

ゲル化と不可逆凝集の物理

大平 賢司

東京大学大学院理学系研究科 (東大物性研)

KEYWORDS: ソフトマター、ゲル、ゲル化、不可逆凝集、非平衡

ゲルは、三次元ネットワーク構造を伴う巨大分子であるが、その形成過程（ゲル化過程）は未だよく分かっていない。一般的に、ゲルは大きく分けて2種類あり、物理ゲルと化学ゲルに分けることができる。前者は熱揺らぎ程度で結合が壊れる弱い結合で形成されたゲルであり、温度や圧力などの外場のゆっくりした変化により平衡状態を実現できる。このため、統計力学的な扱いが可能であり、パーコレーション理論を用いたゾルゲル転移の臨界挙動の性質がFlory(1941)やde Gennes(1976)などにより議論された。これを皮切りにゲル化の研究が盛んになり、ゲル化の臨界指数の計算などで素晴らしい成功をおさめた。[1]

一方で、後者の化学ゲルの性質は、未だ十分な理解が得られていない。このゲルは化学反応により結合した強い結合のネットワークにより形成されており、熱揺らぎのエネルギースケールでは壊れないような結合によりできている。よって、化学ゲルの形成過程では、結合の生成過程が不可逆であるという性質から、非平衡状態の下で構造が凍結するという現象が生じる。このような系では、統計力学的な扱いが難しく、凝集過程のダイナミクスから真面目に考えることが本質的に重要である。

こうした不可逆なゲル化過程のダイナミクスを調べる上で、数値計算によるアプローチが非常に有用である。これまでの不可逆凝集のゲル化のダイナミクスの研究では、Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA) model [2] を扱った研究が盛んである。このモデルには特徴的な2つの性質が存在する。一つは凝集体がフラクタル構造を持つ事であり、もう一つは、粒子濃度がゼロ以外であればゲル化し、臨界濃度を持たないことである。これらの特徴は、コロイドゲルに代表される、クラスターの内部運動のない『硬いゲル化』の実験結果を支持している。このような性質はパーコレーション理論では記述する事はできず、新しい物理の展開が期待される。

本講演では、不可逆凝集を伴うゲル化について議論する。上で述べたDLCAモデルは『硬いゲル化』を記述する最も簡単なモデルである。しかし、高分子架橋ゲルなどの分子内の揺らぎが顕著に現れる不可逆凝集を伴う『柔らかいゲル化』に対しては、その性質を記

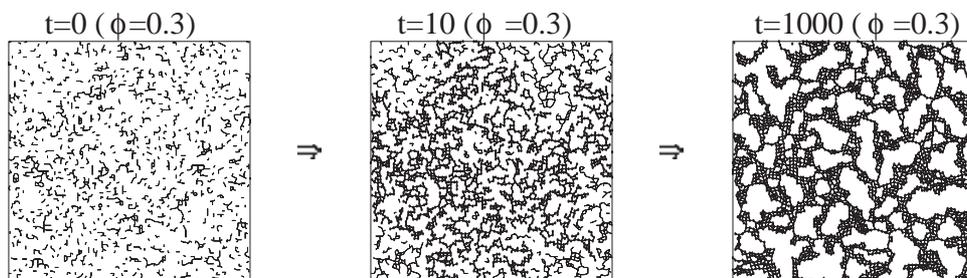


図 1: $\phi = 0.3$, $L = 200$ のスナップショット. 線はボンドを示し、黒点は最大のクラスターに属するモノマーを示す。フラクタル構造が形成され、最終的に不均一構造が得られた。

述する事ができない。そこで、私たちは、『柔らかいゲル化』の数値計算モデルを提案し、このモデルの性質を調べた。[3]

モデルの詳細は以下の通りである。正方格子の上に構成粒子であるモノマーをランダムに配置し、それぞれをランダムに拡散させる。モノマー間の距離がある程度近くなった時、その間をボンドで結合させ、クラスターを形成させる。このボンドに伸張幅を持たせ、クラスター内のそれぞれのモノマーを拡散させることで、クラスター全体の拡散運動とクラスター内部の運動を同時に実現させる事ができる。このようにして、クラスターの内部運動の自由度を取り入れた、柔らかいゲル化のミニマルなモデルを構築することができた。

このモデルを用いてモンテカルロシミュレーションを行い、得られたスナップショットを図1に示す。初期条件は、モノマー濃度 $\phi = 0.3$ 、システムサイズ $L = 200$ 、モノマーの持つ反応基の数 $f = 4$ であり、簡単のために2次元系で計算を行った。図1に示す通り、凝集の中間状態 ($t = 10$) でフラクタル構造を持ったクラスターが生成されているのがわかる。さらに凝集が進むとフラクタル性が崩壊し、新しいゲルファイバーネットワークと呼ばれている構造が形成された。このような構造は、ゲルの不均一構造と呼ばれ、間接的ではあるが実験的に観測されている。このように、DLCA モデルでは記述できない構造を得る事ができた。

また、図1の不均一構造の特性を調べるために空孔分布を計算した。これを図2に示す。クラスターがフラクタル構造を持つ $t = 10$ では空孔分布がべき分布になるが、ゲルファイバーネットワークが現れると、中間にカスプを持つような2つの独立な分布の足し合わせの形になるのがわかる (図2(b))。これは、網目が密な部分と粗な部分が相分離していることを表しており、その特徴的なスケール s_{pc} が存在することがわかった。また、分布は指数関数的に減衰しているため、大きいスケールでの特徴的な長さ s_p^* も存在し、この系には2つの特徴的なスケールがあることがわかった。

さらに講演では臨界濃度で現れる臨界指数やスケーリングについても話す予定である。

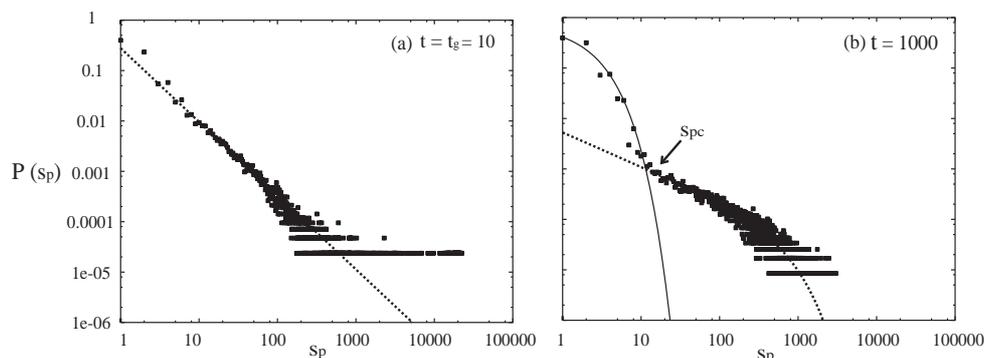


図2: 空孔サイズ分布 ($\phi = 0.3$, $L = 200$). (a) $t = 10$ ではべき分布が観測される。(b) 一方、 $t = 1000$ では2つの分布の重ね合わせとなり、中間にカスプを持つ分布が得られる。

[1] ド・ジャン, 「高分子の物理学—スケーリングを中心にして—」, 久保亮五監訳, 高野, 中西訳 (吉岡書店, 1984)

[2] P. Meakin, J. Sol-Gel Sci. Tech. **15**, 97 (1999)

[3] K. Ohira, M. Sato and M. Kohmoto, cond-mat/0510106 (2005)