

OCTA

ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ

粘弾性相分離シミュレータ

VANILLA

version 1.0

ユーザースマニュアル

October 26 2017

執筆者

飯田 優羽

プログラム開発者

飯田 優羽

Copyright ©2000-2017 OCTA Licensing Committee All rights reserved.

目次

第 1 章	VANILLA とは	1
第 2 章	理論背景	3
2.1	濃度場の時間発展方程式	3
2.1.1	化学反応の取り扱い	3
2.2	速度場の決定方法	4
2.2.1	化学ポテンシャル駆動による速度場	4
2.2.2	絡み合いを考慮した速度場	4
2.3	応力場の時間発展方程式	7
2.4	解くべき式のまとめ	8
2.5	自由エネルギー	9
2.5.1	Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギーモデル	9
第 3 章	操作方法	11
3.1	入力 UDF の説明	11
3.1.1	simulation_condition	11
3.1.2	component_properties	12
3.1.3	dynamics	13
3.1.4	free_energy	14
3.1.5	reaction	14
3.2	アクションスクリプトの説明	15
3.2.1	plot_phase_diagram	15
3.2.2	plot_reaction_estimate	16
3.2.3	check_local_density	16
3.2.4	export_cognac_density	16
3.2.5	plot_concentration_distribution	16
3.2.6	show_density	16
3.2.7	show_stress	17
第 4 章	適用事例	19
4.1	相分離ダイナミクスの比較	19
4.2	重合反応	19
第 5 章	Tips	21

第 6 章 付録	23
6.1 Staggered Lattice の実装	23
参考文献	25

第1章 VANILLA とは

VANILLA は高分子の絡み合いを考慮することのできる相分離シミュレータである。

絡み合いの影響により高分子は容易には拡散できない一方、低分子は絡まないため容易に拡散することができる。この結果、高分子量成分は少量成分であっても連続相、低分子量成分は大量成分であっても孤立相という、特徴的な相分離構造を形成する。

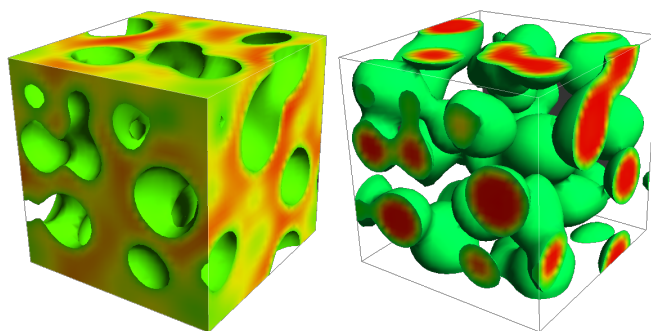


図 1.1: **VANILLA** で計算した相分離構造。左は少量成分 (0.3)、右は大量成分 (0.7)。

第2章 理論背景

この章では **VANILLA** で解いている方程式の説明をする。

2.1 濃度場の時間発展方程式

重合反応を考慮しない場合、分子は生成も消滅もしない。そのため、系に含まれる成分 K の濃度は以下の連続の式を満たす。

$$\frac{\partial \phi_K(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_K(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

ここで、 $\phi_K(\mathbf{r}, t)$ は位置 \mathbf{r} , 時刻 t における成分 K の濃度であり、 $\mathbf{j}_K(\mathbf{r}, t)$ は位置 \mathbf{r} , 時刻 t における成分 K の流速である。流速 $\mathbf{j}_K(\mathbf{r}, t)$ は速度場 $\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t)$ を用いて

$$\mathbf{j}_K(\mathbf{r}, t) = \phi_K(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t) \quad (2.2)$$

と書ける。 $\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t)$ をどのように表すかは第 2.2 節に示す。

また、高分子系は非圧縮条件が良く成り立つ。したがって、系に含まれる成分 $K = A, B, C, \dots$ の濃度を全て足し合わせると 1(一定値) となる。

$$\sum_{K=A, B, C, \dots} \phi_K(\mathbf{r}, t) = 1 \quad (2.3)$$

この条件は全ての場所で成り立つ。

2.1.1 化学反応の取り扱い

化学反応は、反応に伴う生成と消滅を考慮すればよい。例えば、 $A \rightarrow B$ という反応があった場合、この濃度変化を式 (2.1) に足しこめばよい。[1]

$$\frac{\partial \phi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_A(\mathbf{r}, t) - k \phi_A(\mathbf{r}, t) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \phi_B(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_B(\mathbf{r}, t) + k \phi_A(\mathbf{r}, t) \quad (2.5)$$

ただし、 k は反応定数である。また、この取り扱いでは以下の条件を仮定していることに注意が必要である。

- 個々の化学反応は拡散の時間スケールよりも十分早い。
- 化学反応は濃度場として見ている空間スケールよりも十分小さい範囲で生じる。

2.2 速度場の決定方法

ここでは式 (2.2) で導入した速度場の具体的な形を導出をする。

2.2.1 化学ポテンシャル駆動による速度場

物質拡散の表現として、フィックの法則がある。

$$\mathbf{j}_K(\mathbf{r}) = - \sum_{K'} L_{KK'} \nabla \mu_K(\mathbf{r}) \quad (2.6)$$

ここで $L_{KK'}$ は拡散のしやすさを表す運動係数である。この式は、流れ場は化学ポテンシャルの勾配によって発生することを意味している。運動係数のもっとも単純な表現としては、 $L_{KK'} = \phi_K(\mathbf{r})$ とすることができる。これは、物質の流れの大きさはその場にある物質の総量と流れの速さに比例すると仮定している。つまり、

$$\mathbf{v}_K(\mathbf{r}) = -\nabla \mu_K(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

となる。

2.2.2 絡み合いを考慮した速度場

絡み合いを考慮した場合の力のつり合いを考え、そこから速度場の満たすべき条件を示す。考慮すべき力は、第 2.2.1 節の化学ポテンシャルによる力のほかに以下の力がある。[2]

reptation tube との摩擦

まず簡単のために、十分に長い K -成分のポリマーが空間に固定されたチューブの中を這っていく (Classical Reptation theory) と考える。一本のポリマーがチューブの中をチューブに沿った速度 \mathbf{w}_K で移動するとき、重心の移動速度は L_K をチューブに沿った長さ、 h_K をポリマーの末端間ベクトル（長さ）として、

$$\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{L_K} \mathbf{w}_K(\mathbf{r}, t) h_K \quad (2.8)$$

となり、平衡状態では

$$L_K^2 = \frac{N_e}{N_K} h_K^2 \quad (2.9)$$

という関係式が導かれる。ここで、 N_e は絡み合い点間セグメント数、 N_K は K -成分のセグメント数である。式 (2.8), (2.9) から

$$v_K(\mathbf{r}, t)^2 = \frac{N_e}{N_K} w_K(\mathbf{r}, t)^2 \quad (2.10)$$

さて、このときチューブの中を移動するポリマーによって散逸されるエネルギー W は K -成分のセグメントの摩擦係数 ζ_{0K} を用いて

$$W = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_{K=\text{polymers}} \phi_K(\mathbf{r}, t) \zeta_{0K} \mathbf{w}_K(\mathbf{r}, t)^2 \quad (2.11)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \sum_K \zeta_K^p(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t)^2 \quad (2.12)$$

ただし、

$$\zeta_K^p(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{cases} \phi_K(\mathbf{r}, t) \frac{N_K}{N_e} \zeta_{0K} & K = \text{polymer} \\ 0 & K = \text{solvent} \end{cases} \quad (2.13)$$

と定義した。この散逸エネルギーによって生じる力（摩擦力）は

$$\frac{\delta W}{\delta \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t)} = \zeta_l^p(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t) \quad (2.14)$$

となる。

次にチューブも移動することを考える。チューブの移動速度を \mathbf{v}_T としたとき、散逸エネルギー W は相対速度に比例するので

$$W = \int d\mathbf{r} \sum_K \zeta_K^p(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_T(\mathbf{r}, t))^2 \quad (2.15)$$

となる。チューブの移動速度 \mathbf{v}_T は W が内力であり、この摩擦力を全て足し合わせれば 0 になることから

$$\sum_K \zeta_K^p(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_T(\mathbf{r}, t)) = \mathbf{0} \quad (2.16)$$

これを $\mathbf{v}_T(\mathbf{r}, t)$ について解くと

$$\mathbf{v}_T(\mathbf{r}, t) = \frac{\sum_i \zeta_i^p(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t)}{\sum_j \zeta_j^p(\mathbf{r}, t)} \quad (2.17)$$

であることがわかる。 \mathbf{v}_T の具体的な形がわかったので、摩擦力は

$$\frac{\delta W}{\delta \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t)} = \sum_i [\zeta_i^p (\delta_{il} - Z^{-1}(\mathbf{r}, t) \zeta_l^p(\mathbf{r}, t)) (\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_T(\mathbf{r}, t))] \quad (2.18)$$

と書けることがわかる。ただし、

$$Z^{-1}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sum_j \zeta_j^p(\mathbf{r}, t)} \quad (2.19)$$

とした。

他の高分子鎖との絡まりあいにより生じる応力

弾性体が微小変形して位置 $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' + \mathbf{u}(\mathbf{r})$ と微小移動したときに生じる自由エネルギーは、

$$\delta F_{el} = \int \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial u_\alpha}{\partial r_\beta} d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

とかけるので、自由エネルギー変化は

$$\dot{F}_{el} = \int \sigma_{\alpha\beta} \frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta} d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

となる。これを多成分系に拡張すると、このエネルギー変化によって生じる力は

$$\frac{\partial \dot{F}_{el}}{\partial \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t)} = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_l(\mathbf{r}, t) \quad (2.22)$$

溶媒 (低分子) との摩擦

溶媒 (低分子) との摩擦はチューブとの摩擦と同様に考えればよい。この散逸エネルギー W^f は

$$W^f = \sum_{K=all, K'=solvent} \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \phi'_K(\mathbf{r}, t) \zeta_{K'}^0 (\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_{K'}(\mathbf{r}, t))^2 \quad (2.23)$$

$$= \sum_{K, K'} \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \zeta_{K'}^m(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_{K'}(\mathbf{r}, t))^2 \quad (2.24)$$

となる。ただし、

$$\zeta_K^m(\mathbf{r}, t) \equiv \begin{cases} 0 & K = \text{polymer} \\ \phi_K(\mathbf{r}, t) \zeta_K^0 & K = \text{solvent} \end{cases} \quad (2.25)$$

と定義した。この散逸エネルギーによって生じる力は

$$\frac{\delta W^f}{\delta \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t)} = \sum_{i,j} \left[\delta_{il} \zeta_j^m(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t)) - \delta_{jl} \zeta_j^m(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t)) \right] \quad (2.26)$$

となる。

非圧縮条件

非圧縮条件は式 (2.3) で表されるが、これは時間微分して

$$\sum_K \frac{\partial \phi_K(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (2.27)$$

ともかける。式 (2.1), (2.2) を利用すると

$$-\sum_K [\nabla \cdot (\phi_K(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t))] = 0 \quad (2.28)$$

式 (2.28) を用いて系に圧力 $p(\mathbf{r}, t)$ を加えたときのエネルギー F^c の増加は

$$F^c = \int d\mathbf{r} \left[p(\mathbf{r}, t) \sum_K \{ \nabla \cdot (\phi_K(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t)) \} \right] \quad (2.29)$$

であり、このエネルギーによって生じる力は

$$\frac{\delta F^c}{\delta \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t)} = \phi_l(\mathbf{r}, t) \nabla p(\mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

絡み合いを考慮した速度場

以上より、絡み合いを考慮した速度場は上記力と非圧縮条件、化学ポテンシャルによる駆動を外力として Navier-Stokes 方程式に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{D(\phi_l(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_l(\mathbf{r}, t))}{Dt} = & \sum_{i,j} \left[\delta_{il} \zeta_j^m(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t)) \right. \\ & \left. - \delta_{jl} \zeta_j^m(\mathbf{r}, t) (\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_j(\mathbf{r}, t)) \right] \\ & + \sum_i \left[\zeta_i^p(\mathbf{r}, t) (\delta_{il} - Z^{-1} \zeta_l^p(\mathbf{r}, t)) (\mathbf{v}_i(\mathbf{r}, t) - \mathbf{v}_T(\mathbf{r}, t)) \right] \\ & + \phi_l(\mathbf{r}, t) \nabla \mu_l(\mathbf{r}, t) + \phi_l(\mathbf{r}, t) \nabla p(\mathbf{r}, t) - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_l(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.31)$$

が速度場が満たすべき条件である。しかし、このままでは変数 $\{\mathbf{v}_l\}, p$ に対して方程式が 1 本足りない。そこで、重心の速度場 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \sum_K \phi_K(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t)$ も Navier-Stokes 方程式に従うことを利用する。式 (2.31) を全て足し合わせると

$$\frac{D\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{Dt} = - \sum_K \phi_K(\mathbf{r}, t) \nabla \mu_K(\mathbf{r}, t) - \nabla p(\mathbf{r}, t) + \sum_K (\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_K(\mathbf{r}, t)) \quad (2.32)$$

式 (2.32) は非圧縮条件 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ のもとで $p(\mathbf{r}, t)$ について解くことができる。以上より、式 (2.31), (2.32) の連立方程式を解くことで各成分の速度場を得ることができる。

2.3 応力場の時間発展方程式

応力の時間発展方程式としては、Maxwell モデルや Voigt モデルなどがあるが、**VANILLA** で対象としている高分子溶液系や、高分子混合系では応力を担保するポリマーが流動するため、応力も流動する。**VANILLA** ではこのような効果を取り入れた upper convective Maxwell モデルを用いた応力の時間発展方程式を実装している。また、Shear 成分と Bulk 成分で粘弾特性を変えられるようにモデル化した。[3]

$$\frac{D}{Dt} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i = - \frac{1}{\tau_{B,i}} \tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i + G_{B,i} \nabla \cdot \mathbf{v}_i \quad (2.33)$$

$$\frac{D}{Dt} \boldsymbol{\sigma}_{S,i} = \boldsymbol{\sigma}_{S,i} \cdot \nabla \mathbf{v}_i + (\nabla \mathbf{v}_i)^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_{S,i} - \frac{1}{\tau_{S,i}} \boldsymbol{\sigma}_{S,i} + G_{S,i} \{ \nabla \mathbf{v}_i + (\nabla \mathbf{v}_i)^T \} \quad (2.34)$$

ただし、

$$\begin{aligned}\sigma_{B,i} &= \tilde{\sigma}_i \mathbf{I}, \\ G_{B,i} &= g_{B,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \Theta(\phi_i - \phi_c)\end{aligned}\quad (2.35)$$

$$\tau_{B,i} = t_{B,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \phi_i^2 \quad (2.36)$$

$$G_{S,i} = g_{S,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \phi_i^2 \quad (2.37)$$

$$\tau_{S,i} = t_{S,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \phi_i^2 \quad (2.38)$$

ここで、 $\sigma_{B,i}$ は i -成分の Bulk 応力、 N_i は i -成分のセグメント数、 N_e は系の絡み合い点間セグメント数、 $g_{B,i}, t_{B,i}, g_{S,i}, t_{S,i}$ は i 成分の それぞれ、Bulk 成分の弾性率、緩和時間、Shear 成分の弾性率、緩和時間の係数である。また $\Theta(x)$ は $x \geq 0$ で 1、 $x < 0$ で 0 となるステップ関数である。

2.4 解くべき式のまとめ

解くべき方程式は以下の通り。

- 濃度場の時間発展方程式

$$\frac{\partial \phi_K(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (\phi_K(\mathbf{r}, t) \mathbf{v}_K(\mathbf{r}, t)) \quad (2.39)$$

- 速度場の満たす式

$$\begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \mathbf{B} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_0 & \phi_1 & \cdots & \phi_{N-1} \\ & & \mathbf{A} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{v}_0 \\ \mathbf{v}_1 \\ \vdots \\ \mathbf{v}_{N-1} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

ただし $\mathbf{A}_a = \mathbf{A}_{ak} \mathbf{v}_k$ として、

$$B_a = \frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_a}{\phi_a} - \frac{\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_0}{\phi_0} - \nabla \mu_a + \nabla \mu_0, \quad (2.41)$$

$$\begin{aligned}\mathbf{A}_a &= \frac{Z^m + N\zeta_a^m + \zeta_a^p}{\phi_a} \mathbf{v}_a - \frac{Z^m + N\zeta_0^m + \zeta_b^p}{\phi_b} \mathbf{v}_0 \\ &+ \sum_j \left(-\frac{\zeta_j^m + \zeta_a^m + Z^{-1}\zeta_a^p \zeta_j^p}{\phi_a} + \frac{\zeta_j^m + \zeta_0^m + Z^{-1}\zeta_0^p \zeta_j^p}{\phi_0} \right) \mathbf{v}_j\end{aligned}\quad (2.42)$$

- 応力の時間発展方程式

$$\frac{D}{Dt}\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i = -\frac{1}{\tau_{B,i}}\tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i + G_{B,i}\nabla \cdot \mathbf{v}_i \quad (2.43)$$

$$\frac{D}{Dt}\boldsymbol{\sigma}_{S,i} = \boldsymbol{\sigma}_{S,i} \cdot \nabla \mathbf{v}_i + (\nabla \mathbf{v}_i)^T \cdot \boldsymbol{\sigma}_{S,i} - \frac{1}{\tau_{S,i}}\boldsymbol{\sigma}_{S,i} + G_{S,i} \{ \nabla \mathbf{v}_i + (\nabla \mathbf{v}_i)^T \} \quad (2.44)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}_{B,i} &= \tilde{\boldsymbol{\sigma}}_i \mathbf{I}, \\ G_{B,i} &= g_{B,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \Theta(\phi_i - \phi_c) \end{aligned} \quad (2.45)$$

$$\tau_{B,i} = t_{B,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \phi_i^2 \quad (2.46)$$

$$G_{S,i} = g_{S,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \phi_i^2 \quad (2.47)$$

$$\tau_{S,i} = t_{S,i} \left(\frac{N_i}{N_e} \right)^2 \phi_i^2 \quad (2.48)$$

2.5 自由エネルギー

2.5.1 Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギーモデル

このモデルは Flory-Huggins 自由エネルギーモデル

$$F = \sum_{K,K'} \chi_{KK'} \phi_K \phi_{K'} + \frac{\phi_K}{N_K} \log \phi_K \quad (2.49)$$

に以下の 2 つの要素を考慮することによって得られるモデルである。

- 平均濃度から場所依存性を持つ濃度場へ拡張
- 界面のペナルティを考慮

以上から、

$$F[\{\phi_K(\mathbf{r})\}] = \sum_{K,K'} \int d\mathbf{r} \left[\chi_{KK'} \phi_K(\mathbf{r}) \phi_{K'}(\mathbf{r}) + \frac{\phi_K(\mathbf{r})}{N_K} \log \phi_K(\mathbf{r}) + \alpha_K |\phi_K(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (2.50)$$

が得られる。[4]

第3章 操作方法

3.1 入力 UDF の説明

ここでは入力 UDF の説明を行う。**reaction** 以外の項目は必ず設定しなければならない。

3.1.1 simulation_condition

この項目はシミュレーション条件を設定する。

- **mesh_condition**

シミュレーション空間をどのように分割するか決定する。境界条件はすべて周期境界である。

- **number_of_mesh**

N_x, N_y, N_z はそれぞれ X, Y, Z 方向に分割する数であり、どの方向も 4 以上の整数を入力する必要がある。

- **mesh_size**

dx, dy, dz はそれぞれ X, Y, Z 方向の 1 メッシュの長さを入力する。単位はない。実長さに換算するには後述するセグメント長から決定する必要がある。

- **total_records**

出力 UDF に何レコード出力するかを設定する。

- **output_interval_steps**

1 レコード出力するのに何回イタレーションをするか設定する。

- **variable_dt**

時間発展を繰り返して濃度が負になる場合、 dt を小さくして計算をする。原理的に計算は破綻しなくなるが、クーラン条件は考慮しないので、結果は保証されない。また dt が小さくなると、初期に設定したレコードの時間間隔が等しくなるようにイタレーションが多くなる。つまり、設定した時間刻み $dt = dt_{ini}$ 、インターバル回数 M とすると、新しいイタレーション回数 M_{new} は各ステップでの時間刻みを dt_i として

$$M_{new} = \frac{M dt_{ini}}{\sum_i dt_i} \quad (3.1)$$

を満たす整数になる。

- **output_data_flag**

`velocity_field`(速度場)、`stress_field`(応力場) の情報を出力するかどうか設定する。

- **initial_conditions**

計算をスタートする際の濃度場の設定。

- **random**

random_seed constant なら毎回同じ濃度分布から、**random** なら毎回異なる濃度分布からスタートする。

random_sigma 濃度揺らぎの大きさ。

- **restart**

restart_record で設定したレコードの濃度分布からリスタートする。速度場、応力場もあればリスタートする。

3.1.2 component_properties

ここではシミュレーションに用いるセグメント、成分、 χ パラメタを設定する。

segment

セグメントの性質を設定する。

- **name**

セグメントの名前。ユニークに決める必要がある。

- **size**

セグメントの大きさ (b)。この値と重合度 N から決まる慣性半径 $R_g = b\sqrt{N/6}$ は動的光散乱測定などで測定できる。この慣性半径を使うとメッシュ刻み値、ひいてはシミュレーションボックスの大きさを実長さに換算できる。

- **bulk_modulus, shear_modulus, bulk_relaxation_time, shear_relaxation_time**

それぞれバルク成分の応力、バルク成分の緩和時間、シア成分の応力、シア成分の緩和時間の係数。式 (2.45) の $g_{B,i}$, 式 (2.46) の $t_{B,i}$, 式 (2.47) の $g_{S,i}$, 式 (2.48) の $t_{S,i}$ である。

- **friction**

セグメントの摩擦係数。式 (2.13), (2.25) の ζ_i^0 。

- **interfacial_tension**

界面張力の係数。式 (2.5.1) の α_i 。大きくすると界面はなだらかに、小さくすると界面はシャープになる。本来はセグメント数と関連する量である。

components

実際にシミュレーションに用いる成分を登録する。現在対応しているのはホモポリマーのみで、モノマーは重合度の低いポリマーとして表現する。

- **name**
成分の名前。セグメントの名前ではないことに注意。
- **volume_fraction**
初期にどの程度体積分率を占めるか設定する。全成分合わせて 1 になるようにしなければならない。
- **segment**
どのセグメントからできているか、セグメントの名前で 設定する。
- **degree_of_polymerization**
重合度。整数でなくてもよい。

chi_parameter

セグメント間相互作用の強さを設定する。同じセグメントは自動的に 0 に設定される。 χ_{AB} を設定すれば χ_{BA} は自動的に設定される。

- **segment_name1, segment_name2**
相互作用ペアをセグメントの名前で 設定する。
- **paramter**
相互作用の強さを設定する。

3.1.3 dynamics

時間発展方程式のタイプを設定する。時間依存 Ginzburg-Landau 方程式と粘弾性を考慮した式が選べる。どちらかだけを設定すればよい。

time_depend_Ginzburg_Landau

時間依存 Ginzburg-Landau 方程式の設定。

- **delta_t**
時間刻み。

visco_elastic

粘弾性を考慮した式の設定。

- **delta_t**
時間刻み。

- **Ne**
絡み合い点間セグメント数。全ての成分について共通である。
- **critical_phi**
臨界絡み合い濃度。絡み合い点間セグメント数より長くても、濃度がこの値以上でなければ絡み合いは発生しない。
- **converge**
速度場計算の際の収束判定条件。
- **omega_SOR**
収束方法のうち、**SOR** を選択したときのパラメタ。1 より大きくすると収束が速くなり、2 より大きくすると計算が破綻する。経験的に 1.7 がいいことが知られている。
- **model**
収束計算の方法。**MAC**(Marker And Cell) 法で実装されており、**Gauss-Seidel, Jacobi, SOR** 法が使える。現状 **omega_SOR** を 1 以上にした **SOR** 法が最も効率的。

3.1.4 free_energy

自由エネルギーモデルの設定。現在実装されているのは **Flory-Huggins-de Gennes** のみ。

- **Flory_Huggins_deGennes**
Flory-Huggins の自由エネルギーに、界面張力項 $\alpha_K |\nabla \phi_K(\mathbf{r}, t)|^2$ が付いたもの。
- **Random_Phase_Approximation**
高分子の配位の効果を簡易的に取り込んだモデル。

3.1.5 reaction

重合反応の設定。重合反応はすべて一律に起こるモデルなので、多分散は生じない。

- **first_order**
 $\frac{d\phi_p(\mathbf{r}, t)}{dt} = -k\phi_r(\mathbf{r}, t)$ のモデル。反応物は即座に生成物の分子量まで重合する。
 - **reactant**
反応物の設定。 **component** の番号で指定する。
 - **product**
生成物の設定。 **component** の番号で指定する。
 - **reaction_rate**
反応定数。
- **second_order**
 $\frac{d\phi_p(\mathbf{r}, t)}{dt} = -k\phi_{r1}(\mathbf{r}, t)\phi_{r2}(\mathbf{r}, t)$ のモデル。反応物は即座に生成物の分子量まで重合する。

- **reactant1, reactant2**
反応物の設定。 **component** の番号で指定する。
- **product**
生成物の設定。 **component** の番号で指定する。
- **reaction_rate**
反応定数。
- **chain_growth**
一次反応 $\frac{d\phi_p(r,t)}{dt} = -k\phi_r(r,t)$ かつ、 $\frac{dN_p}{dt} = k\phi_r$ と、生成物は時間とともに重合伸長する。
 - **reactant**
反応物の設定。 **component** の番号で指定する。
 - **product**
生成物の設定。 **component** の番号で指定する。
 - **reaction_rate**
反応定数。

3.2 アクションスクリプトの説明

ここでは **VANILLA** で使えるアクションスクリプトの説明を行う。

3.2.1 plot_phase_diagram

2成分系の相図 ($\phi - \chi$) を作成し、Gnuplot で表示する。入力したパラメタで実際に相分離するかや、平衡組成の値を確認することができる。

- **type**
binodal でバイノーダル線、**spinodal** でスピノーダル線を描く。
- **csv_file**
相図のデータを csv ファイルとして書き出すか選択できる。
- **index1, index2**
相図を作る成分を **component** の番号で指定する。
- **dev**
 χ 軸を臨界の値から設定した最大値 (**max_plus**) まで何等分して計算するか。細かいほうが曲線が滑らかになる。
- **max_plus**
臨界の χ から χ をどれだけ増やすか。あまり増やしすぎると計算が破綻し、結果が得られない。

3.2.2 plot_reaction_estimate

一様混合状態であったと仮定したときに、指定した反応により組成がどのように変化していくかを Gnuplot で表示する。(反応にかかわる成分のみ)

- **index**
表示したい反応の番号。

3.2.3 check_local_density

局所的な非圧縮条件が成り立っているか確認する。確認したいレコードに移動し実行するとすべてのメッシュについて体積分率の総和が出力される。もし1からずれている場合、**delta_t** や **chi**, **converge** の値を見直す必要がある。

3.2.4 export_cognac_density

濃度分布を COGNAC の **Grid_Density** に書き出す。分子情報、相互作用は別途設定する必要がある。

3.2.5 plot_concentration_distribution

指定した成分について、体積分率とその出現頻度をプロットする。

3.2.6 show_density

濃度分布を表示する。

- **show_type**
segment_type は指定したセグメントを含む成分全てを足し合わせた濃度分布を表示する。
component_index は指定した component の番号全てを足し合わせた濃度分布を表示する。
- **list**
表示する成分。**show_type** が **segment_type** ならば ["A","B"] とすれば、セグメントの名前 A, B を持つ成分を足し合わせた濃度分布を表示する。**show_type** が **component_index** ならば [0,1] とすれば、**component[0]**, **component[1]** の濃度分布の和を表示する。
- **range_max, range_min**
表示する濃度場の最大値と最小値を指定する。-1 にした場合、自動的にそのレコードでの最大（最小）の値が設定される。
- **interval**
アニメーションするときに読み込むレコードのインターバル。

3.2.7 show_stress

応力場を表示する。

- **type**
表示する応力の種類。 **mises**, **bulk**, および各成分の応力を設定できる。
- **component_index**
どの成分の応力を表示するか、番号で指定する。

第4章 適用事例

4.1 相分離ダイナミクスの比較

粘弾性を考慮した相分離ダイナミクスモデルと SUSHI などに実装されている時間依存 Ginzburg-Landau モデルの比較。

- 組成
polymer-A(0.3), monomer-B(0.7)
- 相互作用パラメタ
 $\chi_{AB} = 1.6$
- 計算条件
32 × 32 × 32 メッシュ、 $dt = 0.001$ 、データ出力間隔 80000 ステップ、総レコード数 20
- サンプル UDF
 - 粘弾性を考慮した相分離ダイナミクス … visco_elastic.udf
 - 時間依存 Ginzburg-Landau モデル … tdgl.udf

4.2 重合反応

重合反応と粘弾性を考慮した相分離ダイナミクスの計算事例。

- 組成
polymer-A(0.3), polymer-B(0.01), monomer-B(0.69)
- 相互作用パラメタ、計算条件
第 4.1 節と同じ
- 反応条件
 - 反応モデル … 一次反応 : $\frac{d\phi_A}{dt} = -k\phi_B$
 - 反応物 … monomer-B
 - 生成物 … polymer-B
- サンプル UDF
 - reaction.udf

第5章 Tips

うまく相分離しない

設定した条件が相図の2相分離領域にあることを確認してください。2成分系ならアクションスクリプトの `plot_phase_diagram`、3成分系なら **POTAGE** で判断できます。また、時間刻みなどにも依存しますが、計算が安定して走るためには χN を40以下にする必要があります。**dynamics** を **visco elastic** にすると、濃度変化が非常に遅くなり、見かけ上相分離しないように見えます。弾性率、緩和時間を変更するか、計算時間を長くしてください。

計算時間と重合反応定数の設定が難しい

反応物が全部生成したときの系を重合反応なしで計算してから時間を見積もってみてください。アクションスクリプトの `plot_reaction_estimate` を利用すると便利です。

第6章 付録

6.1 Staggered Lattice の実装

安定に計算を進めるために、ベクトル量 (速度場) とテンソル量 (応力場) は Staggered Lattice を用いる必要がある。それぞれの場の成分の定義位置は図 6.1 の通り。空間を差分化した際、ベク

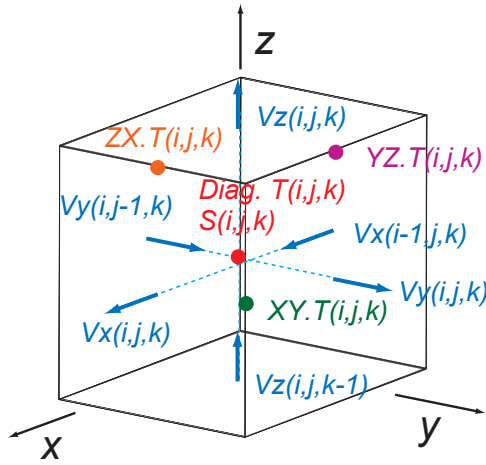


図 6.1: 今回の Staggered Lattice の定義

トルの各成分の評価点とテンソルの各成分の評価点が異なるので、それぞれ近傍の点を用いて評価する。例えば、 \mathbf{V} をベクトル量、 S をスカラー量とすると、 $S(\mathbf{r}) = \nabla \cdot \mathbf{V}(\mathbf{r})$ の演算は

$$S[i, j, k] = \frac{V_x[i, j, k] + V_x[i-1, j, k]}{\Delta x} + \frac{V_y[i, j, k] + V_y[i, j-1, k]}{\Delta y} + \frac{V_z[i, j, k] + V_z[i, j, k-1]}{\Delta z} \quad (6.1)$$

ただし、 $*[i, j, k]$ は x,y,z 方向にそれぞれ i,j,k 番目のセルの値を参照することを意味する。また、 $(\nabla \mathbf{V})_{ix}$ 成分 (xx,yx,zx 成分) をスカラー量と同じ位置 (d;diagonal) で評価する場合は

$$(\nabla \mathbf{V})_{ix}^d = \begin{pmatrix} (V_x[i, j, k] - V_x[i-1, j, k])/\Delta x \\ (V_x[i, j+1, k] - V_x[i, j-1, k] + V_x[i-1, j+1, k] - V_x[i-1, j-1, k])/4\Delta y \\ (V_x[i, j, k+1] - V_x[i, j, k-1] + V_x[i-1, j, k+1] - V_x[i-1, j, k-1])/4\Delta z \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

位置 XY(xy) で評価する場合は、

$$(\nabla \mathbf{V})_{ix}^{xy} = \begin{pmatrix} (\mathbf{V}_x[i+1, j, k] - \mathbf{V}_x[i-1, j, k] + \mathbf{V}_x[i+1, j+1, k] - \mathbf{V}_x[i-1, j+1, k])/4\Delta x \\ (\mathbf{V}_x[i, j+1, k] - \mathbf{V}_x[i, j, k])/\Delta y \\ (\mathbf{V}_x[i, j, k+1] - \mathbf{V}_x[i, j, k-1] + \mathbf{V}_x[i, j+1, k+1] - \mathbf{V}_x[i, j+1, k-1])/4\Delta z \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

のようになる。

参考文献

- [1] Y. Iida, T. Kawakatsu, R. Motokawa, S. Koizumi and T. Hashimoto; *Macromolecules*, **2008**, *41*, 9722.
- [2] M. Doi and A. Onuki; *J. Phys.II France*, **1992**, *2*, 1631.
- [3] T. Araki and H. Tanaka; *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1953.
- [4] P. G. de Gennes; *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4756.
- [5] L. Leibler; *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1680.
- [6] Y. B. Raviv and Z. G. Wang; *Phys.Rev.Lett.*, **2000**, *85*, 3428.