



Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces



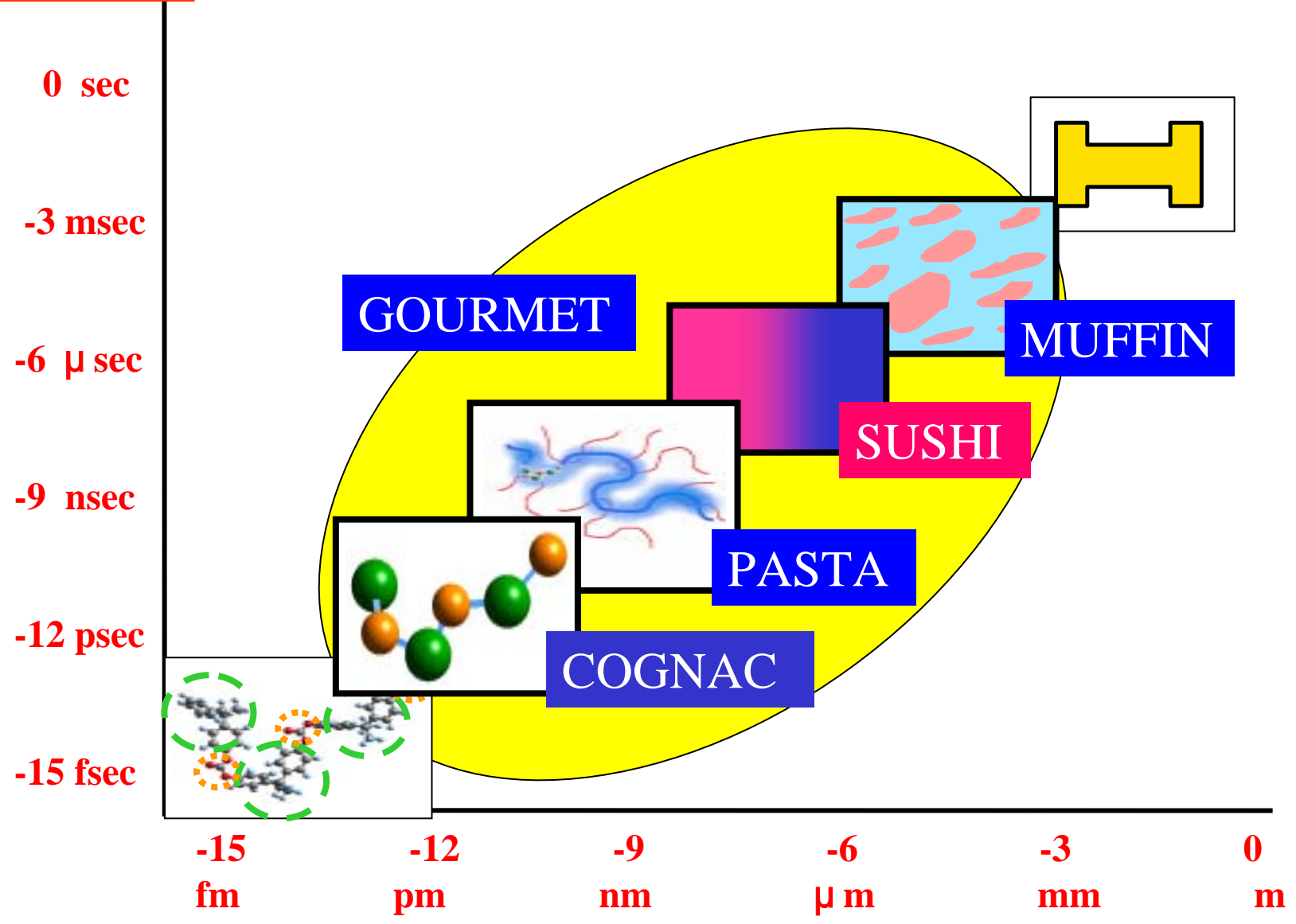
Simulation Utilities for Soft and Hard Interfaces

平均場理論に基づく高分子材料の メソスコピック構造予測シミュレータ

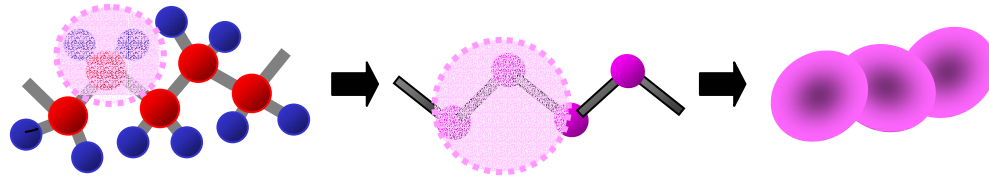
土井プロジェクトワーキンググループ2により開発
本田隆、樹神弘也、J.-R. Roan、
森田裕史、浦下真治、長谷川龍一、横溝勝行、
川勝年洋、土井正男



SUSHIの長さと時間のスケール



セグメントの密度場により系を記述



1. 様々な高分子の構造

ホモ、ブロック、星形、楕形、環状、など任意のトポロジー
固定されたモノマーシーケンス(テーパードブロックも可)

2. 連続場(Off Lattice)平均場法

3. 拡張SCF法

グランドカノニカル、化学反応、高分子電解質、等

4. オープンソース ソフトウェア

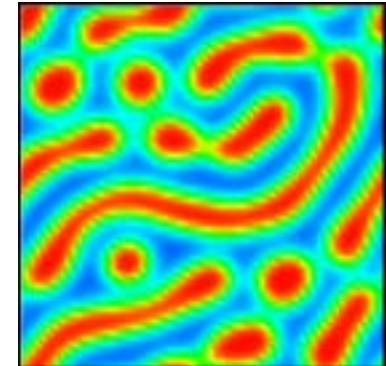
1. 高分子

任意のトポロジー
 任意のモノマーシーケンス
 モノマー

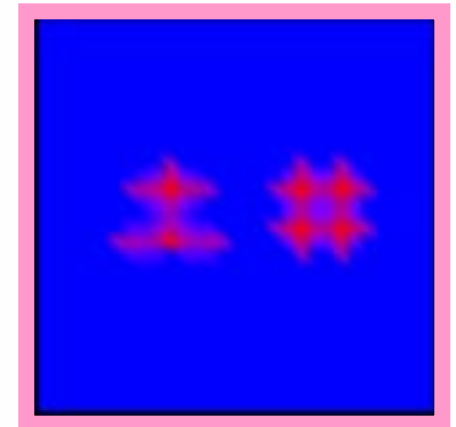
特徴的な体積
 有効ボンド長
 電荷

2. 溶媒

特徴的な体積



非対称ブロックコポリマー
 $b_{\text{eff}A}=2$, $b_{\text{eff}B}=1$, $N_A=N_B=20$, $\chi_{AB}=0.4$,
 System 64×64 , A : red, B:blue



溶液中の高分子



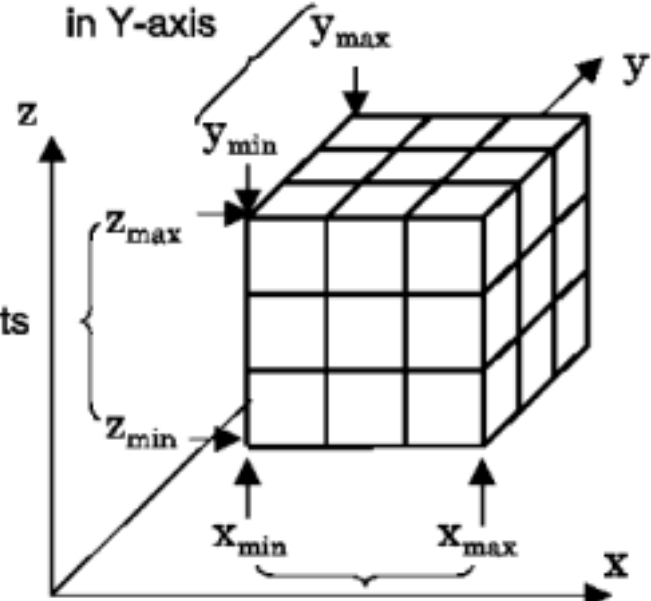
メッシュ 1/2

1. レギュラーメッシュ

1から3次元
汎用

Number of Mesh Points
in Z-axis

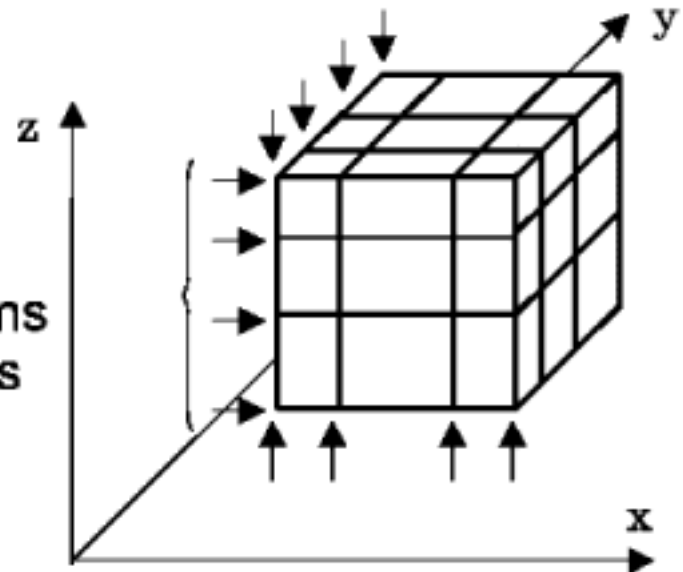
Number of Mesh Points
in Y-axis



2. 矩形メッシュ

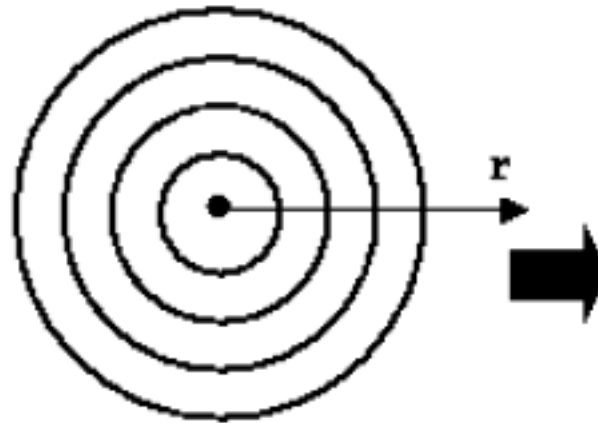
1から3次元
界面

Specify the positions
of the mesh points

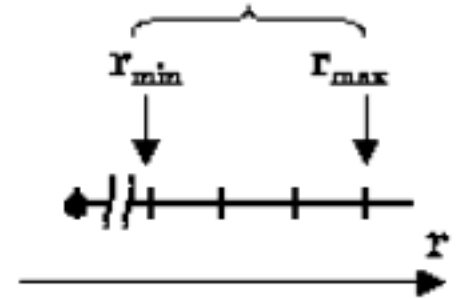


3. 円状メッシュ

1次元
ミセル

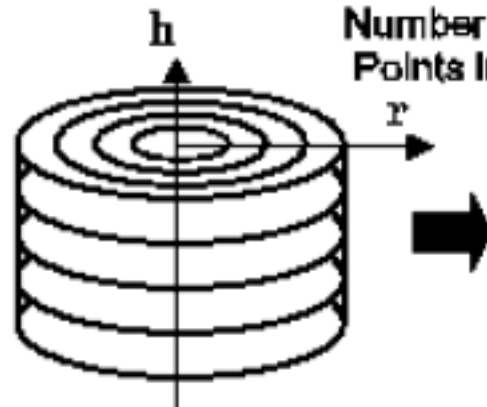


Number of Mesh Points In r-Axis

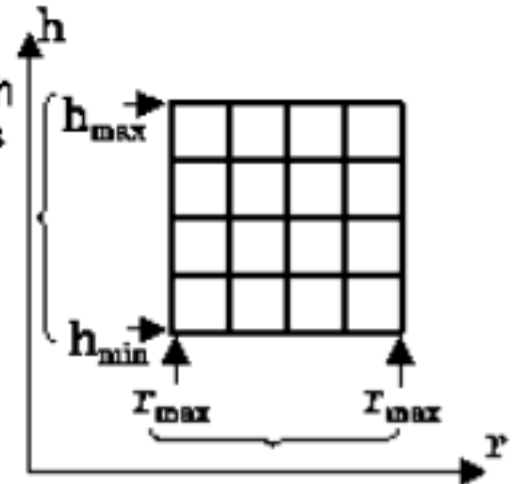


4. 円筒状メッシュ

2次元
ミセル、
ベシクル、
マッシュルーム、
パンケーキ



Number of Mesh Points In h-Axis



Number of Mesh Points In r-Axis



境界条件とアンサンブル



境界条件

1. 周期境界条件

無限系

2. 固体壁

吸着、排除、グラフト

3. 反射境界条件

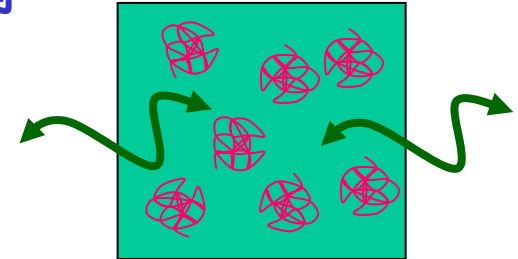
バルク系のための境界

アンサンブル

1. カノニカルアンサンブル

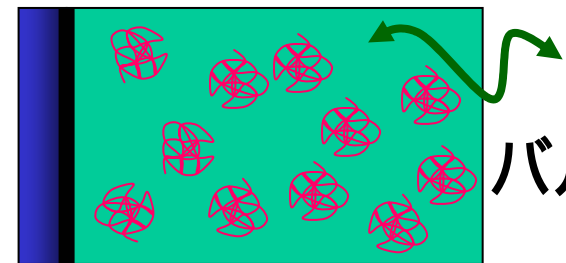
2. グランドカノニカルアンサンブル

例



周期系

カノニカルアンサンブル



バルク

壁

反射

グランドカノニカル
アンサンブル



1. 静的平衡計算
平衡状態の計算
2. 動的計算
相分離の時間依存シミュレーション
3. モンテカルロ計算
低エネルギー状態をサーチ
(極小解への落ち込みを避ける)

経路積分についてのエドワーズ方程式

$$\frac{\partial}{\partial i} Q_K(i', \mathbf{r}'; i, \mathbf{r}) = \left[\frac{b^2}{6} \nabla^2 - \beta V_K(\mathbf{r}) \right] Q_K(i', \mathbf{r}'; i, \mathbf{r})$$

セグメント密度

$$\phi_K(\mathbf{r}) = C_K \sum_i \int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_{N_K} Q_K(0, \mathbf{r}_0; i, \mathbf{r}) Q_K(i, \mathbf{r}; N_K, \mathbf{r}_{N_K})$$

カノニカル
アンサンブル

$$C_K = \frac{M_K}{\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{r}_{N_K} Q_K(0, \mathbf{r}_0; N_K, \mathbf{r}_{N_K})}$$

グランドカノニカル
アンサンブル

$$C_K = \frac{\phi_K^{(\text{bulk})}}{N_K} \exp \left[N_K (W_K^{(\text{bulk})} + \text{constant}) \right]$$

セグメント間
相互作用

$$W_K(\mathbf{r}) = \sum_{K'} \chi_{KK'} \phi_{K'}(\mathbf{r}), \quad M_K: \text{系の鎖の本数}$$

自己無撞着場

$$V_K(\mathbf{r}) = W_K(\mathbf{r}) - \frac{\delta F[\{\phi(\mathbf{r})\}]}{\delta \phi_K(\mathbf{r})}$$



静的平衡計算の方法



セグメント相互作用と化学ポテンシャルは各ステップで更新する。

$$V_K(\mathbf{r}) = W_K(\mathbf{r}) - \mu_K(\mathbf{r})$$

$$W_K(\mathbf{r}) \longrightarrow W_K(\mathbf{r}) + \text{const}W \times \left(\sum_{K'} \chi_{KK'} \phi_{K'}(\mathbf{r}) - W_K(\mathbf{r}) \right)$$

$$\mu_K(\mathbf{r}) \longrightarrow \begin{cases} \mu_A(\mathbf{r}) - \text{const}V \times \left(1 - \sum_{K'} \phi_{K'}(\mathbf{r}) \right) & \text{for } K = A \\ \mu_K(\mathbf{r}) - \text{const}V \times \left(\mu_K(\mathbf{r}) - \mu_A(\mathbf{r}) \right) & \text{for } K \neq A \end{cases}$$

$$\chi_{KK'} = z\beta \left[\epsilon_{KK'} - \frac{1}{2}(\epsilon_{KK} + \epsilon_{K'K'}) \right]$$

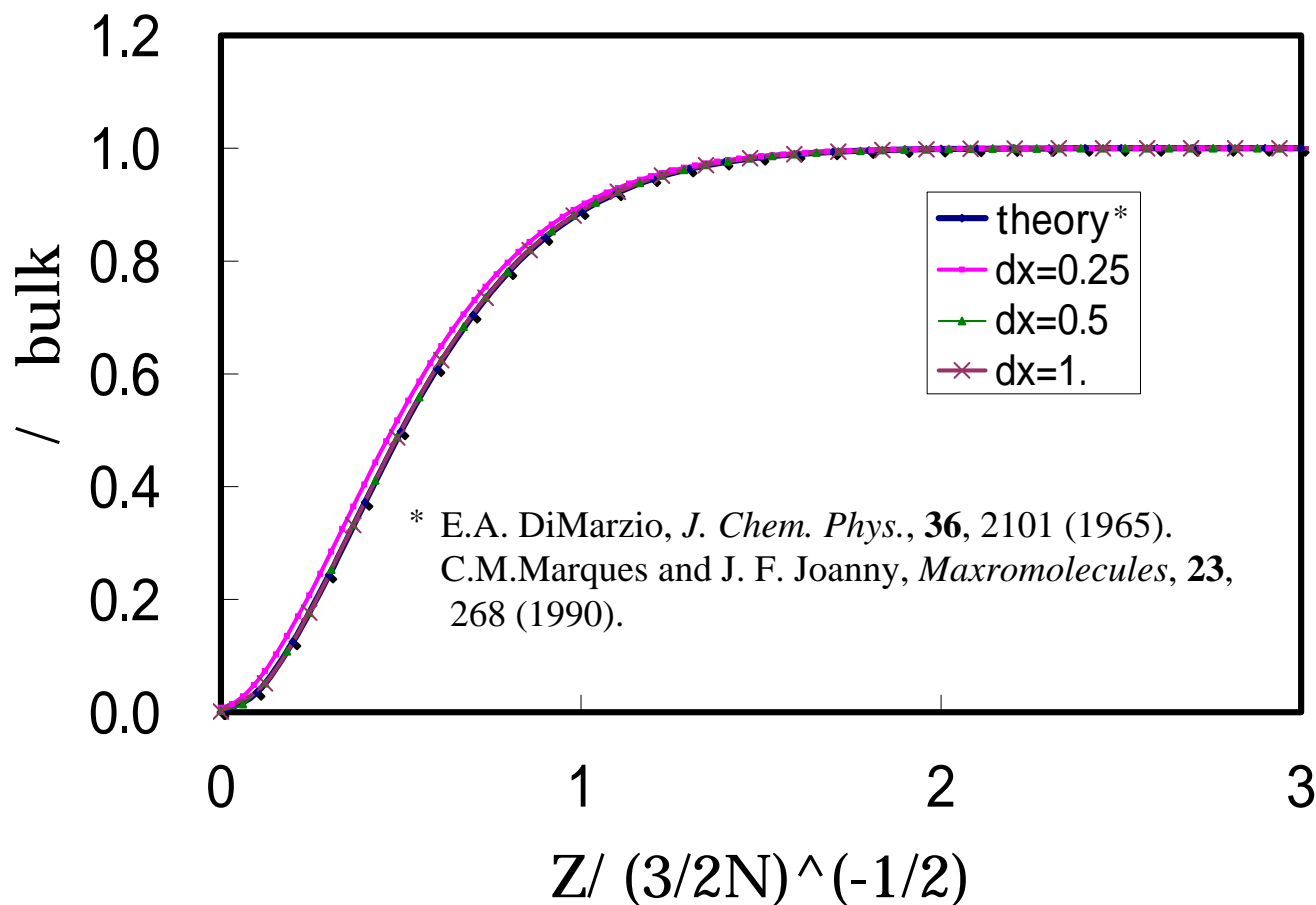


メッシュ Off lattice model



溶液中での壁近傍での高分子の排除

$N=100$, $\nu=0.5$, $\rho_{\text{bulk}}=0.001$, $dx=0.25, 0.5, \text{ and } 1$.



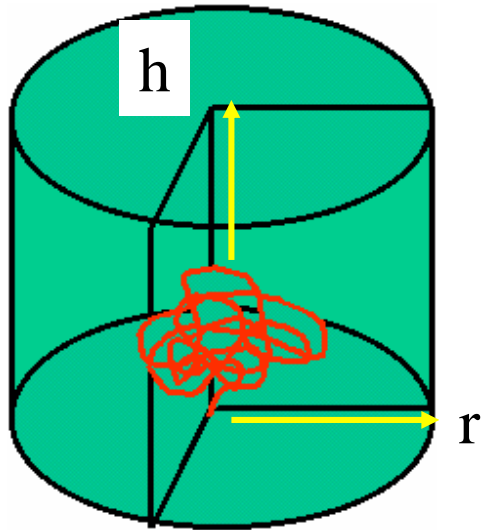


壁にグラフトした高分子 マッシュルーム

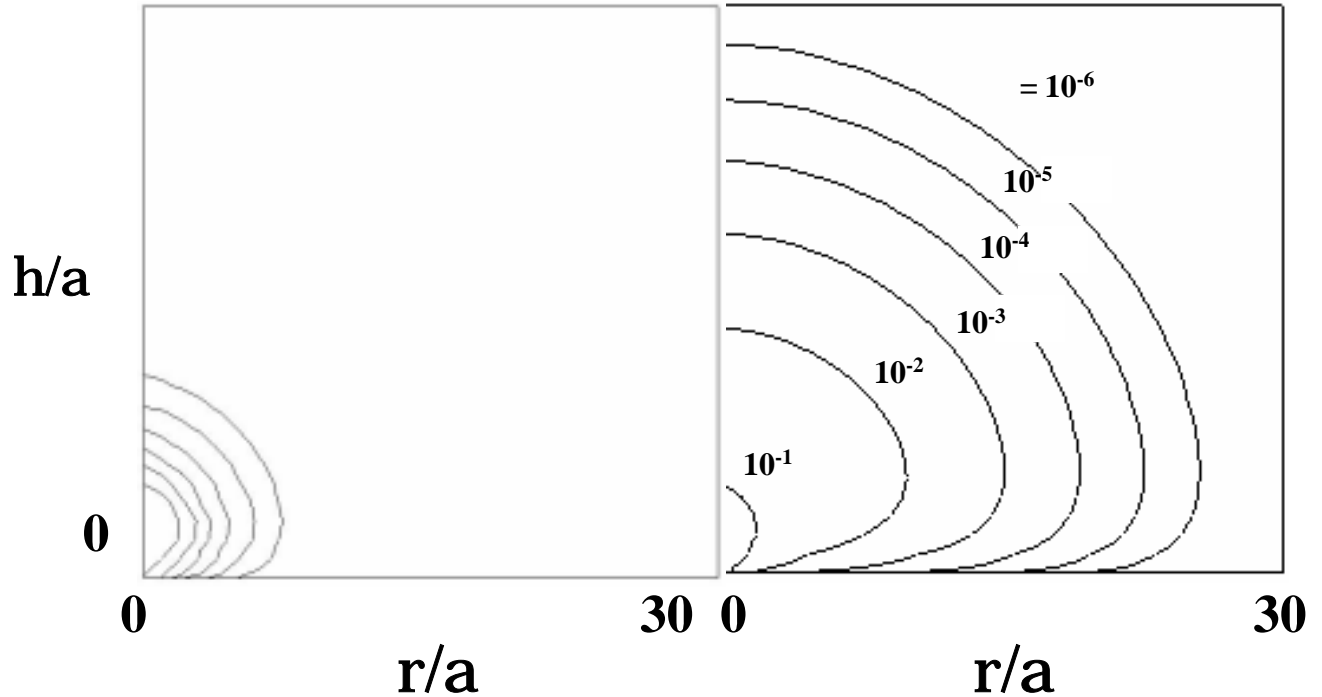


が増加すると共に、マッシュルームが収縮する。

相互作用パラメータ
s
高分子-壁 = 0.
高分子-溶媒

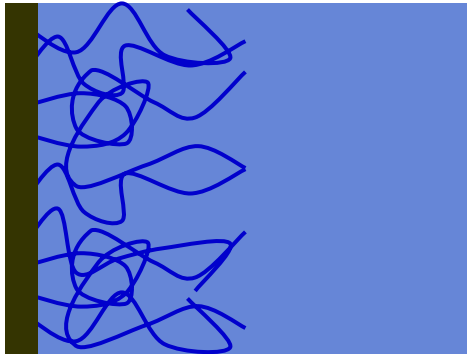


収縮したマッシュルーム $N=100, \quad =1.5$ 膨潤したマッシュルーム $=0.25$

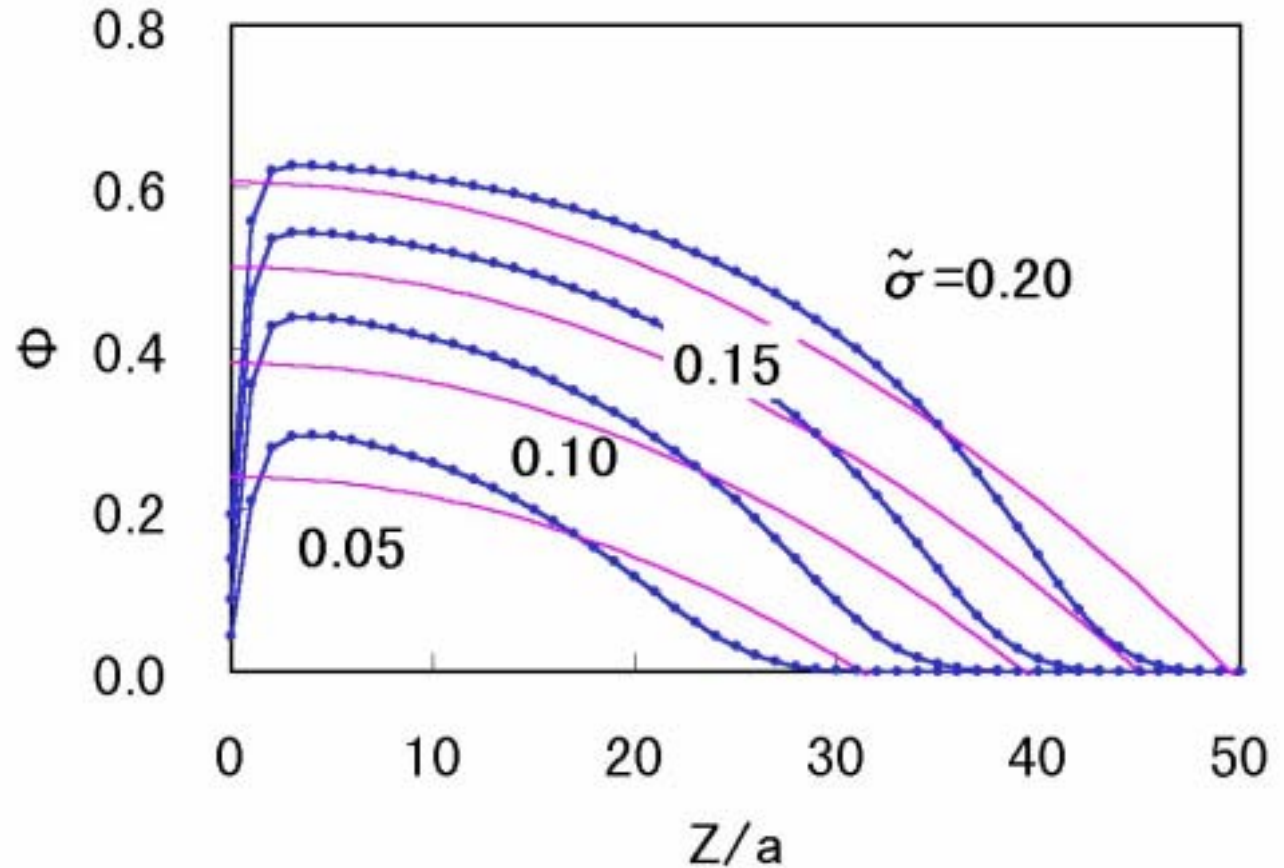




壁にグラフトした高分子 ブラシ



$N=100,$
 $\tilde{\sigma}=0.25$



— Milner, Witten and Cates, *Europhys. Lett.*, **5**, 413 (1988)

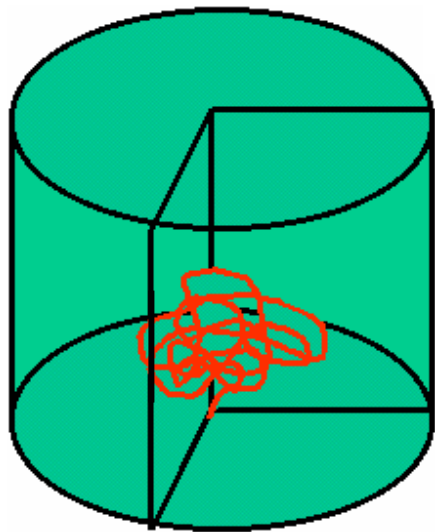


壁にグラフトした高分子 マッシュルームとブラシ

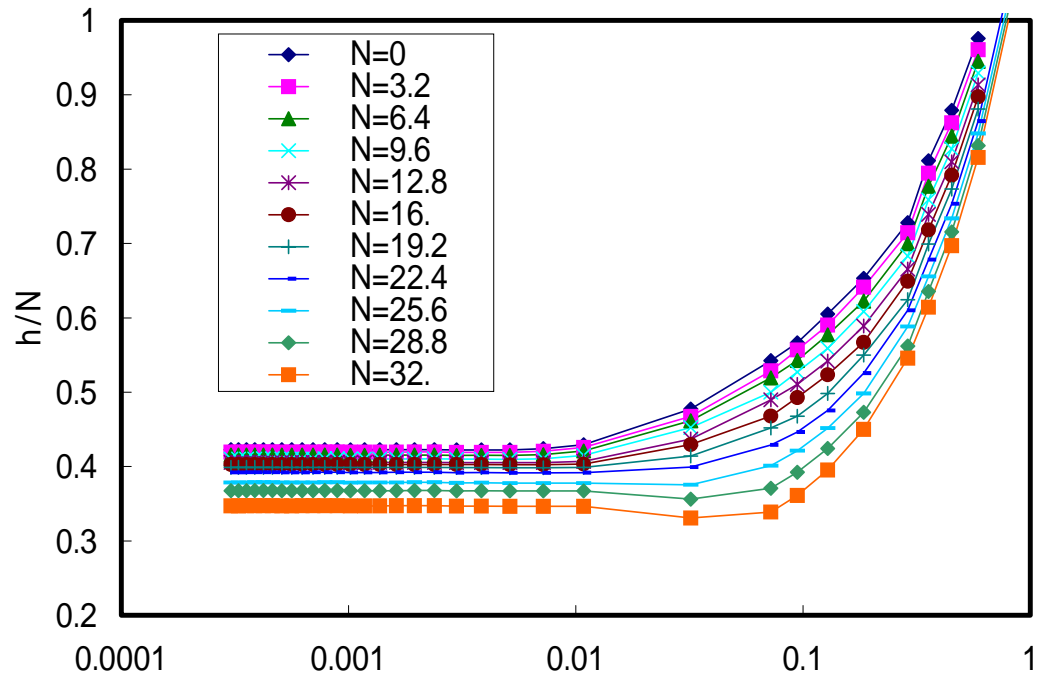


グラフトした高分子はマッシュルームやブラシと見なされる。

相互作用パラメータ
高分子-壁 = 0.
高分子-溶媒



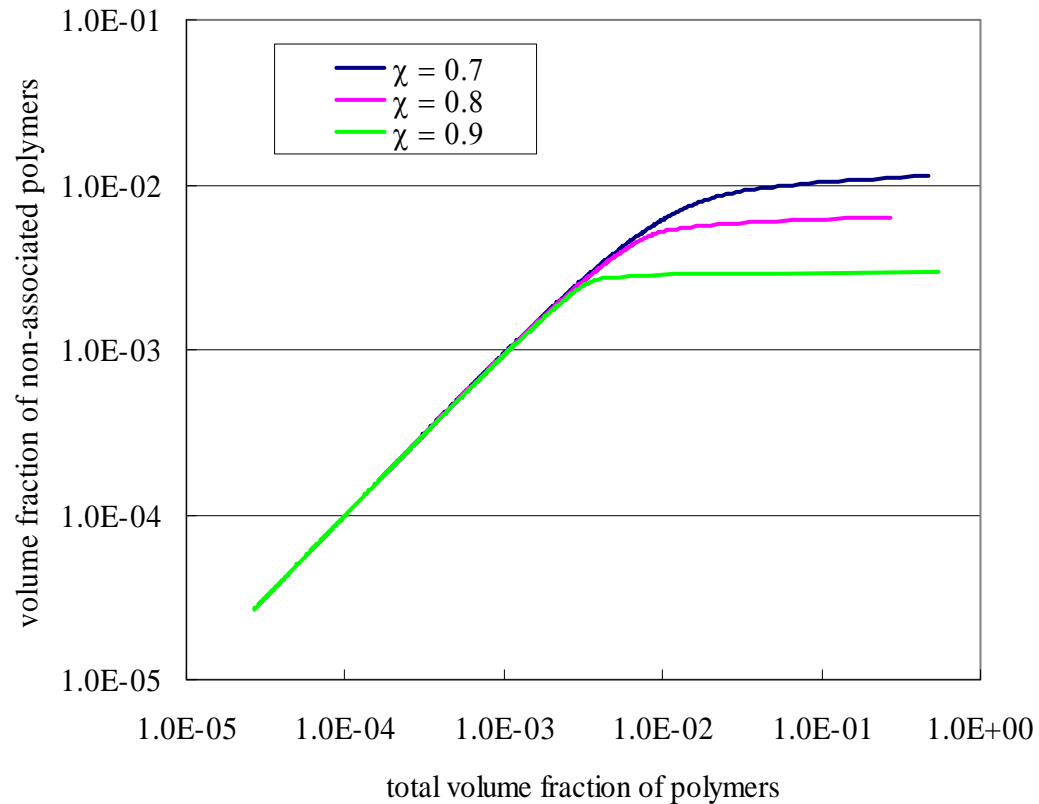
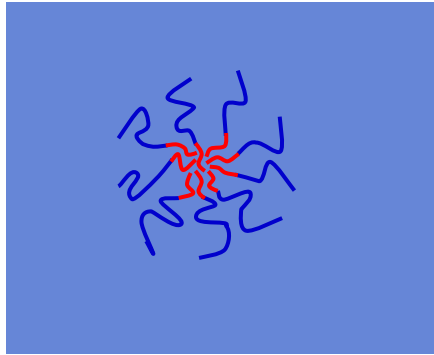
N=32



3次元系の計算結果

ミセル

溶液中での高分子の会合



非会合A10B20ブロックコポリマーの体積分率をブロックコポリマーの全体積分率の関数として示す。溶媒CモノマーはBブロックに対して選択的。相互作用パラメータは $\chi_{AB} = \chi_{AC} = 2.0$ であり、 $\chi_{BC} = \chi$ は0.7から0.9まで変化。

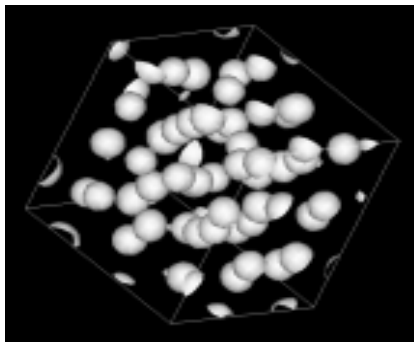


ブロックコポリマー 典型的構造



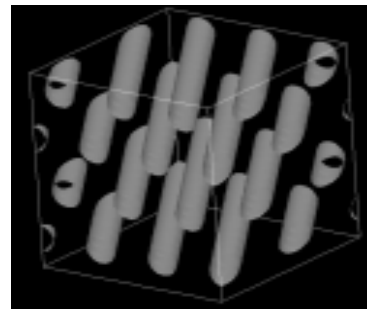
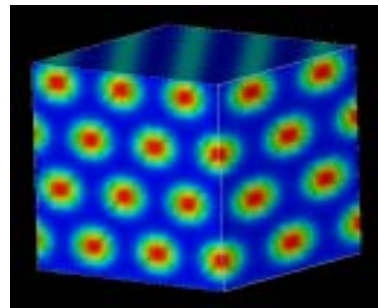
hexagonal

cubic



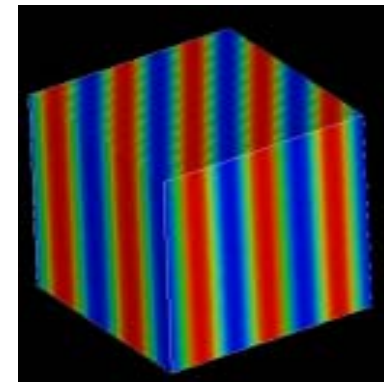
$f=0.225$

$N=40$, $N=20$, 32^3



$f=0.25$

lamellar



$f=0.5$



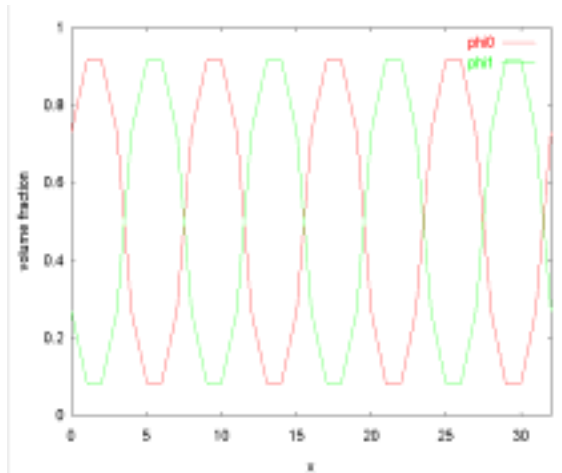
ブロックコポリマー 典型的構造 1/2



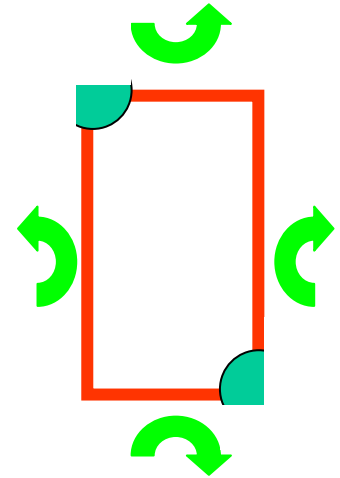
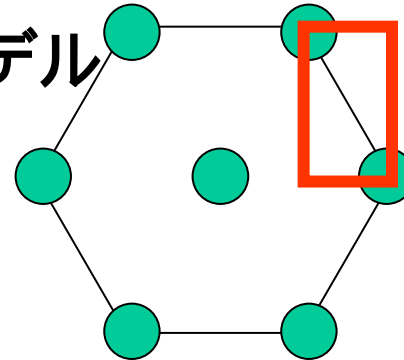
自由エネルギーのグローバルミニマムによりモルフォロジを得るには、
良い初期構造が必要となる。

ラメラモデル

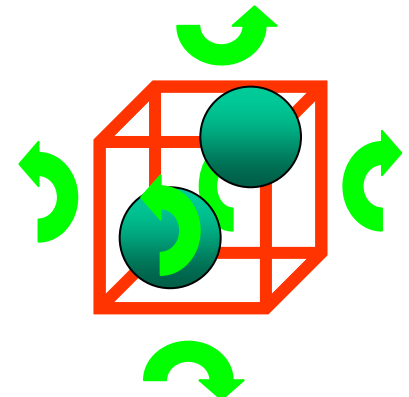
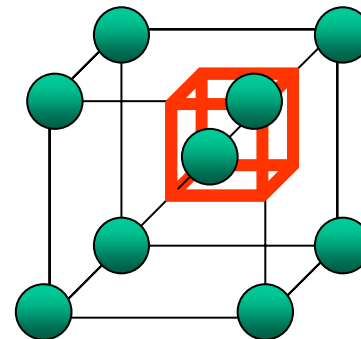
One dimensional calculation



シリンダーモデル



Cubicモデル





ブロックコポリマー 典型的構造 2/2



ジャイロイドモデル

Using triply periodic level surface for initial V .

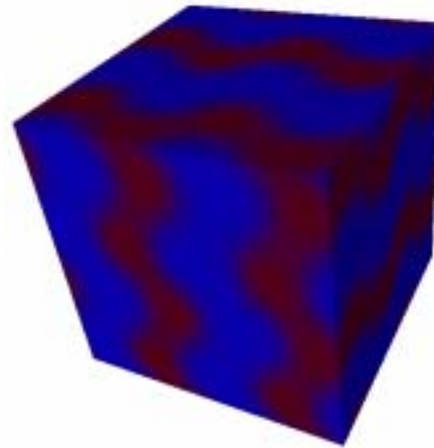
$$V = c (\cos x * \sin y + \sin y * \sin z + \cos z * \sin x)$$

c : scale factor

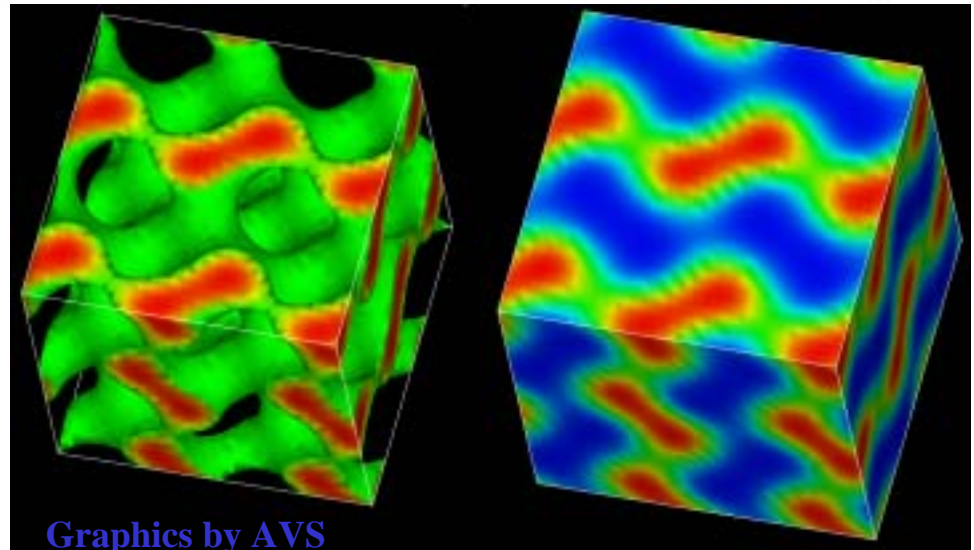
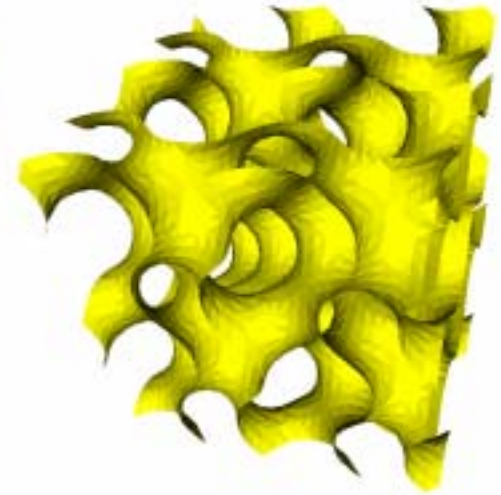
<http://www.msri.org/publications/sgp>

シミュレーション結果

$N=30, f=0.4, N=14,$
System size = 32^3



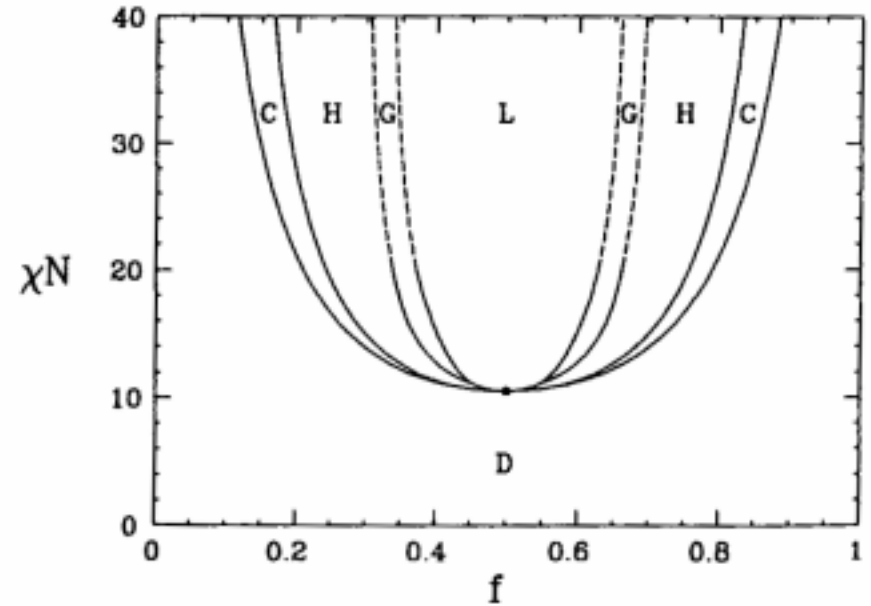
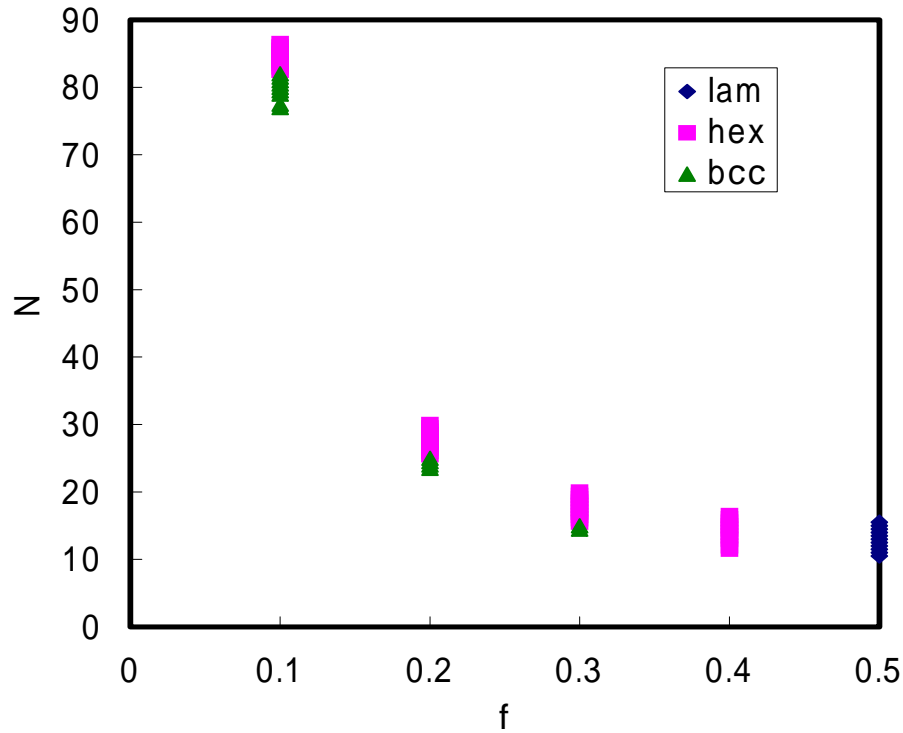
Graphics by GOURMET



Graphics by AVS



ブロックコポリマー 相図



格子定数を最適にすることで計算

Matsen & Schick
Phy. Rev. Lett., **72**, 2660 (1994).

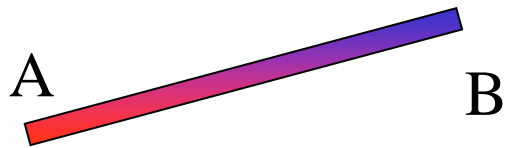


テーパードポリマー Multi-State Path Integral



Path integral equations for **K**-th type monomers

$$Q_K(s + ds, \mathbf{r}) = \exp[-\beta r_K V_K(\mathbf{r}) ds/2]$$



$$\sum_{K'} T_{KK'}(s) \left(1 + \frac{b_{K'}^2}{6} \nabla^2 ds \right) \left(\exp[-\beta r_{K'} V_{K'}(\mathbf{r}) ds/2] Q_{K'}(s, \mathbf{r}) \right)$$

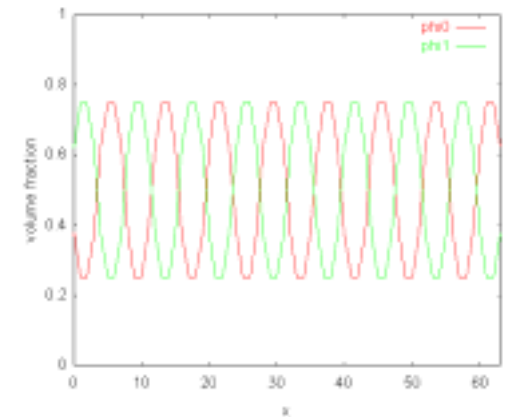
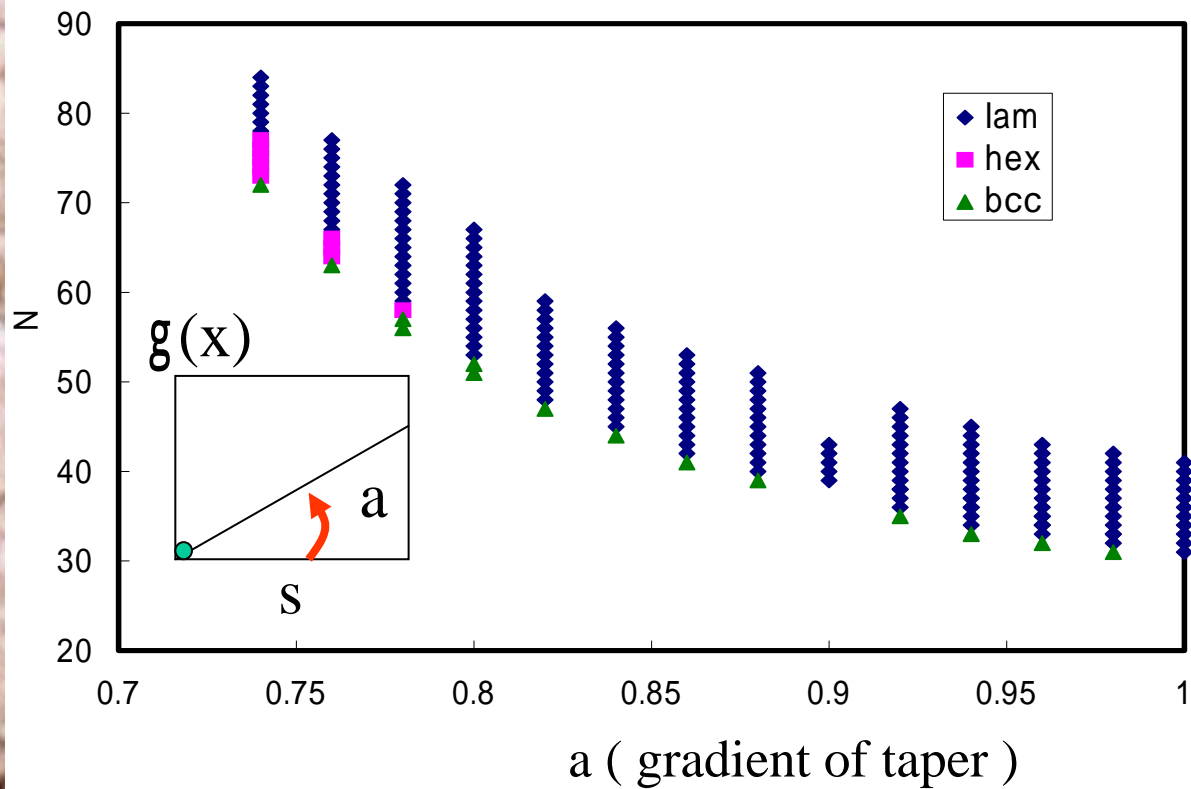
Sum of the path integrals

$$Q(s, \mathbf{r}) = \sum_K Q_K(s, \mathbf{r})$$

Volume fraction of **K**-th type segment

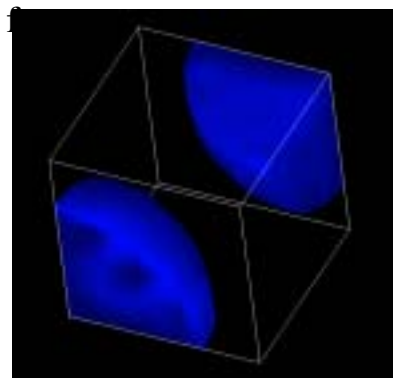
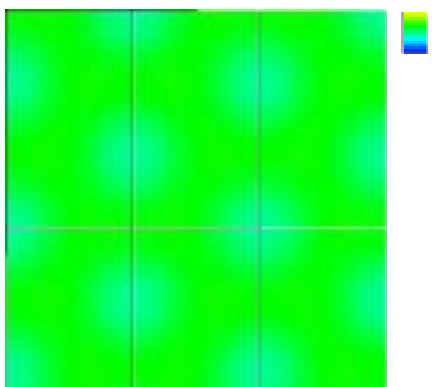
$$\phi_K(\mathbf{r}) = M_n \frac{\int ds Q(s, \mathbf{r}) \tilde{Q}(N - s, \mathbf{r}) g_K(s)}{\int d\mathbf{r}_N Q(N, \mathbf{r}_N)}$$

テーパードポリマー



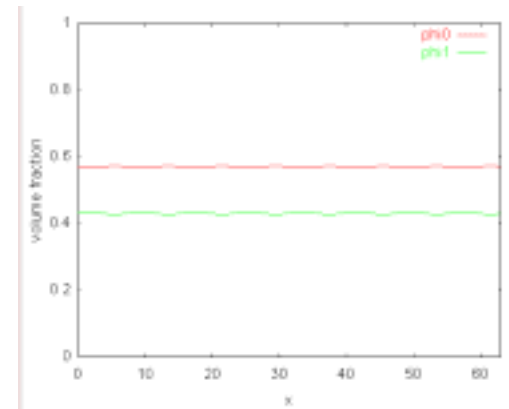
$a=1.00$, $N=44$

0.35 0.375 0.4 0.425 0.45 0.475



$a=0.78$, $N=58$, $18 \times 18 \times 3^{1/2}$

$a=0.78$, $N=57$, 5^3



$a=0.86$, $N=44$



強電解質

ほとんど全ての解離基がイオン化している
高分子電解質溶液



SCF法

全電荷分布はセグメントの電荷密度 ρ_K により計算される。

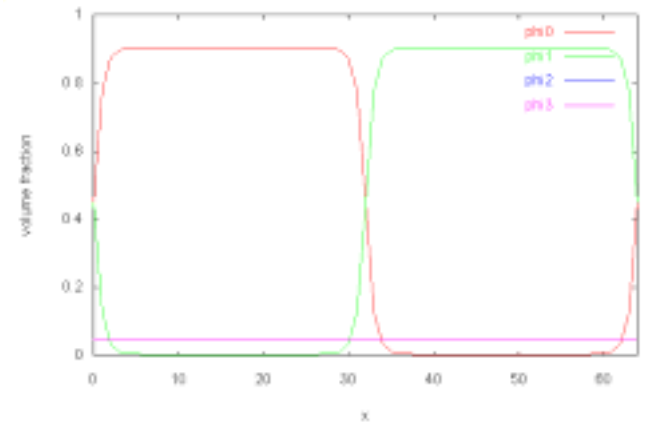
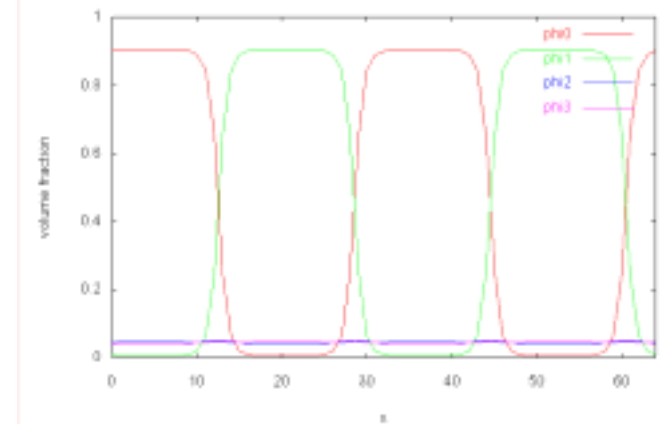
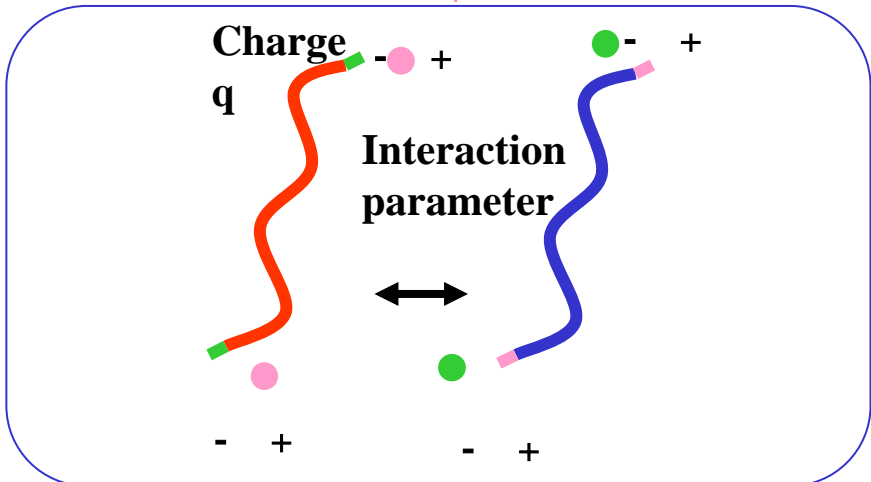
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_K \rho_K \phi_K(\mathbf{r})$$

ポアソン方程式を解く

$$\nabla^2 U(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon}$$

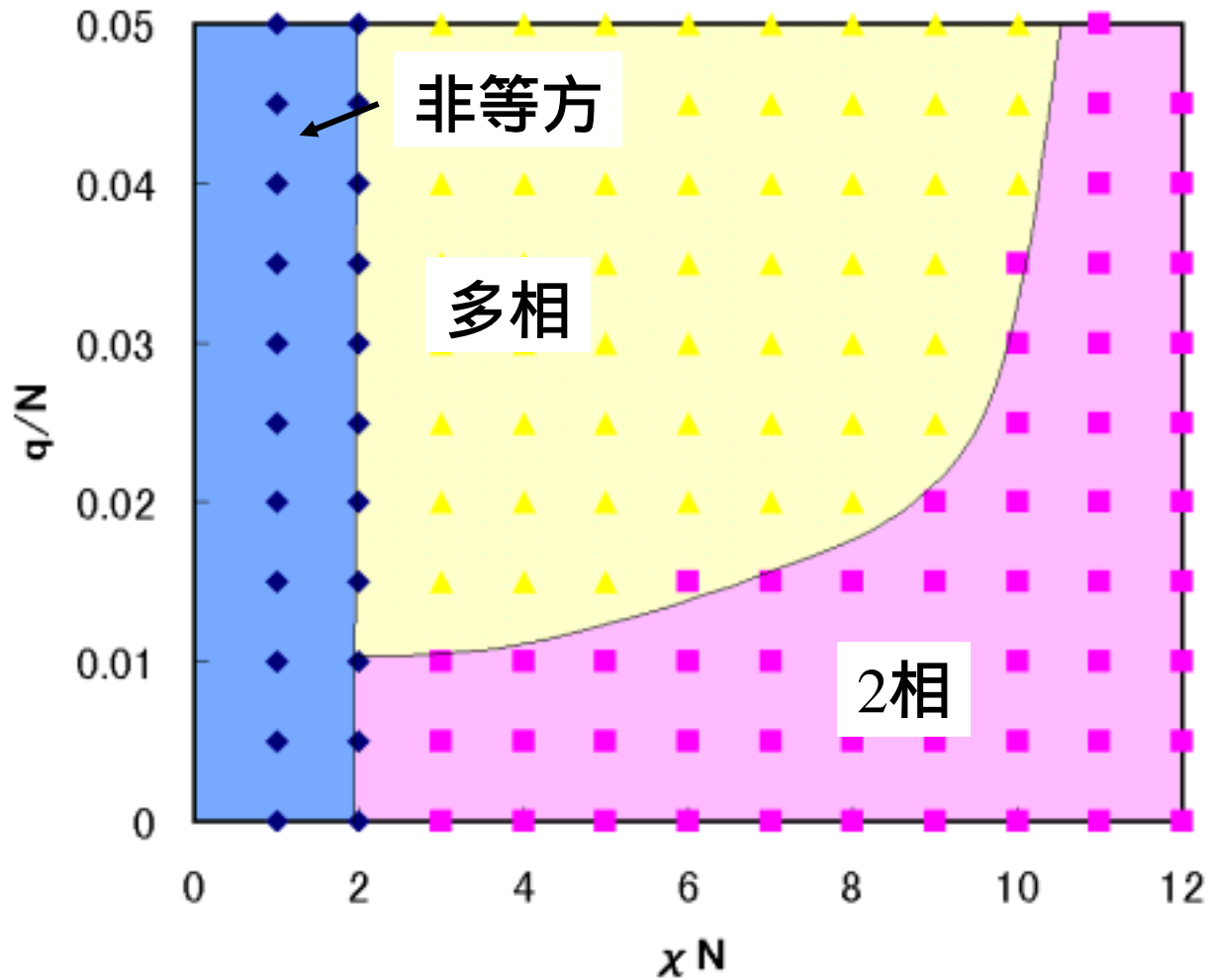
V_k に静電ポテンシャルを付加

$$U(\mathbf{r}) \rho_K$$



強電解質

高分子電解質ブレンドの相図；
イオンは各々の高分子の両端に存在





動的シミュレーション 拡散方程式



$$\mu_K(\mathbf{r}) = -V_K(\mathbf{r}) + \sum_{K'} \epsilon_{KK'} \phi_{K'}(\mathbf{r}) = -V_K(\mathbf{r}) + W_K(\mathbf{r})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi_K(\mathbf{r}, t) = \nabla [L_K(\mathbf{r}, t) \nabla \{\mu_K(\mathbf{r}, t) + \lambda(\mathbf{r}, t)\}]$$

$L_K(\mathbf{r}, t)$: 移動度係数

Rouse Dynamics condition

$$L_K(\mathbf{r}, t) = L_0 \phi_K(\mathbf{r}, t)$$

Reptation Dynamics condition

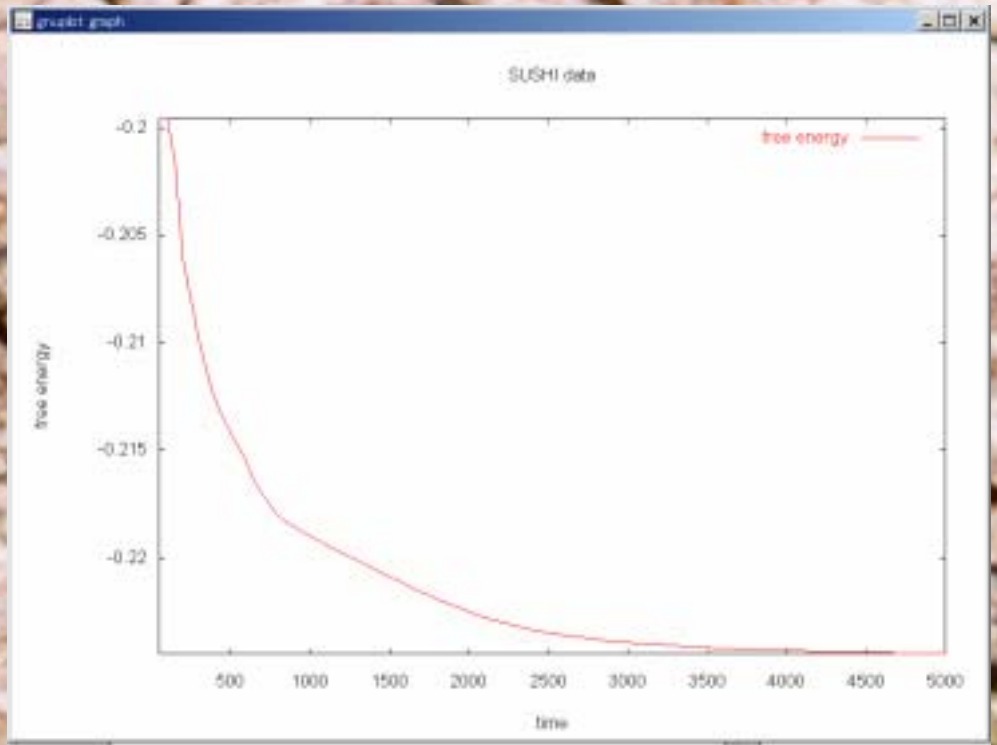
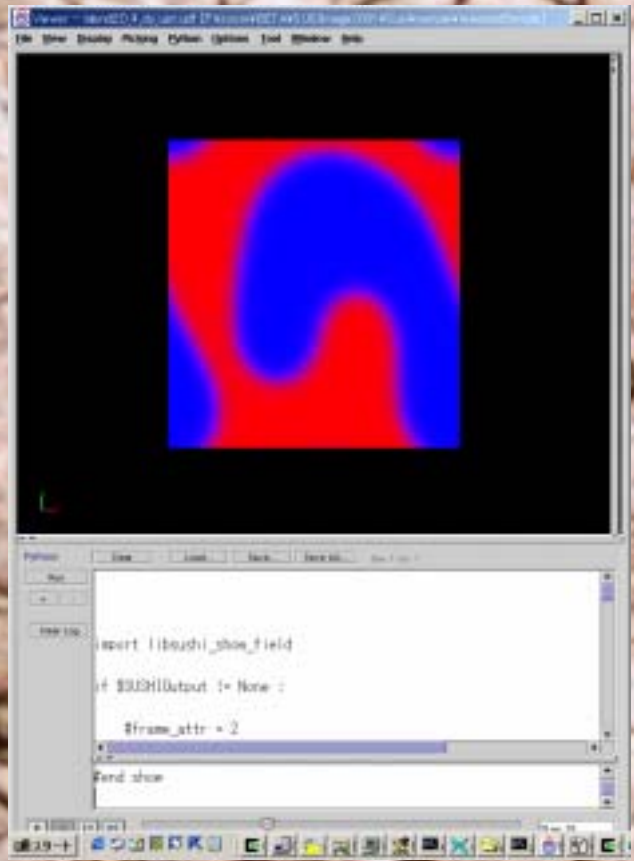
$$L_K(\mathbf{r}, t) = \frac{L_0}{N^{(total)}} \phi_K(\mathbf{r}, t)$$

$N^{(total)}$ is the total number of segments in the chain.

$\lambda(\mathbf{r}, t)$: 局所的な非圧縮性を満たすための
ラグランジュ未定乗数

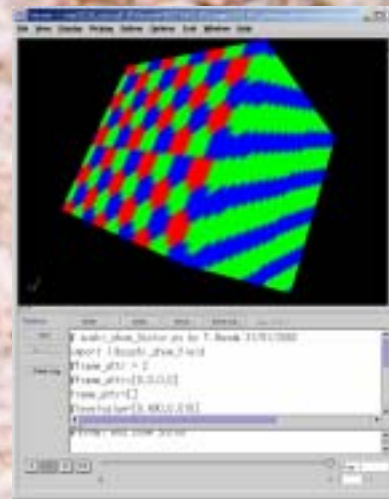
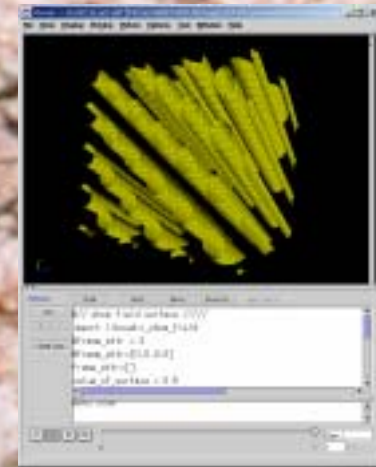
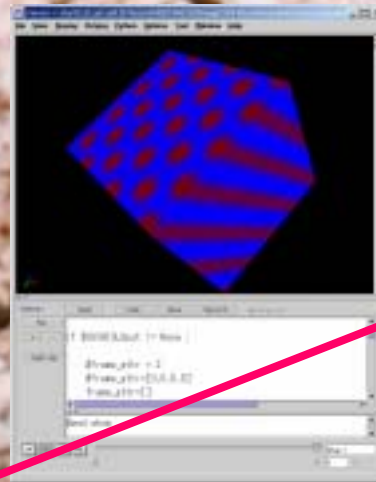
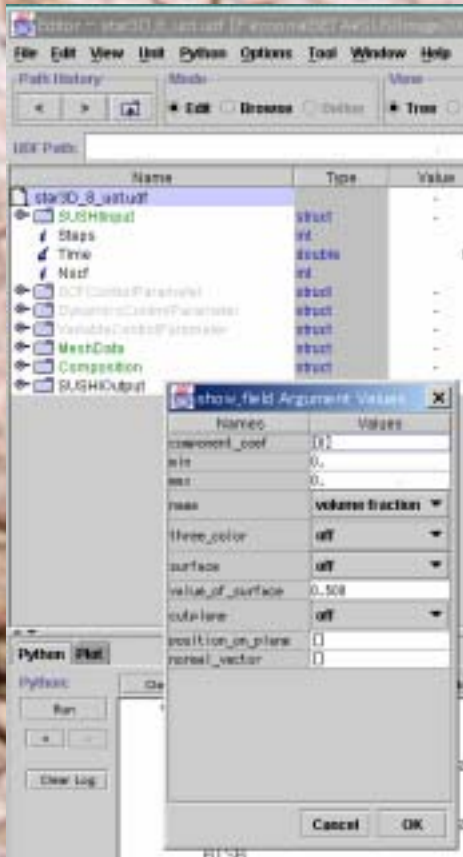


動的シミュレーション





動的シミュレーション GOURMETによる星形高分子の解析



GOAL

HIPS (High-Impact-Modified Polystyrene)

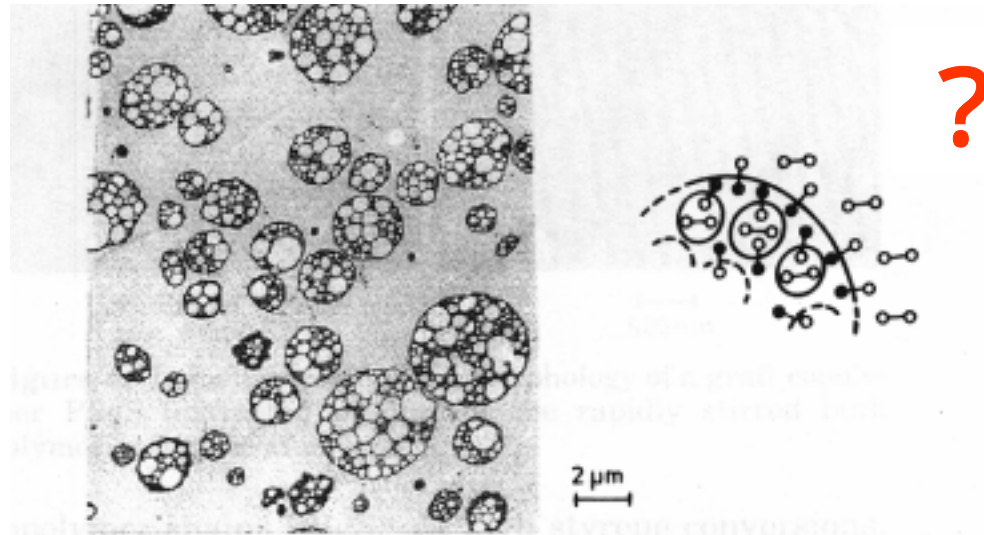
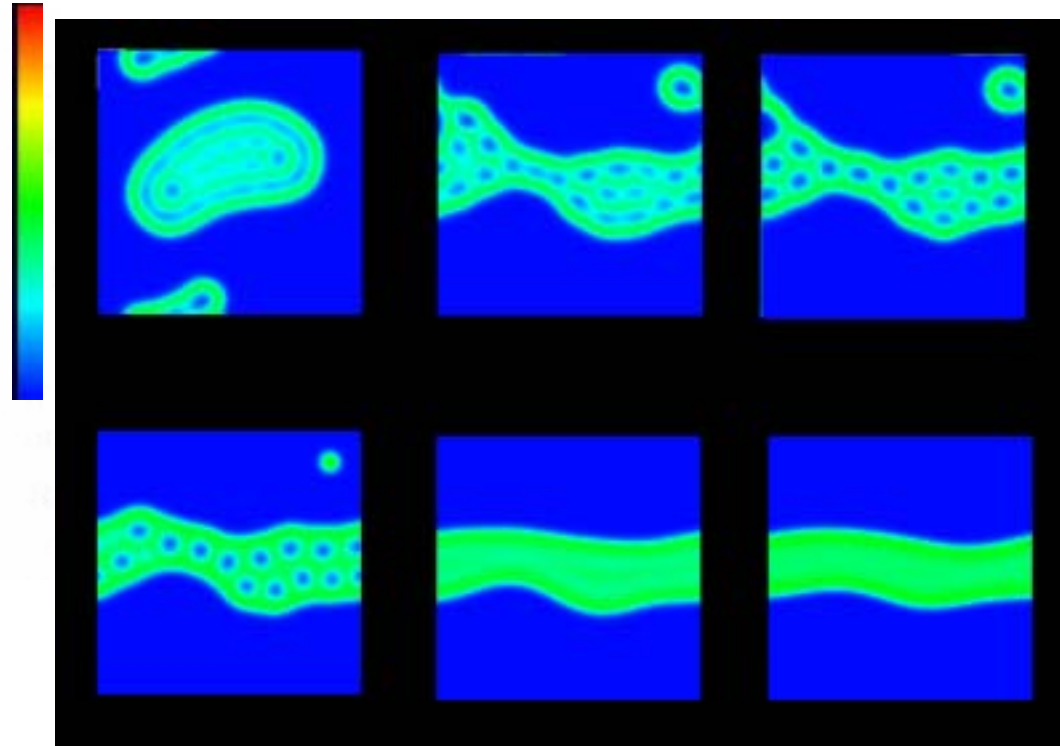
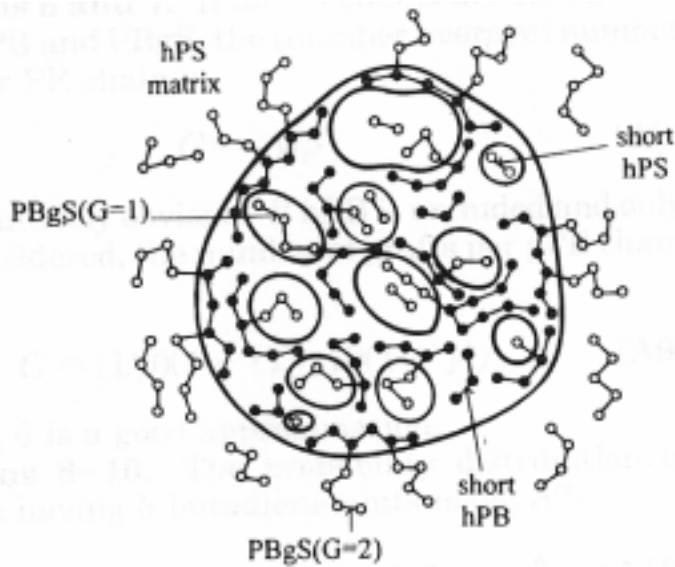


Figure 1. Salami structures in commercial HIPS (from BASF AG), made of PS (○—○) and the graft copolymer PBgS (●—○) (In all electron micrographs of this paper: (black) butadiene, (white) styrene phases.)

Fischer and Hellman, *Macromolecules* **29**, 2498 (1996)

PS、グラフトしたPBs、Sの混合系

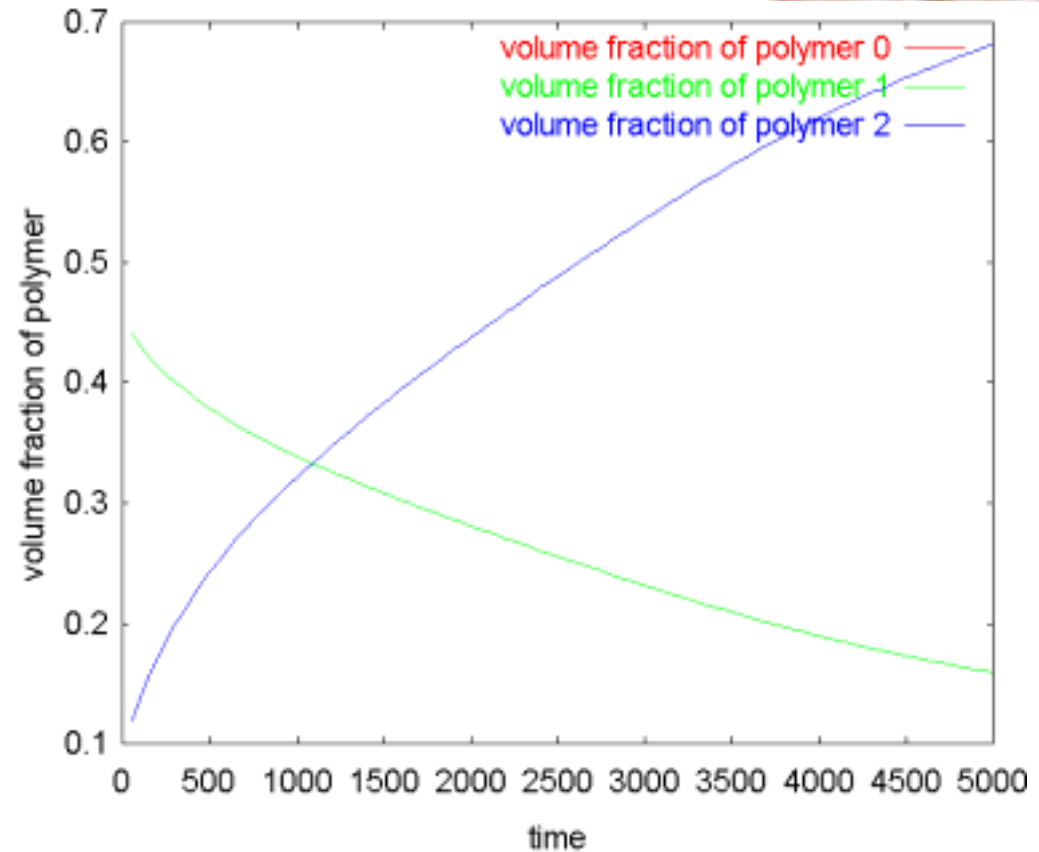
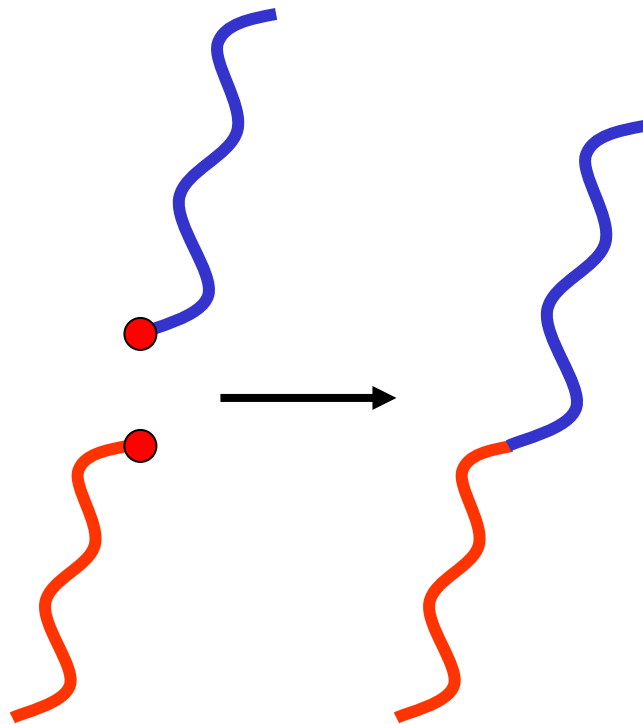


Model of Salami Domain by Fischer and Hellman



ブロックコポリマーの生成

ブロックコポリマーは、高分子AとBの
端点の反応により生成される



活性基の反応

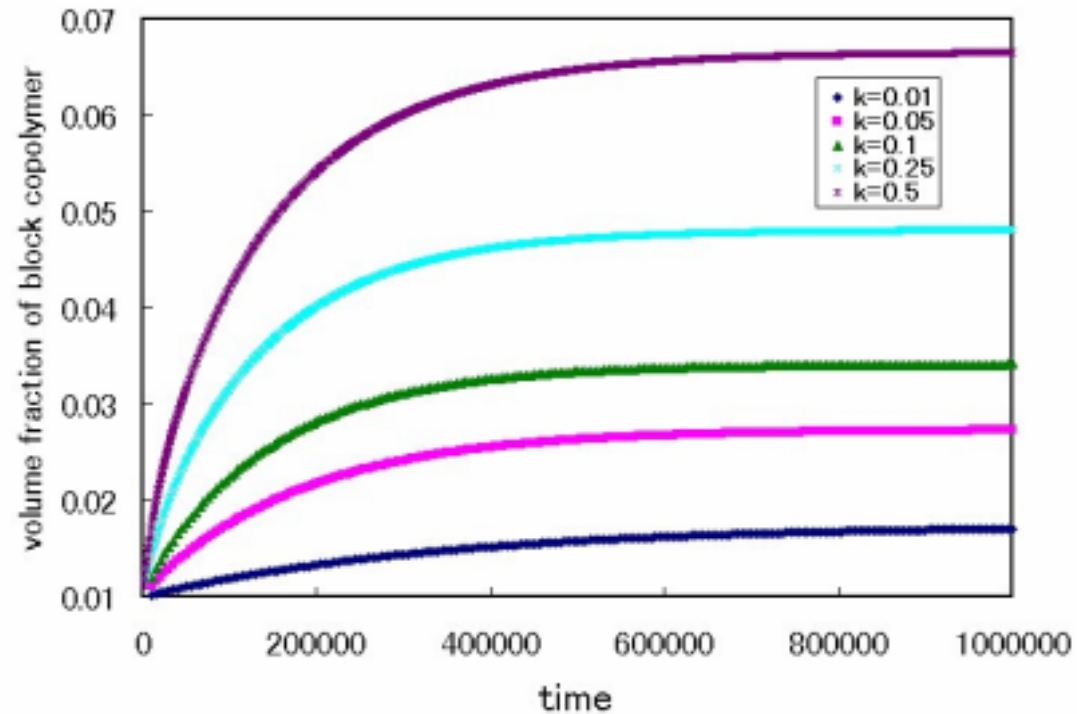
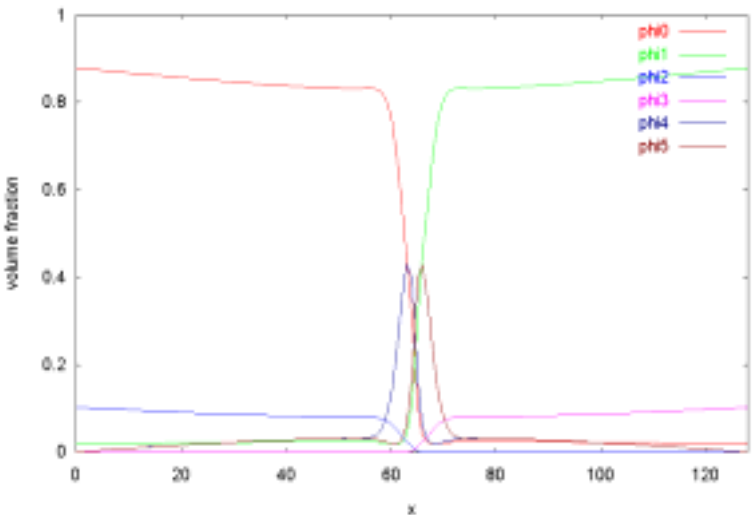
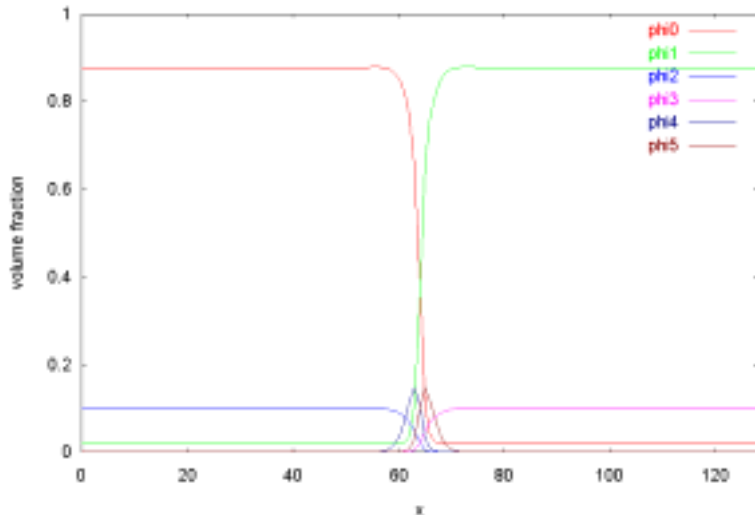
SCFによる活性基の体積分率



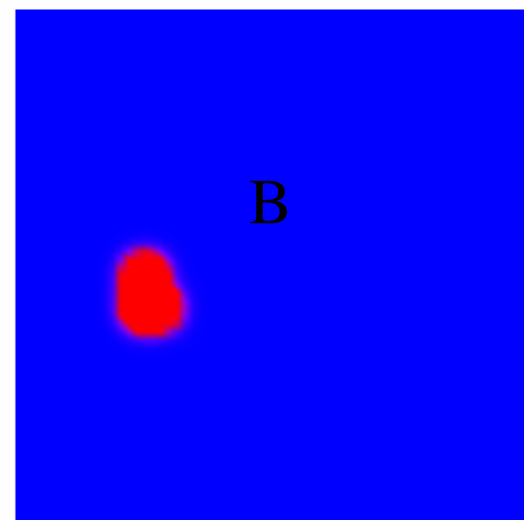
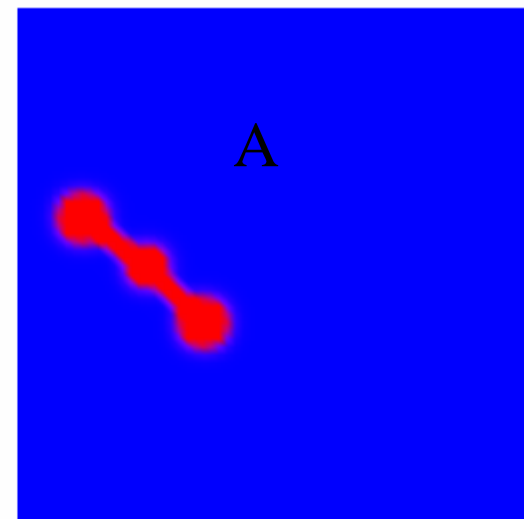
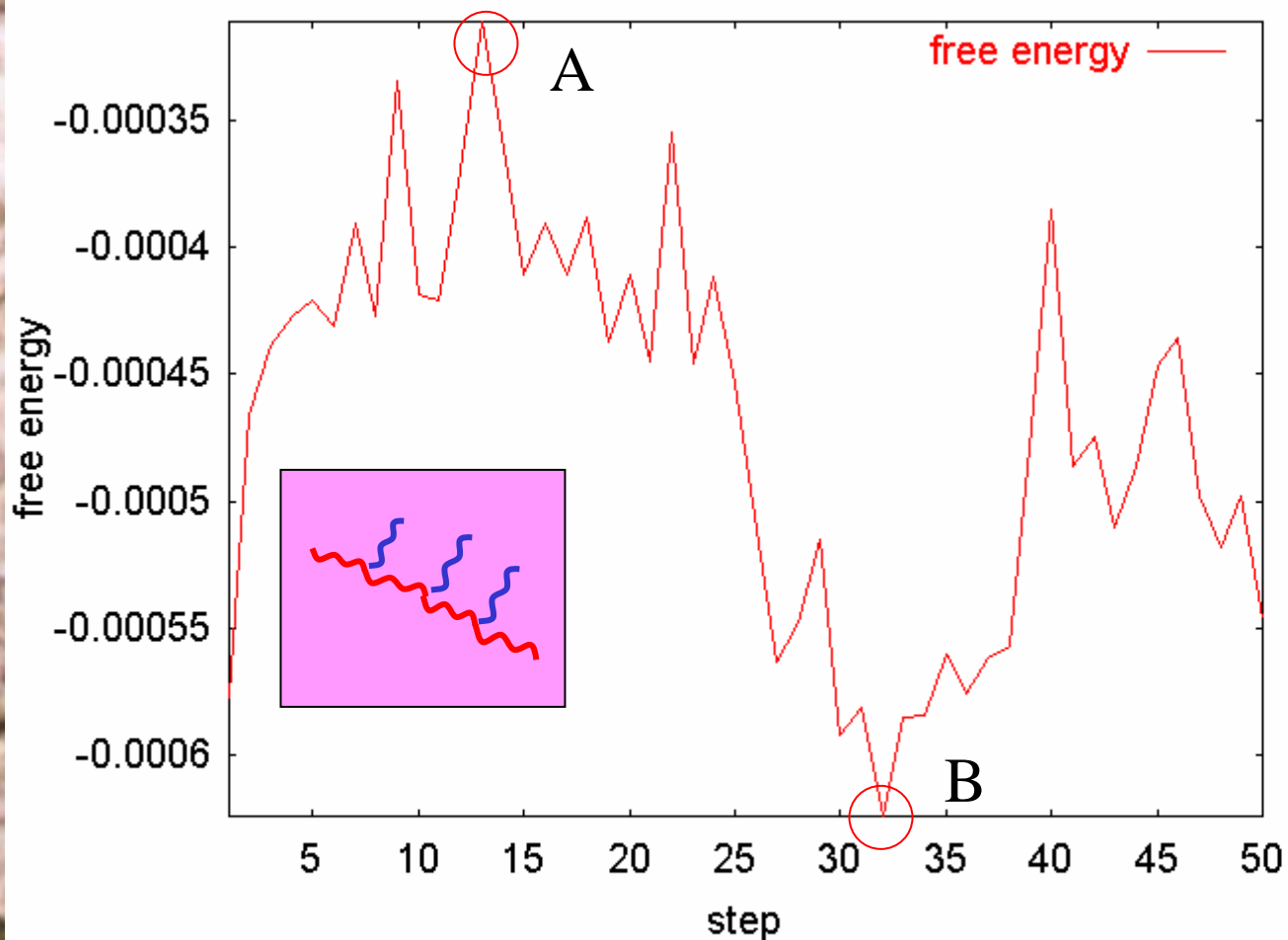
界面での ブロックコポリマーの生成



Matrix polymer: $N_A=N_B=10$,
reactive and block copolymer: $N_A=N_B=20$,
 $AB=0.4$, $block_initial=0.01$

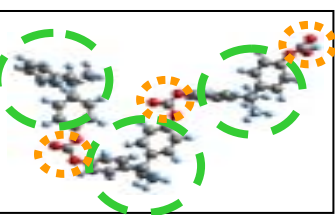
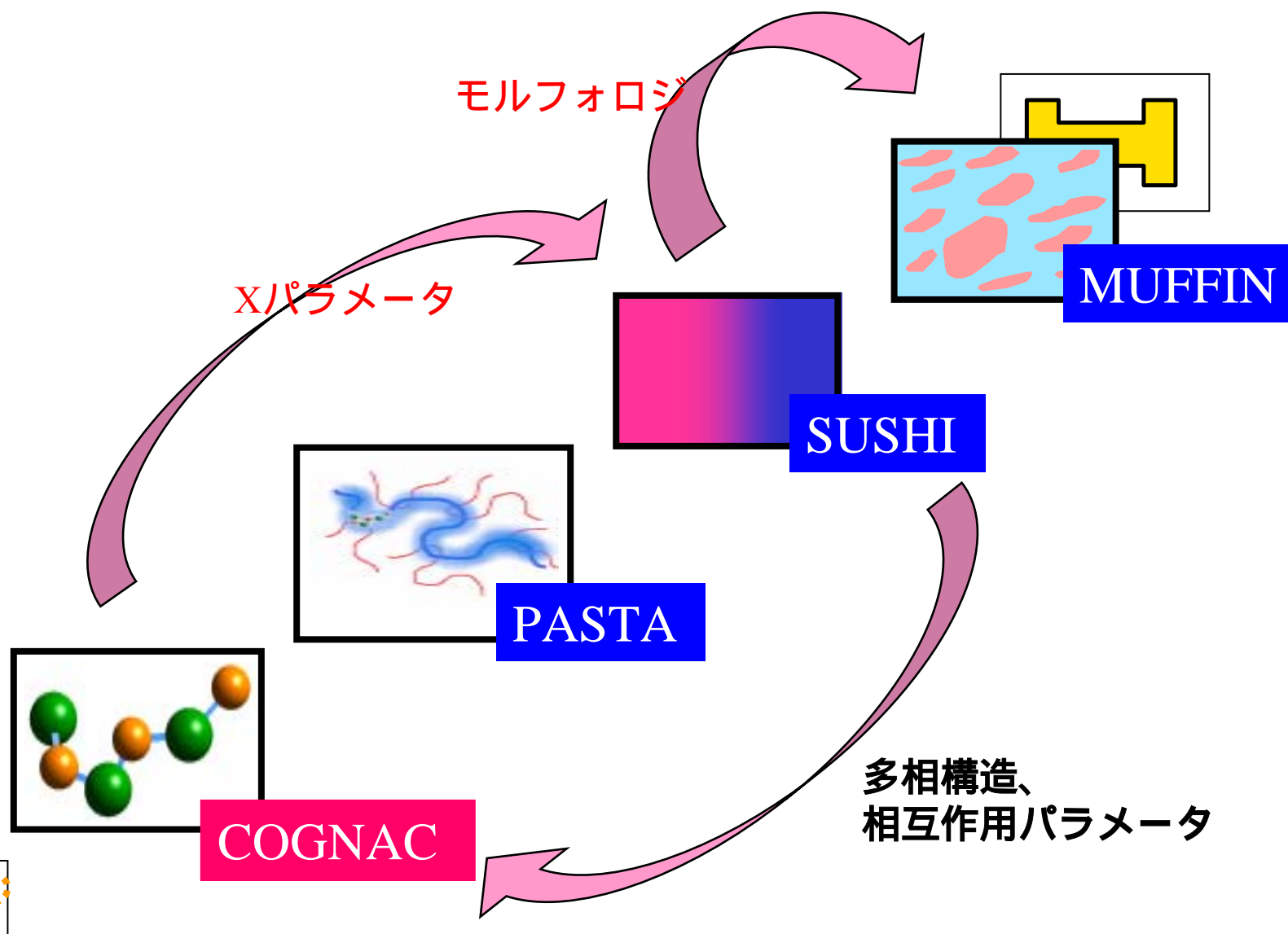


希薄溶液での孤立1本鎖や多数の高分子鎖系での1本鎖を解析する手法





他のスケールとの連携





結論



SUSHIは、高分子材料のメソスケール構造のための汎用シミュレータである。
SUSHIは多くの機能を持っており、さまざまな機能を組み合わせることで、無限の多様な系に適用可能である。
C++で書かれたオープンソースのソフトウェアである。
無制限に自由に研究に活用頂けます。

SUSHIがあなたの研究に有用なツールとなることを希望します

Acknowledgement

This work is supported by the national project, which has been entrusted to the Japan Chemical Innovation Institute (JCII) by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) under METI's Program for the Scientific Technology Development for Industries that Creates New Industries.