

# ミクロ相分離によるダブルジャイロイド構造の形成と安定性

広島大学・大学院理学研究科数理分子生命理学専攻 野々村真規子(Makiko Nonomura)

山田耕太郎(Kohtaro Yamada)

太田隆夫(Takao Ohta)

Department of Mathematical and Life Sciences,  
Hiroshima University

高分子共重合体や水・油・界面活性剤混合系などで形成される数十～百ナノメートルの熱平衡周期構造をミクロ相分離構造と呼ぶ。温度や組成比に応じて、ラメラ構造、ヘキサゴナルシリンダー構造、球の体心立方格子(BCC)構造、ジャイロイド構造など様々なミクロ相分離構造の形成が知られ、近年散乱実験やレオロジー測定によりミクロ相分離構造間の転移も研究されている。[1-12] 理論的には、平衡構造は詳しく調べられているが、構造間転移に対する研究はまだ少なく[13,14]、わかっていないことも多く残っているのが現状である。我々は高分子ジブロック共重合体(図1)のミクロ相分離を表わす自由エネルギー[15]を用い、ミクロ相分離構造の安定性と構造間転移のキネティクスを研究してきた。[16] なかでも、2モード近似により導出した振幅方程式を用い、ジャイロイド構造[17]も考慮にいった最近の研究結果をここでは報告する。[18]

ミクロ相分離構造を表わす自由エネルギーとしてOhta-Kawasakiの自由エネルギー[15]

$$F = \int d\vec{r} \left[ \frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 - \frac{\tau}{2} \phi^2 + \frac{g}{4} \phi^4 \right] + \frac{\alpha}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') [\phi(\vec{r}) - \bar{\phi}] [\phi(\vec{r}') - \bar{\phi}] \quad (1)$$

を用いた。ここで、高分子ジブロック共重合体(図1)のブロック局所体積分率の差が変数 $\phi$ である。また、 $g$ と $\alpha$ は正定数、 $\bar{\phi}$ は $\phi$ の空間平均である。 $\tau$ は温度に関するパラメータで、その値が小さいと高温の一相状態を、大きいと低温のミクロ相分離状態を表わす。関数 $G(\vec{r})$ はグリーン関数で、 $-\nabla^2 G(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$ と定義される。

式(1)より、 $\phi$ の時間発展方程式は



図1：高分子共重合体

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} = \nabla^2 [-\nabla^2 \phi - \tau \phi + g \phi^3] - \alpha(\phi - \bar{\phi}) \quad (2)$$

である。[19] この方程式をシミュレーションでといて、平衡構造を求めたり、ラメラ構造とヘキサゴナルシリンダー構造間の転移を調べたりすることは可能である。[16, 17] しかしながら、ジャイロイド構造には3次元シミュレーションが必要であり、かつ平衡周期が他の構造と異なるため十分大きなシステムサイズでシミュレーションをおこなわなければならない。そのため式(2)を直接とくのではジャイロイド構造と他の構造間の転移を調べるのは難しい。そこで、我々はジャイロイド構造を含むように2モード展開を行い、転移キネティクスを調べた。

$$\phi(\vec{r}, t) = \bar{\phi} + \left[ \sum_{l=1}^{12} a_l(t) e^{i\vec{q}_l \cdot \vec{r}} + \sum_{m=1}^6 b_m(t) e^{i\vec{p}_m \cdot \vec{r}} + \sum_{n=1}^{12} c_n(t) e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} + c.c \right] \quad (3)$$

式(3)中の c.c は複素共役を表わす。また、逆格子ベクトル  $\vec{q}_l$ 、 $\vec{p}_m$ 、 $\vec{k}_n$  ( $l, n=1, \dots, 12, m=1, \dots, 6$ ) の定義は以下の通りである。

$$\begin{aligned} \vec{q}_1 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(2, -1, 1) & \vec{q}_2 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-2, 1, 1) & \vec{q}_3 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-2, -1, 1) & \vec{q}_4 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(2, 1, 1) \\ \vec{q}_5 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-1, -2, 1) & \vec{q}_6 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(1, -2, 1) & \vec{q}_7 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-1, 2, 1) & \vec{q}_8 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(1, 2, 1) \\ \vec{q}_9 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(1, -1, -2) & \vec{q}_{10} &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(1, 1, -2) & \vec{q}_{11} &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-1, 1, -2) & \vec{q}_{12} &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-1, -1, -2) \\ \vec{p}_1 &= \frac{P}{2\sqrt{2}}(2, 2, 0) & \vec{p}_2 &= \frac{P}{2\sqrt{2}}(2, -2, 0) & \vec{p}_3 &= \frac{P}{2\sqrt{2}}(0, 2, 2) \\ \vec{p}_4 &= \frac{P}{2\sqrt{2}}(0, -2, 2) & \vec{p}_5 &= \frac{P}{2\sqrt{2}}(2, 0, 2) & \vec{p}_6 &= \frac{P}{2\sqrt{2}}(-2, 0, 2) \\ \vec{k}_1 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-z, -z+1, z+1) & \vec{k}_2 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(z-1, z+1, z) & \vec{k}_3 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(z, -z-1, z-1) \\ \vec{k}_4 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-z+1, z, z+1) & \vec{k}_5 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-z, z+1, z-1) & \vec{k}_6 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(z, z-1, z+1) \\ \vec{k}_7 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-z-1, -z, z-1) & \vec{k}_8 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(z-1, -z, z+1) & \vec{k}_9 &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(z+1, -z+1, z) \\ \vec{k}_{10} &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(z+1, z, z-1) & \vec{k}_{11} &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-z-1, z-1, z) & \vec{k}_{12} &= \frac{Q}{\sqrt{6}}(-z+1, -z-1, z) \end{aligned} \quad (4)$$

ただし、 $Q^2 = 0.75P^2, z = 2\sqrt{3}/3$  である。このように展開すると、ラメラ構造、ヘキサゴナルシリンダー構造、BCC 構造、ジャイロイド構造の4つを表現できる。例えば、 $a_1 \neq 0$  以外の振幅がゼロでラメラ構造、 $|a_2| = |a_6| = |a_{10}| \neq 0$  以外の振幅がゼロでヘキサゴナルシリンダー構造、 $|a_1| = |a_7| = |a_{12}| = |c_1| = |c_7| = |c_{12}| \neq 0$  以外がゼロで BCC 構造を表わす。また、ジャイロイド構造は  $|a_l| = a_g \neq 0, |b_m| = b_g \neq 0, c_n = 0 (l, n=1, \dots, 12, m=1, \dots, 6)$  と

表わすことができる。

式(3)を式(2)に代入すると振幅  $a_1$  に対する振幅方程式が次のように得られる。

$$\begin{aligned} \frac{da_1}{dt} = & -a_1 Q^2 (Q^2 - \tau + \frac{\alpha}{Q^2}) - g [3(\bar{\phi}^2 - a_1^2) a_1 + 6(\sum_{l=1}^{12} a_l^2 + \sum_{m=1}^6 b_m^2 + \sum_{n=1}^{12} c_n^2) a_1 \\ & + 6(\bar{\phi} a_3 b_4 + \bar{\phi} a_7 a_{12} + \bar{\phi} c_7 c_{12} + a_1 b_2 b_5 + a_2 a_3 a_4 + a_2 a_5 a_8 + a_2 a_6 a_7 + a_3 b_1 b_2 \\ & + a_3 b_1 b_5 + a_3 b_2 b_6 + a_3 b_5 b_6 + a_4 a_9 a_{10} + a_4 a_{11} a_{12} + a_5 a_{10} b_2 + a_5 a_{10} b_5 + a_5 a_{12} b_6 \\ & + a_6 a_9 b_3 + a_6 a_9 b_6 + a_6 a_{11} b_2 + a_6 a_{11} b_4 + a_6 a_{11} b_5 + a_7 a_{10} b_1 + a_7 c_1 c_7 + a_8 a_9 b_4 \\ & + a_8 a_{11} b_1 + a_8 a_{11} b_3 + a_{12} c_1 c_{12} + b_4 c_8 c_9)] \end{aligned} \quad (5)$$

他の振幅に対する方程式も同様に求められる。また、前述のように一般にジャイロイド構造から他の構造への転移は平衡周期の変化を伴うため、周期の時間発展を扱う必要がある。そこで、波数に対して次のような時間発展を導入した。

$$\frac{dP^2}{dt} = -h \frac{\partial F_{amp}}{\partial P^2} \quad (6)$$

$h$  は正の定数である。また、 $F_{amp}$  は式(3)を式(1)に代入して求めた自由エネルギーで、振幅と波数を用いて

$$F_{amp} = F(\{a_i\}, \{b_i\}, \{c_i\}, P) \quad (7)$$

とかける。

式(5)などの振幅方程式と式(6)を数値シミュレーションでとく。ただし以後のシミュレーションでは  $g = \alpha = h = 1$  とした。図2はシミュレーションで得られた平衡構造の自由エネルギーを比較し、まとめたものである。図中の○はラメラ構造、▲はジャイロイド構造、□はヘキサゴナルシリンダー構造、●はBCC構造が最も安定であることを示す。参考のため、ジャイロイド構造を含めずに計算した結果[16] (実線：ラメラーヘキサゴナルシリンダーの共存曲線、点線：ヘキサゴナルシリンダー-BCCの共存曲線、波線：BCC-無秩序相の共存曲線)も合わせて示す。Matsen らの結果[20]や Milner らの結果[21]と同様に、この図からもヘキサゴナルシリンダー構造とラメラ構造の間にジャイロイド構造が安定な領域が存在しているこ

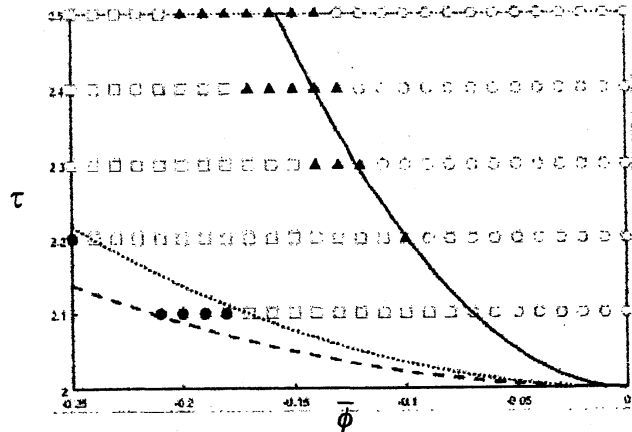


図2：相図。▲はジャイロイド構造、□はヘキサゴナルシリンダー構造、●はBCC構造が最も安定であることを示す。

とがわかる。

さらに、この相図を元に  $\tau$  を変化させ、構造間転移のキネティクスを調べた。ここではジャイロイド構造からラメラ構造とヘキサゴナルシリンダー構造への転移、ラメラ構造とヘキサゴナルシリンダー構造からジャイロイド構造への転移の結果を紹介する。構造間転移は一次転移であるため式(5)などの振幅方程式に揺らぎの項を加えてシミュレーションを行う。構造間転移の結果 (図 3-6) はすべて  $\phi=0.1$  の等

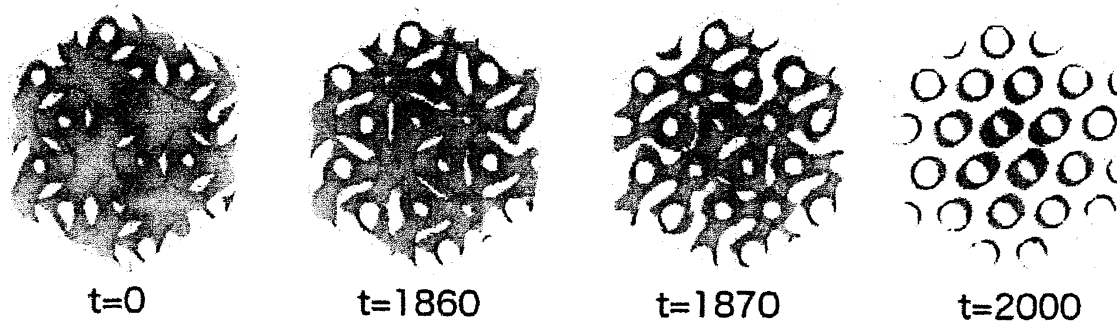


図 3: ジャイロイド構造からヘキサゴナルシリンダー構造への転移。

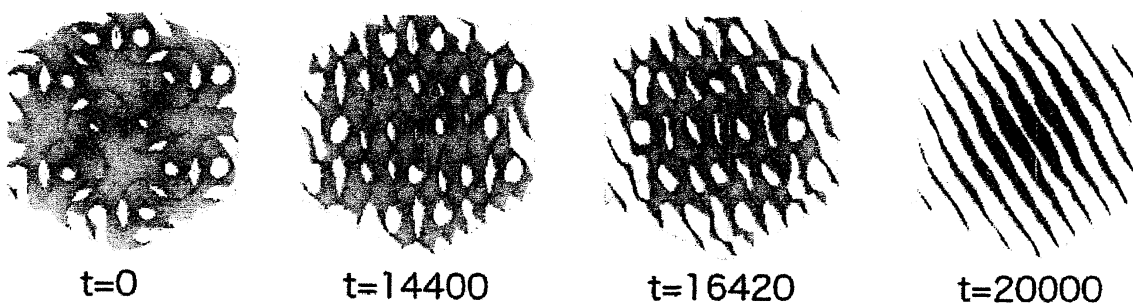


図 4: ジャイロイド構造からラメラ構造への転移。

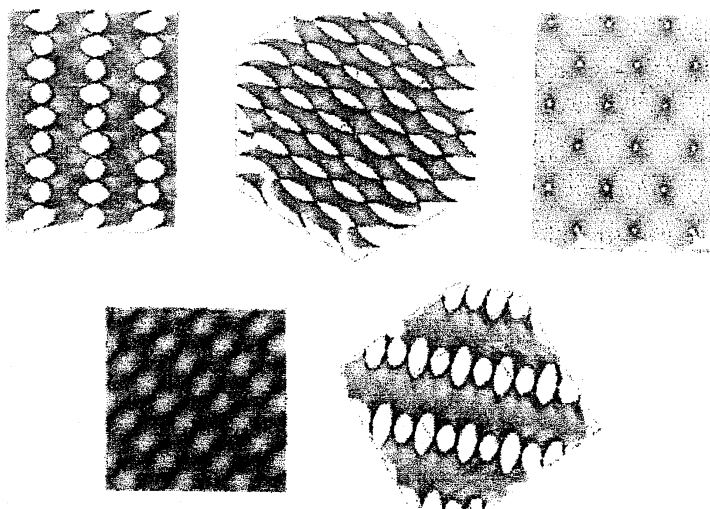


図 5: ジャイロイド構造からラメラ構造への転移の過程でみられる中間構造。

高面で表示している。

まず、ジャイロイド構造からの転移の結果を示す。図3は $\bar{\phi} = -0.17$ 、 $\tau = 2.5$ のジャイロイド構造を、 $t=0$ で $\tau = 2.2$ に変化させヘキサゴナルシリンダー構造へ転移させた様子である。この場合、中間構造はとらず直接ヘキサゴナルシリンダーへ転移していることがわかる。図4は $\bar{\phi} = -0.1$ 、 $\tau = 2.2$ のジャイロイド構造を、 $t=0$ で $\tau = 2.5$ に変化させた時のラメラ構造への転移である。このラメラ構造への転移においては途中  $t=14400$  当たりで中間構造をとる。図5はこの中間構造をいろいろな角度からみた図である。これは文献[12]で観測されているのと同じ中間構造であると考えている。

次にジャイロイド構造への転移である。図6は $\bar{\phi} = -0.16$ 、 $\tau = 2.2$ のヘキサゴナルシリンダー構造から $\tau = 2.5$ のジャイロイド構造への転移、図7は $\bar{\phi} = -0.13$ 、 $\tau = 2.5$ のラメラ構造から $\tau = 2.4$ のジャイロイド構造への転移である。どちらの場合も図5と同じ空間対称性をもつ中間構造を通ることがわかる。ただし、図7のラメラ構造からジャイロイド構造への転移ではその構造の形成の前にヘキサゴナルシリンダー構造も中間構造として現れていることがわかる。

我々は振幅方程式を用いてジャイロイド構造を考慮に入れたミクロ相分離構造の安定性と構造間転移について研究を行った。しかし多くの実験でみられているような核成長による転移キネティクスの研究など、まだ多く問題を残している。今後これらの問題にも取り組んでいく予定である。

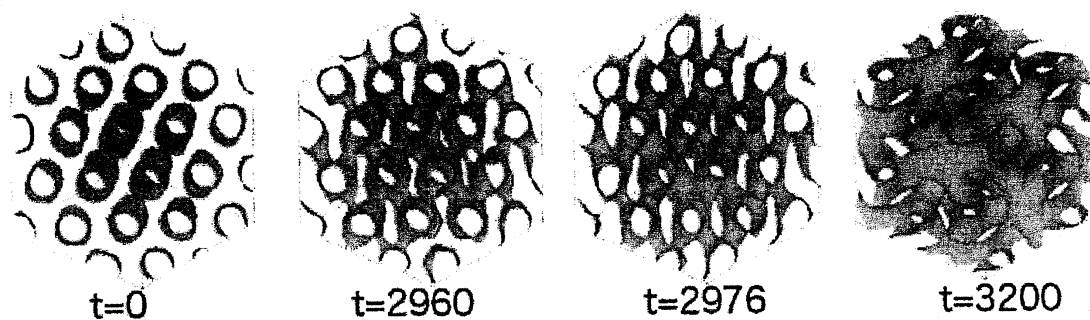


図6: ヘキサゴナルシリンダー構造からジャイロイド構造への転移。

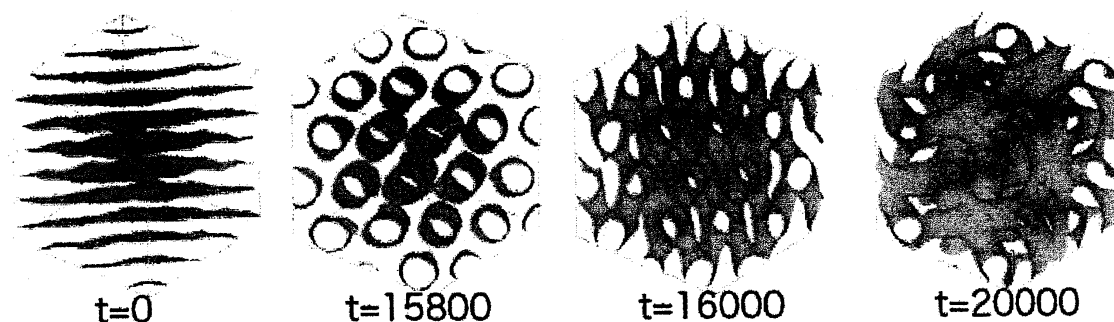


図7: ラメラ構造からジャイロイド構造への転移。

- [1] C-Y. Wang and T. P. Lodge, *Macromol. Rapid Commun.* **23** 49 (2002).
- [2] G. Foudas, R. Ulrich and U. Wiesner, *J. Chem. Phys.* **110** 652 (1999).
- [3] S. S. Funari and G. Rapp, *PNAS* **96** 7756 (1999).
- [4] S. Sakurai, H. Umeda, C. Furukawa, H. Irie, S. Nomura, H. H. Lee and J. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **108** 4333 (1998).
- [5] I W. Hamley, J P. A. Fairclough, A J. Ryan, S. -M Mai, C Booth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 2097 (1999).
- [6] D. A. Hajduk, R.-M. Ho, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, K. Almdal, *J. Phys. Chem. B* **102** 1356 (1998).
- [7] U. Jeong, H. H. Lee, L. H. Yang, J. K. Kim, S. Okamoto, S. Aida and S. Sakurai, *Macromolecules* **36** 1685 (2003).
- [8] R. Krishnamoorti, A. S. Silva, M. A. Modi, B. Hammouda, *Macromolecules* **33** 3803 (2000).
- [9] H. H. Lee, W. Y. Jeong, J. K. Kim, K. J. Ihn, J. A. Kornfield, Z.-G. Wang, S. Qi, *Macromolecules* **35** 785 (2002).
- [10] S. Sakurai, H. Umeda, K. Taie and S. Nomura, *J. Chem. Phys.* **105** 8902 (1996).
- [11] K. Kimishima, T. Koga and T. Hashimoto, *Macromolecules* **33** 968 (2000).
- [12] M. Imai, A. Saeki, T. Teramoto, A. Kawaguchi, K. Nakaya, T. Kato and K. Ito, *J. Chem. Phys.* **115** 10525 (2001).
- [13] S. Qi and Z. G. Wang, *Phys. Rev. E.* **55** 1682 (1997).
- [14] M. W. Matsen, *Phys. Rev. Lett.* **80** 4470 (1998).  
M. W. Matsen, *J. Chem. Phys.* **114** 8165 (2001).
- [15] T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecules* **19** 2621 (1986).  
T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecules* **23** 2413 (1990).
- [16] M. Nonomura and T. Ohta, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** 9089 (2001).
- [17] T. Teramoto and Y. Nishiura, *J. Phys. Soc Japan* **71** 1611 (2002).
- [18] M. Nonomura, K. Yamada and T. Ohta, *J. Phys. :Condens. Matter* **15** L423 (2003).
- [19] M. Bahiana and Y. Oono, *Phys. Rev. A* **41** 6763 (1990).
- [20] M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules* **29** 7641 (1996).  
M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules* **29** 1091 (1996).
- [21] S. T. Milner and P. D. Olmsted, *J. Phys. 2 France* **7** 249 (1997).