

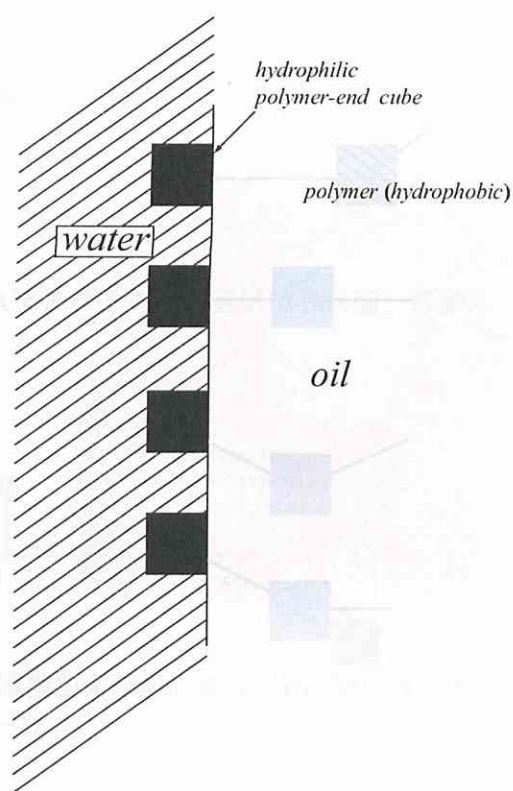


Fig. 4.19: 本モデルにおいてポリマー末端 cube が水 aggregate と接合する場合の水-油界面の様子.

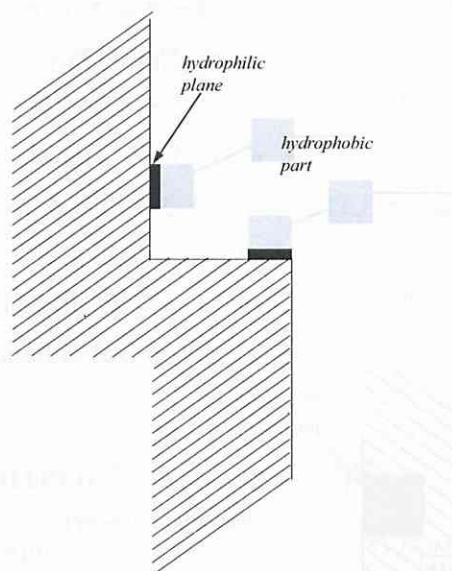


Fig. 4.20: ポリマー末端の一面のみが相互作用をするモデルの場合.

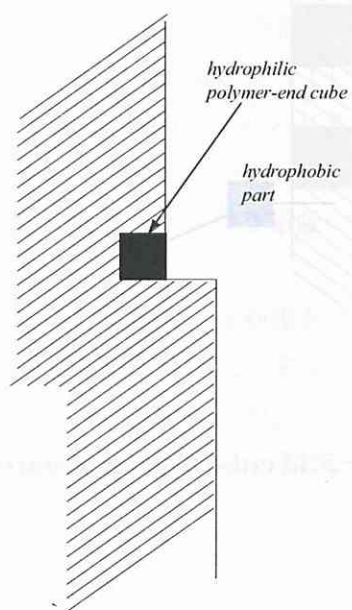


Fig. 4.21: ポリマー末端が最隣接および斜め隣接の全 26cube (2次元平面では全 8cube) の水と相互作用するモデルの場合.

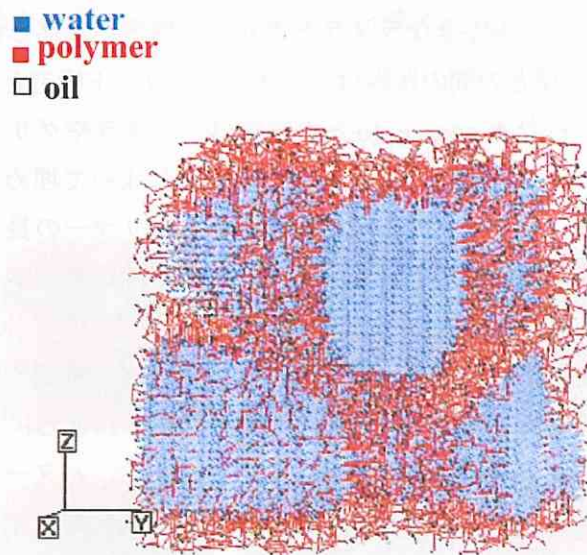


Fig. 4.22: E_{ww}, E_{pw} が最隣接および斜め隣接 cube 間に作用するモデルにおいて得られた、w30-p35 の熱平衡パターン.

4.3 境界条件がパターンに及ぼす影響について（ラメラ、グリッド（layer-passage）構造の形成と閉じ込め効果）

本シミュレーションでは、 x, y 方向には周期的境界条件を与えたが、 z 方向には周期的境界条件を与えず（free-boundary condition）、平行な壁に閉じ込められた状態を表現した。このとき、ポリマー濃度 35%において得られたマイクロドメイン構造は、水濃度の上昇にともないミセル、ラメラ（twisted lamella）、グリッド（layer-passage）構造へと変化した。特に、水濃度 30%、50%で見られたラメラおよびグリッド構造は、その規則性（配置）が系の対称性と一致していた。また、不完全なラメラとグリッド構造が共存した水濃度 40%では、壁に平行な水 aggregate と壁との間の距離は、ラメラやグリッド構造とほぼ同一であった。すなわち、壁とそれに平行な水 aggregate との空隙は、ラメラやグリッド構造と同じく、両末端をその水 aggregate に結合させた Loop 型ポリマーによって埋め尽くされた。つまり、水濃度が高い領域では、パターンの出現に壁の存在とポリマーの長さとが関わっており、ラメラやグリッド構造のような規則的なパターンが、壁間距離とポリマードメインの周期との整合によって発現していることが推測された。（Fig. 4.3 から、水 aggregate と壁との距離に注目すると、共連続構造を除き、全般的に水濃度が高い領域では、パターン形成に壁の存在とポリマーの長さとが関わっていることが分かる。）さらに、ポリマー濃度が 35%以外ではラメラやグリッド構造は見られず、このことから、パターンの繰り返し周期が、現モデルにおいてはポリマー濃度 35%の場合に、特に壁間距離と整合することが分かった。

このように、本シミュレーションにおいては、親油性の壁による系の閉じ込めが、ポリマーの長さ、3成分比とともに整合パターンの出現に影響していると結論付けられる。ために比較のため、周期的境界条件以外、すなわち z 方向にも周期的境界条件を与えるという条件変更以外、本シミュレーションとまったく条件を変えないシミュレーションを、ポリマー濃度 35%の系について行った（Fig. 4.23）。その結果、水濃度の小さい領域で得られたミセルパターンは両シミュレーション条件で類似していたが、ラメラやグリッド（layer-passage）構造といった規則的なパターンは z 方向に周期的境界条件を与えた場合には得られなかった。

本シミュレーションにおけるポリマーモデルには、ポリマーの排除体積効果やボンドが水を排斥する効果は含まれるが、ポリマー同士が同種ブロック間で自己集積する引力的な

力は陽には取り入れられていない。モデルに取り入れた相互作用は、油-油、水-油、油-ポリマー末端親水基、ポリマーボンド間に働く van der Waals 結合エネルギーを基準にした場合の、相対的な水-水、水-ポリマー末端間の水素結合エネルギーのみである。これは、実験的に得られた前掲の水/油/ABAブロックコポリマー3成分系（バルク状態）の相図 Fig. 4.7においてラメラパターン (L_d) が広い濃度領域で得られるのに対し、本シミュレーションではラメラパターンが出現しにくくなっていることの大きな要因と考えられる。しかしながら、これは単に、設定しているシステム（ポリマー同士の親和度とポリマーと溶媒の親和度の差）の違いである。本ポリマーモデル、シミュレーションモデルで squarish パターンを得られるという利点のあることは、全節に述べた通りである。

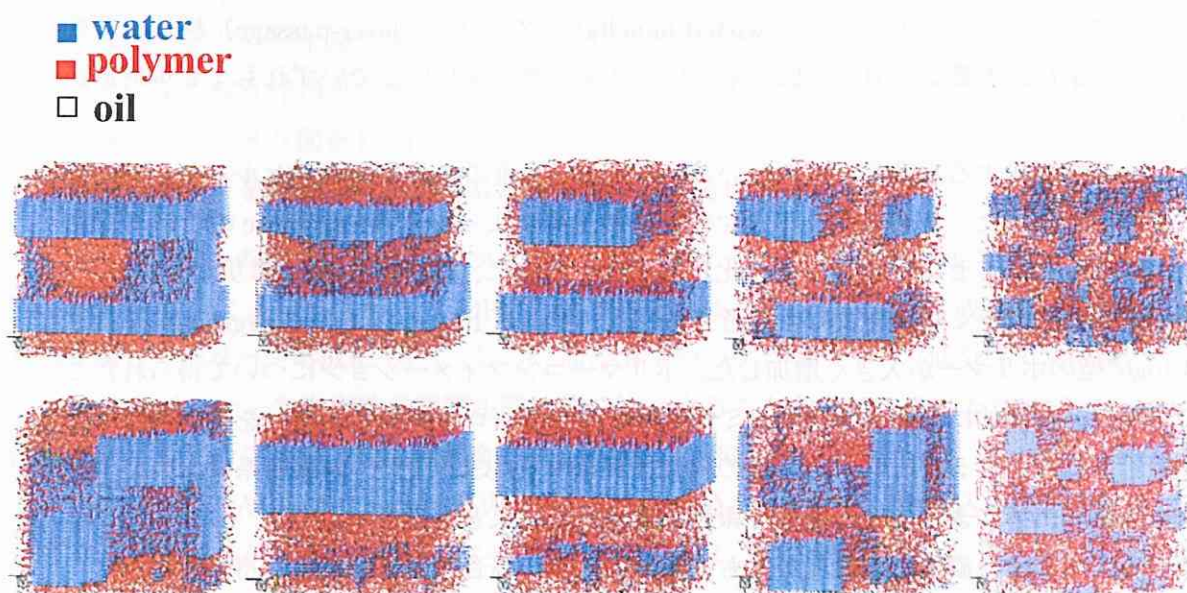


Fig. 4.23: z 方向に周期的境界条件を加えた系 (bulk system) と、加えなかった系 (confined system) における、パターンの相違. 上の5つが、 z 方向に周期的境界条件を与えなかった場合に得られたパターンである。この境界条件が、本シミュレーションの基本モデルである。下の5つが、比較のために z 方向に周期的境界条件を与えた場合のパターンである。右から左に向って、構成成分比は順に、w10/p35, w20/p35, w30/p35, w40/p35, w50/p35 である。

4.4 熱平衡状態に関するシミュレーションのまとめ

水/油/ABA型両親媒性ブロックコポリマー (A:親水性、B:親油性) 3成分系について、粗視化モデルを用いてメソスケールの可視化シミュレーションを実施した。手法として、メトロポリスアルゴリズムに基づくMC法を用いた。また、系は単純立方格子で表し、 z 方向のみ平行な親油性の壁に挟まれているとした。初期配置は、水、油、ポリマーのランダム配置とした。

3成分比の違いによる熱平衡パターンの変化を調べた結果、ポリマー濃度が35%に増加したとき、水と油の2相分離の状態が解消されて、系内にマイクロドメインからなるパターンが現れた。とくに、ポリマー濃度35%の状態では、水濃度の上昇にともない、パターンが、ミセル、ツイスト・ラメラ (twisted lamella)、グリッド (layer-passage) 構造へと変化した。また、水濃度が10%と低い系ではポリマー濃度35%以上でいずれもミセル構造が見られた。

ミセルを形成する水濃度10%において、ポリマー濃度の上昇によるミセルパターンの変化を詳しく調べた。その結果、ポリマー濃度の上昇によって、水 aggregate のサイズ分布が小さくなり、ミセルサイズの均一化が進んだ。同時に、Dangling型のポリマーが減り、系の粘弾性に大きく影響を及ぼすと考えられる、サイズ 100_{cube} 以上の水 aggregate を結ぶ Bridge*型のポリマーが大きく増加した。ポリマーコンフォメーションについて得られたこの結果は、理論的にも妥当であり、ミセル形成を行うブロックコポリマーを含む系について報告されたMCシミュレーションの結果と符号する [35]。また、同様の系においてポリマー濃度の上昇により弾性の増加を報告した実験の結果とも符合する [17]。

一方、ポリマー濃度、水濃度がともに非常に大きい場合、共連続構造が得られた。

ミセル構造、ラメラ構造、共連続構造について、パターンの出現の傾向は、バルクの水/油/PEO-PPO-PEO 3成分系に対して実験的に得られた相図の示す傾向と類似していた [14, 15]。ただし、実験ではラメラパターンの出現領域が非常に大きいのに比べ、本シミュレーションではその特徴を示さなかった。

本シミュレーションにおいて、ツイスト・ラメラやグリッド (layer-passage) 構造を見ると、壁とそれに平行な水 layer との間隙がループ型ポリマー+油の層で埋め尽くされていた。水 layer と壁との間の距離は両パターンで等しく、長い親油性部分 (Bブロック) をもつ本モデルポリマーで上手くループを作り得る大きさであった。また、 z 方向にも周期的境界条件を与え、壁を取り去った状態でシミュレーションを行うと、少なくともポリマー

濃度が35%の系では、ツイスト・ラメラやグリッド (layer-passage) パターンを得ることが出来なかった。これらのことから、本モデルにおいては、3成分が壁に閉じ込められた状態で、3成分比やポリマー長がうまく選択された場合に、壁間距離と整合するラメラパターンが形成されると考えられた。これには、本モデルにおいて、ポリマーcubeやボンド間の排除体積効果は加味しているが、ポリマー各ブロックの自己集積性を陽には取り入れていないことが影響していると思われる。

ただし、この相違は単に設定しているシステムの違い—ポリマー同士の親和度と、ポリマーと溶媒の親和度との差に関する設定の違い—である。また、本モデルには、squarishなマイクロドメインを形成するという大きな要素がある。このsquarishなパターンは、相互作用の向きと、相互作用エネルギー E_{pw} が E_{ww} よりも大きいことによって得られるものである。実際、ポリマー末端に幾つの末端基がどれだけの強さを持って存在するかによって水素結合による相互作用が決まる、というのは妥当な考え方である。さらに、得られたラメラの構造が、ラメラ間をLoop型ポリマーによって隔てた脂質2重膜構造であることは、本3成分系モデルを膜構造のモデル系として用いる可能性を与えている。

パターン形成への閉じ込め効果については、ABAブロックコポリマーメルト系について、Horvatによるシミュレーション (DDFT) [13]がある。また、平行な壁に3成分が閉じ込められた場合のパターン形成については、水/油/ABブロックコポリマー (低分子) 系において、ラメラパターンの安定性が壁間距離に強く依存することを詳細に調べた Tasinkevychによるシミュレーション (平均場理論に基づく計算) [36]がある。しかし、本シミュレーションのように、ABAブロックコポリマーを含む3成分系において、閉じ込め条件のもとで多くの熱平衡パターンを生成したシミュレーションは、他に例がない。

第5章 剪断流動場下における、シミュレーションの結果と考察

本章では、熱平衡シミュレーションに続いて、前章で得られた熱平衡パターンに剪断流動場（以下、shear 場）を与えた場合のパターンの変化を議論する。このとき、shear 場を 2.2 節に示したように、Kramers ポテンシャルを用いて表し、shear の向きが系の中心を原点としてそれより z 軸方向上部では $-y$ 方向、 z 軸方向下部では $+y$ 方向になるように与えた。すなわち、ある成分が (x, y, z) から (x', y', z') に遷移する場合の Kramers ポテンシャルの増分 ΔU_{kr} は、(2.7)、(2.9)、(2.10)、(2.11) 式より次のように表される。

$$\begin{aligned}\Delta U_{kr} &= \frac{-k\zeta}{2} \left(\frac{z' + z - (kmax - 1)}{2} \right) (y' - y) \\ &= 0.01k_B T \left(\frac{z' + z - (kmax - 1)}{2} \right) (y' - y)\end{aligned}\tag{5.1}$$

ただし、 k は溶媒の速度勾配、 ζ は油溶媒に対する水およびポリマーの摩擦係数、 $kmax$ は系の z 方向のサイズである。また、一回の遷移における移動の範囲は、3次元方向にそれぞれ $-1 \sim +1_{cube}$ とした。

本章は以下のように構成される。第1節では、各成分比について、shear 場でのパターンの遷移の概要を述べる。第2節では、各系の shear 場におけるパターンの遷移の様子と各系のパターンの違いを詳細に述べる。第3節では、shear 場における粘度の評価の手法を説明し、特に熱平衡状態でミセルパターンを示す系について、実際に粘度の違いを議論する。第4節で本章のまとめを述べる。

5.1 パターンの変化の概要

熱平衡状態でミセルパターン、ツイスト・ラメラ (twisted lamella)、グリッド (layer-passage)、共連続パターンを得た水濃度 10%, 30%, 50%、ポリマー濃度 35%, 42%, 49% の系について、shear 場における定常パターンを得た。その結果を Fig. 5.1 に示した。定常状態への到達は、パターンの変化する様子 (形、動きの向きと速さ) が定まってきたことにより判定した。なお、比較のため、同じ成分比における熱平衡パターンを Fig. 4.3 から抜き出して Fig. 5.2 にまとめた。

今、shear の向きは、系の中心よりも上方では左側、下方では右側である。水濃度、ポリマー濃度が共に低い場合には水 aggregate が流れの向きに移動しながら上方と下方に偏って集積した。また、ポリマーは shear 方向へ伸張した。一方、水濃度が増加すると、流れ方向への移動の速度が低下した。特に、水濃度、ポリマー濃度が共に大きい場合、流れ方向への移動はほとんどみられず、パターンの変化もほとんど無かった。

次節以降では、まず熱平衡状態でミセルパターンを形成した系 (w10-p35~p49) について、次にラメラ、グリッド (layer-passage) パターンを示した系 (それぞれ w30-p35, w50-p35) について、最後に共連続パターンを示した系 (w50-p49) について、それぞれ詳細に結果を考察する。

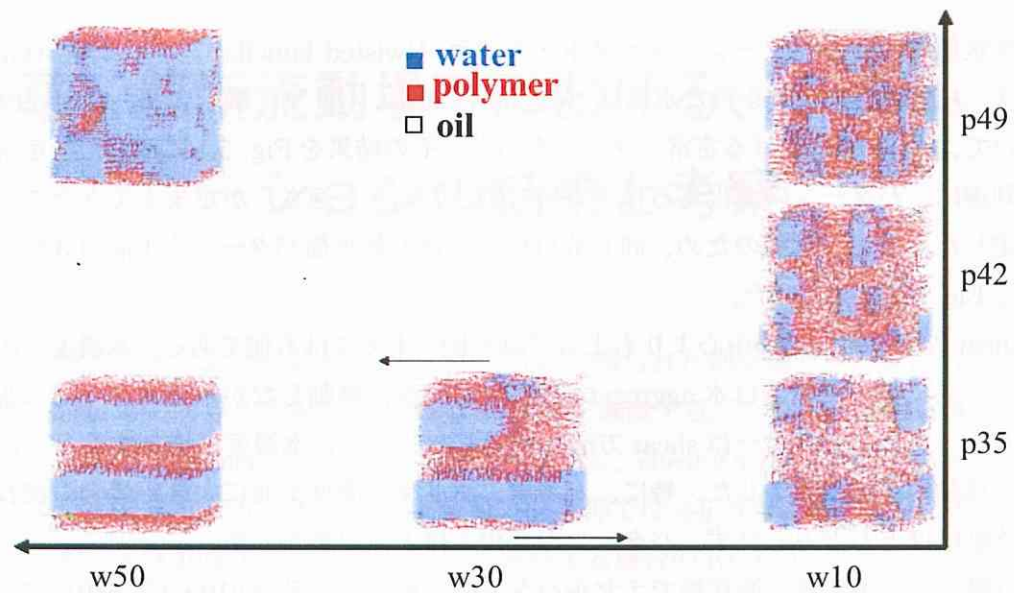


Fig. 5.1: shear 場における定常状態のパターン.

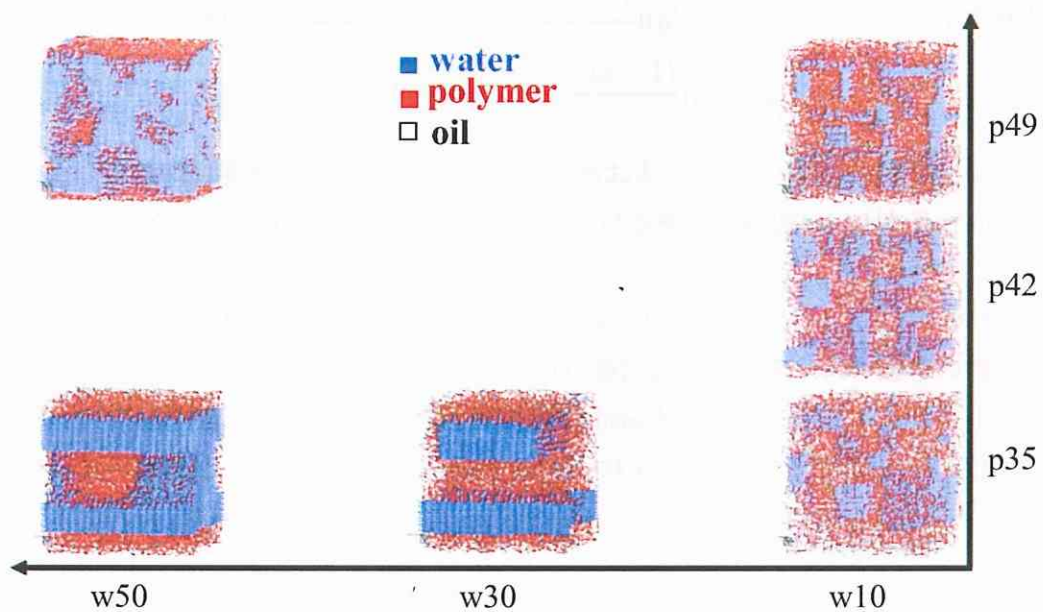


Fig. 5.2: Fig. 5.1 に対応する熱平衡状態のパターン.

5.2 shear場におけるパターンの成分比依存性

5.2.1 熱平衡状態でミセル構造を持つ系についての検証

—水濃度10%の場合

水濃度10%/ポリマー濃度35%について、熱平衡パターンをshear場に晒してからの600,000ステップに亙るパターン変化をFig. 5.3に示した。各スナップショットは、25,000ステップごとの抽出パターンである。

まず、水 aggregate が shear 方向に変形しながら移動し、その過程で、系の z 方向中心部分にあった水 aggregate が系の上方と下方に集積し、系中に偏って分布するようになった (Fig. 5.3 のフレーム1~6)。その後、水 aggregate は変形と分散、集積を繰り返しながら (フレーム7~18)、十分に時間が経つとより上方と下方に偏って分布した (フレーム19~23)。そのとき、ポリマーが shear 方向へ伸長する様子も確認された (たとえば Fig. 5.3 のフレーム19 上方、下方など)。また、shear 印加後の水 aggregate およびポリマーの長さ、ポリマーコンフォメーションの変化は、MC ステップに対して一方向の運動 — すなわち、徐々に aggregate が大きくなる、あるいはポリマーが shear 方向へ伸びていく、など — ではなかった。

shear 印加による水 aggregate の数とサイズの変化に関して、Fig. 5.4 に水 aggregate の数 (その大半は孤立した水の数) の MC ステップに対する推移を示した。同時に、サイズが10以上の水 aggregate の個数と、そのうちサイズが100以上の水 aggregate の個数の推移を Fig. 5.6 にまとめて示した。合わせて、系中の最大の水 aggregate のサイズの推移も Fig. 5.5 に示した。一方、shear 印加によるポリマーの2乗末端間距離の平均値の推移を Fig. 5.7 に、ポリマーのコンフォメーションの推移を Fig. 5.8 にそれぞれ示した。

上記全5つのグラフから、shear 印加後 MC ステップが進むにつれ、水 aggregate の数やサイズが減少と増加を繰り返し、ポリマーが shear 方向への伸長と収縮を繰り返すことが見て取れる。特に、Fig. 5.7 (ポリマー末端間距離の推移) と Fig. 5.4 (水および水 aggregate の数の推移) から、ポリマーの末端間距離の増・減と水 aggregate の数の減・増がよく対応することが分かった。また、Fig. 5.6 に示す、サイズが100以上の水 aggregate の個数の減・増も、横軸 (MC ステップ) がわずかにずれるが、ポリマーの末端間距離の増・減や水 aggregate の数の減・増と対応した。さらに、Fig. 5.5 (系中の最大の水 aggregate のサイズの推移) を Fig. 5.7 (ポリマー末端間距離の推移) と比べると、水 aggregate が最も大

大きく成長する時にはポリマーは収縮し、最大 aggregate のサイズが抑えられる時にはポリマーが伸長していることが分かった。また、Fig. 5.8 (ポリマーのコンフォメーションの推移) から、全 MC ステップを通じて Dangling 型ポリマーが増加すること、ただし、途中、ポリマーの収縮時に、Loop 型ポリマーが増すことが分かった。

以上をまとめると次のようになる。

1. shear 印加直後、孤立した水や小さな水 aggregate が互いに凝集し (よって、水 aggregate の数が減少し)、ポリマーは shear 方向に伸長、Dangling 型が増す。(Fig. 5.3 の 0~3 フレーム)
2. ついで、水 aggregate から水が分散する一方、水 aggregate どうしは接合し、水 aggregate のサイズが成長する。ポリマーは収縮、コンフォメーションとしては Loop 型が増す。(3~10 フレームあたり)
3. 水 aggregate はさらに成長し (10~12 フレーム)、その後この大きな水 aggregate が再び分散して、ポリマーが shear 方向に伸長する (12~18 フレーム)。このとき、水 aggregate の上面と下面への集積が顕著になり、ポリマーの Loop 型のコンフォメーションは再び減少する。
4. 水 aggregate が成長しポリマーが収縮する。(18 フレーム以降)

一方、ポリマー濃度が 49% に上昇した場合について、25,000 ステップ毎のパターンの変化を Fig. 5.9 に示した。これによると、特に系の上方と下方で水 aggregate の形が shear 方向へ歪み、aggregate は shear 方向へ移動したが、系の中央部ではほとんどパターンの変化も移動も見られなかった。すなわち、パターンの移動は油溶媒の shear 勾配にそっているように概観された (詳細は次節に示す)。また、ポリマー濃度 35% で見られた aggregate の分布の偏りや数の変動は見られなかった。ここで、2 乗末端間距離の平均値を Fig. 5.10 に示す。これを見ると、ポリマー濃度 35% の場合と同様にポリマーは特に y 軸方向 (shear 方向) へ大きく伸張するが、その変化はポリマー濃度 35% の場合のように伸長と収縮を繰り返すのではなく、伸長しやがて収束するという MC ステップに対するほぼ一方向の運動であることがわかる。さらに、ポリマーのコンフォメーションの shear 場中での変化を、Fig. 5.11 に示す。これによると、ポリマー濃度 49% では、shear を加えた直後に Bridge と Dangling の割合が増し Loop の割合が減少する傾向にあるが、ほぼ熱平衡状態のコンフォメーションの内訳を保つことが分かった。また、ポリマー濃度 49% の熱平衡状態では、サイズが 100_{cube} 以上の水 aggregate 間を架橋する Bridge* 型ポリマーの割合が大きかったが、shear 場中で

も Bridge* の割合が概ね維持された。

更に、ポリマー濃度が 35% と 49% の中間の 42% の系について、25,000 ステップ毎のパターンの変化を Fig. 5.12 に示した。概観すると、パターンの MC ステップに関する遷移が、ポリマー濃度 35% と 49% の場合の中間的な特徴を示すことが分かる。すなわち、系中の水 aggregate の分布は、全フレームを通してポリマー濃度 35% よりも一様であり、ポリマー濃度 49% よりも偏っていた。ポリマーの 2 乗末端間距離の平均の、MC ステップに対する推移を、ポリマー濃度 35%, 49% の結果と合わせて Fig. 5.13 に示した。これより、ポリマー濃度 42% においても、ポリマー濃度 35% のような伸長と収縮の繰り返しは見られないことが分かった。

最後に、shear 場におけるミセルパターンの変化のポリマー濃度依存性に関するまとめとして、shear 場定常状態における水とポリマーの移動速度の分布と濃度の分布を、 z 位置毎にプロットして Fig. 5.14 および Fig. 5.15 に示す。これを見ると、これまでに述べたように、ポリマー濃度が低いほど、水とポリマーの z 方向の分布の非一様性が著しいことが明白である。また、ポリマー濃度が低いほど、水・ポリマーの移動速度の z 方向の勾配のゆらぎが大きいことが分かった。水とポリマーの濃度と移動速度の分布に関しては、次節で粘度を議論する際に改めて詳しく述べる。

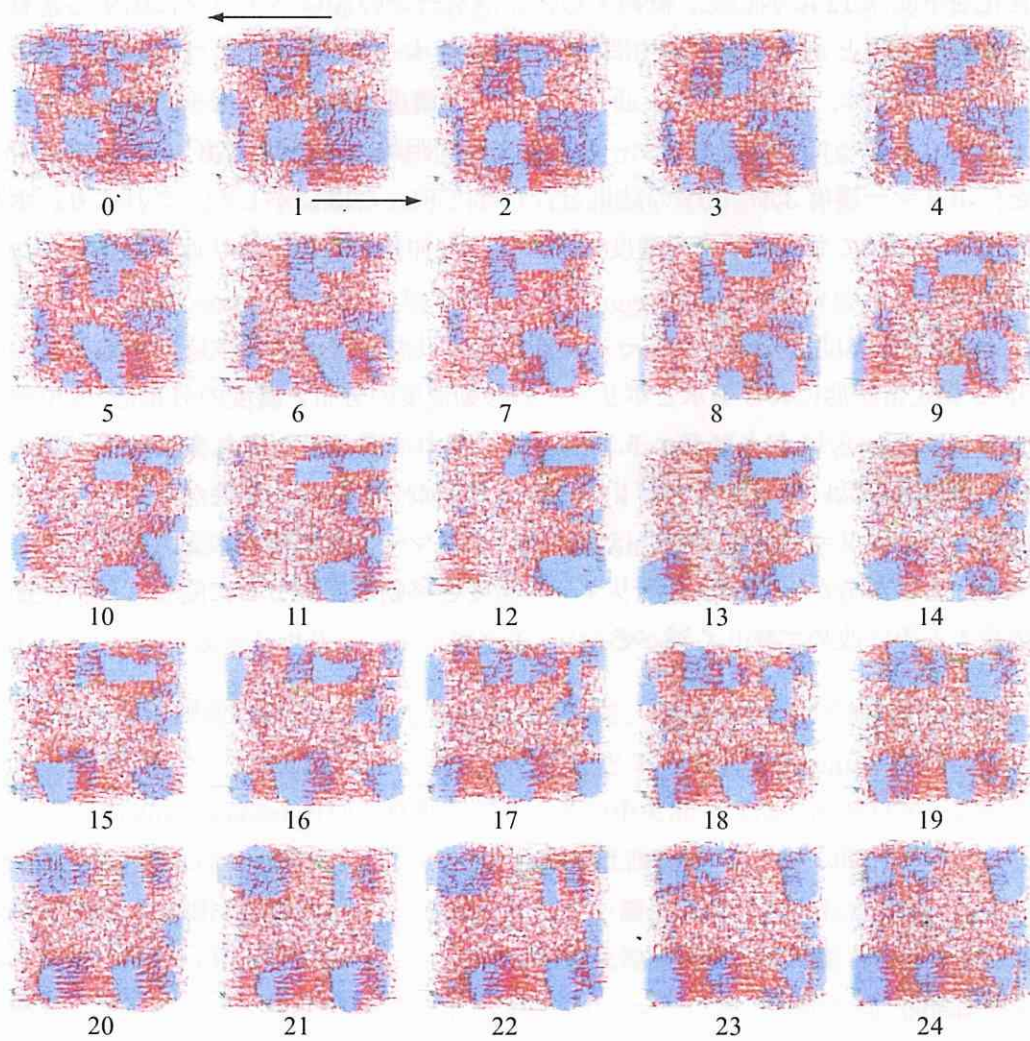


Fig. 5.3: 水濃度 10%/ポリマー濃度 35%の場合の、shear 場中における各 MC ステップでのパターン。熱平衡状態に shear を加えてから、25,000 ステップ毎に出力したパターンのスナップショット。各図の下にステップの並び順を記載。矢印は shear の向きを表す。青が水、赤がポリマー、白が油である。

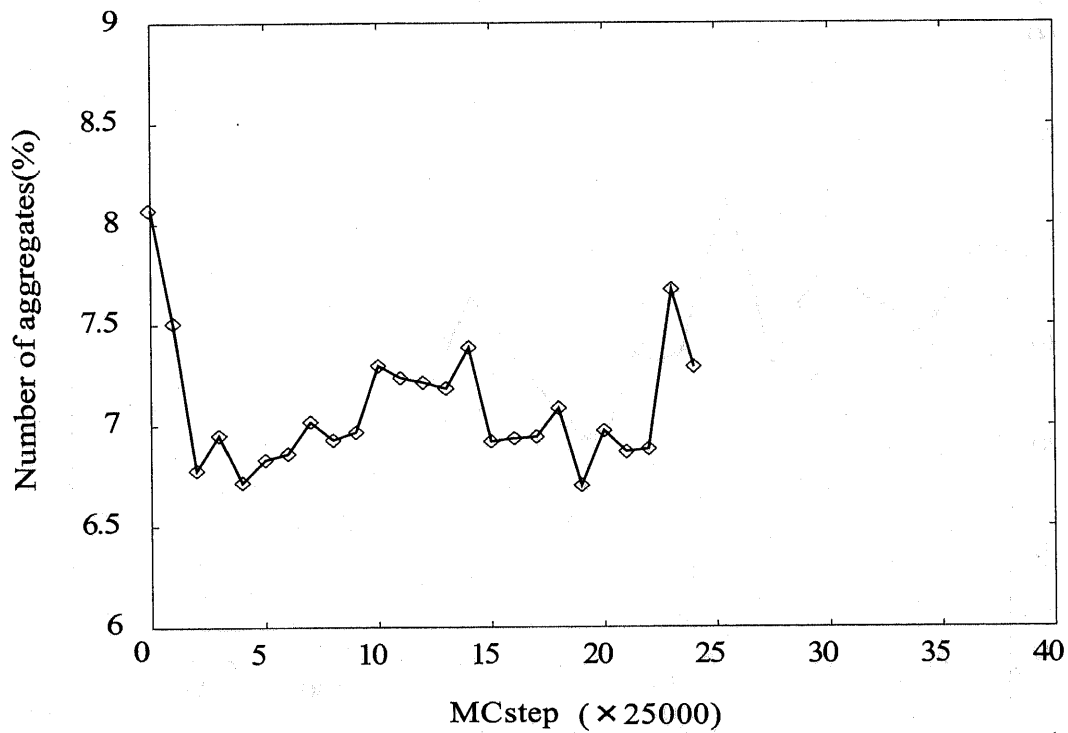


Fig. 5.4: 水 aggregate の数（その大半は孤立した水の数）の MC ステップに対する推移 (w10-p35) . 横軸は MC ステップを指し、縦軸は、水 aggregate の数を、全水の数を 100 として換算した値で示す。

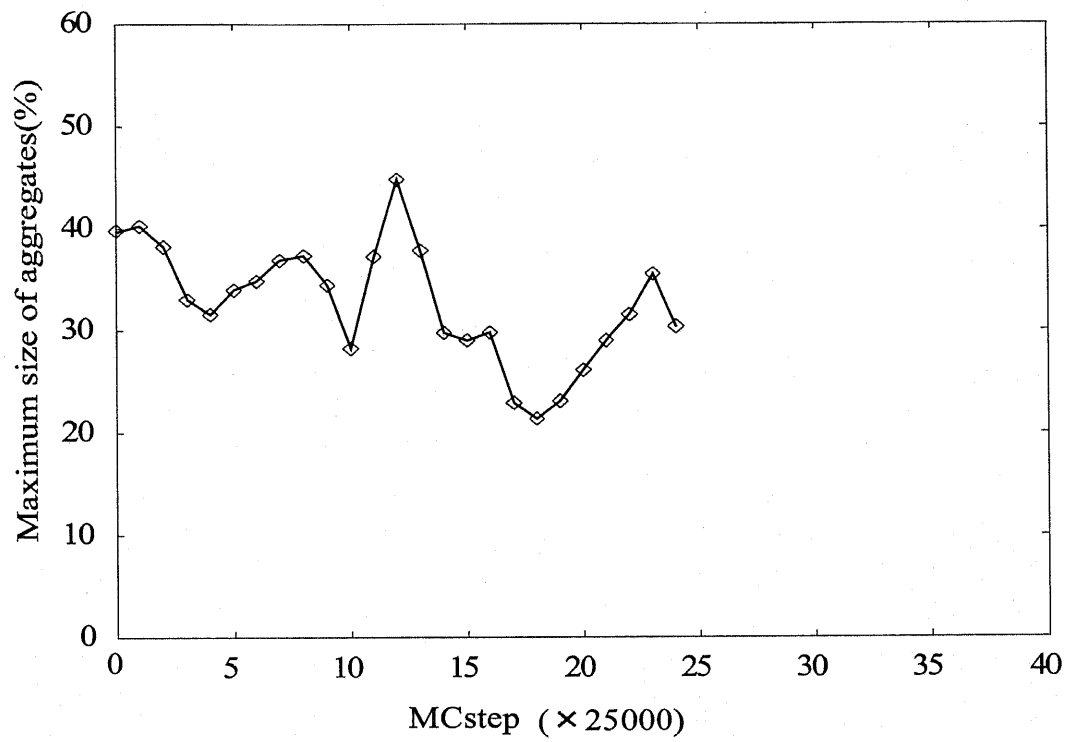


Fig. 5.5: パターン中で最も大きな水 aggregate のサイズの MC ステップに対する推移 (w10-p35) . サイズは、全水体積に対する割合で示す。

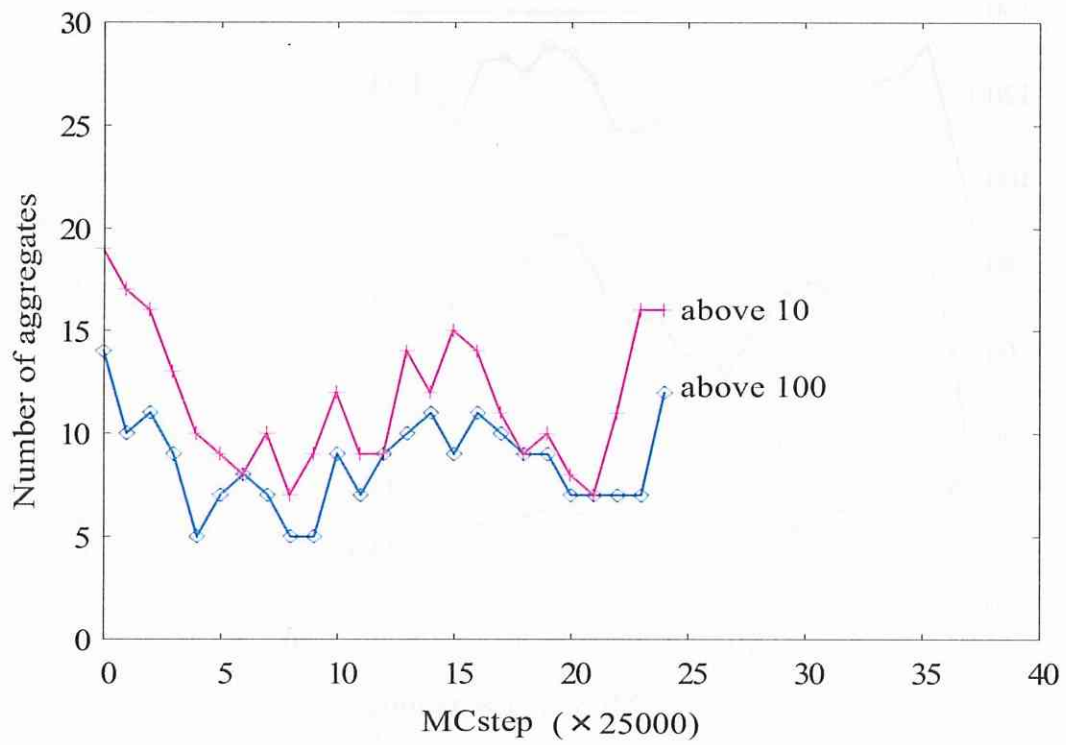


Fig. 5.6: サイズ 10 あるいは 100 以上の水 aggregate の数の MC ステップに対する推移 (w10-p35) . ピンクは、サイズ 10cube 以上の水 aggregate の数を示す。そのうち、特にサイズ 100cube 以上の水 aggregate について、青で示す。

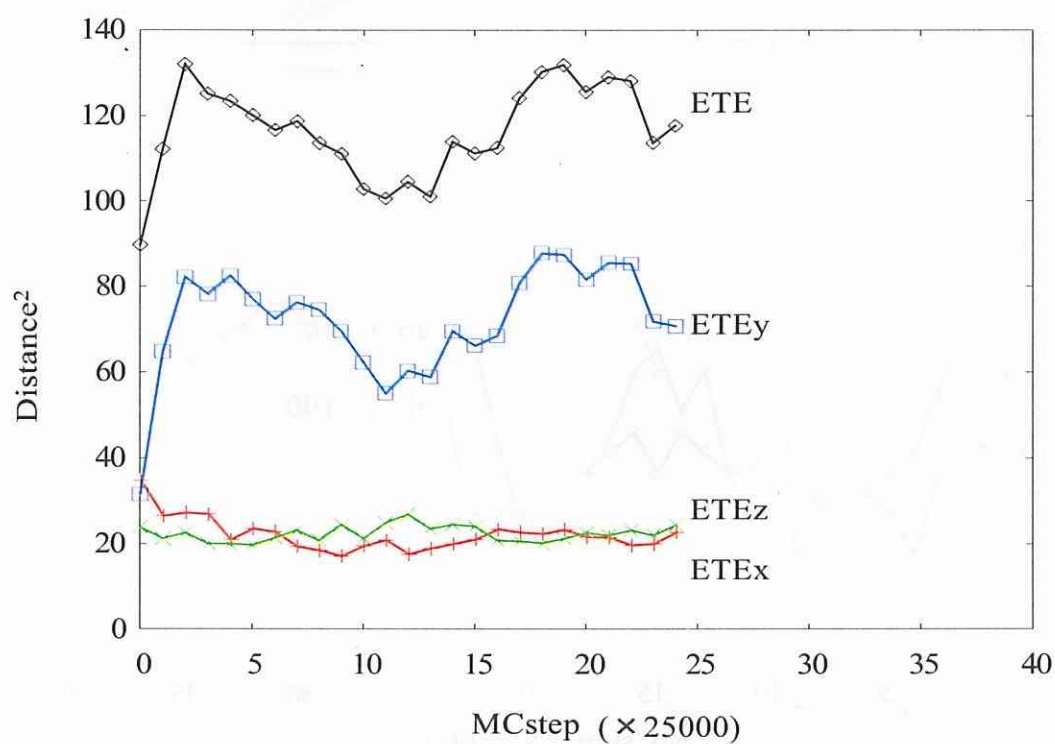


Fig. 5.7: w10-p35 の shear 場中における 2 乗末端間距離の MC ステップに対する推移。各ポリマーの 2 乗末端間距離の平均値の、shear をかけ始めてからの推移を示す。ETE が 2 乗末端間距離の平均値、ETE_x、ETE_y、ETE_z が末端間距離のそれぞれ x 成分、 y 成分、 z 成分の 2 乗の平均値を指す。

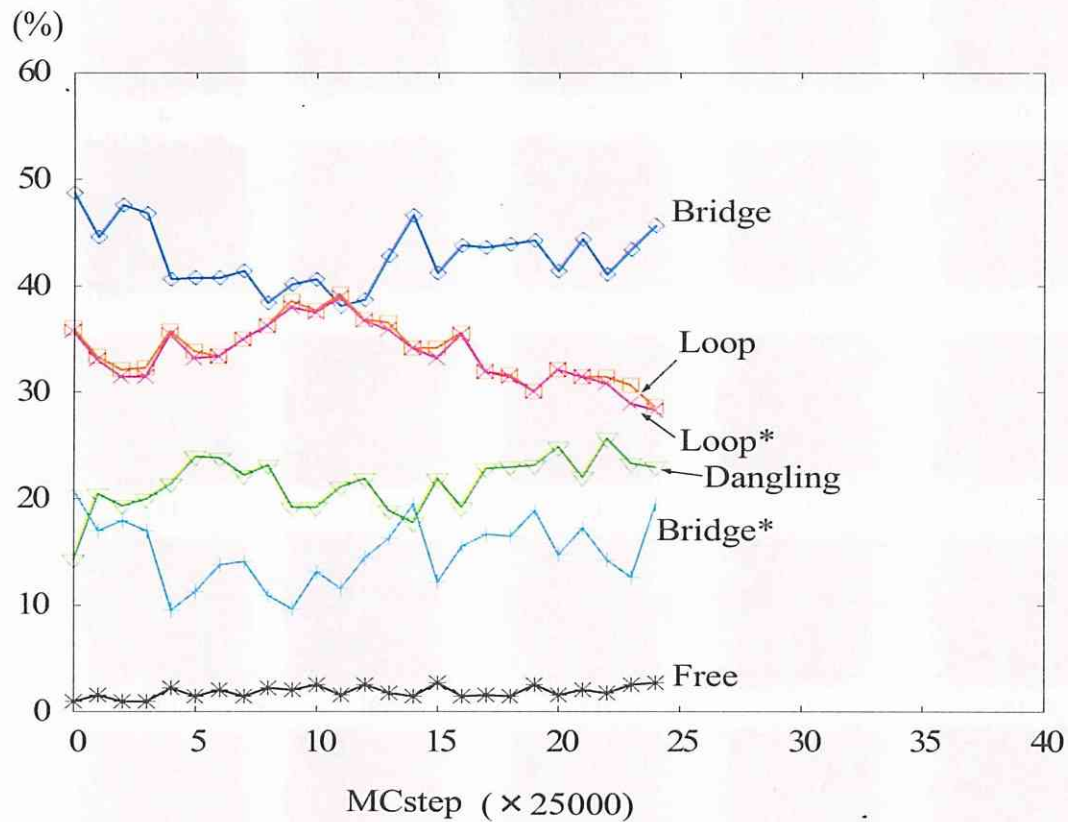


Fig. 5.8: w10-p35 の shear 場中におけるポリマーコンフォメーションの内訳の、MC ステップに対する推移. shear を加えた直後から、MC ステップに対して Dangling の割合が増し、Loop の割合が減少する傾向にある。Bridge は shear を加えた直後にその割合を増すが、熱平衡状態 (横軸 0) と 600,000 ステップ後 (横軸 24) ではほぼ同じ割合である。

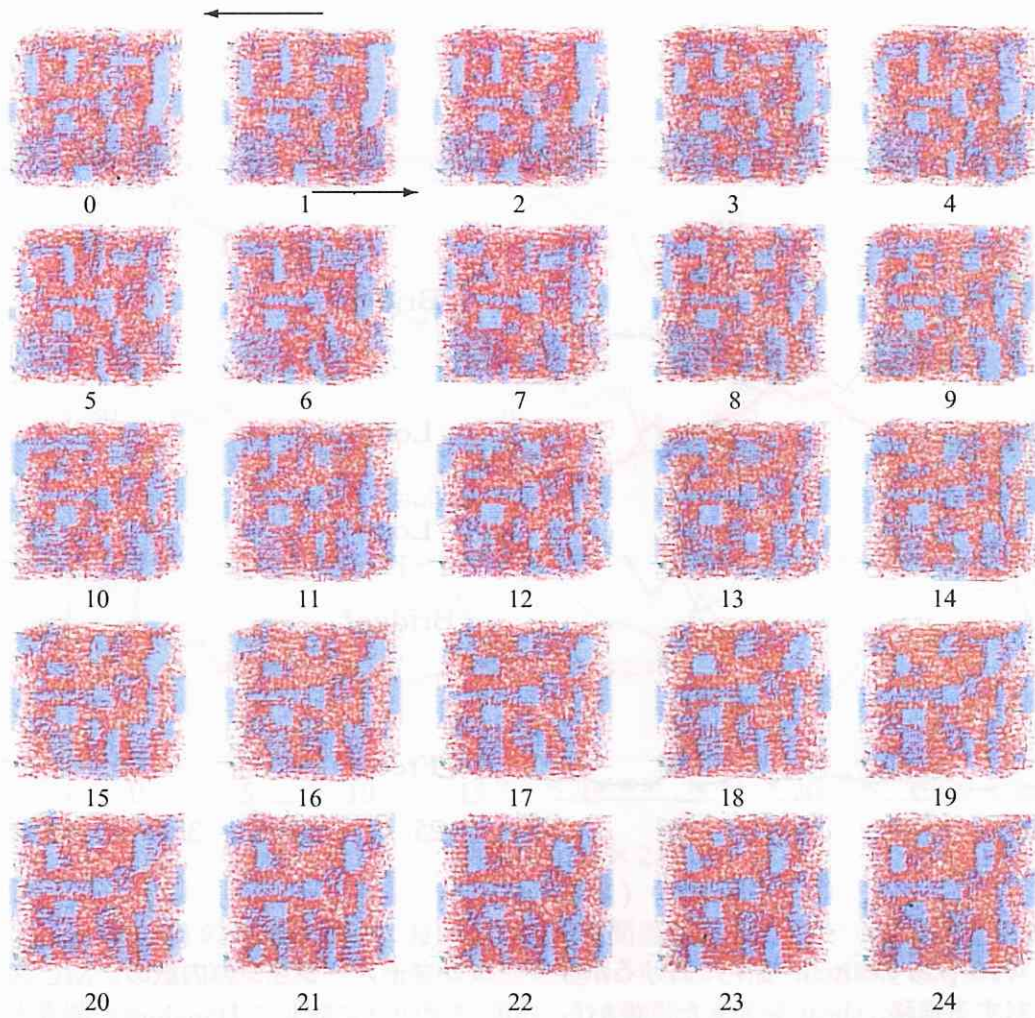


Fig. 5.9: 水濃度 10%/ポリマー濃度 49%の場合の、shear 場中における各 MC ステップでのパターン。熱平衡状態に shear を加え、25,000 ステップ毎に出力したパターンのスナップショット。各図の下にステップの並び順を記載。矢印は shear の向きを表す。青が水、赤がポリマー、白が油である。

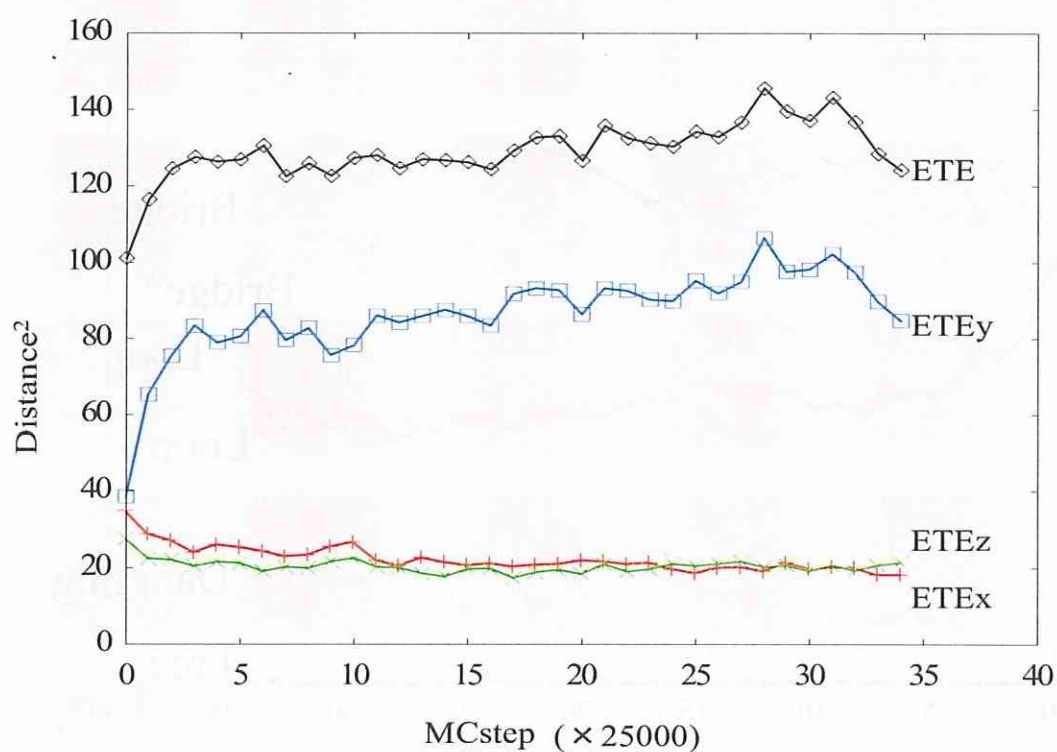


Fig. 5.10: w10-p49の shear 場中における 2 乗末端間距離. 各ポリマーの 2 乗末端間距離の平均値の、shear をかけ始めてからの MC ステップに対する推移。x, y, z 各方向別に 2 乗末端間距離を見ると、shear 場では、y 方向すなわち shear 方向にポリマーが大きく伸長していることが分かる。

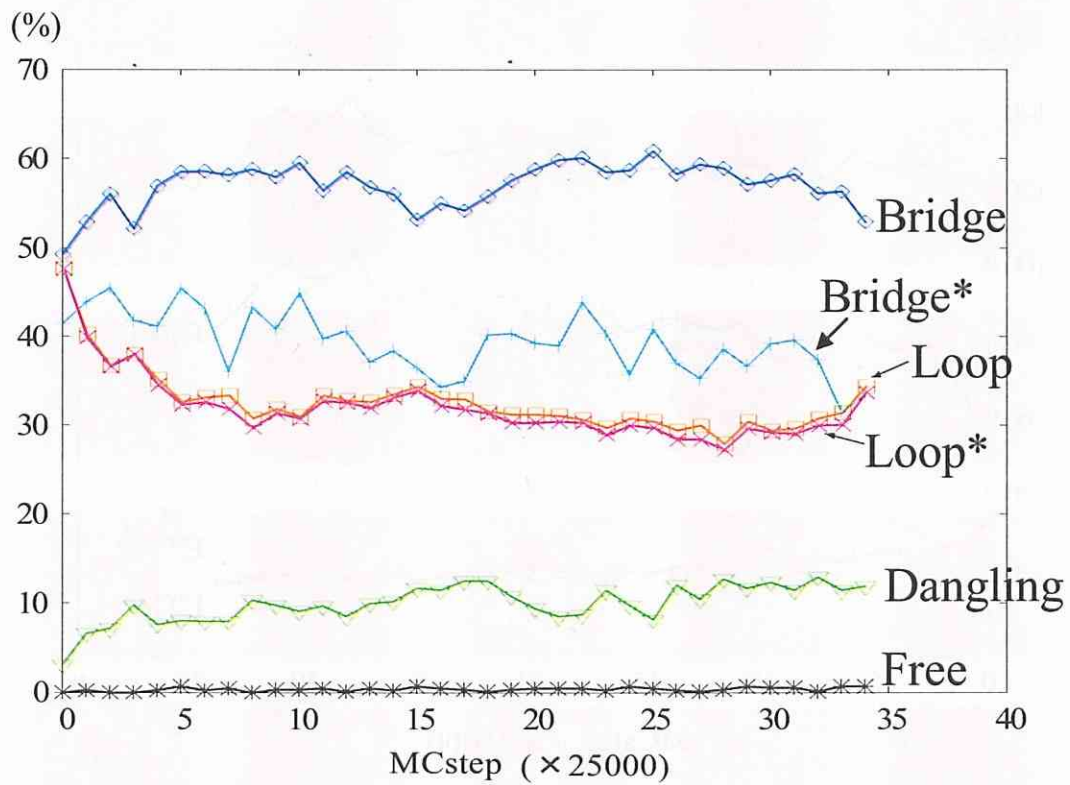


Fig. 5.11: w10-p49の shear 場中におけるポリマーコンフォメーションの内訳. shear を加えた直後に、BridgeとDanglingの割合が増し、Loopの割合が減少する。375,000ステップ以降では、MCステップに対してLoopの割合はわずかに減少しBridgeの割合がわずかに増加する傾向はあるが、ほぼコンフォメーションの内訳は一定に落ち着いている。

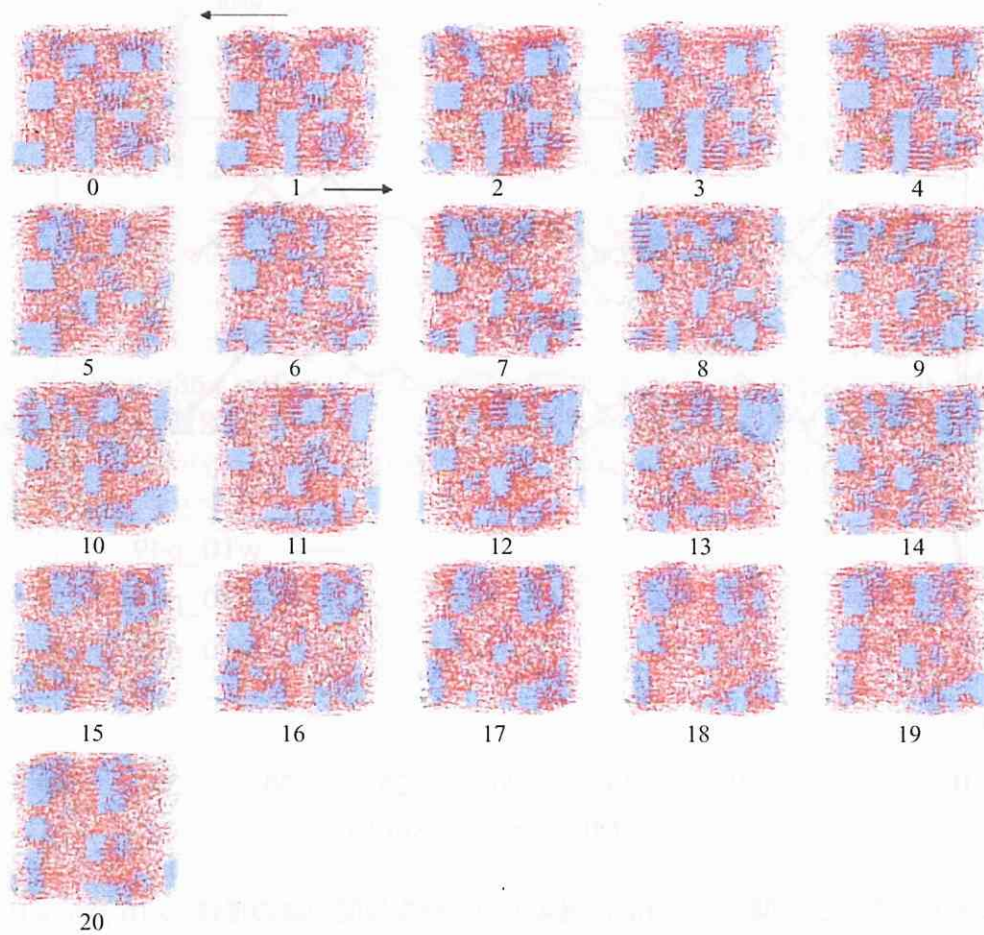


Fig. 5.12: 水濃度 10%/ポリマー濃度 42%の場合の、shear 場中における各 MC ステップでのパターン。熱平衡状態に shear を加え、25,000 ステップ毎に出力したパターンのスナップショット。各図の下にステップの並び順を記載。矢印は shear の向きを表す。青が水、赤がポリマー、白が油である。

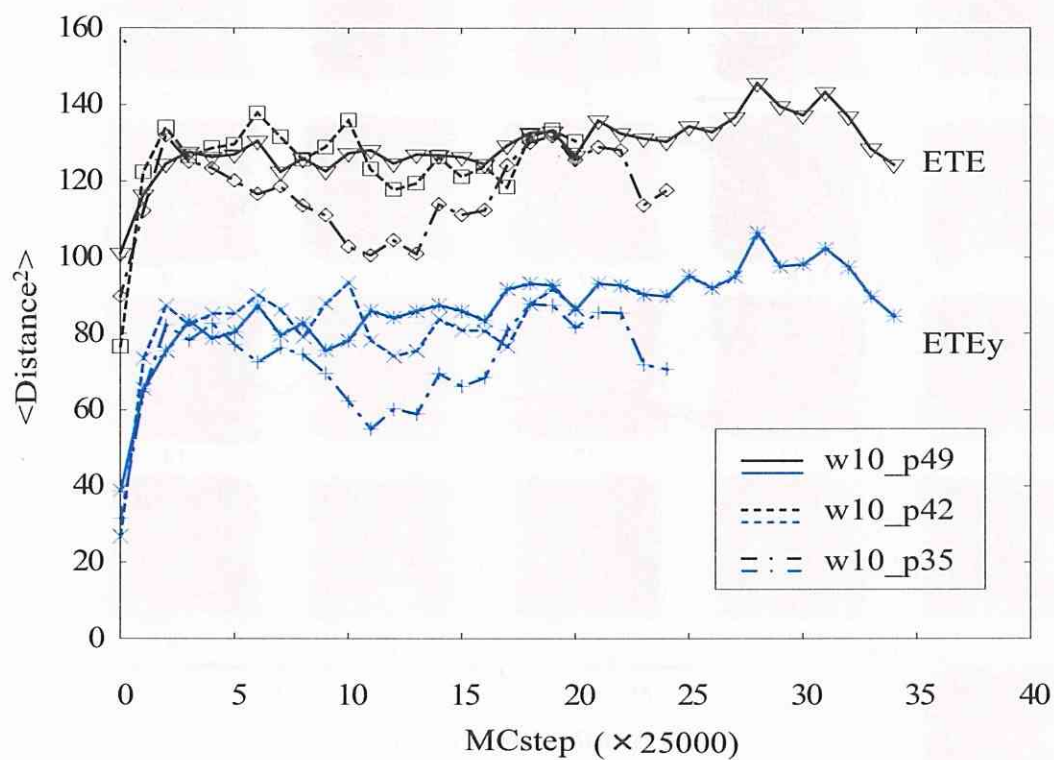


Fig. 5.13: ミセルパターンに関する、shear 場中での 2 乗末端間距離の推移. w10-p35, w10-p42, w10-p49 各系について、ポリマーの 2 乗末端間距離の平均値と、末端間距離の y 成分の 2 乗の平均値を、shear をかけ始めてからの MC ステップに対してプロットした。ポリマー濃度 35% の場合のみ、途中、ポリマーの収縮と伸長が見られる。

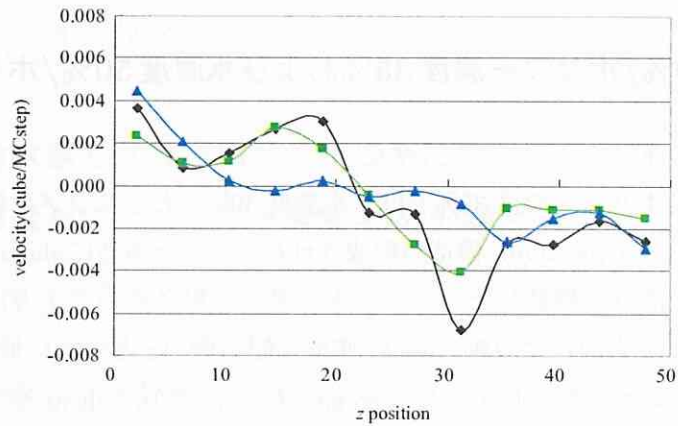


Fig. 5.14: w10-p35, w10-p42 および w10-p49 における、水とポリマーの y 方向への移動速度の、 z 位置別プロット. 黒が w10-p35, 緑が w10-p42, 青が w10-p49 を指す. 横軸が z 位置、縦軸が各 z 位置におけるポリマーと水の平均速度 [cube/MCstep] (すなわち [nm/MCstep]) をさす.

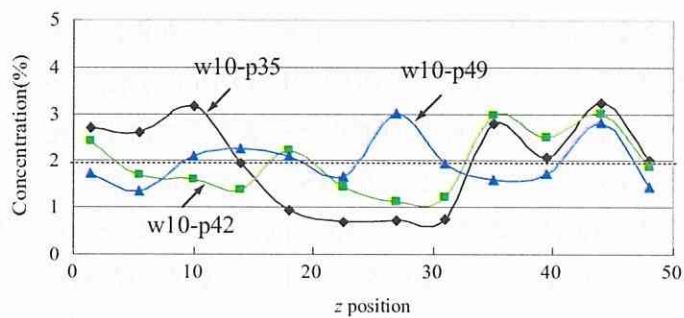


Fig. 5.15: w10-p35, w10-p42 および w10-p49 の、 z 位置別の水+ポリマー濃度の分布. 縦軸は、系全体の水 cube とポリマー cube の数の総和に占める、各 z 位置における水 cube とポリマー cube の数の和の比率を指す. ポリマーと水の分布が一様な場合、グラフはグレーの点線で示したラインとなる.

5.2.2 熱平衡状態でラメラ、グリッド (layer-passage) 構造を持つ系についての検証

—水濃度 30%/ポリマー濃度 35%および水濃度 50%/ポリマー濃度 35%の場合

熱平衡状態において、ポリマー濃度 35%では、水濃度 30%のときにラメラ構造、水濃度 50%のときにグリッド (layer-passage) 構造が形成された。ラメラ構造に shear を加えると、ラメラが shear の方向に沿って移動した。このとき、系の z 軸にそって上方に位置する水 aggregate は shear 方向 (y 方向) に収縮、shear 速度勾配方向 (z 方向) に伸長しながら、shear 方向へ移動した。また、系の下方の水 aggregate は、わずかに shear 速度勾配方向へ褶曲しながら、shear 方向へ移動した。一方、グリッド (layer-passage) 構造に shear を加えると、passage 部分が shear の速度の傾きに沿って変形し、やがて layer 部分に吸収され、ラメラ構造へと変化した。

ところで、一般的に、ラメラ構造に shear を加えた場合の配向としては、大きく分けて、shear 方向 (あるいは shear の速度の傾き方向を含むこともある) への平行配向と、垂直配向の 2通りが考えられる。そして、速度勾配 $\dot{\gamma}$ が小さい場合には平行配向が、大きい場合には垂直配向が優位であると言われる。これについては、AB ブロックコポリマーメルトのモデル系に対する DPD シミュレーションによっても報告され、そこでは、熱平衡状態で平行配向であっても、速度勾配が大きくなると平行配向が不安定になることが指摘されている [37]。また、ABA ブロックコポリマー (PPO-PEO-PPO) /水/ブタノール (油に比べて水との親和性が高い) において、中程度のポリマー濃度までは平行配向が保たれ、高ポリマー濃度では垂直配向が安定であることが SANS により観測されている [38]。

本シミュレーションでは、(2.11) 式で与えた Kramers ポテンシャルの係数が shear の強度に直接関わる。今、この shear 強度の変化を取り上げていないため、上記の結果との直接的な比較はできない。しかし、熱平衡状態として得られたラメラ構造の平行配向が、 $\frac{1}{2}k\zeta = -0.01k_B T$ [J/nm^2] を係数として与えた shear 強度に対し、shear 方向への平行配向を保つ程度に安定ではあるが、水 aggregate の伸長・褶曲といった shear に垂直な方向へのゆらぎを見せる程度に不安定である、ということが分かった。

なお、グリッド (layer-passage) 構造の passage 部分は shear 速度の傾き方向へ配向し、やがて分裂を伴って shear 方向へ配向して、最終的に layer 部分に吸収された。一方、layer

部分には、passage 部を吸収したことによる体積の増大以外に大きな変化は無かった。特に、layer 部分の壁 (z 軸方向の系の境界) に面した部分は、shear による形状変化を見せず、非常に安定した構造であることが分かった。

5.2.3 熱平衡状態で共連続構造を持つ系についての検証

—水濃度 50%/ポリマー濃度 49%の場合

水濃度 50%/ポリマー濃度 49%の系では、熱平衡状態において水相とポリマー+油の相の共連続構造を得た。この系に shear 場を与えたところ、全ステップにわたり、水やポリマーはその場で振動する以外にほとんど移動せず、パターンは変化しなかった。このことから、この共連続構造はほとんど流動性のないゲル化状態にあることが分かった。

5.3 shear 場における粘度の成分比依存性

－熱平衡状態でミセル構造を持つ系について

前節で見たように、水濃度 10% においてポリマー濃度を変化させると、shear 場におけるミセルパターンの運動（ポリマーの伸縮など）に違いが生じ、定常状態におけるパターン（水 aggregate の分布など）の特徴にも差が生じた。本節では、これらの系についてさらに粘度（shear 粘度）の違いを明らかにする。

5.3.1 Kramers ポテンシャルによる応力の見積もりと粘度

shear 粘度は、系に力が加わったときの剪断応力と、そのとき系の内部が shear 方向へ移動（流動）する速度の、shear 面に垂直な方向の勾配により定義される。

今、shear の向きは y 方向、shear 面は z 軸に垂直である。そのため粘度 η は、系の剪断応力テンソル σ_{zy} と、系内部の y 方向への移動速度 γ の z 方向の勾配 $\dot{\gamma}$ により、次式で表せる。

$$\eta = \frac{\sigma_{zy}}{\dot{\gamma}} \quad (5.2)$$

$$\sigma_{zy} = \sigma_{(p+w)zy} + \sigma_{(o)zy}$$

ここで、 $\sigma_{(p+w)zy}$ は剪断応力テンソルへのポリマーと水の寄与分、 $\sigma_{(o)zy}$ は溶媒（油）の寄与分である。以下では、 $\sigma_{(p+w)zy}$ を還元剪断応力テンソル $\hat{\sigma}_{zy}$ として、次式で表される粘度 $\hat{\eta}$ を議論する。

$$\hat{\eta} = \frac{\hat{\sigma}_{zy}}{\dot{\gamma}} \quad (5.3)$$

まず、系に存在する水とポリマーの移動速度の y 成分を、 z 位置ごとに計算した。具体的には、系を z 方向に 12 分割し、各領域における水 cube とポリマー cube の y 方向への遷移を 50MC ステップに亙って計測して、平均速度を求めた。このとき計測は、Fig. 5.3 (w10-p35), Fig. 5.12 (w10-p42), Fig. 5.9 (w10-p49) の各最終フレームのパターンから開始した。

水とポリマーの各領域における平均速度を Fig. 5.16 に実線で示す。横軸が z 位置、縦

軸が移動速度の y 成分である。黒線がポリマー濃度 35%、緑線がポリマー濃度 42%、青線がポリマー濃度 49%の結果を示す。各ポリマー濃度系について、系全体の平均的な速度勾配を調べると (Fig. 5.16 における点線の傾き、値は Table 5.1 の第3列目)、ポリマー濃度 35%の系では、ポリマー濃度 42%、49%の各系に比べて速度勾配が若干大きいことが分かった。

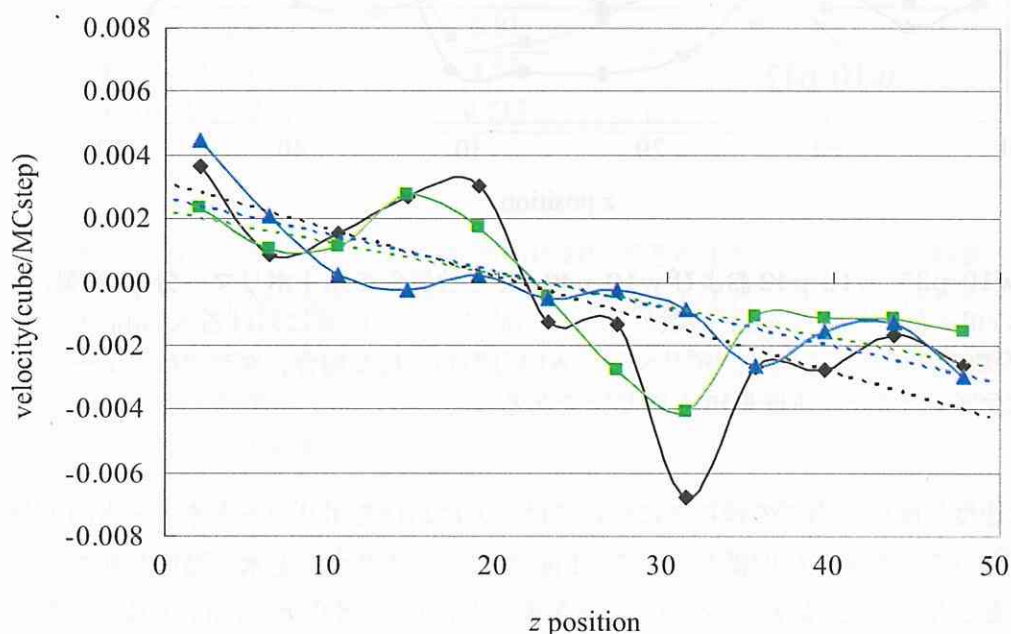


Fig. 5.16: w10-p35, w10-p42 および w10-p49 における、水とポリマーの y 方向への移動速度の、 z 位置別プロット。黒が w10-p35, 緑が w10-p42, 青が w10-p49 を指す。横軸が z 位置、縦軸が各 z 位置におけるポリマーと水の平均速度 [cube/MCstep] (すなわち [nm/MCstep])。データは Fig. 5.14 と同じものである。

ただし、グラフの最も顕著な特徴は、 z 位置の中央部と壁側領域の境に速度勾配の変異点が存在することであった。ポリマー濃度 35%の系でその変化の度合いは大きく (z 位置 10~20、30~35 あたり)、ポリマー濃度 42%では変化がやや緩やかになり (z 位置 10~15、30~35 あたり)、ポリマー濃度 49%では先の両系にくらべて変化は非常に小さかった (z 位置 15~20、35~40 あたり)。

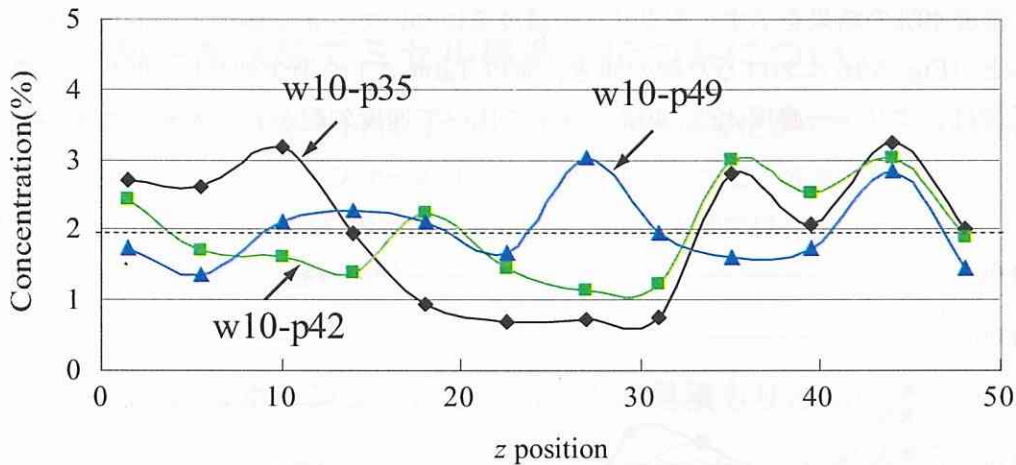


Fig. 5.17: w10-p35, w10-p42 および w10-p49 の、 z 位置別の水+ポリマー分布. 縦軸は、系全体の水 cube とポリマー cube の数の総和に占める、各 z 位置における水 cube とポリマー cube の数の和の比率を指す。ポリマーと水の分布が一様な場合、グラフはグレーの点線で示したラインとなる。Fig. 5.15 と同じ図である。

こうした速度勾配の系内でのゆらぎについては、系におけるポリマーと水の z 方向の分布に偏りがあることが密接に関係している。Fig. 5.17 は、ポリマーと水の濃度分布を示すもので、系を z 方向に 12 等分し、各領域に存在する水 cube とポリマー cube の数の、系全体に占める水 cube とポリマー cube の総和に対する比率が z 位置別にプロットされている。もし系内の水とポリマーの z 方向の分布が一様であれば、グラフは図中の点線となる。グラフの概観からも分かるように、水とポリマーの分布の一様分布からの分散は、ポリマー濃度が増すほど小さくなった（水濃度 35, 42, 49% でそれぞれ 0.86, 0.39, 0.24）。そして、たとえばポリマー濃度 35% の場合には、水とポリマーの分布が疎の領域（縦軸の値が小さいところの領域）で速度勾配が大きく、水とポリマーの分布が疎から密になる領域（縦軸の値が大きくなる場所の領域）で速度が抑えられることが分かった。一方、ポリマー濃度 49% では分布の非一様性が他の 2 つの系に比べて小さい。そのため速度勾配の変化の度合いが小さく、単純剪断流に近い流れが実現したと予測される（本シミュレーションでは、shear は、溶媒だけならば速度勾配 $k = -0.01 \times 2k_B T / \zeta$ の単純剪断流となることを Kramers ポテンシャルによって仮定している (2.7, 2.9, 2.11 式)）。

そこで、各ポリマー濃度系について、系の平均的な速度勾配に加え、系の z 方向の中心部分の速度勾配を求めた (Table 5.1)。系の中央部では、ポリマー濃度 35% の系に対してポリマー濃度 49% ではその勾配がひと桁小さかった。

Table 5.1: shear 場中における速度勾配 $\dot{\gamma}_{zy}$ [$\times 10^{-4} \text{MCstep}^{-1}$].

	z 方向中央部における速度勾配	系の平均速度勾配
w10/o55/p35	-6.91	-1.47
w10/o48/p42	-4.65	-0.968
w10/o41/p49	-0.717	-1.14

一方、剪断応力テンソルとは、ある剪断面においてその上部が剪断方向へ移動しようとする時に、それより下部の領域が移動に抵抗して上面におよぼす、単位面積あたり力である。その抵抗を受けた上で結果として剪断面上部の移動が起こることに注目すると、剪断応力テンソルとは、剪断面上部 (厚みは微小) を剪断方向へ移動させるのに必要な、剪断面単位面積あたりの力と解釈できる。もう少し具体的に表現すると、剪断応力テンソル σ_{zy} は、微視的には系のある xy 面において、その面の上部に加わる y 方向への力とその面の下部に加わる y 方向への力の差をとり、それを xy 面の面積で割ったもの、と定義できる。これは、均一系においては z 位置に依存しない。

格子系の場合、 z 座標の単位差分 Δ は 1 なので、 $z = a$ にある単位 cube に加わる y 方向の力と $z = a + 1$ にある単位 cube に加わる力の差を考える。これが、 $z = a$ の単位 cube と $z = a + 1$ の単位 cube の境界面における剪断応力テンソルであり、系が一様であれば、そのまま系の剪断応力テンソルとなる。

本シミュレーションでは、系の単位 cube に加わる shear のエネルギーを Kramers ポテンシャルによって表しており、それを y 方向に微分してマイナスを掛けたものが、ちょうど単位 cube に加わる y 方向の力とみなせる。今、 (x, y, z) 座標における Kramers ポテンシャルの値は (2.7) 式に示すように、

$$U_{kr} = -\frac{1}{2}k\zeta zy \quad (5.4)$$

である。よって、 (x, y, z) 座標において y 方向へ加わる力 F は、

$$\begin{aligned} F &= -\frac{\partial U_{kr}}{\partial y} \\ &= \frac{1}{2}k\zeta z \end{aligned} \quad (5.5)$$

である (k は速度勾配、 ζ は水およびポリマーの油との間の摩擦係数)。 $z = a$ と $z = a + 1$ の単位 cube に加わる y 方向の力の差を考えると、それがそのまま境界面における単位面積あたりに加わる力とみなせるので、

$$F = \frac{1}{2}k\zeta \times 1 \quad [N/nm^2] \quad (5.6)$$

となる。ただし、単位 cube の 1 辺の長さを $1nm$ とおいた。

ところで、油と水、油とポリマーとの間に生じる摩擦力の摩擦係数は等しく ζ と仮定しているので、Kramers ポテンシャルによる力は、ポリマー cube と水 cube に同じ大きさで加わる。反面、油 cube にはポテンシャルは作用しない。そのため、境界面全体に加わる力は、境界面に分布するポリマー cube と水 cube の数に依存する。系中に存在するポリマー cube と水 cube の数 (体積) を $M [nm^3]$ とし、これらの cube が高さ $h [nm]$ の系内に一様に存在すると仮定すれば、境界面上に存在するポリマー cube と水 cube の数 (体積) は $(M \times 1)/h [nm^3]$ 、すなわち、境界面を占めるポリマー cube と水 cube の面積は、 $M/h [nm^2]$ と置ける。したがって、境界面全体に対して y 方向に加わっている力は、式 (5.6) の F にこの面積を掛けた値になる。結果として、境界面において単位面積あたりに加わる y 方向の力 F' は、境界面の面積を $S [nm^2]$ とすると、下式で表される。

$$F' = \frac{1}{2}k\zeta \times 1 \times \frac{M}{h} \times \frac{1}{S} \quad \left[\frac{N}{nm^2}\right] \quad (5.7)$$

これが、ポリマーと水の寄与する剪断応力テンソル $\hat{\sigma}_{zy}$ となる。

今、上式 (5.7) の係数は、(2.11) 式にあるように、

$$\frac{1}{2}k\zeta = -0.01k_B T \quad \left[\frac{J}{nm^2}\right]$$

である。また、系は一辺の大きさが 51 の立方格子なので境界面の面積は $S = 51^2$ である

(単位略)。一方、 M (ポリマー cube 数+水 cube 数) は、系全体ではポリマー濃度 35% では 19311、ポリマー濃度 42% では 20883、ポリマー濃度 49% では 22079 である (単位略)。従って、もし系が一様であれば、系の z 方向のサイズを $h = 51$ とし、この M と合わせて式 (5.7) に代入して系の剪断応力テンソルを求めることができる。

$$\begin{aligned}
 p35 \text{ の場合} \quad \hat{\sigma}_{zy} = F' &= -\frac{0.01k_B T \times 19311}{51^3} \left[\frac{N}{nm^2} \right] \\
 p42 \text{ の場合} \quad \hat{\sigma}_{zy} = F' &= -\frac{0.01k_B T \times 20883}{51^3} \left[\frac{N}{nm^2} \right] \\
 p49 \text{ の場合} \quad \hat{\sigma}_{zy} = F' &= -\frac{0.01k_B T \times 22079}{51^3} \left[\frac{N}{nm^2} \right]
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

よって、系の粘度 $\hat{\eta}$ は、ここで求めた剪断応力テンソルと、Table 5.1 第3列目に示した系の平均的な速度勾配を (5.3) に代入することで、以下のように求められる。

$$\begin{aligned}
 p35 \text{ の場合} \quad \hat{\eta} &= \frac{\hat{\sigma}_{zy}}{\dot{\gamma}} \\
 &= -\frac{0.01k_B T \times 19311}{51^3} \times \frac{1}{(-1.47 \times 10^{-4})} \\
 &\simeq 9.90k_B T \left[\frac{N \cdot MCstep}{nm^2} \right] \\
 p42 \text{ の場合} \quad \hat{\eta} &= -\frac{0.01k_B T \times 20883}{51^3} \times \frac{1}{(-0.968 \times 10^{-4})} \\
 &\simeq 16.3k_B T \left[\frac{N \cdot MCstep}{nm^2} \right] \\
 p49 \text{ の場合} \quad \hat{\eta} &= -\frac{0.01k_B T \times 22079}{51^3} \times \frac{1}{(-1.14 \times 10^{-4})} \\
 &\simeq 14.6k_B T \left[\frac{N \cdot MCstep}{nm^2} \right]
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

このように、水とポリマーが系内に一様に分布すると仮定して、速度勾配 $\dot{\gamma}$ と剪断応力テンソル $\hat{\sigma}_{zy}$ を見積もった場合、系の粘度 $\hat{\eta}$ はポリマー濃度 35% に比べ、42% と 49% の方が大きいという結果を得たが、オーダーレベルでの変化は見られなかった。

ところで、実際には、各ポリマー濃度系における水とポリマーの分布には、特にポリマー濃度の小さい系で z 位置による大きな偏りがある。また、上記の計算が系の一様性を仮定して進められたように、式 (5.7) は、水とポリマーの分布が一様であることを前提として導

いた式である。いま、各ポリマー濃度系について、水とポリマーの分布が一様とみなせる領域は系の z 方向中央部と壁側領域に分けられるので、ここでは z 方向中央部分における各系の粘度を求めてみる。具体的には、系の z 方向中央部分における水+ポリマーの（平均）濃度をもとめ、その領域の剪断応力テンソル $\hat{\sigma}_{zy}$ を計算し、Table 5.1 の第2列目に記した系の z 方向中央部分の速度勾配と合わせて、その領域の粘度を求めればよい。以下に例として、ポリマー濃度 35% について、系の z 方向中央部の粘度の計算過程を記す。

この系において、ポリマーと水の分布が一様な z 方向中央部分は、 $z=17 \sim 33$ の領域である。この部分での各 z 位置における平均のポリマー cube + 水 cube の濃度（系全体に存在するポリマー cube + 水 cube に対する濃度）は Fig. 5.17 に示す通りであり、 $z=17 \sim 33$ においてそれを平均すると 0.780% となる。これより、系の z 方向中央領域の、厚さ 1 の xy 面内に存在するポリマー cube + 水 cube の数 M/h は、 19311×0.00780 である。また、この領域の速度勾配 $\dot{\gamma}$ は、Table 5.1 の第2列目より、 -6.91×10^{-4} である。よって、 $S = 51^2$ と合わせて、(5.3) 式、(5.7) 式から粘度を次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} \hat{\eta} &= \frac{\hat{\sigma}_{zy}}{\dot{\gamma}} \\ &= \frac{1}{\dot{\gamma}} \times \frac{1}{2} k\zeta \times 1 \times \frac{M}{h} \times \frac{1}{S} \\ &= \frac{0.01 k_B T \times 19311 \times 0.0078}{6.91 \times 10^{-4} \times 51^2} \\ &= 0.838 k_B T \left[\frac{N}{nm^2} \right] \end{aligned} \tag{5.10}$$

ポリマー濃度 42%, 49% についても同様に計算し、Table 5.2 に結果をまとめた。これを見ると、中央部に存在する水とポリマーの濃度の上昇により、指数関数的に中央部の粘度が上昇することが分かる。

こうした濃度と粘度の相関に関しては、一般に、コロイド溶液などで、コロイド粒子の濃度が増加することにより、粘度が増加することが知られている。たとえば、非常に希薄なコロイド溶液の粘度は、次式のように表される [39]。

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi) \tag{5.11}$$

ここで、 η は shear 粘度、 η_0 は分散媒の固有粘度、 ϕ はコロイド粒子の濃度である。つまり、分散媒に対するコロイド溶液の相対粘度は、希薄系ではコロイド濃度 ϕ に比例する (ϕ が

もっと大きな系では係数が2.5よりも大きくなることが知られる)。そして実験的には、濃厚コロイド溶液系に向けて、粘度が指数関数的に増加することが報告され、それらはコロイドの凝集やコロイド間ネットワーク構造と関連づけて考えられている [40]。系の中央部分における、shear 粘度の濃度に対する指数関数的な増加は、このコロイドの挙動と類似している。

Table 5.2: 各系の z 方向中央部分における、剪断応力テンソル $\hat{\sigma}_{zy}[N/nm^2]$ と粘度 $[N \cdot MCstep/nm^2]$ 。中央部とは $z = 17 \sim 33$ の領域を指す。第2列目の濃度とは、その領域における、厚さ1の xy 平面中に存在するポリマー cube + 水 cube の平均体積の、系の厚さ1の体積に対する割合である。濃度の増加により、粘度がオーダー単位で大きくなることが分かる。

	中央部濃度 [%]	中央部 $\hat{\sigma}_{zy}[N/nm^2]$	中央部粘度 $[N \cdot MCstep/nm^2]$
w10/o55/p35	5.76	$-5.79 \times 10^{-4} k_B T$	$0.838 k_B T$
w10/o48/p42	12.0	$-12.1 \times 10^{-4} k_B T$	$2.60 k_B T$
w10/o41/p49	18.7	$-18.3 \times 10^{-4} k_B T$	$25.5 k_B T$

5.3.2 ポリマーの配向による応力への寄与

本研究では、平均10個の cube を9本のボンドで繋ぐという分子モデルによって1本のポリマーを表しているため、各ポリマーの形態を調べることが可能である。そこでここでは、Kramers ポテンシャルから応力を見積もるのとは発想を少し変え、この分子モデルに基づいて、ポリマーによる応力への寄与を直接的に見積もってみる。

今、ポリマーのボンドを、セグメント cube 間をつなぐバネに見立てれば、剪断応力テンソルについて次のような議論が可能である [41, 27]。

あるポリマーの、 n 番目のセグメントから $n+1$ 番目のセグメントへ向うボンドのベクトル成分を $R_{(n,n+1)}$ とすれば、その間に働く弾性力すなわち、 $n+1$ セグメントから n セグメントに及ぼされる力のベクトル成分 $f_{(n+1,n)}$ は、バネ定数 C を用いて、

$$f_{(n+1,n)} = CR_{(n,n+1)} \quad (5.12)$$

と表せる。

ポリマーによる剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ は、この弾性力とボンドのベクトル成分を用いて次式で表される。

$$\begin{aligned}\sigma_{(p)zy} &= \frac{1}{V} \sum_{N_p} \sum_n f_{(n+1,n)_y} R_{(n,n+1)_z} \\ &= \frac{1}{V} \sum_{N_p} \sum_n C R_{(n,n+1)_y} R_{(n,n+1)_z}\end{aligned}\quad (5.13)$$

ここで、 N_p は系内のポリマーの本数、 V は系の体積を表す。この (5.13) 式は、面内の力を系の z 軸方向に足し上げて z 方向の大きさで割ることにより系の平均的な面内の力をもとめ、それを面の面積で割って応力を見積もる、という発想に基づく。

本研究における $\sigma_{(p)zy}$ の具体的な求め方は、次のようなものである。すなわち、速度勾配を求める際に用いた 50 ステップに亙る座標データを基に、各ステップごとに全てのボンドの y 成分と z 成分の積を求め、その 50 ステップについての平均値を剪断応力テンソル $\times V/C$ とした。 C は全てのボンドについて一定であると仮定した。その結果、ポリマー濃度 35%、42%、および 49% の場合の $\sigma_{(p)zy}$ は、それぞれ次のように求まった。

$$\begin{aligned}p35 \text{ の場合} \quad \sigma_{(p)zy} &= \frac{74.8}{V} C \left[\frac{J}{nm^3} \right] \\ p42 \text{ の場合} \quad \sigma_{(p)zy} &= \frac{113.2}{V} C \left[\frac{J}{nm^3} \right] \\ p49 \text{ の場合} \quad \sigma_{(p)zy} &= \frac{-458.2}{V} C \left[\frac{J}{nm^3} \right]\end{aligned}\quad (5.14)$$

(5.13) 式から分かるように、 $\sigma_{(p)zy}$ は、ボンドの向きが yz 面内において右下がりであればマイナス、右上がりであればプラスの値となり、さらに、その大きさは (ボンド長が同じならば)、ボンドの傾きが -1 、すなわちボンドが z 軸に対して $\pi/4$ ラジアン傾いている場合に最大となる。今、shear の速度の傾きは yz 面内で右下がりなので、(5.14) 式より、ポリマー濃度が 49% の場合には、ボンドが平均としては shear 速度の傾きの方向に配向していることが分かった。一方、ポリマー濃度 35%、42% では、ボンドが平均としては shear 速度の傾きとは逆側にわずかに配向していることが分かった。

ここで更に、セグメント n の z 位置別の $\sigma_{(p)zy} V/C$ を Fig. 5.18 に示して考察をすすめる。

Fig. 5.18 では、縦軸方向のマイナス側が shear 速度の傾き方向へのボンドの配向に相当し、プラス側が shear 速度の傾きとは反対方向へのボンドの配向に相当する。ポリマー濃

度35%に比べ、ポリマー濃度49%の方が、グラフが全体的に縦軸のマイナス方向に偏っていることが確認できる。また、 $\sigma_{(p)zy} V/C$ の値がプラス、すなわちポリマーボンドのshear速度の傾き方向への配向が抑えられる領域は、Fig. 5.17で水+ポリマーの濃度が高かった領域、およびFig. 5.16で速度勾配の変異する領域（グラフが波打つ領域）とほぼ一致していることが分かった。そこで、前項でKramersポテンシャルに基いて系の z 方向中央部分の粘度 $\hat{\eta}$ を求めたように、ここでも系の z 方向中央部分においてポリマーの配向による剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ を見積もった。そして、Table 5.1に示した系の z 方向中央部分の速度勾配と合わせてこの領域のshear粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ を求め、結果をTable 5.3にまとめた。

Table 5.3: ポリマーボンドの配向から求めた、各系の z 方向中央部分における剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy} [N/nm^2]$ と粘度 $[N \cdot MCstep/nm^2]$ 。中央部とは $z = 17 \sim 33$ の領域をさし、系の1/3に相当する（系の体積 $V = 51^3$ ）。よって、 $\sigma_{(p)zy}$ を計算する際には、(5.13)式の V を $V/3$ と置き換えた。第2列目の濃度には、Table 5.2の第2列目に示した水+ポリマーの中央部濃度を引用した。ただしこの値は、 $\sigma_{(p)zy}$ の計算には直接関与しない。なお、 C はポリマーボンドのバネ定数である。濃度の増加により、剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ が指数関数的に増加し、shear粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ もオーダー単位で大きくなることが分かる。

	中央部濃度	中央部 $\sigma_{(p)zy} [N/nm^2]$	中央部 $\hat{\eta}_{(p)} [N \cdot MCstep/nm^2]$
w10/o55/p35	5.76	$-2.04C \times 10^{-4}$	0.294C
w10/o48/p42	12.0	$-7.01C \times 10^{-4}$	1.51C
w10/o41/p49	18.7	$-31.4C \times 10^{-4}$	43.8C

Table 5.3に示すように、 z 方向中央部に存在する水とポリマーの濃度に対して、shear粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ が指数関数的に増加する結果となった。これは、前項でKramersポテンシャルから剪断応力テンソルを見積もった際に、濃度に対してshear粘度 $\hat{\eta}$ が指数関数的に増加したものと傾向が一致した。

ただし、ここで求めた $\sigma_{(p)zy}$ は、それ自体が濃度に対して指数関数的に増加した。一方、Kramersポテンシャルから剪断応力テンソルを求める場合でも、ポリマーボンドの配向の具合はポリマーと水の濃度分布にある程度影響を与えるため、ポリマーボンドの配向の情報が間接的には組み込まれる。しかし、Kramersポテンシャルから求める剪断応力テンソルは濃度に比例するため、剪断応力テンソルの濃度に対する指数関数的な増加を表現することはできない。もし、系全体の剪断応力テンソルのうちポリマーの配向のウェイトが大

きいとすれば、この手法により、粘度の見積もりの精度を上げ得ると期待される。

しかしながら、分子モデルに基いてここで求められた剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ を用いて shear 粘度 $\hat{\eta}$ を導くには、さらに水 aggregate の分布や形状など水の寄与による剪断応力テンソルも加える必要がある。その手法に関しては、パラメータを多く使わずに解析できる方策を現在検討中である。

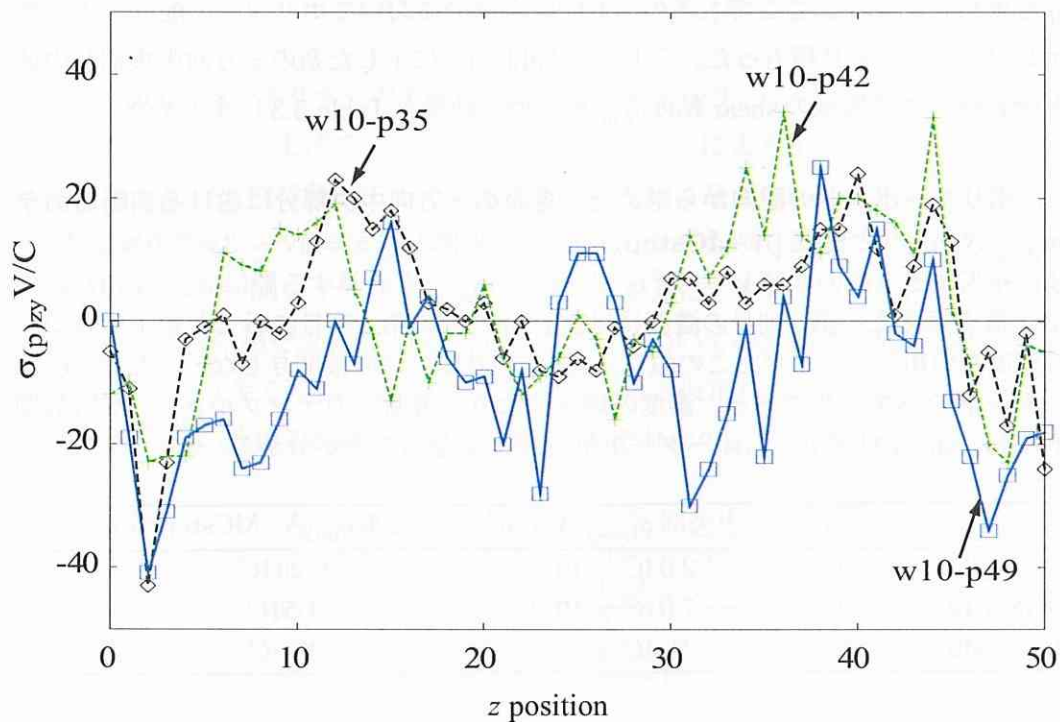


Fig. 5.18: w10-p35, w10-p42, w10-p49 の z 位置別の $\sigma_{(p)zy} V/C$. 黒は w10-p35、緑は w10-p42、青は w10-p49 の結果をそれぞれ示す。

5.4 剪断流動場下におけるシミュレーションのまとめ

本章では、前章で得られた熱平衡パターンを単純剪断流動場 (shear 場) 中にさらし、パターンの変化を調べた。shear 場は、Kramers ポテンシャルによってとり扱った。

shear 場におけるシミュレーションの結果、水濃度が増加すると、系の shear 方向への水とポリマーの移動速度が低下した。たとえば、熱平衡状態で得られたラメラ構造は、shear 場中において2枚の水 layer の平行構造を維持した。熱平衡状態で得られたグリッド (layer-passage) 構造は、passage 部分が長い MC ステップをかけて shear 方向へ移動する一方で、layer 部分はほとんど変化を見せず、最終的にラメラ構造へと変化した。また、水濃度とポリマー濃度がともに大きい系では shear 方向への移動がほとんどみられなかった。

一方、熱平衡状態でミセル構造を示した水濃度 10% の系では、ポリマー濃度が 35% の場合には shear を与えると水 aggregate が系の上下両壁側に局在して不均一なパターンを示した。また、MC ステップに対して、ポリマーは伸長と収縮を繰り返し、水 aggregate の数やサイズも増加と減少を繰り返した。さらに、ポリマーと水の shear 方向への移動速度の z 方向の勾配も、 z 位置に大きく依存した。すなわち、系の z 方向中央部では勾配がほぼ一定であったが、系の中央部と壁側の間で勾配が大きく変化した。反面、水濃度 10% のもとでポリマー濃度が 49% に上昇すると、水とポリマーの shear 方向への移動速度の勾配は、 z 位置への依存性を示さない油溶媒の速度勾配に似て、 z 位置への依存性が小さかった。ポリマーは MC ステップを刻むごとに伸長し、一定の長さ収束した。また、ポリマーと水の分布の偏りは低ポリマー濃度の系に比べて小さく、パターンの一様性は保たれ、ポリマーによるミセル間の架橋構造も維持された。

ミセルパターンを示す w10-p35, w10-p42, w10-p49 の各系について、さらに shear 粘度の比較を行った。まず始めに、系内の水とポリマーの分布が均一であると仮定し、Kramers ポテンシャルから剪断応力テンソルを見積もって、移動速度の平均勾配と合わせて shear 粘度を求めた。その結果、ポリマー濃度の上昇による shear 粘度の上昇の傾向が見られた。

ただし、実際には、各ポリマー濃度系における水とポリマーの分布には、ポリマー濃度の小さい系で z 位置による偏りが大きく、それを反映して水とポリマーの速度の勾配にもゆらぎが生じていた。そこで、各系について、水とポリマーの分布が一様とみなせる z 方向中央部分を抜き出して、その領域の剪断応力テンソルと速度勾配から、その領域の shear 粘度を求めた。その結果、その領域の水とポリマーの濃度の増加に対し、shear 粘度は指数関数的に増加した。これは、コロイド溶液系に対して、(コロイド濃度の比較的高い領域に

において) コロイド濃度の増加により粘度が指数関数的に上昇するという、実験的に得られる傾向と一致する。

一方、ポリマーのボンドの配向から、実際に shear 場中においてポリマーが溶媒流れに抵抗する力を求めることができる。そこで、単位面積あたりのこの力を、ポリマーの寄与による剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ とし、 z 方向中央部に関して shear 粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ を求めた。その結果、Kramers ポテンシャルから剪断応力テンソルを見積もった場合と同様に、この場合にも、濃度に対する粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ の指数関数的な増加が見られた。またこのとき、剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ 自体も、濃度に対して指数関数的な増加をみせた。Kramers ポテンシャルから求める剪断応力テンソルは濃度に比例するため、この傾向を表現することはできない。もし、全成分、系全体の剪断応力テンソルの中でポリマーの配向によるウェイトが大きいとすれば、この手法により、粘度の見積もりの精度を上げ得ると期待される。

調べた限りにおいて、ポリマーが両親媒性をもち、溶媒と相互作用をする系において、Kramers ポテンシャルによって shear を表した MC シミュレーションの例は他に見当たらない。また、Kramers ポテンシャルから剪断応力テンソルを求めたことも、本研究のオリジナルな点である。

第6章 結論

本研究では、水/油/ABA型両親媒性ブロックコポリマー（A:親水性、B:親油性）3成分系について、粗視化モデルを用いてメソスケールの可視化シミュレーションを実施した。手法として、メトロポリスアルゴリズムに基づくMC法を用いた。また、系は単純立方格子で表し、 z 方向のみ平行な親油性の壁に挟まれているとした。

3成分の成分比の違いによる熱平衡パターンの変化を調べた結果、ポリマー濃度が35%に増加したとき、水と油の2相分離の状態が解消されて、系内にマイクロドメインからなるパターンが現れた。

水濃度が10%と低い系ではポリマー濃度35%以上でいずれもミセル構造が見られた。このとき、ポリマー濃度の上昇とともにミセルサイズが均一化し、ミセル間の架橋が進んだ。これは、ミセルを形成するブロックコポリマー系について報告されたMCシミュレーションの結果や、同様の系においてポリマー濃度の上昇により弾性の増加を報告した実験の結果と符号した。

また、ポリマー濃度35%の状態では、水濃度の上昇にともない、パターンがミセル、ツイスト・ラメラ (twisted lamella)、グリッド (layer-passage) 構造へと変化した。さらに、ポリマー濃度、水濃度がともに非常に大きい場合、共連続構造が得られた。

こうしたミセル構造、ラメラ構造、共連続構造について、パターンの出現の傾向は、バルクの水/油/PEO-PPO-PEO 3成分系に対して Alexandridis らが実験的に示した相図と類似していた (Fig. 4.7 参照) [14, 15]。ただし、実験ではラメラパターンの出現領域が非常に大きいのに対し、本シミュレーションではその特徴を示さなかった。

得られたラメラやグリッド (layer-passage) の構造の幅などから、本モデルにおいては、3成分が壁に閉じ込められた状態で、3成分比やポリマー長がうまく選択された場合に、壁間距離と整合するラメラパターンが形成されると考えられた。これには、本モデルにおいて、ポリマー各ブロックの自己集積性を陽には取り入れていないことが影響していると思われる。

ただし、この相違は単に設定しているシステムの違い—ポリマー同士の親和度と、ポリマーと溶媒の親和度との差に関する設定の違い—である。また、本モデルには、表面がフラット、すなわち squarish なマイクロドメインを形成するという固有の要素がある。この squarish なパターンは、相互作用の向きと、相互作用エネルギー E_{pw} が E_{ww} よりも大きいことによって得られるものであり、実際、ポリマー末端に幾つの末端基がどれだけの強さを持って存在するかによって水素結合による相互作用が決まる、というのは妥当な考え方である。また、本モデルで得られたラメラの構造は、両親水性末端を水層に向け親油性部分をループ型に保ち、ループ部分を向い合わせてフラットな脂質の2重膜を形成するものであった。大抵の生体システムでは、親水基を頂点として親油性鎖をV字型に配したポリマーが、V字部分を向い合わせてフラットな脂質2重層を作っており、両システムは2重膜の形成の仕組みが非常に類似している。こうしたことから、本モデルを脂質2重膜、細胞膜あるいは人工生体膜のモデルに用いることが可能である。

パターン形成への閉じ込め効果については、ABA ブロックコポリマーメルト系について、Horvat によるシミュレーションがある [13]。また、平行な壁に3成分が閉じ込められた場合のパターン形成については、水/油/AB ブロックコポリマー (低分子) 系において、ラメラパターンの安定性が壁間距離に強く依存することを詳細に調べたシミュレーションがある [36]。しかし、本シミュレーションのように、ABA ブロックコポリマーを含む3成分系において、閉じ込め条件のもとで多くの熱平衡パターンを生成したシミュレーションは他に例がない。

本研究では更に、得られた熱平衡パターンを単純剪断流動場 (shear 場) 中に晒し、パターンの変化を調べた。shear 場は、Kramers ポテンシャルによって扱った。これは、定速度勾配を持つ油溶媒流と水、あるいは油溶媒流とポリマーとの間に生じる摩擦力を表すポテンシャルである。

shear 場におけるシミュレーションの結果、水濃度が増加すると、系の shear 方向への水とポリマーの移動速度が低下し、さらに水濃度とポリマー濃度がともに大きい系では shear 方向への移動がほとんどみられなかった。たとえば、熱平衡状態で得られた共連続構造は、shear 場中ではほとんど変化を見せなかった。また、熱平衡状態で得られたラメラ構造は、shear 場中では水 layer が shear の速度勾配方向へやや褶曲しながら shear 方向へ移動するものの、2枚の水 layer の平行構造を維持した。熱平衡状態で得られたグリッド (layer-passage) 構造は、shear 場中では passage 部分が長い MC ステップをかけて shear 方

部分に吸収され、ラメラ構造へと変化した。

一方、熱平衡状態でミセル構造を示した水濃度 10% の系では、ポリマー濃度が 35% の場合には shear を与えると水 aggregate が系の上下両壁側に局在するようになり、不均一（非一様）なパターンとなった。また、MC ステップに対して、ポリマーは伸長と収縮を繰り返す、水 aggregate の数およびサイズも増加と減少を繰り返した。さらに、 z 位置別に水とポリマーの shear 方向への移動速度をプロットすると、その勾配が z 位置に大きく依存した。すなわち、系の z 方向中央部では勾配がほぼ一定であったが、系の中央部と壁側の間で勾配が大きく変化した。反面、ポリマー濃度が 49% に上昇すると、水とポリマーの shear 方向への移動速度の勾配は、 z 位置への依存性を示さない油溶媒の速度勾配に似て、 z 位置への依存性が小さかった。ポリマーは MC ステップを刻むごとに伸長し、一定の長さに収束した。また、パターンの一様性は保たれ、ポリマーによるミセル間の架橋構造も維持された。

この水濃度 10%/ポリマー濃度 35% の系と、水濃度 10%/ポリマー濃度 49% ならびに水濃度 10%/ポリマー濃度 42% の系について、シミュレーションによって得られた水とポリマーの速度勾配と、Kramers ポテンシャルによって見積もった剪断応力テンソルとから、shear 粘度の評価を行った。その結果、各 z 位置における速度勾配を系の中で平均化した場合には、ポリマー濃度の増加による粘度の増加の傾向が見られた。

ただし、実際には系の水とポリマーの分布（パターンの分布）は一様ではなく、それを反映して水とポリマーの速度の勾配にゆらぎが生じている。このことを踏まえて、各系について、水とポリマーの分布が一様とみなせる z 方向中央部を取り出し、その領域の剪断応力テンソルと速度勾配から、その領域の shear 粘度を求めた。その結果、この領域の水とポリマーの濃度の上昇により、shear 粘度は指数関数的に増加した。これは、コロイド分散系に対して、分散質濃度（コロイド濃度）が高くなるとコロイド間の相互作用により指数関数的に粘度が上昇するという実験的な傾向と一致する。

ところで、ポリマーのボンドの配向から、実際に shear 場中においてポリマーが溶媒流れに抵抗する力を求めることができる。単位面積あたりのこの力を、ポリマーの寄与による剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ とし、 z 方向中央部に関して shear 粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ を求めた。その結果、この場合にも Kramers ポテンシャルから剪断応力テンソルを見積もった場合と同様に、濃度に対する粘度 $\hat{\eta}_{(p)}$ の指数関数的な増加が見られた。またこのとき、剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ 自体も、濃度に対して指数関数的な増加をみせた。Kramers ポテンシャルから求める剪断

応力テンソルは濃度に比例するため、この傾向を表現することはできない。もし、成分全体、系全体の剪断応力テンソルとしてポリマーの配向の要素が大きいとすれば、この手法により、粘度の見積もりの精度を上げ得ると期待される。(ただし、分子モデルに基いて求めたこの剪断応力テンソル $\sigma_{(p)zy}$ を用いて shear 粘度 η を導くには、さらに水 aggregate の分布や形状など水の寄与による剪断応力テンソルも求める必要がある。)

Kramers ポテンシャルによって shear を表した MC シミュレーションとしては、配置のサンプリングにこれを用いた Frish や Ohno の例 [25, 26]、特にメトロポリスアルゴリズム (研究の中心は発想が類似するグラウバーアルゴリズム) に組み入れた Xu [27] の例がある。しかし、これらは溶媒との相互作用を含まない。調べた限りにおいて、ポリマーが両親媒性を持ち、溶媒との相互作用を含む系においてこの手法を用いた例は他に見あたらない。また、Kramers ポテンシャルから剪断応力テンソルを求めたことも、本研究のオリジナルな点である。

なお、Xu 以外にも、ポリマー系の運動を、MC ステップに対するメトロポリスアルゴリズムでの配置遷移によって議論した研究はあるが、この手法によって動的な運動を扱うことに対する妥当性を明確に述べたものはほとんどない。本研究では、その点について、多粒子系について述べた Kikuchi の研究 [28, 29] を参考に検証し、説明を付記した。

参考文献リスト

- [1] S. Masatsuji, N. Nakagawa, and K. Ohno, *Macromolecules* **41**, 4037-4041 (2008)
- [2] K. Ohno, T. Sakamoto, T. Minagawa, and Y. Okabe, *Macromolecules* **40**, 723-730 (2007)
- [3] J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **16**, 565-573 (1948)
- [4] B. Zimm, *J. Chem. Phys.* **24**, 269-278 (1956)
- [5] R. Larson, *J. Chem. Phys.* **91**, 2479-2488 (1989)
- [6] M. Maaloum and A. Courvoisier, *Macromolecules* **32**, 4989-4992 (1999)
- [7] C. Park, J. Yoon, and E. Thomas, *Polymer* **44**, 6725-6760 (2003)
- [8] 高分子辞典 第3版 高分子学会編集 朝倉書店 p.676
- [9] 杉田有治, 日本物理学会講演概要集第63巻第1号第2分冊 p.362(24aYC-9) (2008)

- [10] 渡辺順司, 石原一彦, 表面科学 **25**, 23-29 (2004)
- [11] ジョン・マクフィー (山崎雅彦訳), 「平版印刷の基礎理論」第1巻、「印刷メカニズム」印刷朝陽会 (2002)
- [12] A. Knoll, R. Magerle, and G. Krausch, *J. Chem. Phys.* **120**, 1105-1116 (2004)
- [13] A. Horvat, K. Lyakhova, G. Sevink, A. Zvelindovsky, and R. Magerle, *J. Chem. Phys.* **120**, 1117-1126 (2004)
- [14] P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman, *Macromolecules* **28**, 7700-7710 (1995)
- [15] P. Alexandridis, U. Olsson, and B. Lindman, *Lamgmuir* **14**, 2627-2638 (1998)
- [16] M. Svensson, P. Alexandridis, and P. Linse, *Macromolecules* **32**, 5435-5443 (1999)
- [17] C. Quellet, H. Eicke, G. Xu, and Y. Hauger, *Macromolecules* **23**, 3347-3352 (1990)
- [18] A. Holmberg, P. Hansson, L. Piculell, and P. Linse, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10807-10815 (1999)
- [19] H. Davis, J. Bodet, L. Scriven, and W. Miller, “Microemulsions and their Precursors” in *Physics of Amphiphilic Layers*, edited by J. Meunier, D. Langevin, and N. Bociara, Springer Verlag Proceedings in Physics **21** (Springer Verlag, Berlin) (1987)

- [20] L. Xing, and W. Mattice, *Macromolecules* **30**, 1711-1717 (1997)
- [21] R. Groot, and P. Warren, *J. Chem. Phys.* **107**, 4423-4435 (1997)
- [22] D. Nicolaidis, *Molecular Simulation* **26**, 51-76 (2001)
- [23] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087-1092 (1953)
- [24] K. Kramers, *J. Chem. Phys.* **14**, 415-424 (1946)
- [25] H. Frisch, N. Pistor, A. Sariban, K. Binder, and S. Fesjian, *J. Chem. Phys.* **89**, 5194-5201 (1988)
- [26] K. Ohno, M. Shulz, K. Binder, and H. Frisch, *J. Chem. Phys.* **101**, 4452-4460 (1994)
- [27] G. Xu, J. Ding, and Y. Yang, *J. Chem. Phys.* **107**, 4070-4084 (1997)
- [28] K. Kikuchi, M. Yoshida, T. Maekawa, and H. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* **185**, 335-338 (1991)
- [29] K. Kikuchi, M. Yoshida, T. Maekawa, and H. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 57-61 (1992)
- [30] G. Uhlenbeck, and L. Ornstein, *Phys. Rev.* **36**, 823-841 (1930)

- [31] R. Larson, *J. Chem. Phys.* **96**, 7904-7918 (1992)
- [32] I. Carmesin, and K. Kremer, *Macromolecules* **21**, 2819-2823 (1988)
- [33] G. Box, and M. Muller, *Ann. Math. Statist.* **29**, 610-611 (1958)
- [34] R. Tausworthe, *Math. Comput.* **19**, 201-209 (1965)
- [35] M. Nguyen-Misra, and W. Mattice, *Macromolecules* **28**, 1444-1457 (1995)
- [36] M. Tasinkevych, and A. Ciach, *J. Chem. Phys.* **115**, 8705-8713 (2001)
- [37] M. Lisal, and J. Brennan, *Langmuir* **23**, 4809-4818 (2007)
- [38] J. Zipfel, J. Berghausen, G. Schmidt, P. Lindner, P. Alexandridis, and W. Richtering, *Macromolecules* **35**, 4064-4074 (2002)
- [39] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, pp.68-71 (2002)
- [40] R. Pal, and E. Rhodes, *J. Rheol.* **33**, 1021-1045 (1989)
- [41] 土井正男、小貫明、岩波講座「現代の物理学」第19巻、「高分子物理・相転移ダイナミクス」岩波書店、pp.115-120 (1992)

関連リスト

経歴

- 平成 9 年 3 月 横浜国立大学教育学部基礎理学課程物質科学コース 卒業
- 平成 9 年 4 月 東京大学理学系研究科化学専攻 修士課程 入学
- 平成 12 年 3 月 東京大学理学系研究科化学専攻 修士課程 修了 理学修士
- 平成 17 年 10 月 横浜国立大学工学府物理情報工学専攻物理工学コース
博士課程後期 入学
- 平成 20 年 12 月 横浜国立大学工学府物理情報工学専攻物理工学コース
博士課程後期 修了予定

投稿論文

1. A Monte Carlo Simulation of the Formation of Micelles in a Ternary System of Water, Oil and Amphiphilic Polymers,

Natsuko NAKAGAWA, Shuji MAEDA, Soh ISHII and Kaoru OHNO, *Materials Transactions*, **48**(4), pp653-657 (2007)

2. Monte Carlo Simulation for Ternary System of Water/Oil/ABA Triblock Copolymers,

Natsuko NAKAGAWA and Kaoru OHNO, *AIP Conference Proceedings*, "Complex Systems; 5th International Workshop on Complex Systems", **982**(1), pp497-500 (2008)

3. Volume-fraction dependence and confining effect of squarish patterns in a water/oil/ABA block copolymer system: A Monte Carlo simulation,

Natsuko NAKAGAWA, Koichi Nakamura, Satoru Masatsuji and Kaoru OHNO, *Macromolecules* 投稿中

学会発表

1. 水・油・両親媒性高分子3成分系における、ミセル形成のモンテカルロシミュレーション

—高分子基礎研究会 2006 (口頭発表、2006.1)

2. 3成分系下の高分子ミセル形成に関するモンテカルロシミュレーション

—物理学会第61回年次大会 (口頭発表、2006.3)

3. 水・油・両親媒性高分子の3成分系における、ミセル形成のモンテカルロシミュレーション

—第55回高分子学会年次大会 (ポスター、2006.5)

4. MONTE CARLO SIMULATION TO ANALYZE CONFIGURATION PATTERNS

—First Working Group Meeting On Clusters and Nanomaterials of Asia Consortium for Computational Materials Science(ACCMS) (ポスター、2006.9)

5. モンテカルロシミュレーションによる、水・油・両親媒性ポリマー3成分系の相パターン解析

—第55回高分子討論会 (ポスター、2006.9)

6. モンテカルロシミュレーションによる、水・油・両親媒性ポリマー3成分系の相パターン解析

—物理学会秋季大会 (口頭発表、2006.9)

7. モンテカルロシミュレーションによる、水・油・両親媒性ポリマー3成分系の相パターン解析～パターンとダイナミクス～

—2006年度高分子ナノテクノロジー研究会・高分子計算機科学研究会合同討論会 (口頭発表、2006.12)

8. モンテカルロシミュレーションによる、油/水/両親媒性ポリマー3成分系のパターンとダイナミクス

—高分子基礎研究会2007 (口頭発表、2006.12)

9. 水/油/両親媒性ポリマー3成分系の、shear 場中のパターンおよびダイナミクスに関するモンテカルロシミュレーション

—物理学会春季大会 (口頭発表、2007.3)

10. メトロポリスMC法を用いた、油/水/両親媒性ポリマー3成分系のshear 下ダイナミクスシミュレーション

—第56回高分子学会年次大会 (口頭発表、2007.5)

11. 油/水/ABA ブロックコポリマー3成分系のモンテカルロシミュレーション

—物理学会第62回年次大会 (口頭発表、2007.9)

12. Monte Carlo Simulation for Ternary System of Oil/Water/ABA Triblock Copolymer under Shear Flow

—5th International Workshop on Complex Systems(IWCS207) (口頭発表、2007.9)

13. Monte Carlo simulation in ternary water/oil/amphiphilic blockcopolymers systems

—The 10th Pacific Polymer Conference (PPC 10) (ポスター、2007.12)

14. Volume-fraction dependence of patterns of Water/Oil/ABA triblock copolymers in confined system

—The Second General Meeting of ACCMS-VO (ポスター、2008.1)

15. 壁に閉じ込められた水/油/ABAブロックコポリマー系のパターンに関する考察 (MCシミュレーション)

—物理学会第63回年次大会 (口頭発表、2008.3)

16. 平行平板に閉じ込められた水/油/ブロックコポリマー3成分系のパターンに関するMCシミュレーション

—第57回高分子学会年次大会（ポスター, 2008. 5）

17. 水/油/ABAブロックコポリマー系のパターン形成とその特性（MCシミュレーション）

—物理学会秋季大会（口頭発表, 2008. 9）

謝辞

本研究をご指導いただきました、大野かおる教授に心より感謝申し上げます。研究室へ暖かく迎えて下さいましたこと、常にこちらが納得するまで熱心にご指導いただきましたこと、学会や研究会への参加の機会を多く与えていただきましたこと、論文の発表を積極的に後押ししていただきましたこと等々、大野先生には数々のご厚意をいただきました。心より深く感謝いたしております。

学位審査の副査を務めていただきました、石原修教授、佐々木賢教授、田中正俊教授、上田一義教授に厚く御礼申し上げます。各先生には常日ごろからお気遣いをいただき、その都度研究への暖かい励ましをいただきました。この場を借りて心より御礼申し上げます。

2年間に亙る共同研究を通じて多くのご助言をいただきました、株) ザ・インクテックの有富充利様、今野哲郎様、鈴木猛様、高野理枝様、西原英一郎様、平野興平様、細川範孝様に心より御礼申し上げます。共同研究は本シミュレーションを始めるきっかけであり、研究の原動力の一つでありました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。

大野研究室の石井聡先生、ならびに在学生、卒業生の皆様、秘書の渡辺裕子様、Hannes Raebiger先生に、心より御礼申し上げます。石井先生には、研究に関して多くの刺激をいただきましたこと、学位の取得を応援していただきましたことに、深く感謝申し上げます。在学生の政辻悟様、児玉泰伸様、桑原理一様、中村光一様、長岡桃子様、渡辺智様、田所洋一様、藤田武士様、横山昌弘様、ならびに卒業生の野口良史様、岩田昭平様、上田祥様、坂本貴史様、菊地彫様、工藤洋平様、横井敏宏様、朝比奈健太様、三角祐司様、長田将士様、平崇久様、前田修治様、山本健介様、吉永有杏様、熊谷英敏様、志賀淳二様、藤川琢哉様、宮川数正様、森住祐介様、秘書の渡辺様、Hannes先生、皆様のご協力なくして本研究を進めることはできませんでした。暖かい励まし、ご指南、お心遣いをいただきましたことに、心より御礼申し上げます。

最後に、支えてくれた家族、親族に、心より感謝いたします。