

研 究 報 告 書

「ヤング測度による高分子共重合体の微細構造の解明及びヤング測度の展開」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研 究 者：大下 承民

1, 研究のねらい

本研究の目的は、高分子共重合体などに現れるミクロ相分離現象における、多重スケールをもつ微細パターンの構造形成の機構を解明することである。異なるスケールが共存する微細構造の解明は、物理学や材料科学において極めて重要な問題である。変分法、勾配流、ヤング測度および測度値写像などの実解析的な手法を用いたアプローチでこの変分問題および対応する時間発展問題に取り組み、エネルギー駆動型の微細構造をもつパターンの形成機構を理論的に解明する。この研究は、物理、材料・生命科学における微細構造形成と関連し、材料科学技術の更なる発展の基礎になると大きく期待される。さまざまな物理系に適用可能な、エネルギーが駆動するパターン形成のひな型数理モデルの解析を通して、その他の材料科学や生命科学におけるパターン形成メカニズムへの応用を目指す。

2, 研究成果

研究期間中に得られた成果は、ミクロ相分離現象に対する空間非一様な平均場モデルの導出、希薄ケースの平均場モデルの定常問題、平衡状態の安定性、および時間発展問題の長時間挙動、粒子移動項をもつ拡張版平均場モデルの定常問題について、および材料科学における非線形弾性棒の音響共鳴の変分法による考察である。

[1] 空間3次元における、ミクロ相分離を説明する自由境界問題における空間非一様拡張版の導出。

ミクロ相分離を説明する自由境界問題を、片方の相領域の体積比率が小さく、ミクロ相分離が小さい球の集まりになるパラメータ領域で考察する。この小さな球面の集合の時間発展は、ある種の平均場モデルにより記述される。

球面の平均体積オーダーの時間スケールでは、粗大化と球面半径の安定化により時間発展が支配され、球面移動はさらに大きい時間スケールでのみ影響を及ぼすことがわかる。この初期の時間スケールにおける平均場方程式の厳密な導出に関する結果を得た。解析の手法は、勾配流の変分的特徴付けにおける均質化極限に基づくものである。

[2] 希薄バージョンの平均場モデルに対する定常問題の考察、平衡状態の安定性、および初期値問題の長時間挙動について。

ブロック共重合体などに現れるミクロ相分離現象に対する平均場モデルの、空間3次元における希薄なケースにおいて、すべての平衡状態とその安定性を特定し、さらに、時間無限大での漸近挙動に関する考察を行った。

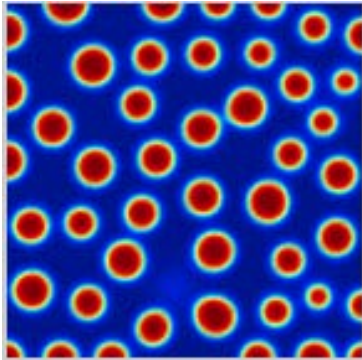


図 1. 粒子の集まりからなる相分離

態になる。

3次元の平均場モデルの長時間挙動を明らかにするため、初期の粗大化過程、およびその後の安定相に遷移する過程において、いかに特異性が現れるかを調べた。具体的には、エネルギーは時間について単調減少する絶対連続関数であること、ラグランジュ未定関数が粒子消滅時に非正則な振る舞いをするが有界な関数であることなどがわかり、時間無限大での解の収束結果を得ることができた。

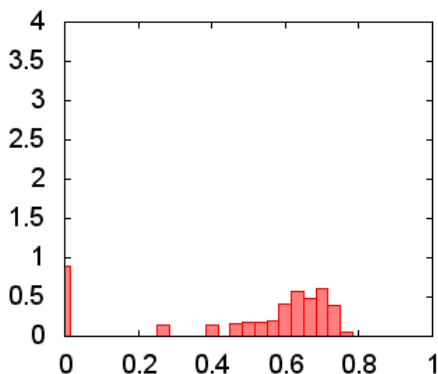


図 3. 一部の粒子は消滅し粗大化が進行中。横軸は粒子半径、縦軸は正規化された粒子数

適当な距離を定義することで、勾配流とみなせることを示した。

希薄バージョンの平均場モデルにおいては、平衡状態の粒子は、高々二つの大きさしかもたず、大きいものが安定、小さいものが不安定であることがわかった。希薄バージョンの平均場モデルの時間発展は、粗大化と安定化により支配される。粗大化とは、小さい粒子は消滅し平均半径が増大することである。しかしながら、長距離相互作用があるため、無制限の粗大化は阻害され、生き残った粒子は安定な半径のまわりで安定化する。これが粒子半径の安定化である。大域相互作用がなければ安定な平衡状態は存在せず、つながっているからこそ安定化することがわかった。Generic には、すべての粒子は、同じ大きさになり、その後、さらに微速で動き回った後、平衡状態になる。

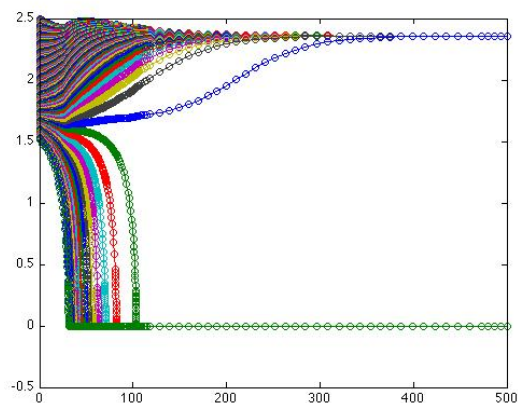


図 2. 粗大化と安定化過程。横軸は時間、縦軸は粒子体積

[3] 平均場モデル(希薄バージョン、空間非一様拡張版、粒子移動項を含む拡張版)の勾配流によるアプローチ、および空間非一様拡張バージョンの平均場モデルに対する定常問題、安定性。

体積分率が小さく、片方の相領域が小さい球面あるいは円柱の集まりになる場合の時間発展を支配する、粗大化と粒子半径の安定化を記述する三つの平均場モデル、すなわち、希薄バージョン、その空間非一様拡張バージョン、および形式的ではあるが中心移動まで含む拡張バージョンが、確率測度の空間において、

マイクロ相分離における希薄バージョンのモデルにおいては、平衡状態は高々二つの大きさの粒子からなり、大きい方が安定で小さい方は不安定である。さらに、安定なものに限れば大きさはすべて同じである。しかしながら、粒子移動のない空間非一様拡張モデルでは、安定なものに限っても粒子体積・局所体積分率は、空間的に一定とは限らないことがわかった。すなわち、粒子体積が空間的に非一様な平衡解が存在する。しかしながら、粒子移動がある場合の平衡状態は、局所体積分率は一定で、粒子体積は場所によらず高々二つの値をとる。また、安定なものは、粒子数密度も大きさも空間的に一定である。

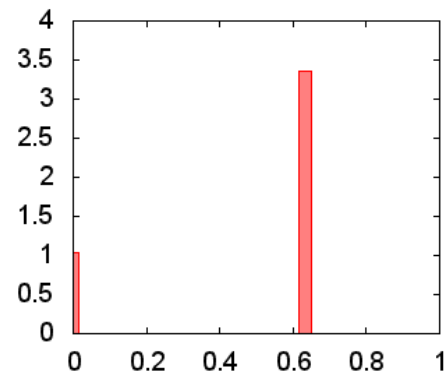


図 4. 平衡状態の分布. 生き残った粒子はすべて同じ大きさである.

[4] 空間2次元の平均場モデルの非一様拡張版について.

薄膜あるいは2次元空間におけるマイクロ相分離を記述する自由境界問題は、1成分の体積分率が非常に小さく、マイクロ相分離がたくさん小さな円板粒子の集まりになる。すなわち、3次元空間における円柱相の時間発展を記述するパラメーター範囲では、面積保存のためのある未知関数を含むような2次元版の空間非一様な平均場モデルで記述されることを示し、その未知関数が満たす方程式を導出した。

[5]球面制約した平均場モデルの妥当性を明らかにするため、形状を円板に制約しない2次元の自由境界問題のダイナミクスを考察した。片方の相領域が小さい体積分率をもつゆがんだ円領域の場合に、ほぼ円状の界面が、領域のグリーン関数により決まる曲線に沿って動くような解の存在を示した。

3. 今後の展開

マイクロ相分離現象を記述する全空間における幾何学的変分問題のエネルギー最小解や高エネルギー解の構造、1個の球面からなる平衡解の安定性、球面解からの分岐現象、および対応する拡散界面の問題を解明していきたい。

また、粒子移動項を含む拡張モデルでは、空間的に一様ではない平衡状態が多く存在し、長時間挙動は非常に複雑になる。この移動項を含むモデルを解析することにより、空間的に一様できれいな周期構造を実現させるためには何が必要かを解明していきたい。

4. 自己評価

エネルギー駆動型のパターン形成のひな形モデルに対する変分問題の解析が、本研究の当初の目的であった。相領域が多数の球面の集まりからなる場合に、対応する時間発展問題

を考察し、そのダイナミクスを捉えることに成功した。一方、変分問題そのものの定常エネルギー最小解の構造、特に異なる形態のパターンに関する研究、また、新しい数学的概念による材料や生物科学における応用については今後の課題として残っている。しかしながら、さががけ研究終了後もこの問題に挑戦し取り組み続けていく予定である。

5. 研究総括の見解

時空スケールが多重に存在する系において、その時間的および空間的振る舞いの特徴付けは数理的アプローチが最も必要とされ、かつ有用な分野である。大下氏はブロック共重合体のミクロ相分離における厳密な形状の特徴付けを2次元においてまず行い、それを3次元においても一方の相体積が小さい場合において拡張することを試みた。また希薄系における平均場モデルの定常解、安定性、初期値問題の漸近挙動においても厳密な結果が得られたことは大きく評価できる。

これらの結果は諸分野では実験系においてオストワルドライプニングなどとして良く知られていたものではあるが、その数学的基礎付けは必ずしも明確ではなく、そこに一石を投じた成果は評価される。

今後は物理学の分野においても大きな影響を与える挑戦的問題に取り組むことが期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. A rigorous derivation of mean-field models for diblock copolymer melts, Calc. Var. Partial Differential Equations, 39 (2010), 273–305. |
| 2. Yoshihito Oshita, Gradient flow structure of mean-field models for micro phase separation, RIMS Kokyuroku Bessatsu. |
| 3. Ruichi Tarumi & Yoshihito oshita, Free vibration acoustic resonance of one dimensional nonlinear elastic string, Philosophical Magazine Vol. 91, No. 5, 11 February 2011, 772–786. |

(2) 特許出願

なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

口頭発表

1. A rigorous derivation of mean-field models for diblock copolymer melts, Self-Assembly of Block Copolymers: Theoretical Models and Mathematical Challenges, BIRS, Banff, May 23–May 28. 2010/5/25.
2. Coarsening and stabilization in micro phase separation, International workshop on Far-From-Equilibrium Dynamics, Kyoto, 2011/1/4.
3. Coarsening, stabilization and migration in micro phase separation, The 4th MSJ-SI 2011, Nonlinear Dynamics in PDE, 九州大学, 2011/9/13.
4. Stability of Steady States and Asymptotic Behavior of Mean-field Models for Micro Phase Separation, SIAM PD11, San Diego, USA, 2011/11/15.

5. Coarsening, stabilization and migration in micro phase separation, Sino-Japan Conference of Young Mathematicians, Chern Institute of Mathematics, Tianjin, China, 2011/12/5.