

OCTA

ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ

ポリマー / 溶媒 3 成分系相図計算プログラム



version 3.0

ユーザースマニュアル

OCTA ユーザーズグループ

OCT. 22 2017

執筆者

第 1 章	本田隆
第 2 章	本田隆
第 3 章	本田隆
付録 A	本田隆

プログラム開発者

POTAGE	本田隆
--------	-----

Copyright ©2004-2017 OCTA Licensing Committee All rights reserved.

目次

第 1 章 POTAGE とは	1
第 2 章 理論背景	3
2.1 Flory-Huggins の混合の自由エネルギー	3
2.1.1 Flory-Huggins の混合の自由エネルギーの偏微分方程式	4
2.1.2 χ パラメータの計算方法	5
2.2 3 成分系の相図の計算方法	5
2.2.1 スピノーダル曲線	5
2.2.2 臨界点	6
2.2.3 タイライン・バイノーダルラインの計算方法	6
2.2.4 具体的な計算方法	7
2.3 ブロックポリマー混合系相図の簡単な作成方法	8
2.3.1 RPA の方程式	8
2.3.2 相図用の部分鎖間の散乱関数行列	9
2.3.3 RPA の解の相図への利用	9
第 3 章 操作入門	11
3.1 GOURMET 上での設定	11
3.2 基本操作	11
3.3 POTAGE2,3 の機能を利用した実行	13
3.4 PolymerDatabase を利用した実行（ホモポリマーとランダムポリマー用）	15
付 録 A コンパイル方法	19
A.1 ソースファイルのディレクトリ構造	19
A.2 コンパイル方法	19
A.3 インストール方法	19
A.4 クリア方法	20
参考文献	21

図 目 次

3.1	POTAGE 用入力データの例	12
3.2	POTAGE 実行による相図の例	13
3.3	POTAGE3 で利用する UDF データ構造	14
3.4	POTAGE3 で実行した場合の三角相図	15
3.5	polymerdatabase へのアクションファイルの追加	15
3.6	polymer parameter for potage サブホルダー	16
3.7	polymer parameter for potage サブホルダーの入力例	16
3.8	POTAGEInput サブホルダー	17
3.9	POTAGE の計算結果	18

第1章 POTAGE とは

高分子間や高分子と溶媒の相溶性は、例えばポリマーアロイのような高付加価値な高分子材料を作成する上で非常に重要な特性であり、簡易に予測できることが望ましい。POTAGE(Phase diagram utility Of Ternary AGEnts) はそのような要望に応えるべく、Flory-Huggins の理論を用いて 3 成分からなる高分子 / 溶媒混合系の相図を予測するプログラムである。POTAGE の特徴は、拡張された Flory-Huggins の理論を用いてランダムコポリマーも取り扱えるようになっていることにある。計算に必要となるパラメータは高分子のセグメント数と Flory-Huggins のセグメント間相互作用パラメータである。パラメータは OCTA プロジェクトで用意された PolymerDatabase に蓄積されている SP 値から簡易に求めることができるようになっている。POTAGE の現バージョンはスピノーダル曲線、臨界点、タイライン、ミクロ相分離でのスピノーダル領域を計算し、3 角相図の上にプロットする。

第2章 理論背景

2.1 Flory-Huggins の混合の自由エネルギー

Flory-Huggins の理論は、格子に配置された高分子の自由エネルギーを計算することにより、高分子/溶媒系の混合時の自由エネルギー変化を計算する理論である。理論的な導出方法は、数々の成書に記述されているのでここでは割愛する [1]。

n 成分からなる Flory-Huggins の混合の自由エネルギーは以下のように一般化される。

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_i^n \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (2.1)$$

$$\sum_i^n \phi_i = 1 \quad (2.2)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 N_i は成分 i のセグメント数、 ϕ_i は成分 i の体積分率、 χ_{ij} はセグメント間の相互作用パラメータであり、一般に Flory-Huggins の相互作用パラメータと呼ばれる。この混合の自由エネルギーの式を基に相図を計算することが可能となる。

基本的な Flory-Huggins の (2.1) 式は、ホモポリマーブレンド系に対して有効な式であるが、ランダムコポリマーに対応させるための改良が行われている [2] [3] [4]。まず、ポリマーがランダムコポリマーであるとし、鎖- i が k_i 種類のセグメントからなり、各セグメントの組成を $\{y_p\}$ とすると、混合によるセグメント間の相互作用エネルギーは、次のように考えることができる。

[混合によるセグメント間の相互作用エネルギー]

= [純粋なセグメント間の相互作用エネルギー] - [ランダムコポリマーの内部エネルギー]

よって、(2.1) 式は、次のように拡張して考えることができる。

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_i^n \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_i^n \sum_{j \geq i}^n \sum_p^{k_i} \sum_{q > p}^{k_j} \chi_{pq} y_p y_q \phi_i \phi_j - \sum_i^n \sum_p^{k_i} \sum_{q > p}^{k_i} \chi_{pq} y_p y_q \phi_i \quad (2.3)$$

$$= \sum_i^n \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_i^n \sum_{j \geq i}^n \chi'_{ij} \phi_i \phi_j - \sum_i^n \chi'_{ii} \phi_i \quad (2.4)$$

右辺の第 2 項は純粋なセグメント間の相互作用エネルギーであり、第 3 項はランダムコポリマーの内部エネルギーである。和をとるインデックス j の大小関係の関係子が (2.1) 式と異なることに注意して頂きたい。同一の体積分率 ϕ_i 間の計算も行っている。(2.4) 式において、 χ'_{ij} は、ランダムネスを考慮してまとめたパラメータであり、次のようになる。

$$\chi'_{ij} = \sum_p^{k_i} \sum_{q > p}^{k_j} \chi_{pq} y_p y_q \quad (2.5)$$

(2.4) 式を用いれば、ランダムコポリマーを用いたポリマーアロイでしばしば見られる Miscibility Window (相溶の窓) 等 [2] [3] [4] [5] [6] を説明することができる。以降の節では、(2.1) 式の代わりに (2.4) 式を基本として式を展開してゆく。

2.1.1 Flory-Huggins の混合の自由エネルギーの偏微分方程式

Flory-Huggins の (2.4) 式を成分 i の体積分率 ϕ_i で偏微分すればその成分の化学ポテンシャル μ_i が求められる。また、様々な高次の偏微分方程式の組み合わせで、スピノーダル曲線や臨界点、バイノーダル曲線等を求めることができる。しかし、対称的な (2.4) 式を非圧縮条件である (2.2) 式の下で陽に偏微分すると、非対称的な式になり計算が煩雑となる。そこで、(2.4) 式を陰にある成分 $\{\phi_i\}$ で微分し、後でその成分を ϕ_i で置き換えることにより、煩雑な式としなくても (2.4) 式の偏微分方程式を求めることが可能である。

まず、(2.4) 式の左辺を G で表し、変数 s_1 で偏微分すると、次のようになる。

$$\frac{\partial G}{\partial s_1} = \sum_i^n \frac{1}{N_i} (\ln \phi_i + 1) \frac{\partial \phi_i}{\partial s_1} + \sum_i^n \sum_{j \geq i}^n \chi'_{ij} \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial s_1} \phi_j + \phi_i \frac{\partial \phi_j}{\partial s_1} \right) - \sum_i^n \chi'_{ii} \frac{\partial \phi_i}{\partial s_1} \quad (2.6)$$

この式は化学ポテンシャルを表す。この式をさらに変数 s_2, s_3, \dots で偏微分し高次の式を求めてゆく。ただし、偏微分する変数は陰に $\{\phi_i\}$ であり、非圧縮条件である (2.2) 式の下では $\{\phi_i\}$ による ϕ_i の 2 次以上の偏微分は 0 となることを用いると、次のようになる。

$$\frac{\partial^2 G}{\partial s_2 \partial s_1} = \sum_i^n \left(\frac{1}{N_i \phi_i} \frac{\partial \phi_i}{\partial s_2} \frac{\partial \phi_i}{\partial s_1} \right) + \sum_i^n \sum_{j \geq i}^n \chi'_{ij} \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial s_1} \frac{\partial \phi_j}{\partial s_2} + \frac{\partial \phi_i}{\partial s_2} \frac{\partial \phi_j}{\partial s_1} \right) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial^3 G}{\partial s_3 \partial s_2 \partial s_1} = \sum_i^n \left(-\frac{1}{N_i \phi_i^2} \frac{\partial \phi_i}{\partial s_3} \frac{\partial \phi_i}{\partial s_2} \frac{\partial \phi_i}{\partial s_1} \right) \quad (2.8)$$

$$\dots\dots\dots \frac{\partial^m G}{\partial s_m \dots \partial s_3 \partial s_2 \partial s_1} = \sum_i^n \left(\frac{1}{N_i} (-1)^{m-2} (m-2)! \frac{1}{\phi_i^{m-1}} \prod_j^m \frac{\partial \phi_i}{\partial s_j} \right) \quad (2.9)$$

ここで、(2.9) 式は 3 次以上の偏微分で成り立つ m 階の偏微分方程式である。

さて、陰に変数 $\{s_i\}$ で偏微分した方程式が求められたので、具体的な計算を行う。n 成分を考えた場合、非圧縮条件である (2.2) 式の下で $s_i = \phi_i$ で偏微分を行うと、一つだけ従属変数を選ぶことができる。選び方は任意であり、偏微分に影響しない。であるから、従属変数を $s_j = \phi_j$ とすると、 $\partial \phi_i / \partial s_k$ を次のように一般化できる。

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial s_k} = 1 \quad (k = i) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial s_k} = 0 \quad (k \neq i, k \neq j) \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial s_k} = -1 \quad (k = j) \quad (2.12)$$

つまり、 $\partial \phi_k / \partial s_k$ は 1, 0, -1 のどれかの値しかとらない。例えば 3 成分系の場合、次のような組み合わせを予め決めておけば、高次の偏微分方程式であっても簡単に求めることができる。

$$i = 1, j = 3, s_1 = \phi_1$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial s_1} = 1 \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial s_1} = 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \phi_3}{\partial s_1} = -1 \quad (2.15)$$

$$i = 2, j = 1, s_2 = \phi_2$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial s_2} = -1 \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial s_2} = 1 \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial \phi_3}{\partial s_2} = 0 \quad (2.18)$$

$$i = 3, j = 2, s_3 = \phi_3$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial s_3} = 0 \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial s_3} = -1 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial \phi_3}{\partial s_3} = 1 \quad (2.21)$$

2.1.2 χ パラメータの計算方法

POATGE では χ パラメータを van Krevelen による原子団寄与法にて計算する [7]。 χ_{ij} は次の式により計算される。

$$\chi_{ij} = \chi_s + \frac{V_s}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (2.22)$$

ここで、 χ_s は定数 (=0.34)、 V_s はセグメント体積、 δ_i と δ_j はそれぞれセグメント i とセグメント j の溶解度パラメータである。詳しい内容は χ -パラメータ推算用簡易 Python Script (CPC) のマニュアルとして SUSHI のマニュアル中で説明されている [8]。

2.2 3 成分系の相図の計算方法

3 成分高分子 / 溶媒混合系の計算方法は、Koningsveld らにより成書としてまとまっており、詳しくは文献を参照して頂きたい [9]。さらに、多分散な高分子を 1 成分として取り扱い、相図を計算する方法も Kamide により成書としてまとめられており、こちらの文献も参照して頂きたい [10]。また、Koningsveld らの方法については OCTA プロジェクトで開発された POTAGE と同様なプログラム PDFT のマニュアルに抜粋されているので、こちらも参考にして頂きたい [11]。

POATGE の現バージョンではスピノーダル曲線と臨界点のみを計算する。それらの計算方法について、簡単に説明する。

2.2.1 スピノーダル曲線

スピノーダル曲線は各成分 $\{\phi_i\}$ の化学ポテンシャルを各成分で偏微分した値が 0 となる点をつないだものである。つまり、混合の自由エネルギーを $\{\phi_i\}$ の関数と考えた場合の変曲点であり、スピノーダル曲線を境界として、化学ポテンシャルの $\{\phi_i\}$ での微分が正で、わずかな揺らぎにより相分離が進行してしまうスピノーダル領域と、化学ポテンシャルの $\{\phi_i\}$ での微分が負で、ゆらぎがあっても急な相分離にはならず、核形成と成長による相分離が観察される準安定領域に分けられる。

この節では簡単に記述するため、

$$G_{m\dots 321} = \frac{\partial^m G}{\partial s_m \dots \partial s_3 \partial s_2 \partial s_1} \quad (2.23)$$

のように混合の自由エネルギーの $\{\phi_i\}$ での偏微分を表すことにする。

さて、スピノーダル曲線は $G_{ij} = 0$ がどのような成分を選択しても成り立つ点であり、微小な ϕ_i の変化 $d\phi_i$ を係数とする G_{ij} の線形結合が常に 0 でなければならない点である。このような点は、3 成分系では次のような行列式で表すことができる。

$$J_{Sij} = \begin{vmatrix} G_{ii} & G_{ij} \\ G_{ji} & G_{jj} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.24)$$

2.2.2 臨界点

臨界点はスピノーダル曲線上でさらに $G_{iii} = 0$ となる条件を満たす点である。このような点では、(2.24) 式に加えて次の式が成り立つ。

$$\begin{vmatrix} \partial J_{Sij}/\partial \phi_i & \partial J_{Sij}/\partial \phi_j \\ G_{ji} & G_{jj} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} G_{ii} & G_{ij} \\ \partial J_{Sij}/\partial \phi_i & \partial J_{Sij}/\partial \phi_j \end{vmatrix} = 0 \quad (2.25)$$

2.2.3 タイライン・バイノーダルラインの計算方法

タイラインとは共存する2つの組成をつないだ線で、タイラインの末端がバイノーダルラインを形成する。バイノーダルラインの内側では、系は2相に相分離する。

共存組成の間では、各相の各成分の化学ポテンシャルが一致する。

第2.1章で述べた Flory-Huggins 理論を拡張した (2.4) 式を3成分系において簡略化すれば、次のように記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{k_B T N} &= \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \frac{\phi_C}{N_C} \ln \phi_C \\ &+ \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \chi_{BC} \phi_B \phi_C + \chi_{CA} \phi_C \phi_A \\ &+ \chi_{AA} \phi_A \phi_A + \chi_{BB} \phi_B \phi_B + \chi_{CC} \phi_C \phi_C \\ &- \chi_{AA} \phi_A - \chi_{BB} \phi_B - \chi_{CC} \phi_C, \end{aligned} \quad (2.26)$$

ここで、 N はセグメント数であり、次式で定義される。

$$N = n_A N_A + n_B N_B + n_C N_C, \quad (2.27)$$

ここで、 n_i は i -種ポリマーの数である。共存する2相の組成 ϕ_A, ϕ_B, ϕ_C と $\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C$ におけるバイノーダル条件は次のようになる。

$$\mu_A(\phi_A, \phi_B, \phi_C) = \mu_A(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C) \quad (2.28)$$

$$\mu_B(\phi_A, \phi_B, \phi_C) = \mu_B(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C) \quad (2.29)$$

$$\mu_C(\phi_A, \phi_B, \phi_C) = \mu_C(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C) \quad (2.30)$$

$$\phi_A + \phi_B + \phi_C = 1 \quad (2.31)$$

$$\phi'_A + \phi'_B + \phi'_C = 1 \quad (2.32)$$

化学ポテンシャル μ_i は、鎖一本を動かしたときの系の自由エネルギー変化であり次のように求まる。

$$\mu_i = \frac{\partial G_i^0}{\partial n_i} + \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \Big|_{n_j \neq n_i} = \mu_i^0 + \Delta \mu_i. \quad (2.33)$$

よって、バイノーダル条件は次の式を解けばよい。

$$\Delta \mu_A(\phi_A, \phi_B, \phi_C) = \Delta \mu_A(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C) \quad (2.34)$$

$$\Delta \mu_B(\phi_A, \phi_B, \phi_C) = \Delta \mu_B(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C) \quad (2.35)$$

$$\Delta \mu_C(\phi_A, \phi_B, \phi_C) = \Delta \mu_C(\phi'_A, \phi'_B, \phi'_C). \quad (2.36)$$

N を (2.26) 式の両辺に掛ければ、 $\Delta G/k_B T$ は次式となる。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G}{k_B T} &= n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + n_C \ln \phi_C \\ &+ \chi_{AB} n_A N_A \phi_B + \chi_{BC} n_B N_B \phi_C + \chi_{CA} n_C N_C \phi_A \\ &+ \chi_{AA} n_A N_A \phi_A + \chi_{BB} n_B N_B \phi_B + \chi_{CC} n_C N_C \phi_C \\ &- \chi_{AA} n_A N_A - \chi_{BB} n_B N_B - \chi_{CC} n_C N_C \phi_C. \end{aligned} \quad (2.37)$$

よって、 A ポリマーの化学ポテンシャル $\Delta\mu_A/k_BT$ は次のようになる [9]。

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta\mu_A}{k_BT} &= \frac{1}{k_BT} \frac{\partial \Delta G}{\partial \phi_A} \Big|_{n_i \neq n_A} \\
 &= \ln \phi_A + (1 - \phi_A) - \frac{N_A \phi_B}{N_B} - \frac{N_A \phi_C}{N_C} \\
 &\quad + (1 - \phi_A) N_A (\chi_{AB} \phi_B + \chi_{CA} \phi_C + \chi_{AA} \phi_A - \chi_{AA}) \\
 &\quad - \chi_{BC} N_A \phi_B \phi_C - \chi_{BB} N_A \phi_B \phi_B - \chi_{CC} N_A \phi_C \phi_C.
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

B 、 C ポリマーについても、このような式が求めることができる。そして、2 つの組成において、全成分の化学ポテンシャルが一致する条件がバイノダル条件である。

2.2.4 具体的な計算方法

スピノダル条件

スピノダル曲線の条件である (2.24) 式は、ある ϕ_i を固定すると、他のひとつの ϕ_j による 2 次方程式となり、簡単に解くことができる。しかし、臨界点の条件である (2.25) 式は、解析的には求めることができない。であるが、両式とも、数値解を求める事に変わりはない。そこで、POTAGE では 3 成分系の相図を細かいメッシュに分け、注目したメッシュ点近傍で、まず、(2.24) 式の符号の反転を調べる。もし、符号が反転すればスピノダル点がある点では同時に臨界点の可能性もあるので、その点の近傍での (2.25) 式の符号の反転も調べる。もし、符号が反転すれば臨界点がある点であり、数値解析的に解を求めて臨界点を得る。数値解析法は、簡単な bisection 法で十分満足できる。

バイノダル条件

バイノダル条件である (2.38) 式の両辺は N_A で割ると対称性がよい式となり、2 点で化学ポテンシャルが一致する条件は、次の式となる。

$$\begin{aligned}
 &\frac{1}{N_A} \ln \phi_A - \frac{(\phi_A - 1)}{N_A} - \frac{\phi_B}{N_B} - \frac{\phi_C}{N_C} + (1 - \phi_A)(\chi_{AB} \phi_B + \chi_{CA} \phi_C + \chi_{AA} \phi_A - \chi_{AA}) \\
 &\quad - \chi_{BC} \phi_B \phi_C - \chi_{BB} \phi_B \phi_B - \chi_{CC} \phi_C \phi_C \\
 = &\frac{1}{N_A} \ln \phi'_A - \frac{(\phi'_A - 1)}{N_A} - \frac{\phi'_B}{N_B} - \frac{\phi'_C}{N_C} + (1 - \phi'_A)(\chi_{AB} \phi'_B + \chi_{CA} \phi'_C + \chi_{AA} \phi'_A - \chi_{AA}) \\
 &\quad - \chi_{BC} \phi'_B \phi'_C - \chi_{BB} \phi'_B \phi'_B - \chi_{CC} \phi'_C \phi'_C.
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

この式を変形すると次式となる。

$$\begin{aligned}
 X_A = 1 - \frac{\phi'_A}{\phi_A} \exp N_A [&\{ \frac{\phi_A}{N_A} + \frac{\phi_B}{N_B} + \frac{\phi_C}{N_C} \\
 &- \frac{\phi'_A}{N_A} - \frac{\phi'_B}{N_B} - \frac{\phi'_C}{N_C} \\
 &+ \chi_{AB} \phi_A \phi_B + \chi_{BC} \phi_B \phi_C + \chi_{CA} \phi_C \phi_A - \chi_{AB} \phi_B - \chi_{CA} \phi_C \\
 &- \chi_{AB} \phi'_A \phi'_B - \chi_{BC} \phi'_B \phi'_C - \chi_{CA} \phi'_C \phi'_A + \chi_{AB} \phi'_B + \chi_{CA} \phi'_C \\
 &+ \chi_{AA} \phi_A \phi_A + \chi_{BB} \phi_B \phi_B + \chi_{CC} \phi_C \phi_C - 2\chi_{AA} \phi_A \\
 &- \chi_{AA} \phi'_A \phi'_A - \chi_{BB} \phi'_B \phi'_B - \chi_{CC} \phi'_C \phi'_C + 2\chi_{AA} \phi'_A \}] = 0.
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

B 、 C ポリマーについても、このような式が求めることができ、次のようになる。

$$\begin{aligned}
 X_B = 1 - \frac{\phi'_B}{\phi_B} \exp N_B [& \left\{ \frac{\phi_A}{N_A} + \frac{\phi_B}{N_B} + \frac{\phi_C}{N_C} \right. \\
 & - \frac{\phi'_A}{N_A} - \frac{\phi'_B}{N_B} - \frac{\phi'_C}{N_C} \\
 & + \chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{BC}\phi_B\phi_C + \chi_{CA}\phi_C\phi_A - \chi_{BC}\phi'_C - \chi_{AB}\phi'_A \\
 & - \chi_{AB}\phi'_A\phi'_B - \chi_{BC}\phi'_B\phi'_C - \chi_{CA}\phi'_C\phi'_A + \chi_{BC}\phi'_C + \chi_{AB}\phi'_A \\
 & + \chi_{AA}\phi_A\phi_A + \chi_{BB}\phi_B\phi_B + \chi_{CC}\phi_C\phi_C - 2\chi_{BB}\phi_B \\
 & \left. - \chi_{AA}\phi'_A\phi'_A - \chi_{BB}\phi'_B\phi'_B - \chi_{CC}\phi'_C\phi'_C + 2\chi_{BB}\phi'_B \right\}] = 0, \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 X_C = 1 - \frac{\phi'_C}{\phi_C} \exp N_C [& \left\{ \frac{\phi_A}{N_A} + \frac{\phi_B}{N_B} + \frac{\phi_C}{N_C} \right. \\
 & - \frac{\phi'_A}{N_A} - \frac{\phi'_B}{N_B} - \frac{\phi'_C}{N_C} \\
 & + \chi_{AB}\phi_A\phi_B + \chi_{BC}\phi_B\phi_C + \chi_{CA}\phi_C\phi_A - \chi_{CA}\phi'_C - \chi_{BC}\phi'_B \\
 & - \chi_{AB}\phi'_A\phi'_B - \chi_{BC}\phi'_B\phi'_C - \chi_{CA}\phi'_C\phi'_A + \chi_{CA}\phi'_C + \chi_{BC}\phi'_B \\
 & + \chi_{AA}\phi_A\phi_A + \chi_{BB}\phi_B\phi_B + \chi_{CC}\phi_C\phi_C - 2\chi_{CC}\phi_C \\
 & \left. - \chi_{AA}\phi'_A\phi'_A - \chi_{BB}\phi'_B\phi'_B - \chi_{CC}\phi'_C\phi'_C + 2\chi_{CC}\phi'_C \right\}] = 0. \quad (2.42)
 \end{aligned}$$

バイノーダル条件を求める問題は、次の式で示すこれらの式の2乗和の最小化問題を解くことに帰着される。

$$X(\phi_A, \phi_B, \phi'_A, \phi'_B) = X_A^2 + X_B^2 + X_C^2. \quad (2.43)$$

ここでは、非圧縮条件により C ポリマーの体積分率を従属変数としたので、4変数の最小化問題の式となっている。(2.43) 式は体積分率により偏微分可能であるので、ニュートン法を利用すれば問題を解くことができる。

2.3 ブロックポリマー混合系相図の簡単な作成方法

Flory-Huggins (F-H) 法によるホモポリマーブレンド系の相図作成法は、基礎的であるが、ブロックポリマー系へ展開できることがあまり認識されていない。

また、Random Phase Approximation (RPA) が、相図作成に対する強力な手法であることもあまり認識されていない。

よって、F-H 法と RPA のブロックポリマー混合系への相図作成について検討したので POTAGE に追加した [13]。

ただし、議論する相図は、スピノーダル領域を計算する簡易なものである。

2.3.1 RPA の方程式

溶融状態でのポリマー混合系の部分鎖（間）の外場下での応答は、RPA で求めることができる。RPA では次の線形の自己無撞着場方程式を解く。

$$\mathbf{x} = \mathbf{S}^0(\mathbf{u} + \mathbf{C}\mathbf{x} + u^*\mathbf{e}) \quad (2.44)$$

$$x_{ij} = \delta\phi_i(\mathbf{q}) \quad (2.45)$$

$$C_{ij} = z\epsilon_{ij} \quad (2.46)$$

$\{\delta\phi_i(\mathbf{q})\}$ は濃度ゆらぎ $\{\phi_i(\mathbf{r}) - \bar{\phi}_i\}$ の波数空間ベクトル

S^0 はガウス鎖を仮定した部分鎖（間）の散乱関数行列
 C は隣接セグメント間に働くエネルギー行列
 u^* は非圧縮条件のための圧力（スカラー）
 e は要素が全て 1 のベクトル
 z はセグメントの配位数
 ϵ_{ij} は、部分鎖間を構成するセグメント間のエネルギー

2.3.2 相図用の部分鎖間の散乱関数行列

部分鎖（間）の散乱関数は、理想鎖として次式で与えられる。

$$S_{i'i'}^{0p}(\mathbf{q}) = \frac{2N_{i'}^{(p)}}{N^{(p)}x^2}(e^{-x} - 1 + x) \quad (2.47)$$

$$S_{i'j'}^{0p}(\mathbf{q}) = \frac{N_{i'}^{(p)}N_{j'}^{(p)}e^{-z}}{N^{(p)}xy}(e^{-x} - 1)(e^{-y} - 1)(i' \neq j') \quad (2.48)$$

$$x \equiv R_{Gi'}^2|\mathbf{q}|^2, \quad y \equiv R_{Gj'}^2|\mathbf{q}|^2, \quad z \equiv R_{Gi'j'}^2|\mathbf{q}|^2 \quad (2.49)$$

N は鎖長、 p はポリマーを指し、 i', j' は部分鎖を指す。

$R_{Gi'}$ と $R_{Gj'}$ は部分鎖（間）の慣性半径

散乱関数行列は、相図では、セグメントの種類を要素として解く。

$$S_{KK'}^0(\mathbf{q}) = \sum_{i \in K, j \in K'} \sum_{i', j'} \bar{\phi}_p S_{i'j'}^{0p}(\mathbf{q}) \quad (2.50)$$

2.3.3 RPA の解の相図への利用

散乱関数行列をセグメントの種類を要素として (2.44) 式を解くと、以下の線形関係が得られる。

$$\mathbf{u} = -\frac{1}{\beta} \tilde{\mathbf{S}}^{-1} \mathbf{x} \quad (2.51)$$

解く場合は、ある一次元の離散化したメッシュを与える。

$-(1/\beta)\tilde{\mathbf{S}}^{-1}$ の固有値が負の場合スピノーダル領域である。

このとき、

$q = 0$ であればマクロ相分離

$q > 0$ であればミクロ相分離

である。

第3章 操作入門

3.1 GOURMET 上での設定

Potage/action ディレクトリーにある全ての*.act ファイルを\$PF_ENGINE/action へコピーする。実行モジュール Potage/bin/win32/potage.exe を\$PF_ENGINE/bin.win32 へコピーする。

3.2 基本操作

POTAGE.udf を入力し、View/Table にして pd_data[] データをインサートする (Edit/Insert... か Ctrl-i)。次に POTAGEInput 内のパラメータを入力する。name1,name2,name3 へはポリマー名を入力する。pd_data[] データ内の n1,n2,n3 はセグメント数である。 χ_{ij} は各成分間の χ パラメータである。pd_data[] は配列であるので、異なる条件の配列を追加すれば異なる条件の相図を同時に描くことができる。

control_parameters フォルダにある数値は計算制御用のパラメータである。num_dev はメッシュ用の軸の分割数である。error_sp,error_cr,error_bi はそれぞれ、スピノーダル曲線、臨界点バイノーダル曲線（未使用）の数値計算用の収束判定誤差である。max_iter は数値計算における解の探索の最大回数である。それぞれのパラメータの推奨値は num_dev=400 error_sp=error_cr=error_bi= $1e^{-12}$ max_iter=300 である。

Name	Type	Value	Unit
test0.udf		-	-
POTAGEInput	struct	-	-
name1	string	Polymer A	
name2	string	Polymer B	
name3	string	Polymer C	
pd_data[]	PDData array	-	-
pd_data[0]	PDData	-	-
n1	double	1000.0	
n2	double	1000.0	
n3	double	1000.0	
chi12	double	-0.025	
chi13	double	0.0010	
chi23	double	-0.01	
chi11	double	0.0	
chi22	double	0.0	
chi33	double	0.0	
control_parameters	ControlPara...	-	-
num_dev	int	400	
error_sp	double	1.0E-12	
error_cr	double	1.0E-12	
error_bi	double	1.0E-12	
max_iter	int	300	

図 3.1: POTAGE 用入力データの例

入力が終了したら、POTAGEInput フォルダー上で右クリックをし PotageRun アクションを実行する。入力パラメータとして workingdir と run_name を要求される。workingdir はワーキングディレクトリでありデフォルトは空である。空のままにしておけば読み込んだ POTAGE.udf が存在するディレクトリがワーキングディレクトリとなる。run_name は POTAGE 実行用の入力 UDF ファイル名である。アクションの実行により POTAGEInput フォルダー内のデータがワーキングディレクトリ上の run_name のファイルへ出力され、POTAGE が自動的に実行される。実行が成功すると、gnuplot 用のコマンドファイル run_name.gp とデータファイル run_name.pd3 がワーキングディレクトリ上へ出力され、gnuplot が起動され結果が出力される。次に示すのが、図 3.1 の入力データで実行された結果である [12]。相図内の点線で囲まれた領域がスピノーダル領域である。この領域内のグリッド点は赤く表示される。それ以外の領域は準安定領域と相溶領域であり、この領域内のグリッド点は青く表示される。スピノーダル曲線上の三角形で示されるのは臨界点である。

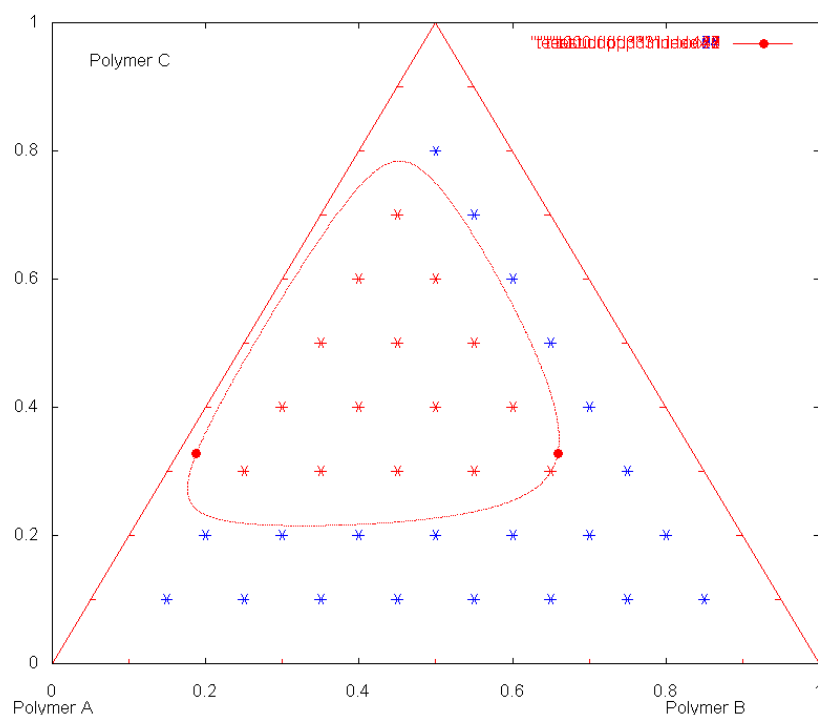


図 3.2: POTAGE 実行による相図の例

POTAGE はシェル上でのコマンドライン入力でも実行できる。POTAGE のシェル上での実行方法は

```
> potage -Iinput.udf
```

である。実行が終了すると input.udf.gp と input.udf.pd3 ファイルが作成される。それぞれ gnuplot 用のコマンドファイルと gnuplot 用のデータファイルである。gnuplot を起動し

```
> load 'input.udf.gp'
```

とすれば、相図をプロットできる。

3.3 POTAGE2,3 の機能を利用した実行

POTAGE のバージョン 2 と 3 では、構造のあるポリマーを RPA を利用して扱うので、UDF の構造入力欄がバージョン 1 とは異なる。主要な入力データを図 3.3 を例に説明する。

POTAGEInput.recipe 相図上へ仕込み濃度の点を打つデータ

POTAGEInput.recipe.phi1 成分 1 の仕込み濃度点

POTAGEInput.recipe.phi2 成分 2 の仕込み濃度点

成分 3 は非圧縮条件より求まるので入力しない。

POTAGEInput.meshForRPA RPA 計算に利用する一次元メッシュ。デフォルト値でよい。

POTAGEInput.meshForRPA.mesh_width メッシュ幅 デフォルト:0.5

POTAGEInput.meshForRPA.num_mesh メッシュ数 デフォルト:64

POTAGEInput.pd_data_for_RPA[] POTAGE2,3 用のポリマー構造入力データ配列。

入力方法は SUSHI と同じである。SUSHI のマニュアルを参照して頂きたい。

POTAGEInput.control_parameters POATGE3 からタイライン計算用にデータが追加された。

POTAGEInput.control_parameters.error_bi タイライン計算用の収束判定誤差

POTAGEInput.control_parameters.num_dev_bi タイライン計算用の領域分割数

各、 $1.0\text{E}-6$ と 40 程度で試して頂きたい。

Name	Type	Value
A50_B50B50_A50B100A50_3.udf		-
POTAGEInput	struct	-
name1	string	A50
name2	string	A50B50
name3	string	A50B100A50
pd_data[]	PDData array	-
recipe	Recipe	-
phi1	double	0.5
phi2	double	0.2
meshForRPA	MeshForRPA	-
mesh_width	double	0.5
num_mesh	int	64
pd_data_for_RPA[]	PDDataFor...	-
pd_data_for_RPA[0]	PDDataFor...	-
polymer1	Polymer	-
polymer2	Polymer	-
type	select	BLOCK
blocks[]	Block array	-
blocks[0]	Block	-
monomer_name	string	A
number_of_monomers	double	50.0
blocks[1]	Block	-
monomer_name	string	B
number_of_monomers	double	50.0
junction_pairs[]	JunctionPair...	-
polymer3	Polymer	-
chi_parameters[]	ChiParamet...	-
chi_parameters[0]	ChiParameter	-
control_parameters	ControlPara...	-
num_dev	int	400
error_sp	double	$1.0\text{E}-12$
error_cr	double	$1.0\text{E}-12$
error_bi	double	$1.0\text{E}-6$
max_iter	int	1,000
num_dev_bi	int	40

図 3.3: POTAGE3 で利用する UDF データ構造

potage2_run アクションコマンドを実行すると、図 3.4 に示すような 3 角相図が表示される。

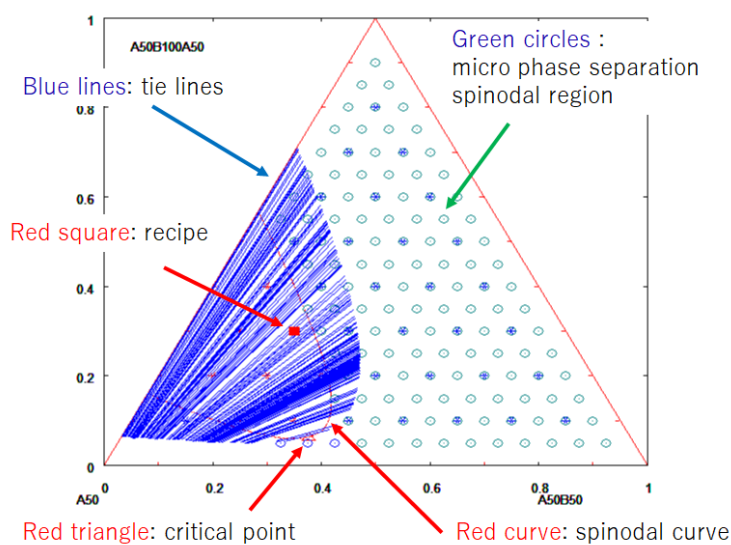


図 3.4: POTAGE3 で実行した場合の三角相図

3.4 PolymerDatabase を利用した実行 (ホモポリマーとランダムポリマー用)

GOURMET を立ち上げ \$PF_ENGINE/POLYMERDATABASE/polymerdata.udf を読み込む。File/Header を呼び出し Action File へ potage.act を追加する。

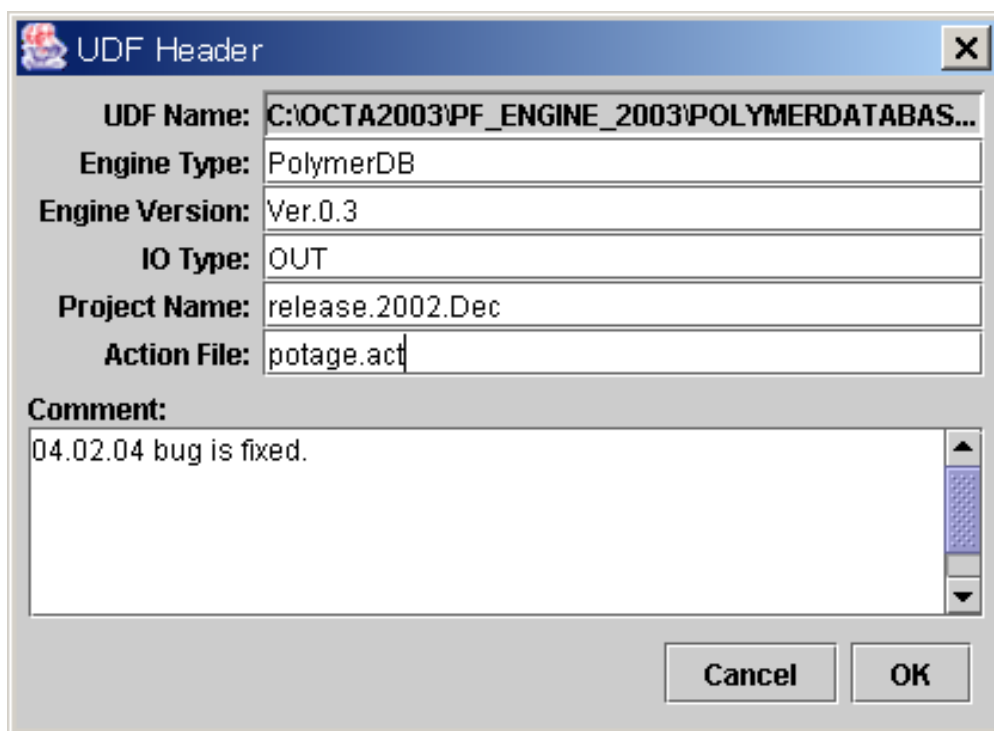
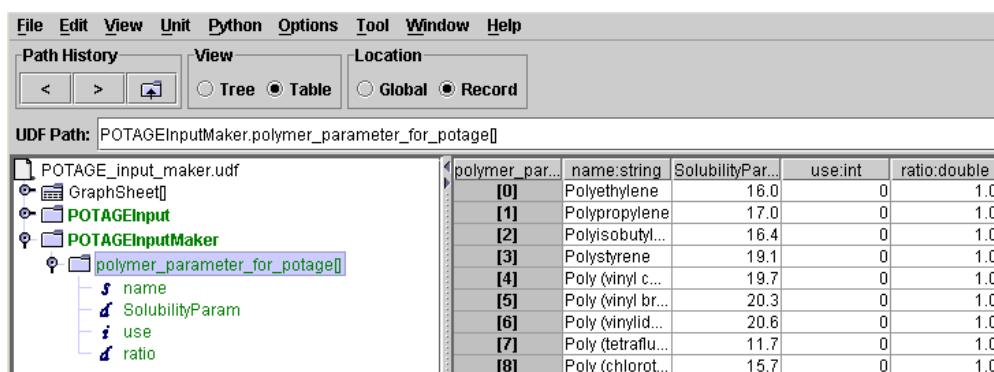


図 3.5: polymerdatabase へのアクションファイルの追加

PolymerDatabase サブホルダー上でマウスを右クリックし、POTAGEInputMaker アクションを実行する。実行すると workingdir の入力を求めてくる。これはワーキングディレクトリ名である。適当な名前を入力し実行する。デフォルトは Potage/sample である。

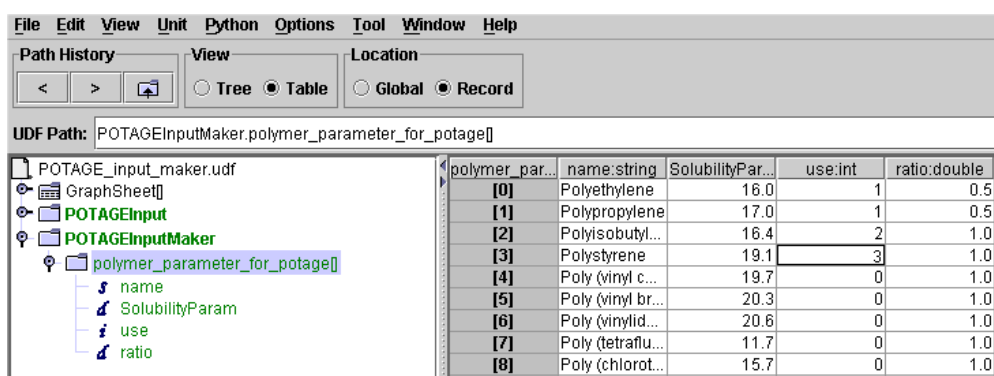
ワーキングディレクトリに SP 値を抽出した UDF ファイル POTAGE_input_maker.udf が作成されるので、GOURMET に読み込む。この UDF ファイルには POTAGEInput と POTAGEInputMaker の2つのサブホルダーが存在する。まず POTAGEInputMaker を Table モードで開き、ホルダー内の polymer_parameter_for_potage[] サブホルダーをクリックすると SP 値が記載されたデータが表示される。



polymer_par...	name:string	SolubilityPar...	use:int	ratio:double
[0]	Polyethylene	16.0	0	1.0
[1]	Polypropylene	17.0	0	1.0
[2]	Polyisobutyl...	16.4	0	1.0
[3]	Polystyrene	19.1	0	1.0
[4]	Poly (vinyl c...	19.7	0	1.0
[5]	Poly (vinyl br...	20.3	0	1.0
[6]	Poly (vinylid...	20.6	0	1.0
[7]	Poly (tetraflu...	11.7	0	1.0
[8]	Poly (chlorot...	15.7	0	1.0

図 3.6: polymer parameter for potage サブホルダー

データ列に use:int と ratio:double がある。これらへ入力を行うと POTAGE 用の入力データを作成することができる。まず相図を作成したいポリマーの use:int のセルへ 1,2,3 のどれかの値を入れる。入力する値は成分の番号である。ランダムコポリマーにしたい成分へは複数のセルへ同じ番号を入力し、ランダムコポリマー内での組成を ratio:double へ入力する。もちろん入力した ratio:double の和は 1 にならなくてはならない。同一のポリマーを別々の成分として利用したい場合は、そのポリマーのセルのデータをコピーして利用しないポリマーのセルへペーストして用いる。POTAGE の起動は UDF ファイルの保存をする必要がないのでセル内のデータを変更しても、POTAGE_input_maker.udf を再読み込みすれば初期状態へもどすことができる。



polymer_par...	name:string	SolubilityPar...	use:int	ratio:double
[0]	Polyethylene	16.0	1	0.5
[1]	Polypropylene	17.0	1	0.5
[2]	Polyisobutyl...	16.4	2	1.0
[3]	Polystyrene	19.1	3	1.0
[4]	Poly (vinyl c...	19.7	0	1.0
[5]	Poly (vinyl br...	20.3	0	1.0
[6]	Poly (vinylid...	20.6	0	1.0
[7]	Poly (tetraflu...	11.7	0	1.0
[8]	Poly (chlorot...	15.7	0	1.0

図 3.7: polymer parameter for potage サブホルダーの入力例

POTAGEInputMaker サブホルダーを右クリックして POTAGESetChi アクションを起動する。セグメントのモル体積 $V_r[\text{cm}^3/\text{mol}]$ と、温度 $T[^\circ\text{C}]$ 、定数項 χ_s を要求される。それぞれのデフォルト値は 100,150,0. である。CPC のマニュアルでは $\chi_s = 0.34$ としてあるが、定性的な結果を得るには 0. でよい。

The screenshot shows the POTAGE software interface. At the top is a menu bar with File, Edit, View, Unit, Python, Options, Tool, Window, and Help. Below the menu bar are three sections: Path History (with back, forward, and up icons), View (with Tree, Table, and Global radio buttons), and Location (with Global and Record radio buttons). The UDF Path is set to POTAGEInput.pd_data[0]. The main area displays a tree view of the POTAGEInput folder, which contains name1, name2, name3, pd_data[], and control_parameters. The pd_data[] folder is expanded, showing pd_data[0] which contains n1, n2, n3, chi12, chi13, chi23, chi11, chi22, and chi33. A table on the right lists the parameters and their values.

Name	Type	Value	Unit
POTAGE_input_maker.udf		-	-
POTAGEInput	struct	-	-
name1	string	Polyethylene...	
name2	string	Polyisobutyl...	
name3	string	Polystyrene:...	
pd_data[]	PDData array	-	-
pd_data[0]	PDData	-	-
n1	double	100.0	
n2	double	100.0	
n3	double	100.0	
chi12	double	0.02084708...	
chi13	double	0.56206960...	
chi23	double	0.58452031...	
chi11	double	0.02004527...	
chi22	double	0.0	
chi33	double	0.0	
control_parameters	ControlPara...	-	-
POTAGEInputMaker	struct	-	-

図 3.8: POTAGEInput サブホルダー

name1,name2,name3 へはポリマー名が入力される。各名前の:の後ろの数値はポリマー内の組成であり、ランダムコポリマーの場合/で区切られて各組成が記述される。サブホルダー pd_data[] 内の n1,n2,n3 はセグメント数であり、デフォルトで $10000/V_r$ が入力される。よって、デフォルトで分子量としては約 1 万を入力したことになる。この値を適当に変更する。 chi_{ij} は各成分間の χ パラメータである。pd_data[] は配列であるので、異なる条件の配列を追加すれば異なる条件の相図を同時に描くことができる。入力が終了したら、POTAGEInput フォルダ上で右クリックをし PotageRun アクションを実行する。入力パラメータとして workingdir と run_name を要求される。workingdir はワーキングディレクトリでありデフォルトは空である。空のままにしておけば POTAGE_input_maker.udf が存在するディレクトリがワーキングディレクトリとなる。ワーキングディレクトリへ POTAGE 用の入力 UDF ファイル、gnuplot 用のコマンドファイルとデータファイルが出力される。run_name は POTAGE 実行用の UDF ファイル名であり、アクションの実行により POTAGEInput フォルダ内のデータが run_name のファイルへ出力され、POTAGE が自動的に実行され結果が gnuplot により出力される。

次に示すのが出力される 3 成分系の相図の一例である。Polyethylene:Polypropylene=0.5:0.5 のランダムコポリマーと Polyisobutylene と Polystyrene の 3 成分系である。ランダムコポリマーの各成分の SP 値の間に Polyisobutylene の SP 値があり、Polystyrene の組成が 0 に近くランダムコポリマーと Polyisobutylene の 2 成分系に近い領域はスピノーダル領域外である。Polystyrene の SP 値はランダムコポリマーの各成分の SP 値より上にあり、Polyisobutylene の濃度が高い領域はスピノーダル領域内となる。

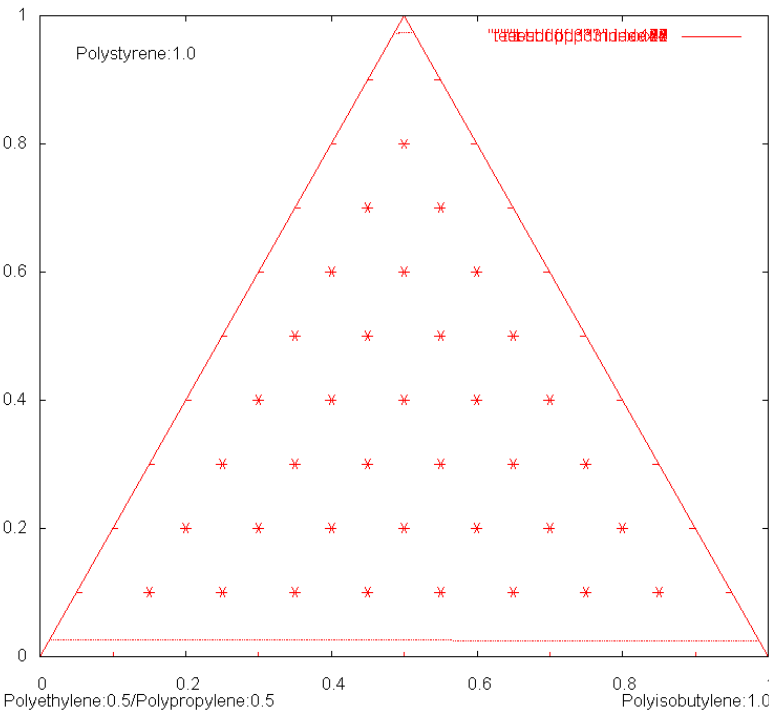


図 3.9: POTAGE の計算結果

付録

付 録 A コンパイル方法

A.1 ソースファイルのディレクトリ構造

POTAGE のディレクトリ構造は次のとおりである。POTAGE は SUSHI のソースコードも利用するので SUSHI 直下のディレクトリに POTAGE ディレクトリは置かれなければならない。

```
SUSHI+
|
POTAGE
|
+---def_udf---POTAGE.udf  入力 UDF 定義
|
|          +---POTAGE_input_maker.udf  action ファイル用 UDF 定義
|
+---bin      実行モジュール
|
+---sample   入出力サンプル
|
+---src      ソースファイルとインクルードファイル
|
+---action   アクションファイル
```

A.2 コンパイル方法

OS が UNIX 系 (Linux、Windows 上の cygwin も含む) の場合は GNU の make を使う。GNU の make 以外の make では動作は保証しない。多分コンパイルできない。GNU の make であるかの確認方法は、make -v コマンドを使用する。

```
> make -v
> GNU Make version 3.77, by Richard Stallman and Roland McGrath.
> .....
```

のように出力されるなら GNU の make である。

コンパイルは POTAGE/src ディレクトリーで make をする。

```
> cd POTAGE/src
> make all
```

A.3 インストール方法

UNIX 系の OS の場合 POTAGE/src ディレクトリー上で

```
> make install
```

とすると、実効モジュールを\$PF_ENGINE/bin/win32/potage.exeへアクションファイルを\$PF_ENGINE/actionへコピーする。

A.4 クリア方法

UNIX 系の OS の場合 POTAGE/src ディレクトリー上で

```
> make clean
```

により実効モジュールの削除が行われる。

参考文献

- 1) 土井正男, 小貫明: 高分子物理・相転移ダイナミクス, 第2章, 岩波書店 (1992).
- 2) Kambour, R. P., Bendler, J. T. and Bopp, R. C.: *Macromolecules*, Vol. 16, p. 753 (1983).
- 3) ten Brinke, G., Karasz, F. E. and MacKnight, W. J.: *Macromolecules*, Vol. 16, p. 1827 (1983).
- 4) Paul, D. R. and Barlow, J. W.: *Polymer*, Vol. 25, p. 487 (1984).
- 5) 秋山三郎: 日本ゴム協会誌, Vol. 62, p. 534 (1989).
- 6) 扇澤敏明: 日本ゴム協会誌, Vol. 68, p. 841 (1995).
- 7) van Krevelen, D. W.: *Properties of Polymers*, chapter 7 & 8, Elsevier (1990).
- 8) Kawakatsu, T.: *CPC(The simple Python scripts for χ -parameter guess)*, <http://octa.jp> (2001).
- 9) Koningsveld, R., Stockmayer, W. H. and Nies, E.: *Polymer Phase Diagrams*, Oxford University (2001).
- 10) Kamide, K.: *Thermodynamics of Polymer Solutions*, Elsevier (1990).
- 11) Fukunaga, H.: *PDFT(Phase Diagram For Ternary)*, <http://octa.jp> (2001).
- 12) Su, A. C. and Fried, J. R.: *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, p. 1657 (1987).
- 13) Honda, T. and Kawakatsu, T.: *Macromolecules*, Vol. 40, p. 1227 (2007).