

溶媒効果を理論的に考慮した高分子のブラウン運動力学法： 液体の密度汎関数理論による定式化

(豊橋技科大工) ○墨 智成, 関野 秀男

【序】 貧溶媒中の高分子は折れ畳まった高分子グロビュールを形成し、良溶媒中では逆に膨潤して広がった構造をとる事が良く知られている。前者は溶媒分子との接触を減らすために自己凝縮し、後者は溶媒分子との相互作用エネルギーを稼ぐために膨潤すると考えられる。それでは、この他に高分子鎖を膨張や凝縮に導く機構は存在しないのだろうか？

このような問題は、高分子自信の構造揺らぎと溶媒分子とが互いに相関した難しい多体問題である。たとえ高分子と溶媒分子から成る混合系のシミュレーションを行ったとしても、この複雑な混合系に対して見通しの良い描像を与えるのは容易ではない。また、気-液臨界点近傍のような溶媒の密度揺らぎが大きい場合や高分子鎖が膨張する場合は、シミュレーション・セルを十分大きく設定しておく必要がある。従って、多くの溶媒分子を考慮しなければならないので、莫大な計算コストを要する。そこで我々は、液体の密度汎関数理論(DFT)に基づく露に溶媒分子を扱う事なく理論的に溶媒効果を考慮する新しいブラウン運動力学法を提案する。

【理論】 P 個のセグメントから成る一つの高分子鎖が溶媒分子に溶けた系の分配関数を用いて、高分子の自己相関関数 $\chi_{pp}(r)$ の表式を導いた。それにより、溶媒による寄与は、高分子に対して働く有効 P 体ポテンシャルの形式として厳密に表現され、その有効 P 体ポテンシャルは高分子が作る外場の下での純溶媒のグラントポテンシャル $\chi_s[U_{sp}^{PR}]$ であることを見いだした。そして、この有効 P 体ポテンシャルの 2 体加法性を仮定して、何らかの有効対ポテンシャルの和で表現する事により、高分子鎖のブラウン運動力学法で用いるべき有効ハミルトニアンを得る。従って、この有効ハミルトニアンの下でのブラウン運動力学法では、溶媒分子の平衡状態への緩和は、高分子鎖の構造揺らぎに比べ速やかに起こる事を仮定している。しかしながら、注目している高分子鎖の特徴的な構造揺らぎは非常に穏やかに起きる事から、この仮定の正当性は支持される。

通常、高分子鎖のシミュレーションでは、上述の溶媒効果を反映した有効対ポテンシャル(以後、溶媒誘起対ポテンシャルと呼ぶ)の寄与は、適当なパラメーターを用いてセグメント間の相互作用ポテンシャルの中に繰り込んでいる。しかしながら、本来、溶媒誘起対ポテンシャルは溶媒和構造に依存しており、このような取扱いでは上述の溶液中での高分子鎖の問題の本質には迫れない。我々は有効 P 体ポテンシャルが $\chi_s[U_{sp}^{PR}]$ であることに注目し、液体の DFT に基づきこの近似表式を得た。さらに三次元密度分布関数の二体加法性を仮定する事により、最終的に高分子のセグメント間に働く溶媒誘起対ポテンシャル $W(r)$ を導いた。従って、三次元密度分布関数の二体加法性の仮定から、上述の溶媒による有効 P 体ポテンシャルに対する二体加法表現が得られたのである。次式に $W(r)$ のフーリエ変換を示す。

$$\hat{W}(k) = \frac{(n_s^0)^2}{\Omega} \hat{\Omega}_{PP}^{(1)}(k) \hat{h}_{PS}(k) \hat{C}_{SS}(k) \hat{h}_{SP}(k) \hat{\Omega}_{PP}^{(1)}(k) \quad (1)$$

ここで $n_s^0 = N_s/V$, $\Omega = 1/k_B T$, であり, $\hat{\Omega}_{PP}(k)$, $\hat{h}_{PS}(k)$, $\hat{C}_{SS}(k)$ はそれぞれ, 高分子の自己相関関数, 高分子-溶媒間対相関関数, および溶媒間直接相関関数, のフーリエ変換である. 溶媒誘起対ポテンシャルは $\hat{h}_{PS}(k)$ を含んでいることから, 高分子-溶媒間対相関関数 $h_{PS}(r)$ を通じて溶媒和構造を反映する事になる.

次に $h_{PS}(r)$ を求めるために, 高分子と溶媒分子から成る二成分混合系に密度汎関数理論を適用して, 高分子に関する無限希釈極限から次式の積分方程式を導いた.

$$h_{PS}(r) = \frac{1}{\Omega} \frac{1}{P} \sum_{c=1}^P \sum_{a=1}^P \int d\mathbf{r}_1^a \int d\mathbf{r}_1^c \left(\int d\mathbf{r}_1^a \int d\mathbf{r}_1^c s(\mathbf{r}_1^a - \mathbf{r}_1^c) \right) \exp\left(\int d\mathbf{r}_1^a \int d\mathbf{r}_1^c U_{PS}^{idc}(\mathbf{r}_1^a)\right) \quad (2)$$

$$U_{PS}^{idc}(r) = v_{PS}(r) + \int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}r) \hat{\Omega}_P(k) \quad (3)$$

$$\hat{\Omega}_P(k) = \frac{1}{\Omega} \frac{\hat{\Omega}_{PP}(k) \hat{\Omega}_{PP}^{idc}(k)}{\hat{\Omega}_{PP}(k) \hat{\Omega}_{PP}^{idc}(k)} \hat{h}_{PS}(k) \frac{1}{\Omega} \frac{n_s^0 \hat{h}_{SS}(k)}{\hat{\Omega}_{PP}(k) (1 + n_s^0 \hat{h}_{SS}(k))} \hat{h}_{PS}(k) \quad (4)$$

密度汎関数法の参照系として理想鎖気体(式(2))を採用した. これにより, フーリエ変換を利用して, 高速に高分子の配座に関するアンサンブル平均を行う事が出来る. 積分方程式(2)–(4)は $\hat{\Omega}_{PP}(k)$ を含み, 式(1)の $W(r)$ を計算するには $\hat{h}_{PS}(k)$ が必要な事から, 両者を結合して自己無撞着に解く必要がある. ある $\hat{\Omega}_{PP}(k)$ を入力として積分方程式(2)–(4)の解 $\hat{h}_{PS}(k)$ を求め, $\hat{h}_{PS}(k)$ から $W(r)$ を計算し, $W(r)$ の下で高分子鎖のブラウニアン動力学法を実行する. この手続きを自己無撞着な解を得るまで繰り返し, 最終的に熱平衡状態の $\hat{h}_{PS}(k)$ および $\hat{\Omega}_{PP}(k)$ を得る. 以上が我々の提案する溶液中での高分子のブラウニアン動力学法である.

【計算結果】 本研究ではこの方法を貧溶媒中における高分子の問題に適用した. モデル系として, 32 個のセグメントが距離 d で連結された高分子鎖を考え, 溶媒間は 12-6 LJ ポテンシャル, 高分子-溶媒間および高分子セグメント間は WCA(Weeks-Chandler-Andersen)ポテンシャルで相互作用するものとし, 溶媒分子および高分子セグメントは同一の直径 d を持つとした. 溶媒の臨界温度が $T_c^* = 1.39$ であるのに対して, その直上の温度 $T^* = 1.42$ の等温線に沿って計算を行った. 下図に慣性半径 R_g/d の密度依存性を示す. 真空中での高分子鎖の R_g/d が約 3.5 であるのに対して, 高密度領域での R_g/d は非常に小さい事から, 高分子グロビュールを形成してコンパクトになっているのが分かる. ところが, 密度減少により $d^3 n_c^0 = 0.6$ 前後から R_g/d は急速に増加し始め, 臨界密度 $d^3 n_c^* = 0.28$ 付近で極大が現れる. また, 臨界点近傍では, 真空中と比べても“膨張”しているのである. これは, 良溶媒中の高分子が溶媒分子との接触を増やすように“膨潤”する現象とは本質的に異なる機構であると考えられる. 発表では他の物理量の変化と対応させながら, この特異な現象の機構について議論したい.

