

論文内容の要旨

論文題目 ; 化学ゲルのゲル化過程の非平衡ダイナミクス
と不均一構造

(Non-equilibrium Dynamics of Chemical Gelation Process
and Inhomogeneous Structure)

氏名 大平 賢司

化学ゲルのゲル化過程においては、分子間結合の不可逆性によって、ゲルネットワーク構造の凍結が生じる。この凍結された構造は、不均一構造としてゲル内に残存し、ゲルのマクロな性質に影響を及ぼす事が知られている。この不均一構造がゲル化の過程でどのように生じ、どのような分布を持って存在するかを明らかにすることは非常に重要な課題である。この不均一構造はゲル化過程において記憶された構造であり、この性質を明らかにするには、ゲル化のダイナミクスの研究が不可欠である。このダイナミクスは非平衡で複雑な不可逆凝集過程であり、数値計算を用いた研究が非常に有効である。

本研究では、化学ゲルの中でもモノマー架橋ゲルと呼ばれる、重合初期状態がモノマー溶液である系に注目し、その中でもクラスター内部の運動がゲル化に影響を及ぼす「柔らかいゲル化」の系について行った研究である。この系では、クラスターの凝集ダイナミクスがゲルの構造に非常に強く影響し、不均一構造が顕著に現れる系である。さらに、柔らかいゲル化と比較される「堅いゲル化」と呼ばれる系では、クラスターの並進拡散のみによって凝集を行う、拡散律速クラスター凝集 (Diffusion-Limited Cluster Aggregation; DLCA) モデルが系をよく再現していることが知られている。このモデルとの比較を行い、クラスター内部の運動がゲル化に及ぼす影響について考える。また、柔らかいゲル化のダイナミクスによって、どのような性質をもつ不均一構造を形成するかなどを明らかにする。

まずは、柔らかいゲル化の数値計算モデルである「柔らかいゲル化モデル」の構築を行った。モデルの詳細は、以下の通りである。格子定数 1 の 2 次元正方格子上一辺の大きさ 2 の正方形のモノマーをいくつかランダムに配置させる。それぞれのモノマーの進む方向は、上下左右の 4 方向をランダムに選び、選ばれた方向に 1 格子分だけ動かす。これによって、それぞれのモノマーはランダムウォークし、拡散する。なお、モノマーは排除体積をもち、モノマー間で重なることはないものとする。さらに、2 つのモノマーが近づき、モノマー間距離 l_a が、

$$2 \leq l_a \leq 3,$$

になったときにボンドを結び、合体・凝集し、それぞれのモノマーは反応基を 4 つもつものとした。凝集後のクラスターに属するモノマー間にはボンドが形成される。ボンドは延びることのできる長さ l_b が決まっており、

$$2 \leq l_b \leq \sqrt{10},$$

となるような可動範囲内で、ボンドに拘束されたモノマーはランダムウォークを繰り返す。これにより、クラスター間凝集とクラスターの並進拡散、ボンドに拘束されたモノマーの運動がモデル化できる。このモデルは、パラメータがモノマー濃度 ϕ ただ一つであり、非常にシンプルなモデルとなっている。

この柔らかいゲル化モデルを用いて、2 次元格子上で様々な濃度で数値計算を行い、さらにシステムサイズ L を変化させて計算を行った。シミュレーションのスナップショットを図 1 に示す。さらに、様々な初期状態からシミュレーションを行い、ゲル化を判定することで、ゲル化確率 $P_g(\phi, t)$ を各時間 t において計算した。この結果から、各時間において有限サイズスケールリングを行うことで、ゲル化閾値の時間変化 $\phi_c(t)$ を得ることができた。これにより、DLCA では存在しなかったゲル化臨界濃度 $\phi_g = \phi_c(t \rightarrow \infty)$ の存在を明らかにすることができた。一方で、各濃度において、ゲル化前に生成されるクラスターのフラクタル次元 $d_f(\phi)$ を計算したところ、その振る舞いが DLCA のものと一致することが分かった。これらの結果から、柔らかいゲル化においては、初期凝集過程において DLCA 凝集と等価なダイナミクスを示し、その後、後期凝集過程においてクラスター内部の運動によるクラスター内凝集が進むことで、ゲル化臨界濃度が発現されることがわかった。

一方で、ゲル化閾値付近での特性を調べることは、パーコレーション理論との比較において非常に興味深い。各濃度におけるゲル化時間 $t_g(\phi)$ 近傍でクラスターサイズ分布を測定したところ、べき分布を示し、その指数の値が、2 次元パーコレーションで得られる値と一致することがわかった。この結果は、実験結果を支持しており、凝集ダイナミクスモデルを用いてもパーコレーションを再現することが可能であることを示した。

最も興味深いのは、ゲル化後に生じる不均一構造の性質である。柔らかいゲル化においては、後期凝集過程でクラスター内凝集が支配的となる。これによって生じる不均一構造は、構造不

均一性と呼ばれる網目密度が空間的に不均一な構造をとり、多孔質構造となることが分かった。そこで、空孔サイズ分布 $P(s_p)$ を十分凝集の進んだ $t=1000$ において解析したところ、2つの特徴的なサイズスケール s_{pc} と s_p^* の存在が明らかとなった。このサイズスケールによって、不均一構造に階層性があることが明らかとなり、 $s_p < s_{pc}$ ではモノマーが密になった比較的均一な網目構造、 $s_{pc} < s_p < s_p^*$ では均一網目間によって形成された多孔質構造、 $s_p > s_p^*$ では均一な構造、のようになることがわかった。さらに、 s_p^* がゲル化閾値 ϕ_c において発散する様子が観測され、その指数は平均場パーコレーションに近い値をとることが分かった。

最後に、ゲル化しない濃度 $\phi < \phi_g$ におけるクラスターサイズ分布 $P(s)$ の解析を行い、その特性を調べた。 $\phi \ll \phi_g$ においては $P(s)$ は対数正規分布をとり、 $\phi \equiv \phi_g$ では、大きいクラスターサイズへ広がった分布をとることがわかった。これは、実験結果を定性的に支持しており、柔らかいゲル化モデルの妥当性を示すことができた。

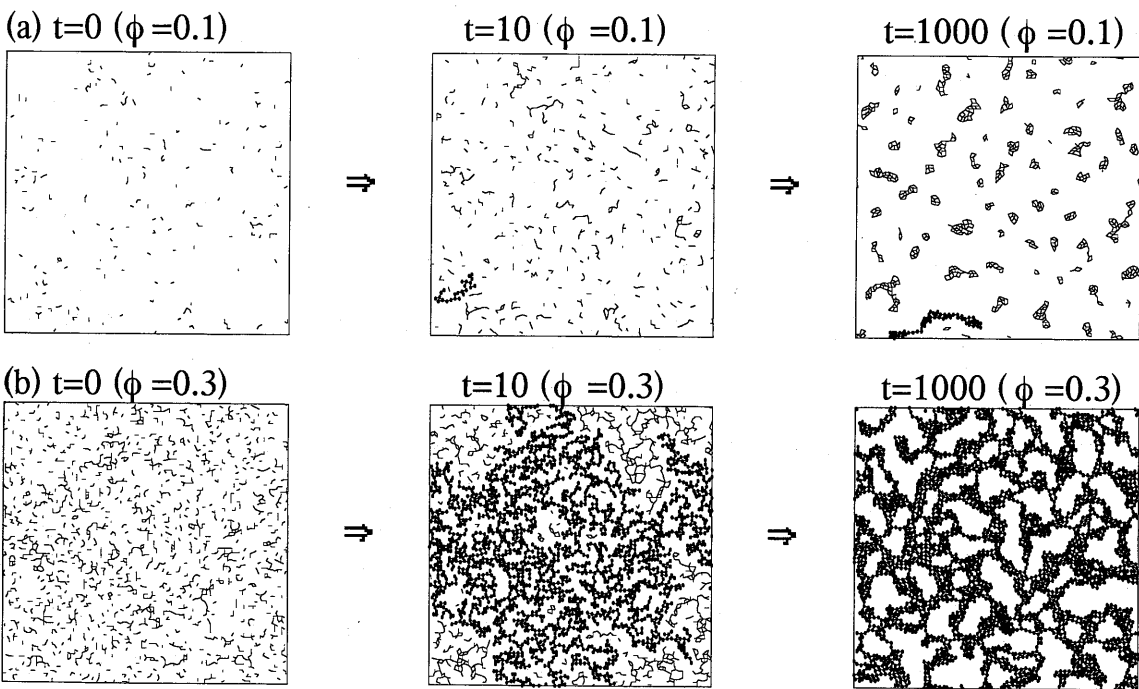


図1 ; ゲル化過程のスナップショット。モノマー濃度 (a) $\phi = 0.1$, (b) $\phi = 0.3$ におけるボンダ形成の時間変化を示している。黒線は形成されたボンダを示し、黒点はこの系における最大のクラスターに属するモノマーを示している。低濃度(a)では、十分凝集が進んだ $t=1000$ において、ゲル化することなく様々な大きさの globular なクラスターが形成されることがわかる。高濃度 (b) では、 $t=10$ でフラクタルなクラスターが系全体に広がり、ゲルを形成している。さらに、ゲル化後もクラスター内部で凝集が進み、不均一構造が形成されている ($t=1000$)。