

一般化 Ohta-Kawasaki 理論を用いた ブロックコポリマー系の平衡構造の理論的解析

名古屋大学大学院 工学研究科 畠山 多加志¹, 増淵 雄一, 滝本 淳一, 土井 正男

1 緒言

ジブロックコポリマーの平衡構造は Leibler [1] や Ohta, Kawasaki [2] らによって密度汎関数法を用いて調べられてきた。ポリマー系の解析には自己無撞着場理論もよく用いられるが、密度汎関数法は自己無撞着場法に比べて理論的な扱いが容易であり、また、計算機によるシミュレーションを高速に行えるという利点を持つ。

Ohta-Kawasaki の理論はジブロックコポリマー系をよく表現しているが、ジブロックコポリマー系以外にそのまま適用することはできない。トリブロック系への拡張は Nakazawa, Ohta [3] により行われているが、より複雑な系への理論の一般化は従来行われていなかった。我々は任意の側鎖を持つブロックコポリマー系に対する理論の一般化を行い、自由エネルギーの表式を得た。また、得られた自由エネルギーを用いてブロックコポリマー系の静的構造を調べた。

2 自由エネルギー

複数の側鎖を持つ任意のブロックコポリマーのブレンド系を考える。相互作用のないブロックコポリマー系の p 種ポリマーの i 番目の側鎖と q 種ポリマーの j 番目の側鎖の散乱関数 $S_{pi,qj}$ は波数空間で次のように表現できる。

$$S_{pi,qj}(\mathbf{q}) = \sum_p \delta_{pq} \bar{\phi}_p h_{p,ij}(\mathbf{q}) \quad (1)$$

ここで $h_{p,ij}(\mathbf{q})$ は理想鎖 1 本の散乱関数であり、

$$h_{p,ij}(\mathbf{q}) = \begin{cases} 2N_p f_{pi}^2 \xi_i^{-2} [\exp(-\xi_i) - 1 + \xi_i] & (i = j) \\ N_p f_{pi} f_{pj} (\xi_i \xi_j)^{-1} [\exp(-\xi_i) - 1] [\exp(-\xi_j) - 1] \exp(-r_{p,ij}^2/6) & (i \neq j) \end{cases} \quad (2)$$

である。ただし、 N_p は p 種ポリマーの重合度、 f_{pi}, b_{pi} は p 種ポリマーの i 番目の側鎖のブロック比および有効結合長、 $r_{p,ij}^2$ は p 種ポリマーの i 番目と j 番目の側鎖の間の 2 乗平均距離、 $\xi_i = N_p f_{pi} b_{pi}^2 \mathbf{q}^2/6$ である。 $g_{p,ij}(\mathbf{q})$ を $h_{p,ij}(\mathbf{q})$ の逆行列とすれば、 $\mathbf{q}^2 \rightarrow 0$ および $\mathbf{q}^2 \rightarrow \infty$ において

$$g_{p,ij}(\mathbf{q}) = \begin{cases} G_{p,ij}^{(-1)} \mathbf{q}^{-2} & (\mathbf{q}^2 \rightarrow 0) \\ b_{pi}^2 \delta_{ij} \mathbf{q}^2/12 & (\mathbf{q}^2 \rightarrow \infty) \end{cases} \quad (3)$$

となる。 $G_{p,ij}^{(-1)}(0)$ は理想鎖の散乱関数より計算できる $\mathbf{q}$ に依存しない定数である。

式 (3) を用いて、系の散乱関数の逆行列を以下のように近似する。

$$(S^{-1})_{pi,qj}(\mathbf{q}) \approx \sum_p \frac{\delta_{pq}}{\bar{\phi}_p} \left[G_{p,ij}^{(-1)} \mathbf{q}^{-2} + G_{p,ij}^{(0)} + \frac{b_{pi}^2}{12} \delta_{ij} \mathbf{q}^2 \right] + \chi_{pi,qj} \quad (4)$$

¹E-mail: uneyama@stat.cse.nagoya-u.ac.jp

$\chi_{pi,qj}$ は p 種ポリマーの i 番目の側鎖と q 種ポリマーの j 番目の側鎖の χ パラメータである。
系の自由エネルギーを式 (4) より

$$\begin{aligned}
 F[\{\phi_{pi}(\mathbf{r})\}] = & \sum_p \sum_{ij} \frac{1}{2\phi_p} G_{p,ij}^{(-1)} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta\phi_{pi}(\mathbf{r}) \delta\phi_{qj}(\mathbf{r}') \\
 & + \sum_p \sum_i f_{pi} G_{p,ii}^{(0)} \int d\mathbf{r} \phi_{pi}(\mathbf{r}) \ln \phi_{pi}(\mathbf{r}) \\
 & + \sum_p \sum_i \frac{b_{pi}^2}{24\phi_{pi}} \int d\mathbf{r} |\nabla \delta\phi_{pi}(\mathbf{r})|^2 \\
 & + \sum_p \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left[\chi_{pi,qj} + \frac{1}{\phi_p} G_{p,ij}^{(0)} \right] \int d\mathbf{r} \phi_{pi}(\mathbf{r}) \phi_{qj}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{5}$$

と表現する。ここで $\mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ は $\nabla^2 \mathcal{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ を満たす Green 関数である。
 $\phi_{pi}(\mathbf{r}), \bar{\phi}_{pi}, \delta\phi_{pi}(\mathbf{r}) = \phi_{pi}(\mathbf{r}) - \bar{\phi}_{pi}$ はそれぞれ p 種ポリマーの i 番目の側鎖のセグメント濃度、濃度平均、濃度揺らぎである。また、 $k_B T = 1$ とした。

3 平衡構造の解析

系の平衡構造を与える濃度分布は式 (5) の自由エネルギーの極値を与える。

$$\delta F[\{\phi_{pi}(\mathbf{r})\}] / \delta\phi_{pi}(\mathbf{r}) = 0 \tag{6}$$

全ての側鎖が異なる種類のセグメントからなるリニアブロックコポリマー系の一次元ラメラ構造に対して強偏析極限を考えると、式 (5), (6) より重合度 N と周期 D の関係が

$$D \propto N^{2/3} \tag{7}$$

であることが導かれる。この関係は既存の理論 [2],[3] から導かれているものと一致する。

謝辞

本研究は 03 年度科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業の援助により行われた。

参考文献

- [1] L. Leibler, *Macromolecules*, **13** (1980), 1602.
- [2] T. Ohta and K. Kawasaki, *Macromolecules*, **19** (1986), 2621.
- [3] H. Nakazawa and T. Ohta, *Macromolecules*, **26** (1993), 5503.