修士論文 (2004 年度)

ブロックコポリマー系の密度汎関数理論およびシミュレーション

名古屋大学大学院 工学研究科 計算理工学専攻　　畝山多加志*

目 次

1 はじめに **2**
1.1 ブロックコポリマー 2
1.2 ブロックコポリマー系の理論 3
1.3 ブロックコポリマー系のシミュレーション 4

2 高分子物理の基礎 **5**
2.1 ランダムウォークモデル 5
2.2 ビーズ・スプリングモデル 8
2.3 対相関関数と散乱関数 8
2.4 Flory-Huggins 理論 10

3 自己無撞着場理論 **12**
3.1 自己無撞着場理論の概要 12
3.2 自己無撞着場理論を用いたシミュレーション 14

4 密度汎関数理論 **14**
4.1 密度汎関数理論の概要 14
4.2 鞍点近似 15
4.3 相関関数と頂点関数 16
4.4 乱雑位相近似 18
4.5 具体的な系への適用 19

5 任意のブロックコポリマー系に対する密度汎関数理論 **24**
5.1 Ohta-Kawasaki 理論の任意の系に対する一般化 24
5.2 Flory-Huggins-de Gennes 理論の一般化 (一般化 Ohta-Kawasaki 理論の強偏析系への拡張) 27
5.3 自由エネルギー汎関数の検証 30
5.4 他の密度汎関数理論との比較 33

*現在の所属: 京都大学大学院 理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 物理学第一教室
〒 606-8502 京都市左京区北白川追分町 京都大学 基礎物理学研究所 太田研究室
E-mail: uneyama@yukawa.kyoto-u.ac.jp

6 シミュレーション手法 **35**
6.1 密度汎関数理論を用いたシミュレーション手法 35
6.2 数値スキーム 38

7 シミュレーション結果 **42**
7.1 ブロックコポリマーメルト系のシミュレーション 42
7.2 ブロックコポリマー / ホモポリマーブレンド系のシミュレーション 43
7.3 ミセル系のシミュレーション 44

8 まとめ **47**
8.1 密度汎関数理論、シミュレーションのまとめ 47
8.2 今後の課題 48

A Lifshitz 理論 **50**
A.1 線形記憶演算子、移送演算子と Lifshitz 公式 51
A.2 ポリマーブレンド系の Lifshitz 自由エネルギー 53

B 詳細な計算 **54**
B.1 キュムラントの計算 54
B.2 任意形状のブロックコポリマーの散乱関数の計算 56
B.3 $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の近似に表れる係数 $A_{p,ij}, C_{p,ij}$ の計算 58

C マルチグリッド法 **61**
C.1 2 グリッド法 62
C.2 V サイクル 63
C.3 線形補間 64

1 はじめに

1.1 ブロックコポリマー

ブロックコポリマー (block copolymer、ブロック共重合体) とは異なる種類の高分子を化学的に結合した構造を持つ高分子である (図 1 参照) [1]。これに対して単一の成分からなる高分子はホモポリマー (homopolymer) と呼ばれる。異なる種類の高分子は一般に相分離を起こすため、例えばブロックコポリマーの溶融体 (メルト) を作成すると、ブロックコポリマーを構成する各高分子鎖 (サブチェーン) は相分離する。しかしながら、各ブロックは化学的に結合されているために互いに一定距離以上に離れることはできない。その結果、ミクロ相分離 (microphase separation) と呼ばれるおよそ $10nm$ から $1\mu m$ 程度の高分子鎖のスケールの相分離構造が形成される (図 2, 3 参照) [1–3]。

ミクロ相分離構造はブロックコポリマーの形状、ブロックを形成するモノマーの種類、相互作用の強さ等によって多様に変化することが知られている。例えば 2 種類のブロックからなるジブロックコポリマーではブロックの長さの比 (ブロック比) やモノマー間の相互作用の大きさ等によってラメラ、ダブルジャイロイド、シリンダ、スフィアといった構造を形成する [3, 4]。

(a) ジブロックコポリマー (diblock copolymer)　(b) トリブロックリニアコポリマー (triblock linear copolymer)

図 1: ブロックコポリマー。黒、薄い灰色、灰色の部分はそれぞれ異なる種類のモノマーからなるブロックを表す。

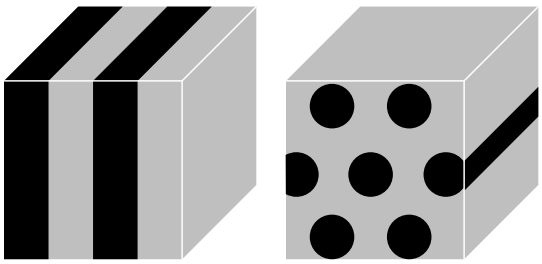


図 2: ジブロックコポリマーの形成するミクロ相分離構造の一例 (左: ラメラ構造、右: シリンダ構造)。黒、灰色の部分はそれぞれ異なるブロックを表わす。

また、ブロックコポリマーを選択溶媒に溶かすと両親媒性 (amphiphilicity) を示し、界面活性剤 (surfactant) のようにミセル (micelle)、ベシクル (vesicle) やマイクロエマルジョン (micro emulsion) といった構造を形成する [5, 6]。ミセルやベシクルの形成については、低分子の界面活性剤、ブロックコポリマーのどちらについても様々なモデルが提唱されているが [7]、まだ理論的扱いが困難な部分があり、これらの両親媒性分子の挙動を調べることは重要である。応用面では、このような性質を用いてブロックコポリマーは相異なる複数の高分子材料の相溶化剤 (compatibilizer) として用いられる。また、ブロックコポリマーミセルやブロックコポリマーベシクルをドラッグ・デリバリー・システム (drag delivery system, DDS) の薬剤のキャリアに利用することも期待されている。

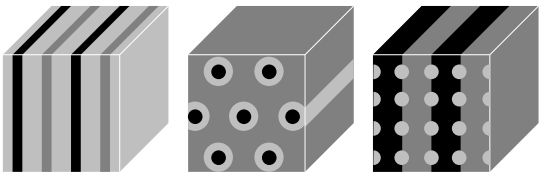


図 3: トリブロックリニアコポリマーの形成するミクロ相分離構造の一例。黒、薄い灰色、灰色の部分はそれぞれ異なるブロックを表わす。

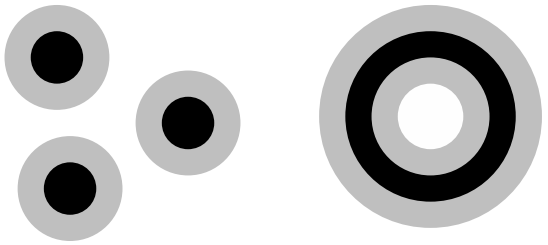


図 4: ミセル構造の一例 (左: ミセル、右: ベシクル)。灰色の部分は溶媒と親和性が高いブロック、黒の部分は溶媒と親和性の低いブロックを表わす。

1.2　ブロックコポリマー系の理論

ブロックコポリマー系を扱う理論として様々なものが提唱されている。これらの理論は用いる手法や適用可能な範囲、精度等の面で多岐に渡り、対象とする系によって適切なものを使用する必要がある。

まず、ミクロな描像を用いる手法として分子動力学法 (molecular dynamics, MD) あるいは粗視化分子動力学法 (coarse-grained MD) が挙げられる。これは個々の高分子鎖の従う Newton の運動方程式を実際に数値的に解くことで系の性質を調べる方法である。高分子鎖 1 本 1 本の情報が得られ

るが、計算量の点からあまり大規模な計算は行えない。ブロックコポリマー系のミクロ相分離構造を扱うには膨大な量の粒子を長時間シミュレートする必要がある。MD に基づいた手法である散逸粒子動力学法 (dissipative particle dynamics, DPD) は MD よりも大きな系を扱え、ブロックコポリマーの相分離のシミュレーションにも適用可能である [8–10]。しかしながら、DPD はそのモデルの制約上他のシミュレーション手法で用いられるパラメータと DPD のパラメータの対応関係が非自明である (連続場モデルで用いられるパラメータとの対応関係についてはいくつか理論がある [8,11])。ミクロな描像を用いる他の手法として Monte Carlo 法が挙げられる [12,13]。格子モデルを用いて高分子鎖を効率的に扱う手法が開発されており [12]、様々なミクロ相分離構造の予測が行われている。ただし Monte Carlo 法もシミュレーションに用いるパラメータと他の手法で用いるパラメータとの関係が必ずしも自明とはいえない。

マクロな描像を用いる手法としてはまず自己無撞着場理論 (self consistent field, SCF) が挙げられる [4, 14–19]。SCF ではまず相互作用する多数の高分子鎖を平均場中の 1 本の高分子鎖として近似する。平均場中の高分子鎖の配位を計算することで系の自由エネルギーが得られる。SCF は非常に高精度な手法であり実験結果ともよく一致することが知られているが、計算量が比較的多い。これは特に実空間で大規模系のシミュレーションを行う場合に問題になり、プログラムの並列化や計算効率を上げる種々の手法の開発が行われている [20, 21]。

もう一つのマクロな描像を用いる手法として密度汎関数理論 (density functional, DF) が挙げられる [22–26]。これは系の濃度場 (密度場) から自由エネルギーを直接計算する手法であり、計算量が少ないために SCF では扱えないような大規模なシミュレーションを行うことができる。しかしながら従来の密度汎関数理論では適用できる系が限定されているという欠点があった。従来の密度汎関数理論で扱うことができる系はホモポリマーブレンド系 (Flory-Huggins-de Gennes 理論 [27])、ジブロックコポリマー系 (Leibler 理論 [22]、Ohta-Kawasaki 理論 [23, 24]) のほか、トリブロックコポリマー系 [28, 29] やジブロックコポリマー / ホモポリマーブレンド [30, 31] 等である。また、Flory-Huggins-de Gennes 理論以外は基本的に弱偏析系を対象としているため、強偏析系の扱いが難しいという欠点があった。

本研究では Ohta-Kawasaki 理論および Flory-Huggins-de Gennes 理論を一般化し、任意の構造を持つブロックコポリマーのメルト、あるいはそれらからなるブレンドに適用可能な密度汎関数理論を提唱する [26]。我々の理論は Flory-Huggins-de Gennes 理論と同様に偏析が強い系に対しても定性的に正しい結果を与える。

1.3 ブロックコポリマー系のシミュレーション

ブロックコポリマー系のミクロ相分離構造やミセル構造を実際に調べるには上述の理論をもとにしたシミュレーションを行うことになる。我々の理論は SCF と同様のパラメータセット (ブロックコポリマーの構造や体積分率、モノマー間の相互作用の大きさ) を用いてシミュレーションを行うことができ、計算量が少ないという利点を持っているため、従来 SCF シミュレーションでは扱いにくかった 3 次元大規模系などを高速にシミュレートできる。

実際のシミュレーションでは高精度の結果を短時間で得られることが望ましい。特に SCF ではアルゴリズムの改良が進んでおり、よく知られた周期構造を持つ系など、系によっては極めて高精度な結果を短時間で得られる [21]。従ってシミュレーションに用いるスキームを高精度かつ計算量が少ないものにすることは重要である。また、安定なシミュレーションを行えるスキームを用いることも重要である。現時点では DF シミュレーションは SCF シミュレーションほどアルゴリズムが研究され

ておらず、さらに Flory-Huggins-de Gennes 理論を用いた DF シミュレーションは SCF に比べて数値的に不安定になりやすいことが知られている。

そのため DF シミュレーションの計算量が比較的小さいとはいえ、安定性の高いスキーム・高効率のスキームを用いることは重要である。我々の密度汎関数理論を用いて従来の方法でシミュレーションを行うと Flory-Huggins-de Gennes 理論を用いたシミュレーションと同様に数値不安定性が生じてしまう。そこで本研究では安定な数値シミュレーションを行える方法を提案する。しかし我々の提案する手法を用いてもなお強い非線形性を持つ微分方程式や Poisson 方程式を解く必要がある。これらを効率的に解くために用いたスキームについても紹介する。

また、実際に我々の密度汎関数理論を用いたシミュレーションを様々なブロックコポリマー系に適用した結果を示す。我々の提案する手法は従来の手法では扱うのが困難だった 3 次元大規模系に対しても有効であり、他の理論・シミュレーションや実験と定性的に一致する結果を与える。特に、ブロックコポリマーミセル・ベシクル構造などは従来の手法では扱うのが非常に困難であったが、我々の DF シミュレーションは短時間で定性的に妥当な結果を与えている。

2 高分子物理の基礎

本節では自己無撞着場理論、密度汎関数理論に必要となる高分子物理の基礎的な概念を導入する。高分子物理のより詳細な事項については、参考文献 19, 32–40 を挙げておく[1]。

2.1 ランダムウォークモデル

高分子はひも状の巨大分子であり、分子の内部自由度が極めて大きい。高分子を形成するモノマーは互いに相互作用するが、特定の状況下ではその相互作用を実効的には無視することができる。例えば、同種の高分子からなるメルト中やモノマー・モノマー間の相互作用とモノマー・溶媒間の相互作用がキャンセルするような溶媒 (Θ 溶媒と呼ばれる) 中の高分子がこれに相当する[2]。このような状態では高分子鎖の配位はモノマーがランダムに連結したもの、すなわちランダムウォークの軌跡に相当すると解釈できる (図 5,6 参照)。モノマーの結合の間に方向相関がある場合、適当なモノマーの集団をセグメント (segment) として取り直せば、十分大きなセグメントに対しては方向相関は無視でき (相関長よりも高分子鎖は十分長いとする)、したがって方向相関を持つ系もランダムウォークと見なしてよい。

高分子鎖が N 個のセグメントから成り立っているとする。また、セグメント間のボンドの長さを b 、i 番目のセグメントの座標を $\boldsymbol{r}^{(i)}$ とする。末端間距離は

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}^{(N)} - \boldsymbol{r}^{(0)} = \sum_{i=1}^{N} b\boldsymbol{n}_i \tag{1}$$

ただし、ここで $\boldsymbol{n}_i$ は大きさ 1 で方向的に一様に分布している乱数ベクトルとする。すなわち統計平均 ($\langle\ \ \rangle$ で表す) に対して

$$\langle \boldsymbol{n}_i \rangle = 0 \tag{2}$$

$$\langle \boldsymbol{n}_i \cdot \boldsymbol{n}_j \rangle = \delta_{ij} \tag{3}$$

[1] 本節の内容は主に参考文献 19, 35 に基づく。

[2] 高分子鎖に働く相互作用が無視できない場合には適切なモデルを用いて鎖の統計を調べる必要がある。例えば、排除体積相互作用を持つ系は自己回避歩行 (self-avoiding walk) や自己無撞着場理論によって扱わなければならない。

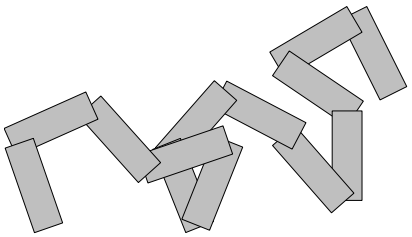


図 5: 高分子鎖のランダムウォークモデル。個々のセグメントの長さは一定である。

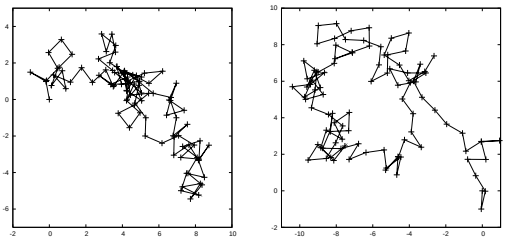


図 6: ランダムウォークの軌跡の一例。異なる乱数列を用いて移動幅一定 $(=1)$ の 2 次元ランダムウォークを原点 $(0,0)$ から出発して 100 ステップ行った結果である。

を満たす。よって

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{R} \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^{N} b\boldsymbol{n}_i \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N} b\langle \boldsymbol{n}_i \rangle = 0\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle &= \left\langle \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} b^2 \boldsymbol{n}_i \cdot \boldsymbol{n}_j \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} b^2 \langle \boldsymbol{n}_i \cdot \boldsymbol{n}_j \rangle = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} b^2 \delta_{ij} = Nb^2\end{aligned} \tag{5}$$

すなわち高分子の平均二乗末端間距離は

$$\sqrt{\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle} = \sqrt{N} b \tag{6}$$

となる。また、高分子鎖の広がりを表す量として、次式で定義される慣性半径 (radius of gyration) R_G を用いることがある (図 7 参照)。

$$R_G^2 = \frac{1}{N} \sum_i \left\langle |\boldsymbol{r}^{(i)} - \boldsymbol{r}_G|^2 \right\rangle \tag{7}$$

ここで、$\boldsymbol{r}_G$ は

$$\boldsymbol{r}_G = \frac{1}{N} \sum_i \boldsymbol{r}^{(i)} \tag{8}$$

で定義される高分子鎖の重心の位置である。式 (7) を変形すれば

$$\begin{aligned}R_G^2 &= \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j \left\langle |\boldsymbol{r}^{(i)} - \boldsymbol{r}^{(j)}|^2 \right\rangle \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_i \sum_j |i-j| Nb^2 \\ &= \frac{1}{6} Nb^2 = \frac{1}{6} \sqrt{\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle}\end{aligned} \tag{9}$$

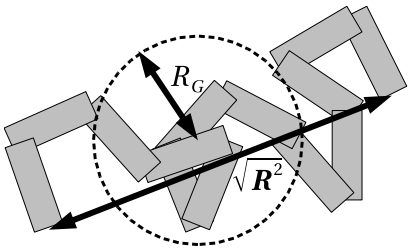


図 7: 高分子鎖の平均二乗末端間距離 $\sqrt{\boldsymbol{R}^2}$ および慣性半径 R_G。

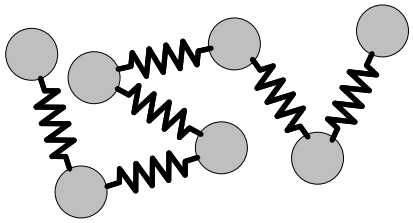


図 8: 高分子鎖のビーズ・スプリングモデル。個々のセグメントは自然長 0、バネ定数 $k = 3k_BT/2$ のバネでつながれている。

次に、末端間ベクトルの分布を求める。n 番目のセグメントが位置 $\boldsymbol{R}$ にある確率を $P(\boldsymbol{R}, n)$ とする。ランダムウォークは Markovian であるため $P(\boldsymbol{R}, n)$ に対する漸化式が容易に導かれる。

$$P(\boldsymbol{R}, n) = \frac{1}{z}\int_{|\boldsymbol{r}|=b} d\boldsymbol{r}\, P(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}, n-1) \tag{10}$$

ただし

$$z = \int_{|\boldsymbol{r}|=b} d\boldsymbol{r} \tag{11}$$

である。高分子鎖が十分長ければ $N \gg 1, |\boldsymbol{R}| \gg b$ としてよいから、式 (10) の右辺は展開できて

$$P(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{r}, n-1) = P(\boldsymbol{R}, n) - \frac{\partial P}{\partial n} - (\nabla P)\cdot\boldsymbol{r} + \frac{1}{2}(\nabla\nabla P) : \boldsymbol{r}\boldsymbol{r} + \cdots \tag{12}$$

となる。ここで、ベクトルのテンソル積およびダイアディック積 (:) (dyadic product) の表記を用いた[3]。さらに、

$$\frac{1}{z}\int_{|\boldsymbol{r}|=b} d\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{r} = 0 \tag{13}$$

$$\frac{1}{z}\int_{|\boldsymbol{r}|=b} d\boldsymbol{r}\,\boldsymbol{r}\boldsymbol{r} = \frac{b^2}{3}\mathbf{1} \tag{14}$$

$$\tag{15}$$

であるから (ただし $\mathbf{1}$ は単位テンソルとする[4])、式 (12) を式 (10) に代入すれば結局

$$P(\boldsymbol{R}, n) = P(\boldsymbol{R}, n) + \frac{\partial}{\partial n}P(\boldsymbol{R}, n) + \frac{b^2}{6}\nabla^2 P(\boldsymbol{R}, n) + \cdots \tag{16}$$

となり、高次項を無視すれば拡散方程式

$$\frac{\partial}{\partial n}P(\boldsymbol{R}, n) = \frac{b^2}{6}\nabla^2 P(\boldsymbol{R}, n) \tag{17}$$

[3]ベクトル $\boldsymbol{a} = a_i, \boldsymbol{b} = b_i$ のテンソル積 $\boldsymbol{ab}$ は

$$(\boldsymbol{ab})_{ij} = a_i b_j$$

で、テンソル A_{ij}, B_{ij} のダイアディック積 $A : B$ は

$$A : B = \sum_{i,j} A_{ij}B_{ij}$$

で定義される。

[4]$(\mathbf{1})_{ij} = \delta_{ij}$ である。

を得る。初期条件

$$P(\boldsymbol{R}, 0) = \delta(\boldsymbol{R}) \tag{18}$$

のもとで式 (17) を解けば末端間ベクトル $\boldsymbol{R}$ の分布として以下の形が得られる。

$$P(\boldsymbol{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\boldsymbol{R}^2}{2Nb^2}\right) \tag{19}$$

2.2 ビーズ・スプリングモデル

前節では長さ一定の連結されたセグメントからなる高分子鎖のモデルを考えた。式 (19) から、長さ b のセグメント N 個からなる高分子鎖の末端ベクトルの分布は Gauss 分布に従うことがわかる。ランダムウォークが Markovian であることから、Gauss 分布は高分子鎖の部分鎖に対しても成立する。従って、各々のボンドベクトルが Gauss 分布していると見なすこともできる。

$$P(\boldsymbol{R}, N) = \int d\boldsymbol{r}^{(0)} \dots d\boldsymbol{r}^{(N)}\, p(\boldsymbol{r}^{(0)} - \boldsymbol{r}^{(1)}) \cdots p(\boldsymbol{r}^{(N-1)} - \boldsymbol{r}^{(N)}) \tag{20}$$

$$p(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|^2}{2b^2}\right) \tag{21}$$

さらに、式 (20) をカノニカルアンサンブルに対してセグメント位置 $\{\boldsymbol{r}^{(n)}\}$ の分布確率を与える式と見なすと

$$\begin{aligned} P(\{\boldsymbol{r}^{(n)}\}) &= \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3N/2} \exp\left(-\frac{3}{2b^2}\sum_{n=1}^{N-1}\left|\boldsymbol{r}^{(n+1)} - \boldsymbol{r}^{(n)}\right|^2\right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3N/2} \exp\left[-\frac{U\left(\{\boldsymbol{r}^{(i)}\}\right)}{k_B T}\right] \end{aligned} \tag{22}$$

と書ける。ただし、$U\left(\{\boldsymbol{r}^{(i)}\}\right)$ は位置 $\{\boldsymbol{r}^{(n)}\}$ にセグメントが分布しているときのポテンシャルである。

$$U\left(\{\boldsymbol{r}^{(i)}\}\right) = \frac{3k_B T}{b^2}\sum_{n=1}^{N-1}\left|\boldsymbol{r}^{(n+1)} - \boldsymbol{r}^{(n)}\right|^2 \tag{23}$$

このことから、高分子鎖は N 個のセグメントが自然長 0、バネ定数

$$k = \frac{3k_B T}{b^2} \tag{24}$$

のバネでつながれていると考えることができる[5]。このようなモデルをビーズ・スプリングモデル (bead-spring model) あるいは理想鎖 (ideal chain)、Gauss 鎖 (Gaussian chain) と呼ぶ (図 8 参照)。

2.3 対相関関数と散乱関数

次に高分子鎖の対相関関数 (pair correlation function, 2 点相関関数) を考える。高分子鎖のセグメント濃度の対相関関数は以下の形で定義される。

$$S(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = \frac{1}{N}\left\langle \sum_i \sum_j \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}^{(i)})\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}^{(j)}) \right\rangle \tag{25}$$

[5]ただし、このバネのバネ定数は温度 T に依存するものであり、通常のバネとは異なる。これは高分子鎖の弾性が配位エントロピーによるものであることを表す。

並進対称性から、対相関関数は位置ベクトルの差 $\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'$ にしか依存しない。Gauss 鎖の分布関数を用いると

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') &= \frac{1}{N}\sum_i\sum_j \int d\boldsymbol{r}^{(0)}\dots d\boldsymbol{r}^{(N)}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}^{(i)})\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}^{(j)})P(\{\boldsymbol{r}^{(i)}\}) \\ &= \frac{1}{N}\sum_i\sum_j \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3|i-j+1|/2} \int d\boldsymbol{r}^{(i)}\dots d\boldsymbol{r}^{(j)}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}^{(i)})\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}^{(j)}) \\ &\qquad \times \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_{k=i}^{j-1}\left|\boldsymbol{r}^{(k+1)}-\boldsymbol{r}^{(k)}\right|^2\right] \\ &= \frac{1}{N}\sum_i\sum_j \left(\frac{3}{2\pi|i-j+1|b^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2|i-j+1|b^2}\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right|^2\right] \end{aligned} \tag{26}$$

セグメントインデックスの連続極限を取れば i,j についての和は積分で置き換えられて、

$$S(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \approx \frac{1}{N}\left(\frac{3}{2\pi|s-s'|b^2}\right)^{3/2}\int_0^N ds\int_0^N ds'\,\exp\left(-\frac{3}{2|s-s'|b^2}\left|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'\right|^2\right) \tag{27}$$

となる。式 (27) を Fourier 変換すれば

$$\begin{aligned} S(\boldsymbol{q}) &= \frac{1}{N}\int_0^N ds\int_0^N ds'\,\exp\left(-\frac{1}{6}b^2|s-s'|\boldsymbol{q}^2\right) \\ &= \frac{2N}{\xi^2}\left[e^{-\xi}-1+\xi\right] \end{aligned} \tag{28}$$

ここで、$S(\boldsymbol{q})$ は $S(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ の Fourier 変換であり、

$$S(\boldsymbol{q}) \equiv \int d(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\,S(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')e^{i(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\cdot\boldsymbol{q}} \tag{29}$$

で定義される。以後、引数に $\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\dots$ を取る関数 $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\dots)$ は実空間で定義された関数、$\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',\dots$ を取る関数 $f(\boldsymbol{q},\boldsymbol{q}',\dots)$ は $f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\dots)$ の Fourier 変換であり波数空間で定義された関数とする。また、

$$\xi = \frac{1}{6}Nb^2\boldsymbol{q}^2 \tag{30}$$

とした。

式 (28) は X 線や中性子線を使った散乱実験で直接求められる量であり、散乱関数 (scattering function) と呼ばれる。高分子鎖による散乱の概念図を図 9 に示す。式 (28) に現れる関数

$$f(x) = \frac{2}{x}^2\left[e^{-x}-1+x\right] \tag{31}$$

は Debye 関数と呼ばれる。Debye 関数の $x\to 0,\infty$ における振る舞いは簡単に求められて、

$$f(x) = \begin{cases} 1 & (x\to 0) \\ 2/x & (x\to\infty) \end{cases} \tag{32}$$

となる。$x\to 0$ の極限 (波長が大きい場合) では鎖の詳細な構造は見えないが、$x\to\infty$ の極限 (波長が小さい場合) では鎖の詳細な構造 (フラクタル構造) が観測される。対相関関数、散乱関数は実験的に確認ができるだけでなく、後に導入する密度汎関数理論でも非常に重要な役割を果たす。理想鎖の散乱関数のグラフを 図 10 に示す。

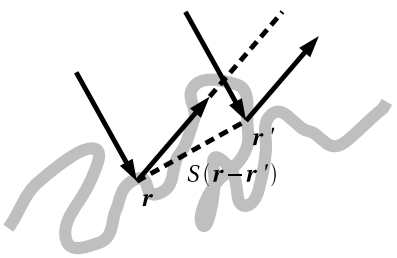


図 9: 1 本の高分子鎖による散乱の概念図。

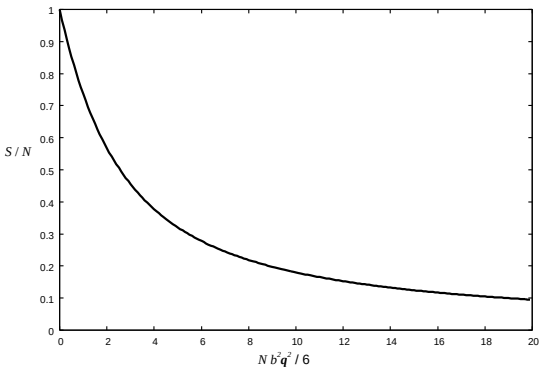


図 10: 理想鎖の散乱関数。

2.4 Flory-Huggins 理論

次に、ポリマー系の自由エネルギーを記述する最も簡単なモデルを導入する。まず 2 種類のホモポリマー (A, B とする) からなる、空間的に一様な単位体積のホモポリマーブレンド系を考える。A, B ホモポリマーの体積分率 (セグメント濃度) をそれぞれ $\phi, 1-\phi$、重合度を N_A, N_B とする。まず、高分子鎖のエントロピーを考える。系が一様な状態にあるとき、鎖の形態は理想状態で記述されるため、鎖の並進エントロピーのみを考えればよい。A, B ホモポリマーの高分子鎖の濃度 (セグメント濃度ではない) はそれぞれ $\phi/N_A, (1-\phi)/N_B$ で与えられることから、鎖を理想気体とみなした場合のエントロピーは

$$\frac{S}{k_B} = -\left[\left(\frac{\phi}{N_A}\right)\ln\left(\frac{\phi}{N_A}\right) - \left(\frac{\phi}{N_A}\right)\right] - \left[\left(\frac{1-\phi}{N_B}\right)\ln\left(\frac{1-\phi}{N_B}\right) - \left(\frac{1-\phi}{N_B}\right)\right] \tag{33}$$

で与えられる。

次に系のエネルギーを評価する。1 組みの A セグメントと B セグメントの相互作用エネルギーが $k_BT\chi$ で表わされるとすれば無次元化した系の相互作用エネルギーは平均場近似 (図 11) の下では

$$\frac{E}{k_BT} = \chi\phi(1-\phi) \tag{34}$$

で与えられる。χ は Flory-Huggins χ パラメータと呼ばれ、セグメント間の斥力相互作用の大きさを表す。χ パラメータは温度で無次元化されており、一般に A, B を定数として

$$\chi = \frac{A}{k_BT} + B \tag{35}$$

のような温度依存性を示すとされる[6]。従って、χ パラメータは高温になるほど小さく、低温になるほど大きくなる。

式 (33), (34) より、系の自由エネルギーは

$$\begin{aligned}\frac{F}{k_BT} &= \frac{E}{k_BT} - \frac{S}{k_B} \\ &= \frac{1}{N_A}\phi\ln\phi + \frac{1}{N_B}(1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)\end{aligned} \tag{36}$$

[6]実際の χ パラメータの振舞いはより複雑な温度依存性を示し、様々な経験式が提案されている。

となる。ただし、ϕ に線形な項の一部を無視した。式 (36) は Flory-Huggins 自由エネルギーと呼ばれ、ホモポリマーブレンド系の自由エネルギーを与えるモデルとして広く用いられている[7]。Flory-Huggins 自由エネルギー (36) を決定するためにはポリマーの濃度、重合度のほかに相互作用を表すパラメータ Flory-Huggins χ パラメータが必要である。χ パラメータは理論的に決定することが難しく、通常は実験で測定される。式 (36) より、ポリマーブレンド系では低分子系と比べてエントロピーが抑制されていることがわかる (通常、高分子の重合度は非常に大きい)。このため、モノマー間の相互作用が小さくてもポリマーブレンドは容易に相分離を起こす。系が 2 相に分離するための条件は

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} < 0 \tag{37}$$

となるような濃度 ϕ が存在することであるから、$N_A = N_B = N$ のとき、系が 2 相に分離する条件は

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} &= \frac{1}{N}\frac{1}{\phi} - \frac{1}{N}\frac{1}{1-\phi} - 2\chi \\ &= \frac{1}{N}\frac{1}{\phi(1-\phi)} - 2\chi \\ &\geq \frac{4}{N} - 2\chi \end{aligned} \tag{38}$$

より

$$\chi N > 2 \tag{39}$$

である。従って臨界点を与える χN は

$$\chi_c N = 2 \tag{40}$$

となる。

Flory-Huggins 自由エネルギーは多成分のブレンドに容易に拡張できる。個々のポリマーのセグメント濃度および重合度を ϕ_p, N_p、p 種ポリマーと q 種ポリマーの χ パラメータを $\chi_{p,q}$ とすれば

$$\frac{F}{k_B T} = \sum_p \frac{1}{N_p}\phi_p \ln \phi_p + \sum_{p,q} \frac{\chi_{p,q}}{2}\phi_p \phi_q \tag{41}$$

となる。

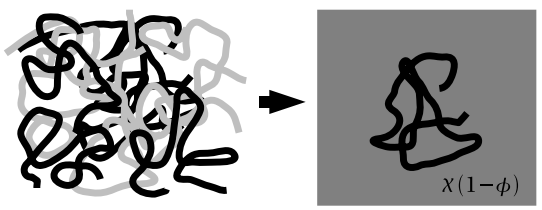


図 11: 平均場近似。多数の高分子鎖の相互作用を 1 本の高分子鎖とそれに働く平均場ポテンシャルで近似する。1 つの A セグメントに働く平均場ポテンシャルは $\chi(1-\phi)$ であり、系の相互作用エネルギーはセグメント濃度 ϕ と平均場ポテンシャルの積 $\chi\phi(1-\phi)$ で与えられる。

[7] Flory-Huggins 自由エネルギーの導出にはこの他にも格子モデルを用いた導出などいくつかの方法がある。後述する自己無撞着場理論や密度汎関数理論などを用いた導出法もある。

3　自己無撞着場理論

3.1　自己無撞着場理論の概要

本節では自己無撞着場理論の導出を行う。自己無撞着場理論は Edwards によって排除体積相互作用を持つ高分子を扱うために導入され [41]、後に Helfand らによってブロックコポリマー系に応用された [4, 14–16]。ここでは簡単のために単一成分からなるホモポリマーを扱う (任意の構造を持つブロックコポリマー系への拡張は容易である)。また、本節以降は簡単のためエネルギーの次元を持つ物理量を k_BT で無次元化するものとする。

ホモポリマーの重合度を N とする。外場 $V(\boldsymbol{r})$ 中での部分鎖 $(j = k, k+1, \ldots, l)$ の統計重率は

$$P(\{\boldsymbol{r}^{(i)}\}) = \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_{i=k}^{l-1}\left|\boldsymbol{r}^{(i+1)} - \boldsymbol{r}^{(i)}\right|^2 - \sum_{i=k}^{l} V(\boldsymbol{r}^{(i)})\right] \tag{42}$$

で与えられる。両端のセグメント k, l の座標が $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}$ で与えられた場合の統計重率、すなわち分配関数は式 (42) を用いると

$$\begin{aligned} Q(k, \boldsymbol{r}; l, \boldsymbol{r}') &= \int d\boldsymbol{r}^{(k)} d\boldsymbol{r}^{(k+1)} \cdots d\boldsymbol{r}^{(l)}\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}^{(k)})\delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}^{(l)}) \\ &\qquad \times \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_{i=k}^{l-1}\left|\boldsymbol{r}^{(i+1)} - \boldsymbol{r}^{(i)}\right|^2 - \sum_{i=k}^{l} V(\boldsymbol{r}^{(i)})\right] \\ &= \sum_{\substack{\text{for all path which satisfies} \\ \boldsymbol{r}^{(k)}=\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}^{(l)}=\boldsymbol{r}'}} \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\sum_{i=k}^{l-1}\left|\boldsymbol{r}^{(i+1)} - \boldsymbol{r}^{(i)}\right|^2 - \sum_{i=k}^{l} V(\boldsymbol{r}^{(i)})\right] \end{aligned} \tag{43}$$

となる。$Q(k, \boldsymbol{r}; l, \boldsymbol{r}')$ は高分子の取りうるすべての配置 (経路) についての和の形で表わされており、経路積分 (path integral) と呼ばれる (図 12 参照)。

式 (43) は 2 つの部分に分けることができる。

$$Q(k, \boldsymbol{r}; l, \boldsymbol{r}') = \int d\boldsymbol{r}''\, Q(\boldsymbol{r}, k; \boldsymbol{r}'', m) Q(\boldsymbol{r}'', m; \boldsymbol{r}', l) \tag{44}$$

ただし、$k < m < l$ とする。特に $m = l - 1$ とすれば

$$Q(\boldsymbol{r}, k; \boldsymbol{r}', l) = \int d\boldsymbol{r}''\, \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\left|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''\right|^2 - V(\boldsymbol{r}'')\right] Q(\boldsymbol{r}, k; \boldsymbol{r}'', l-1) \tag{45}$$

を得る。式 (45) の積分内の指数関数部を $|V(\boldsymbol{r})| \ll 1, |\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''| \ll 1$ として $\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''$ について展開すると

$$\begin{aligned} Q(k, \boldsymbol{r}; l, \boldsymbol{r}') &\approx [1 - V(\boldsymbol{r})] \int d\boldsymbol{r}''\, \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\left|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''\right|^2\right] Q(k, \boldsymbol{r}; l-1, \boldsymbol{r}'') \\ &\approx [1 - V(\boldsymbol{r})] \int d\boldsymbol{r}''\, \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\left|\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}''\right|^2\right] \Big[Q(k, \boldsymbol{r}; l-1, \boldsymbol{r}') \\ &\quad + (\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'') \cdot \nabla Q(k, \boldsymbol{r}; l-1, \boldsymbol{r}') + (\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'')(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'') : \nabla\nabla Q(k, \boldsymbol{r}; l-1, \boldsymbol{r}')\Big] \\ &= [1 - V(\boldsymbol{r})]\left[1 + \frac{b^2}{6}\nabla^2\right] Q(k, \boldsymbol{r}; l-1, \boldsymbol{r}') \end{aligned} \tag{46}$$

セグメントインデックスを離散変数から連続変数に置き換えて高次項を無視すると拡散型の方程式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial s}Q(s,\boldsymbol{r};s',\boldsymbol{r}') = \left[\frac{b^2}{6}\nabla^2 - V(\boldsymbol{r})\right] Q(s,\boldsymbol{r};s',\boldsymbol{r}') \tag{47}$$

式 (47) 中の経路積分は次の汎関数表記で与えられる[8]。

$$\begin{aligned} Q(s,\boldsymbol{r};s',\boldsymbol{r}') = &\int \mathcal{D}\boldsymbol{R}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}(s))\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{R}(s')) \\ &\times \exp\left[-\frac{3}{2b^2}\int_s^{s'} ds''\,\left|\frac{\partial \boldsymbol{R}(s'')}{\partial s''}\right|^2 - \int_s^{s'} ds''\,V(\boldsymbol{R}(s''))\right] \end{aligned} \tag{48}$$

式 (47) は Edwards 方程式と呼ばれ、係数や $Q(s,\boldsymbol{r};s',\boldsymbol{r}')$ 実数であることを除けば量子力学の Shrödinger 方程式

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\boldsymbol{r}) = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) + V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) \tag{49}$$

と同様の形をしている[9]。このため式 (47) の解析には Shorödinger 方程式を解析するために用いられる手法をそのまま適用することができ、優れた近似、計算手法を利用できるという利点がある[10]。

系の分配関数は経路積分を用いて

$$Z = \int d\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r}''\,Q(0,\boldsymbol{r}';N,\boldsymbol{r}'') \tag{50}$$

で表される。セグメント濃度は

$$\begin{aligned} \phi(\boldsymbol{r}) &= \frac{1}{Z}\int d\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r}''\,\left[\int ds\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}^{(s)})\right] Q(0,\boldsymbol{r}';N,\boldsymbol{r}'') \\ &= \frac{\displaystyle\int dsd\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r}''\,Q(0,\boldsymbol{r}';s,\boldsymbol{r})Q(s,\boldsymbol{r};N,\boldsymbol{r}'')}{\displaystyle\int d\boldsymbol{r}'d\boldsymbol{r}''\,Q(0,\boldsymbol{r}';N,\boldsymbol{r}'')} \end{aligned} \tag{51}$$

で与えられる。

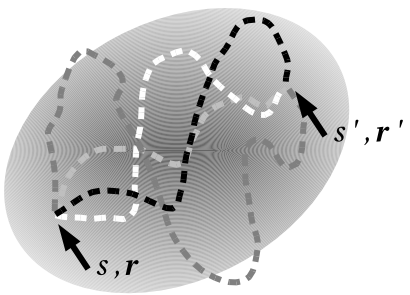


図 12: 経路積分の概念図。破線はとりうる経路の一例である。

[8] Edwards 方程式 (47) は式 (48) から直接導出することもできる。詳細は参考文献 42 などを参照。

[9] Feynman 経路積分が Shrödinger 方程式を満たすことを考えれば経路積分 $Q(s,\boldsymbol{r};s',\boldsymbol{r}')$ がこのような拡散型方程式を満たすことがわかる。

[10] 高分子系と量子力学系との対応関係はこれ以外にも様々なところで見られる。このような対応関係がある理由は両者のプロパゲータが理想状態 (量子力学系: 自由電子、高分子系: 理想鎖) では Gaussian で記述される (系の測度が Wiener 測度で与えられる) ことに起因している。高分子系では物理量は基本的に実数であるが、経路積分等を複素数として扱う試みもなされている [20, 43]。

3.2 自己無撞着場理論を用いたシミュレーション

SCF は古くから様々な効率的な計算手法が提唱されている。ブロックコポリマーメルトのミクロ相分離構造のように周期性を持つ系の静的な性質をシミュレートするには Edwards 方程式 (47) を固有関数展開する方法が有効である。例えば Helfand, Wasserman による Narrow Interphase Approximation (NIA) や Unit Cell Approximation (UCA) を用いた計算手法ではジブロックコポリマーの種々の静的構造を高速に計算することができる [4, 14–16]。

未知の構造を持つ系や周期性を持たない系では実空間で直接シミュレーションを行う必要がある [18, 19]。具体的には、まず適当な外場 $V_k(\boldsymbol{r})$ を仮定して Edwards 方程式 (47) を初期条件

$$Q(s, \boldsymbol{r}; s', \boldsymbol{r}') = \delta(s - s')\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{52}$$

のもとで数値的に解く。次に式 (51) から濃度場 $\phi_k(\boldsymbol{r})$ を求め、それを用いて外場を更新する。

$$V_k(\boldsymbol{r}) = \sum_{k'} \chi_{k,k'} \phi(\boldsymbol{r}) + \kappa(\boldsymbol{r}) \tag{53}$$

ここで $\kappa(\boldsymbol{r})$ は系に課せられた拘束条件 (非圧縮条件や保存則など) に対応する外場である。更新された外場のもとで再び Edwards 方程式 (47) を解き、濃度場と外場が自己無撞着に求まるまで計算を繰り返すことで平衡構造が得られる。

SCF を用いた実空間シミュレーションは近年様々な手法が提案されている。Fraaije らは SCF を用いたダイナミクスのシミュレーション手法を確立し様々な系の動的な挙動を調べている [17, 44–47]。Fredrickson らは場を複素数として扱うことで SCF の収束性を高めより効率的なシミュレーションを行える手法を提唱している [20, 43]。

これらの手法は極めて高精度ではあるが、様々な効率化を図ってもなお計算量が多いのが欠点である。主な原因はステップ毎に Edwards 方程式を数値的に解く必要があるためである。Bohbot-Raviv, Wang によって提唱されている密度汎関数理論 [25] や我々の提唱する密度汎関数理論 [26] は SCF が扱うものと同様の系を SCF と同様のパラメータセットで扱うことができる。DF シミュレーションは精度的には SCF に劣るものの、SCF と比較すると高速なシミュレーションが可能である。

4 密度汎関数理論

4.1 密度汎関数理論の概要

本節ではブロックコポリマー系の密度汎関数理論、自由エネルギー汎関数 (free energy functional) の導出を行う。はじめに、理想鎖からなる系を考える。ビーズ・スプリングモデルを用いて高分子鎖を表すとすれば、系の Hamiltonian は

$$\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) = \sum_k \sum_j \frac{3}{2b^2} \left| \boldsymbol{r}_k^{(j)} - \boldsymbol{r}_k^{(j-1)} \right|^2 \tag{54}$$

となる。ここで、k はブロックコポリマーを形成するサブチェーンについてのインデックス、(j) は k サブチェーン内でのモノマーについてのインデックスとする (図 13)。

式 (54) を用いて系の分配関数は以下のように記述できる。

$$Z = \int d\Gamma \exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma)\right] \tag{55}$$

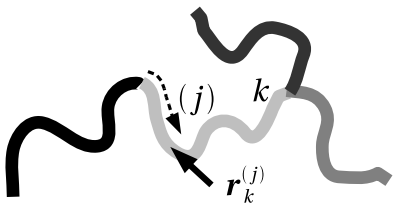


図 13: モノマーの位置ベクトル $\boldsymbol{r}_k^{(j)}$ の概念図。

ここで、微視的な濃度場 $\hat{\phi}_k(\boldsymbol{r})$ を導入する。

$$\hat{\phi}_k(\boldsymbol{r}) = \sum_{k,j} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_k^{(j)}) \tag{56}$$

式 (55) は厳密に以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} Z &= \int d\Gamma \left[\int \mathcal{D}\{\phi_k\}\, \delta[\phi_k(\boldsymbol{r}) - \hat{\phi}_k(\boldsymbol{r})] \right] \exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) \right] \\ &= \int d\Gamma \mathcal{D}\{\phi_k\} \mathcal{D}\{V_k\} \exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) + i \sum_k \phi_k \cdot V_k - i \sum_k \hat{\phi}_k \cdot V_k \right] \\ &= \int d\Gamma \mathcal{D}\{\phi_k\} \mathcal{D}\{V_k\} \exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) - i \sum_{k,j} V_k(\boldsymbol{r}_k^{(j)}) + i \sum_k \phi_k \cdot V_k \right] \end{aligned} \tag{57}$$

ここで $V_k(\boldsymbol{r})$ は $\phi_k(\boldsymbol{r})$ に共役な外場である。また、関数の内積

$$f \cdot g = \int d\boldsymbol{r}\, f(\boldsymbol{r}) g(\boldsymbol{r}) \tag{58}$$

を導入した。式 (57) 中の変形にはデルタ汎関数の Fourier 変換表示

$$\delta[f(\boldsymbol{r})] = \int \mathcal{D}g(\boldsymbol{r})\, \exp[if \cdot g] \tag{59}$$

を用いた。さらに $J_k(\boldsymbol{r}) = iV_k(\boldsymbol{r})$ とおけば

$$Z = \int d\Gamma \mathcal{D}\{\phi_k\} \mathcal{D}\{J_k\} \exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) - \sum_{k,j} J_k(\boldsymbol{r}_k^{(j)}) + \sum_k \phi_k \cdot J_k \right] \tag{60}$$

を得る[11]。

式 (60) は厳密であるが、このままでは理論的な解析やシミュレーションを行うのは難しい。密度汎関数理論では通常、式 (60) に適当な近似を行い、分配関数を ϕ_k の汎関数として表現する。

4.2 鞍点近似

式 (57) をさらに変形する。

$$Z = \int \mathcal{D}\{\phi_k\} \mathcal{D}\{J_k\} \exp\left[\sum_k \phi_k \cdot J_k + \ln \tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] \right] \tag{61}$$

[11] $V_k(\boldsymbol{r})$ は鞍点上では準虚数となるため、$J_k(\boldsymbol{r})$ は鞍点上で実数となる。また、この変換により汎関数積分の経路が実数軸上から虚数軸上に移り、さらに変換の Jacobian より因子 i が表れる。分配関数を定数倍してもは熱力学量に影響を及ぼさないこと、後に鞍点法を用いることからここでは特にこれらを表記はしない。

ただし、ここで

$$\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] = \int d\Gamma \, \exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) - \sum_{k,j} J_k(\boldsymbol{r}_k^{(j)})\right] \tag{62}$$

とした。式 (62) は外場 (あるいは外源) $J_k(\boldsymbol{r})$ のもとでの高分子鎖の分配関数である。

次に式 (61) に対して鞍点近似 (saddle point approximation) を行う。鞍点近似では式 (61) の指数関数の指数部が鞍点となるような外場 $J_k(\boldsymbol{r}) = J_k^*(\boldsymbol{r})$ を求め、$J_k(\boldsymbol{r})$ についての汎関数積分を鞍点の値で置き換える。すなわち

$$\frac{\delta}{\delta J_k(\boldsymbol{r})}\left[\sum_k \phi_k \cdot J_k + \ln \tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]\right]\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=J_k^*(\boldsymbol{r})} = 0 \tag{63}$$

を満たす $J_k(\boldsymbol{r}) = J_k^*(\boldsymbol{r})$ を用いて

$$Z \approx \int \mathcal{D}\{\phi_k(\boldsymbol{r})\} \, \exp\left[\sum_k \phi_k \cdot J_k^* + \ln \tilde{Z}\left[\{J_k^*(\boldsymbol{r})\}\right]\right] \tag{64}$$

とする。この近似は系の最大の生起確率を与える状態 $J_k(\boldsymbol{r}) = J_k^*(\boldsymbol{r})$ で $J_k(\boldsymbol{r})$ についてのアンサンブル平均を近似することに相当する。式 (63) より $J_k^*(\boldsymbol{r})$ は

$$\phi_k(\boldsymbol{r}) = -\frac{\delta}{\delta J_k^*(\boldsymbol{r})} \ln \tilde{Z}\left[\{J_k^*(\boldsymbol{r})\}\right] \tag{65}$$

で与えられることがわかる。

濃度場の汎関数として自由エネルギー $F\left[\{\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ が表わされているとすれば

$$Z \approx \int \mathcal{D}\{\phi_k(\boldsymbol{r})\} \, \exp\left[-F\left[\{\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right]\right] \tag{66}$$

となるから、式 (64), (66) より自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F\left[\{\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right] &= -\ln Z \\ &\approx -\ln \tilde{Z}\left[\{J_k^*(\boldsymbol{r})\}\right] - \sum_k \phi_k \cdot J_k^* \\ &= \tilde{F}\left[\{J_k^*(\boldsymbol{r})\}\right] - \sum_k \phi_k \cdot J_k^* \end{aligned} \tag{67}$$

となる。ここで、$\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ は外場 $J_k(\boldsymbol{r})$ のもとでの自由エネルギーであり、

$$\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] = -\ln \tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] \tag{68}$$

で定義されるものとする。式 (67) は外場 $J_k(\boldsymbol{r})$ のもとでの自由エネルギー (68) を $J_k(\boldsymbol{r})$ について Legendre 変換したものとみなすことができる[12]。

4.3 相関関数と頂点関数

簡単のため、本節以降は鞍点近似を用いた系に対して $J_k^*(\boldsymbol{r}) \to J_k(\boldsymbol{r})$ と表記を変更する。

[12]後に見るように $\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ はキュムラントの生成汎関数 (generating functional) となっている。

式 (67) の自由エネルギーを濃度の汎関数として求めるために、まず式 (67) の自由エネルギーと濃度場 $\phi_k(\boldsymbol{r}) = \bar{\phi}_k$ ($\bar{\phi}_k$ は $\phi_k(\boldsymbol{r})$ の体積平均、すなわち k 成分の体積分率) のもとでの自由エネルギーの差、過剰自由エネルギー (excess free energy) を求める。

$$\begin{aligned}
\delta F\left[\{\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right] &= F\left[\{\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right] - F\left[\{\bar{\phi}_k\}\right] \\
&= \left[-\ln \tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] - \sum_k \phi_k \cdot J_k\right] - \left[-\ln \tilde{Z}\left[\{0\}\right] - \sum_k \bar{\phi}_k \int d\boldsymbol{r}\, J_k(\boldsymbol{r})\right] \\
&= -\ln \frac{\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]} - \sum_k \delta\phi_k \cdot J_k \\
&= \delta\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] - \sum_k \delta\phi_k \cdot J_k
\end{aligned} \tag{69}$$

ただし、一様状態 $\phi_k(\boldsymbol{r}) = \bar{\phi}_k$ では $J_k(\boldsymbol{r}) = 0$ であることを使った。また、

$$\delta\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] = F\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] - F\left[\{0\}\right] = -\ln \frac{\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]} \tag{70}$$

$$\delta\phi_k(\boldsymbol{r}) = \phi_k(\boldsymbol{r}) - \bar{\phi}_k \tag{71}$$

とした。$\delta\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ は外場 $J_k(\boldsymbol{r})$ があるときの ($\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ についての) 過剰自由エネルギー、$\delta\phi_k(\boldsymbol{r})$ は一様状態からの濃度ゆらぎ (density fluctuation) である。

次に (69) 右辺第一項の $\delta\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ を外場 $J_k(\boldsymbol{r})$ について汎関数 Taylor 展開する。

$$\begin{aligned}
\delta\tilde{F}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] = C^{(0)} &\\
&+ \sum_k \int d\boldsymbol{r}_k\, C_k^{(1)}(\boldsymbol{r}) J_k(\boldsymbol{r}) \\
&+ \frac{1}{2}\sum_{kk'} \int d\boldsymbol{r}_k d\boldsymbol{r}'_k\, C_{kk'}^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') J_k(\boldsymbol{r}) J_{k'}(\boldsymbol{r}') \\
&+ \cdots
\end{aligned} \tag{72}$$

ここで、$C^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n)$ は分配関数の対数を展開したものであり、キュムラント (cumulant) と呼ばれる。

$$C^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n) = -\frac{\delta^n}{\delta J_{k_1}(\boldsymbol{r})_1 \cdots \delta J_{k_n}(\boldsymbol{r}_n)} \ln \frac{\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]}\bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \tag{73}$$

n 次のキュムラントは n 体相関関数を用いて表現することができる。2 次までのキュムラントは以下のように表すことができる (導出については B.1 節を参照)。

$$C^{(0)} = 0 \tag{74}$$

$$C_k^{(1)}(\boldsymbol{r}) = \left\langle \hat{\phi}_k(\boldsymbol{r}) \right\rangle_0 \tag{75}$$

$$C_{kk'}^{(2)}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\left\langle \hat{\phi}_k(\boldsymbol{r}) \hat{\phi}_{k'}(\boldsymbol{r}') \right\rangle_0 = -S_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{76}$$

ただし、$\langle\ \ \rangle_0$ は外場 $J_k(\boldsymbol{r}) = 0$、すなわち理想状態での統計平均を表すものとする。理想状態での統計平均は解析的に計算できるため、キュムラントもまた解析的に求めることができる。また、$C^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n)$ は場の量子論では n 点 Green 関数 (n-point Green function) の連結グラフ

(connected graph, 連結グリーン関数, connected Green function) [48] に対応し、特に 2 状態間の遷移を示す $C^{(2)}_{kk'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ はプロパゲータ (propagator) と呼ばれる。

式 (72) は外場 $J_k(\boldsymbol{r})$ についての展開形になっているため、これを濃度揺らぎ $\delta\phi_k(\boldsymbol{r})$ についての展開形に書き直さねばならない。式 (65), (72) を用いれば

$$\begin{aligned}\delta\phi_k(\boldsymbol{r}) &= \phi_k(\boldsymbol{r}) - \bar{\phi}_k \\ &= -\frac{\delta}{\delta J_k(\boldsymbol{r})} \ln \frac{\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]} \\ &= -\sum_{k'} \int d\boldsymbol{r}'\, S_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') J_{k'}(\boldsymbol{r}') + \dots\end{aligned} \tag{77}$$

式 (77) より $J_k(\boldsymbol{r})$ は

$$J_k(\boldsymbol{r}) = -\sum_{k'} \int d\boldsymbol{r}'\, \Gamma_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi_{k'}(\boldsymbol{r}') + \dots \tag{78}$$

と表せる。ただし、$\Gamma_{kk'}$ は 2 次の 1 粒子既約な頂点関数 (one particle irreducible vertex function) であり $S_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = -C^{(2)}_{kk'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$ の逆行列に相当する。

$$\sum_{k'} \int d\boldsymbol{r}'\, S_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\Gamma_{k'k''}(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'') = \delta_{kk''}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'') \tag{79}$$

式 (72),(78) より過剰自由エネルギーは

$$\delta F\left[\{\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right] = -\frac{1}{2}\sum_{kk'} \int d\boldsymbol{r}_k d\boldsymbol{r}_{k'}\, \Gamma_{kk'}(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}'_k)\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\delta\phi_{k'}(\boldsymbol{r}') + \cdots \tag{80}$$

式 (69),(78),(80) より

$$\begin{aligned}F\left[\{\phi_k(\boldsymbol{r})\}\right] = F\left[\{\bar{\phi}_k\}\right] &\\ + \frac{1}{2}\sum_{kk'} \int d\boldsymbol{r}_k d\boldsymbol{r}_{k'}\, \Gamma_{kk'}(\boldsymbol{r}_k - \boldsymbol{r}'_k)\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\delta\phi_{k'}(\boldsymbol{r}') &\\ + \cdots &\end{aligned} \tag{81}$$

を得る。式 (81) は自由エネルギーの濃度ゆらぎ $\delta\phi_k(\boldsymbol{r})$ についての展開形である。これは相転移物理で広く用いられている Ginzburg-Landau (GL) 自由エネルギー [48, 49] であり、いま扱っているブロックコポリマー系のオーダーパラメータは $\delta\phi_k(\boldsymbol{r})$ である。

4.4 乱雑位相近似

相互作用のない系の自由エネルギーは式 (81) で与えられることがわかった。本節では乱雑位相近似 (random phase approximation, RPA) を用いて系の相互作用を自由エネルギーに取り込む方法を導出する[13] [19, 32, 50]。

線形応答理論から、式 (77) は外場 $J^{(\mathrm{RPA})}_k(\boldsymbol{r})$ のもとでは

$$\delta\phi_k(\boldsymbol{r}) = -\sum_{k'} \int d\boldsymbol{r}'\, S^{(0)}_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\left[J_{k'}(\boldsymbol{r}') + J^{(\mathrm{RPA})}_{k'}(\boldsymbol{r}')\right] \tag{82}$$

[13] RPA は電子系を扱うために考案された近似であり、後に高分子系に応用された。従って、「乱雑位相」という言葉は高分子系ではあまり意味をなさない [35]。

となる。ただし、理想鎖系の散乱関数を $S^{(0)}_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ と表記した。いま、相互作用 $\mathcal{W}[\{\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\}]$ が Flory-Huggins 型相互作用のように濃度場 (濃度揺らぎ) の 2 次式で与えられているとする。

$$\mathcal{W}[\{\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\}] = \frac{1}{2}\sum_{kk'}\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\, w_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\delta\phi_{k'}(\boldsymbol{r}) \tag{83}$$

$w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ は濃度場の相互作用を表わす関数とする (Flory-Huggins 相互作用では $w_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \chi_{kk'}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ となる) 。このとき外場 $J^{(\mathrm{RPA})}_k(\boldsymbol{r})$ は

$$J^{(\mathrm{RPA})}_k(\boldsymbol{r}) = \frac{\delta\mathcal{W}[\{\delta\phi_k(\boldsymbol{r})\}]}{\delta(\delta\phi_k(\boldsymbol{r}))} = \sum_{k'}\int d\boldsymbol{r}' w_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi_k(\boldsymbol{r}') \tag{84}$$

となる。式 (82),(84) より

$$\begin{aligned}&\sum_{k'}\int d\boldsymbol{r}'\left[\delta_{kk'}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') + \sum_{k''}\int d\boldsymbol{r}''\, S^{(0)}_{kk''}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'')w_{k''k'}(\boldsymbol{r}''-\boldsymbol{r}')\right]\delta\phi_{k'}(\boldsymbol{r}')\\ &= -\sum_{k'}\int d\boldsymbol{r}'\, S^{(0)}_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')J_{k'}(\boldsymbol{r}')\end{aligned} \tag{85}$$

従って、理想鎖系の 2 次の頂点関数を $\Gamma^{(0)}_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ とすれば $J_k(\boldsymbol{r})$ は次のようになる。

$$J_k(\boldsymbol{r}) = -\sum_{k'}\int d\boldsymbol{r}'\,\left[\Gamma^{(0)}_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - w_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right]\delta\phi_{k'}(\boldsymbol{r}') \tag{86}$$

すなわち、RPA を用いれば 2 次の頂点関数は

$$\Gamma_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \Gamma^{(0)}_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - w_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{87}$$

と表わされる[14]。式 (81) および式 (87) を使うことで相互作用のある系の自由エネルギーを濃度揺らぎ $\delta\phi_k(\boldsymbol{r})$ についての展開形として求めることができる。

4.5 具体的な系への適用

4.5.1 ホモポリマーブレンド系 (Flory-Huggins-de Gennes 理論)

具体的な系としてここではまずホモポリマーブレンドを考える。理想状態においてはホモポリマーブレンド系では異なる種類のポリマー間には相関がない。従って

$$S^{(0)}_{p,q}(\boldsymbol{q}) = \delta_{pq}\bar{\phi}_p N_p f(N_p b^2\boldsymbol{q}^2/6) \tag{88}$$

と表わせる。ただし

$$f(x) = \frac{2}{x^2}\left[\exp(-x) - 1 + x\right] \tag{89}$$

は Debye 関数である。2 次の頂点関数は乱雑位相近似を用いれば

$$\begin{aligned}\Gamma_{p,q}(\boldsymbol{q}) &= \frac{\delta_{pq}}{N_p\bar{\phi}_p f(N_p b^2\boldsymbol{q}^2/6)} + \chi_{p,q}\\ &\approx \frac{\delta_{pq}}{\bar{\phi}_p}\left[\frac{1}{N_p} + \frac{b^2}{12}\boldsymbol{q}^2\right] + \chi_{p,q}\end{aligned} \tag{90}$$

[14]RPA 2 次のレベルでは頂点関数の補正は自由エネルギーに濃度揺らぎの 2 次相互作用 (83) を加えるだけにすぎない。つまり、RPA 2 次までであればこのような議論をせずとも、相互作用エネルギーを理想系の自由エネルギーに足せば同様の結果が得られる。ただし、3 次以上の高次項を求める場合には RPA を使う必要性が出てくる [22]。

となる。ここで、Debye 関数の近似

$$f(x) \approx \frac{1}{1+x/2} \tag{91}$$

を用いた[15]。

式 (90) を逆 Fourier 変換すれば

$$\Gamma_{p,q}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \approx \frac{\delta_{pq}}{\bar{\phi}_p}\left[\frac{1}{N_p}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - \frac{b^2}{12}\nabla^2\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right] + \chi_{p,q}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{92}$$

および

$$\begin{aligned} F\left[\{\phi_p(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & F\left[\{\bar{\phi}_p\}\right] \\ & + \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{1}{2N_p\bar{\phi}_p}\delta\phi_p^2(\boldsymbol{r}) \\ & + \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{b^2}{24\bar{\phi}_p}\left|\nabla\delta\phi_p(\boldsymbol{r})\right|^2 \\ & + \sum_{p,q} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{p,q}}{2}\delta\phi_p(\boldsymbol{r})\delta\phi_q(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{93}$$

を得る [51]。ここで、一様状態の自由エネルギーが Flory-Huggins 自由エネルギーで与えられるとして、さらに式 (93) に表れる平均濃度 $\bar{\phi}_p$ を $\phi_p(\boldsymbol{r})$ で置き換えてみる。すなわち、

$$\begin{aligned} F\left[\{\bar{\phi}_p\}\right] = & \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{1}{N_p}\bar{\phi}_p \ln\bar{\phi}_p \\ & + \sum_{p,q} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{p,q}}{2}\bar{\phi}_p\bar{\phi}_q \end{aligned} \tag{94}$$

$$\bar{\phi}_p \to \phi_p(\boldsymbol{r}) \tag{95}$$

とする。式 (94), (95) を 式 (93) に適用すると

$$\begin{aligned} F\left[\{\phi_p(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{1}{N_p}\left[\bar{\phi}_p\ln\bar{\phi}_p + \frac{1}{2\phi_p(\boldsymbol{r})}\delta\phi_p^2(\boldsymbol{r})\right] \\ & + \sum_{p,q} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{p,q}}{2}\left[\bar{\phi}_p\bar{\phi}_q + \delta\phi_p(\boldsymbol{r})\delta\phi_q(\boldsymbol{r})\right] \\ & + \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{b^2}{24\phi_p(\boldsymbol{r})}\left|\nabla\delta\phi_p(\boldsymbol{r})\right|^2 \end{aligned} \tag{96}$$

となる。ここで、式 (96) の右辺第 1 項および第 2 項を $\phi_p(\boldsymbol{r})$ についての変分とみなすと、自由エ

[15] Joanny や de Gennes は Debye 関数の近似として $f(x) \approx 1/(1+x/3)$ を用いている [27,51]。これは $1/f(x)$ を $x=0$ まわりで展開したものに相当する。従って、本節で求める自由エネルギー汎関数は厳密に言えば Flory-Huggins-de Gennes 理論とは係数が若干異なる。分母の x の係数を $1/2$ にするか $1/3$ にするかにより得られる自由エネルギー汎関数の界面張力項の数係数がそれぞれ $1/24, 1/36$ になる。臨界点近傍では $1/36$、それ以外では $1/24$ を用いるべきとされているが [52]、一般に $1/24$ のほうが良い結果を与えるようである。

ネルギー汎関数は (半経験的に) 次のように書き直せる。

$$
\begin{aligned}
F\left[\{\phi_p(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{1}{N_p}\phi_p(\boldsymbol{r}) \ln \phi_p(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{b^2}{24\phi_p(\boldsymbol{r})} \left|\nabla \phi_p(\boldsymbol{r})\right|^2 \\
& + \sum_{p,q} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{p,q}}{2} \phi_p(\boldsymbol{r})\phi_q(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{97}
$$

式 (97) の自由エネルギーは Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギー [27] と呼ばれ、弱偏析系から強偏析系までの様々な系の挙動を精度よく再現することが知られている。式 (97) 第 1 項は局所濃度に対応する Flory-Huggins エントロピー、第 3 項は Flory-Huggins 相互作用に他ならない。また、式 (97) 第 2 項は濃度勾配を持つ点で高いエネルギーを与えることから界面張力 (interfacial tension) に相当すると解釈できる [16]。第 2 項はその形式から square gradient term とも呼ばれる。

4.5.2 ジブロックコポリマー系 (Leibler 理論)

ブロックコポリマー系への密度汎関数理論の適用は初め Leibler によって行われた [22]。ここでは Leibler によって導かれたジブロックコポリマー系の理論を導入する。

相互作用のないジブロックコポリマー系の散乱関数を $S_{ij}^{(0)}(\boldsymbol{r})$ とすれば、非圧縮条件 $(\phi_A(\boldsymbol{r}) + \phi_B(\boldsymbol{r}) = 1)$ のもとで散乱関数は

$$
S^{(0)}(\boldsymbol{r}) = \frac{S_{AA}^{(0)}(\boldsymbol{r}) S_{BB}^{(0)}(\boldsymbol{r}) - {S^{(0)}}^2_{AB}(\boldsymbol{r})}{S_{AA}^{(0)}(\boldsymbol{r}) + S_{BB}^{(0)}(\boldsymbol{r}) - 2S_{AB}^{(0)}(\boldsymbol{r})}
\tag{98}
$$

となる (図 14)。従って、RPA を用いれば

$$
\begin{aligned}
\Gamma(\boldsymbol{q}) &= 1/S^{(0)} - 2\chi \\
&= \frac{S_{AA}^{(0)}(\boldsymbol{q}) + S_{BB}^{(0)}(\boldsymbol{q}) - 2S_{AB}^{(0)}(\boldsymbol{q})}{S_{AA}^{(0)}(\boldsymbol{q}) S_{BB}^{(0)}(\boldsymbol{q}) - {S^{(0)}}^2_{AB}(\boldsymbol{q})} - 2\chi \\
&= \frac{4h(1,x)/N}{4h(f,x)h(1-f,x) - \left[h(1,x) - h(f,x) - h(1-f,x)\right]^2} - 2\chi
\end{aligned}
\tag{99}
$$

とできる。ここで

$$
h(f,x) = \frac{2}{x^2}\left[\exp(-fx) - 1 + fx\right]
\tag{100}
$$

である。

Leibler は式 (99) の逆数、すなわち (相互作用のある) 系の散乱関数が $\boldsymbol{q}^2 \to 0, \infty$ の極限で 0 に漸近し、ある特徴的波数 $\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}$ で最大値を取る (もしくは発散する) ことを見いだした。

Leibler はさらに 4 次までの頂点関数を逆空間で求めて解析を行っているが、ここでは高次項は取り敢えず無視し、さらに 2 次の頂点関数を近似して実空間表記の自由エネルギーを導出する [53,54]。

Leibler の理論に従えば、式 (99) は $\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}$ で最小値を取る。臨界点近傍ではゆらぎの寄与は $\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}$ のモードがほとんどであり、$\Gamma(\boldsymbol{q})$ の寄与も $\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}$ 付近に限られる。それゆえ臨界点近

[16] 実際には高分子鎖の形態エントロピー (conformational entropy) に相当する。エンタルピー由来の項は Flory-Huggins 相互作用のみであり、その他の項はエントロピー由来であるためである。また、Lifshitz の理論ではこの項が高分子鎖の局所的なつながりの効果に対応することがより明らかになる (A 節を参照)。

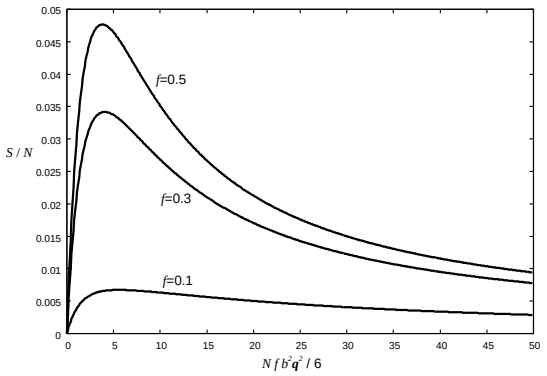


図 14: AB ジブロックコポリマーメルトの理想状態 ($\chi = 0$) での散乱関数。散乱関数は $\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}$ で最大値を取る。

傍では式 (99) を $\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}$ について展開できる。

$$\begin{aligned}\Gamma(\boldsymbol{q}) &= \Gamma(\boldsymbol{q}^*) + \left.\frac{\partial\Gamma(\boldsymbol{q})}{\partial\left(\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}\right)}\right|_{\boldsymbol{q}^2=\boldsymbol{q}^{*2}} \left(\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}\right) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\Gamma(\boldsymbol{q})}{\partial\left(\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}\right)^2}\right|_{\boldsymbol{q}^2=\boldsymbol{q}^{*2}} \left(\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}\right)^2 + \cdots \\ &\approx \tau + \epsilon\left(\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}\right)^2\end{aligned} \tag{101}$$

ここで、

$$\tau = \Gamma(\boldsymbol{q}^*) \tag{102}$$

$$\epsilon = \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\Gamma(\boldsymbol{q})}{\partial\left(\boldsymbol{q}^2 - \boldsymbol{q}^{*2}\right)^2}\right|_{\boldsymbol{q}^2=\boldsymbol{q}^{*2}} \tag{103}$$

とした。式 (101) を用いて、さらに 3, 4 次の頂点関数が実空間では濃度と定数係数のみ (それぞれ u, g とする) の局所的な形で表されるとすれば

$$\begin{aligned}F\left[\delta\phi(\boldsymbol{r})\right] = F\left[0\right] &\\ + \frac{1}{2}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{1}{2}\tau\delta\phi^2(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}\epsilon\left[\left(\boldsymbol{q}^{*2} + \nabla^2\right)\delta\phi(\boldsymbol{r})\right]^2 &\\ + \int d\boldsymbol{r}\left[\frac{1}{3!}u\delta\phi^3(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{4!}g\delta\phi^4(\boldsymbol{r})\right] &\end{aligned} \tag{104}$$

となり、いわゆる Brazovskii 型の自由エネルギーとなる [55]。Brazovskii 自由エネルギーはパターン形成の諸問題に現れることが知られており、式 (104) は長さ $1/|\boldsymbol{q}^*|$ 程度のスケールの相分離構造、すなわちミクロ相分離構造を記述する自由エネルギーであることがわかる。

4.5.3 ジブロックコポリマー系 (Ohta-Kawasaki 理論)

本節では Ohta, Kawasaki により提唱されたジブロックコポリマー系の自由エネルギー汎関数の導出を行う。 Leibler 理論では $\Gamma(\boldsymbol{q})$ を極小値 $\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}$ まわりでの展開形を用いて近似していた。Ohta, Kawasaki は $\Gamma(\boldsymbol{q})$ を $\boldsymbol{q}$ の全域に対して高精度な近似を用いて自由エネルギーを導出した [23]。

Ohta, Kawasaki は $1/S^{(0)}(\boldsymbol{q})$ の $\boldsymbol{q}^2 \to 0, \infty$ における漸近形を調べ、それらを内挿することで $\Gamma(\boldsymbol{q})$

の近似形を得た。まず $1/S^{(0)}(\boldsymbol{q})$ の漸近形は次のようになる。

$$1/S^{(0)}(\boldsymbol{q}) = \begin{cases} \dfrac{N^2b^2f^2(1-f)^2\boldsymbol{q}^2}{9} & (\boldsymbol{q}^2 \to 0) \\ \dfrac{12f(1-f)}{b^2\boldsymbol{q}^2} & (\boldsymbol{q}^2 \to \infty) \end{cases} \tag{105}$$

これらを用いて $1/S^{(0)}(\boldsymbol{q})$ は

$$1/S^{(0)}(\boldsymbol{q}) \approx \frac{9}{N^2b^2f^2(1-f)^2\boldsymbol{q}^2} + \frac{s(f)}{N} + \frac{b^2\boldsymbol{q}^2}{12f(1-f)} \tag{106}$$

と近似できる。ただし、ここで $s(f)$ は f のみに依存する関数であり、近似形が $1/S^{(0)}(\boldsymbol{q})$ を高精度に再現するように適切に選ばれるものとする[17]。

RPA を使えば $\Gamma(\boldsymbol{q})$ の近似形は最終的に

$$\Gamma(\boldsymbol{q}) \approx \left[\frac{9}{N^2b^2f^2(1-f)^2\boldsymbol{q}^2} + \frac{s(f)}{N} + \frac{b^2\boldsymbol{q}^2}{12f(1-f)}\right] - 2\chi \tag{107}$$

となる。自由エネルギー汎関数は次のように表せる。

$$\begin{aligned} F\left[\delta\phi(\boldsymbol{r})\right] = &\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{9}{2N^2b^2f^2(1-f)^2}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi(\boldsymbol{r})\delta\phi(\boldsymbol{r}') \\ &+ \int d\boldsymbol{r}\frac{b^2}{24f(1-f)}\left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2 \\ &+ \int d\boldsymbol{r}\left[\bar{\chi}\delta\phi^2(\boldsymbol{r}) + W\left(\delta\phi(\boldsymbol{r})\right)\right] \end{aligned} \tag{108}$$

ここで $\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ は

$$-\nabla^2\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{109}$$

を満たす Green 関数であり、Fourier 変換表記を用いれば

$$\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^d}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{1}{\boldsymbol{q}^2}e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \tag{110}$$

で定義される[18]。また $\bar{\chi} = \chi - s(f)/2N$ は有効 χ パラメータ、$W\left(\delta\phi(\boldsymbol{r})\right) = (g/4)\delta\phi^4(\boldsymbol{r})$ (g は定数) は 3 次以上の高次項の寄与を表す [19]。式 (108) は Ohta-Kawasaki 自由エネルギーと呼ばれる [23]。Ohta-Kawasaki 理論の特徴はブロックコポリマー系に特徴的な相互作用として、長距離相互作用 (long range interaction) と呼ばれるサブチェーン間の Coulomb 型相互作用 (式 (108) の第 1 項) が含まれている点である。長距離相互作用は各サブチェーンが帯電している場合の静電相互作用と同様の形をしており、マクロなスケールで相分離が生じると (正電荷と負電荷が分離すると) 自由エネルギーが大きくなる。このためマクロ相分離が抑えられる。また、式 (108) の第 2 項は Flory-Huggins-de Gennes 理論と同様に界面張力を表わすものであり、長距離相互作用と界面張力のバランスによってミクロ相分離が生じると解釈できる。

[17] $s(f)$ を高精度に決定する方法は必ずしも自明ではない。しかしながら、$s(f)$ 依存の項は χ パラメータによる相互作用と同じ形をしており、$\bar{\chi} = \chi - s(f)/2N$ として新たに有効 χ パラメータを定義することが多い。さらに、χN が十分大きい場合には $s(f)$ の影響は無視できる。

[18] Green 関数 $\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ は点 $\boldsymbol{r}'$ に置かれた点電荷の作る静電ポテンシャルに相当する。実際に解析的に計算する場合には電磁気学と同様に Gauss の定理等を用いて自由エネルギーの中の Green 関数を含む項を計算することになる。

[19] Kawasaki, Ohta, Kourogui によって高次項の導出も行われている [56]。

式 (108) はジブロックコポリマーメルトの挙動を定性的によく記述することが知られている (例えばラメラの周期 D と重合度 N のパワー則 $D \propto N^{2/3}$ が導かれる)。しかし式 (108) の表す界面張力の f 依存性が正しくない (界面張力は f に依存しない) ことが指摘されており、Ohta, Kawasaki は de Gennes の理論と同様の半経験的拡張を行った [24]。

$$\begin{aligned}\frac{b^2}{24f(1-f)}\left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2 &\to \frac{b^2}{24\phi(\boldsymbol{r})\left(1-\phi(\boldsymbol{r})\right)}\left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2 \\ &\approx \frac{b^2}{24(1/2)(1-1/2)}\left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2 = \frac{b^2}{6}\left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2\end{aligned} \tag{111}$$

ただし界面張力項は界面の中心付近でしか寄与を持たないこと、強偏析した界面の中心では $\phi(\boldsymbol{r}) = 1/2$ であることから、$\phi(\boldsymbol{r}) \approx 1/2$ とした。この置き換えを行うと、式 (108) は界面張力の f 依存性を正しく表す次の形になる。

$$\begin{aligned}F\left[\delta\phi(\boldsymbol{r})\right] = &\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\frac{9}{2N^2b^2f^2(1-f)^2}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi(\boldsymbol{r})\delta\phi(\boldsymbol{r}') \\ &+\int d\boldsymbol{r}\frac{b^2}{6}\left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2 \\ &+\int d\boldsymbol{r}\left[\bar{\chi}\delta\phi^2(\boldsymbol{r}) + W\left(\delta\phi(\boldsymbol{r})\right)\right]\end{aligned} \tag{112}$$

5 任意のブロックコポリマー系に対する密度汎関数理論

任意形状のブロックコポリマーから成る任意のブレンド系に対する自由エネルギー汎関数を求めるために、我々は Ohta-Kawasaki 理論、Flory-Huggins-de Gennes 理論の一般化を行った [26]。Ohta-Kawasaki 理論はジブロックコポリマーメルト系の自由エネルギーを定性的によく記述するが、より複雑な系への一般化は一部を除いて行われていなかった (我々以前には ABC トリブロックコポリマー [28, 29]、AB ジブロックコポリマー / C ホモポリマーブレンド [31]、A, B ホモポリマー / AB ジブロックコポリマーブレンド [30] への一般化が行われている)。なお、本節の内容は主に参考文献 26 の内容に基づく。

5.1 Ohta-Kawasaki 理論の任意の系に対する一般化

前節で導出した Ohta-Kawasaki 理論はジブロックコポリマーメルトの挙動をよく再現するが、一般的なブロックコポリマー系にはそのまま適用することができない。本節では Ohta-Kawasaki 理論を任意の形状のブロックコポリマーメルトおよびブレンドに適用する[20]。

いま、扱う系には複数の種類のブロックコポリマーが含まれているため、それぞれのポリマー種を $p, q, r, \ldots$ というインデックスで区別する。さらに、各ブロックコポリマーは複数のサブチェーンからなっているので、各サブチェーンをインデックス $i, j, k, \ldots$ で区別する。すると、インデックス (p, i) で系に含まれる任意のサブチェーンを表わすことができる。インデックス (p, i) は 4 節で用いたインデックス $k, k', \ldots$ に対応する。

[20]ただし、リングポリマー (環状構造を持つ高分子) は除外する。リングポリマーについても理想状態での統計重率は求められ、本節と同様の議論を行うことができるが、それではリングポリマー系のトポロジカルな拘束を取り入れられないためである。我々の現在扱っている理論ではオリンピックゲル (Olympic gel, リングポリマーがオリンピックの五輪のように互いにからまりあった構造を持つゲル) [32] のようなものを正しく記述できない。このようなトポロジカルな拘束は相分離にも影響を及ぼす。

任意形状のブロックコポリマーを扱うためには、さらに各サブチェーンの結合形態についての情報が必要である。そのために、サブチェーン (p,i) および (p,j) 間の理想状態での平均二乗距離 $l^2_{p,ij}$ を導入する (図 15 参照)。サブチェーン (p,i) と (p,j) を結ぶ最短経路に含まれるモノマーの数を $M_{p,ij}$ とすれば、式 (5) より

$$l^2_{p,ij} = M_{p,ij} b^2 \tag{113}$$

である。

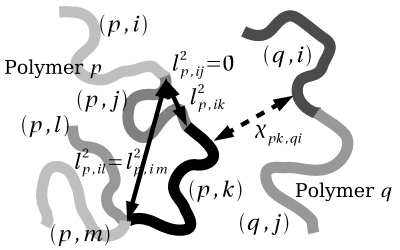


図 15: ブロックコポリマーの各サブチェーンのインデックスルールおよびサブチェーン間の平均二乗距離 $l^2_{p,ij}$。ブロックコポリマーの種類をインデックス $p,q,\ldots$、ブロックコポリマーのサブチェーンをインデックス $i,j,\ldots$ で表わす。

Ohta-Kawasaki 理論をそのまま一般的な系に適用できないのは非圧縮条件を用いて散乱関数をスカラー量として扱っていることによる。一般的なブロックコポリマー系を扱うには散乱関数 $S_{pi,qj}(\boldsymbol{q})$ を行列のまま扱う必要がある。従って 2 次の頂点関数 $\Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{q})$ もまた行列となる。一般的な系に対してもジブロックコポリマーの場合と同様に、まず $\boldsymbol{q}^2 \to 0, \infty$ における漸近挙動を調べ、それらを用いることで $\Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{q})$ を近似することが可能であるが、計算はいくらか複雑になる。

初めに散乱関数 $S_{pi,qj}(\boldsymbol{q})$ を求める。ブロックコポリマーの形状、結合性は各サブチェーン間の平均二乗距離 $l^2_{p,ij}$ を用いて表す。系が一様状態のとき散乱関数は厳密に計算できる。

$$S^{(\mathrm{ideal})}_{pi,qj}(\boldsymbol{q}) = \delta_{pq}\bar{\phi}_p h_{p,ij}(\boldsymbol{q}) \tag{114}$$

ここで

$$h_{p,ij}(\boldsymbol{q}) = \begin{cases} \dfrac{2N_p f_{pi}^2}{\xi_{pi}^2}\left(e^{-\xi_{pi}} - 1 + \xi_{pi}\right) & (i=j) \\ \dfrac{N_p f_{pi} f_{pj}}{\xi_{pi}\xi_{pj}}\left(e^{-\xi_{pi}} - 1\right)\left(e^{-\xi_{pj}} - 1\right) e^{-l^2_{p,ij}\boldsymbol{q}^2/6} & (i \neq j) \end{cases} \tag{115}$$

は理想鎖のサブチェーン間の散乱関数である (式 (115) の導出については B.2 節を参照)。ただし、

$$\xi_{pi} = \frac{1}{6} N_p f_{pi} b^2 \boldsymbol{q}^2 \tag{116}$$

とした。式 (114) より、$\Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{q})$ は RPA の下で

$$\begin{aligned} \Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{q}) &= \left(S^{(\mathrm{ideal})}_{pi,qj}(\boldsymbol{q})\right)^{-1} + \chi_{pi,qj} \\ &= \frac{\delta_{pq}}{\bar{\phi}_p} g_{p,ij}(\boldsymbol{q}) + \chi_{pi,qj} \end{aligned} \tag{117}$$

となる。ただし $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ は $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の逆行列である。

$$\sum_j h_{p,ij}(\boldsymbol{q}) g_{p,jk}(\boldsymbol{q}) = \delta_{ik} \tag{118}$$

従って $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の近似形が得られれば $\Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{q})$ の近似形が得られる。

$g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ に Ohta-Kawasaki 型の近似を行うため、まず $\boldsymbol{q}^2 \to 0$ における $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の漸近的挙動を調べる。$\boldsymbol{q}^2 \to 0$ のとき $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ は

$$h_{p,ij}(\boldsymbol{q}) = N_p f_{pi} f_{pj} - H_{p,ij}\boldsymbol{q}^2 + \cdots \tag{119}$$

$$H_{p,ij} = \begin{cases} \dfrac{1}{18} N_p^2 f_{pi}^3 b^2 & (i=j) \\ \dfrac{1}{12} N_p f_{pi} f_{pj} \left[N_p (f_{pi} + f_{pj}) b^2 + 2 l_{p,ij}^2 \right] & (i \neq j) \end{cases} \tag{120}$$

となる。また $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ はジブロックコポリマーの場合と同様に

$$g_{p,ij}(\boldsymbol{q}) = A_{p,ij} \frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \cdots \tag{121}$$

と $\boldsymbol{q}^2$ についての級数に展開されるとする。式 (118) の関係より $A_{p,ij}$ は次のように決定できる。

$$A_{p,ij} = -\left(H_p\right)_{ij}^{-1} + \frac{\displaystyle\sum_{kl} \left(H_p\right)_{ik}^{-1} f_{pk} f_{pl} \left(H_p\right)_{lj}^{-1}}{\displaystyle\sum_{kl} f_{pk} \left(H_p\right)_{kl}^{-1} f_{pl}} \tag{122}$$

ただし $\left(H_p\right)_{ij}^{-1}$ は $H_{p,ij}$ の逆行列とする。

$$\sum_j H_{p,ij} \left(H_p\right)_{jk}^{-1} = \delta_{ik} \tag{123}$$

$A_{p,ij}$ の導出については B.3.1 節を参照。

続いて $\boldsymbol{q}^2 \to \infty$ のときの $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の漸近的挙動を調べる。$\boldsymbol{q}^2 \to \infty$ のとき $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ は

$$h_{p,ij} = \frac{12\delta_{ij} f_{pi}}{b^2} \frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \cdots \tag{124}$$

となる。従って式 (118) より

$$g_{p,ij} = \frac{\delta_{ij} b^2}{12 f_{pi}} \boldsymbol{q}^2 + \cdots \tag{125}$$

である。

式 (121), (125) を用いれば、2 次の頂点関数は

$$\Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{q}) \approx \frac{\delta_{pq}}{\bar{\phi}_p} \left[A_{p,ij} \frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + C_{p,ij} + \frac{b^2 \delta_{ij}}{12 f_{pi}} \boldsymbol{q}^2 \right] + \chi_{pi,qj} \tag{126}$$

と近似される。ただし、$C_{p,ij}$ は近似した関数が元の関数をなるべく高精度に再現できるように決定されるものとする。具体的には

$$C_{p,ij} = \begin{cases} \left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q}^*{}_{pi}) \right)_{ii} - A_{p,ii} \dfrac{1}{\boldsymbol{q}^{*2}_{pi}} - \dfrac{b^2}{12 f_{pi}} \boldsymbol{q}^{*2}_{pi} & (i=j) \\ -\dfrac{1}{4 N_p f_{pi} f_{pj}} & (i \neq j, l_{p,ij}^2 \neq 0) \\ 0 & (i \neq j, l_{p,ij}^2 = 0) \end{cases} \tag{127}$$

とする。ただし、

$$\boldsymbol{q}^{*2}_{pi} = \sqrt{\frac{12 f_{pi} A_{p,ii}}{b^2}} \tag{128}$$

であり、また $\left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q})\right)_{ij}$ は $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の逆行列の i,j 成分である。

$$\sum_j h_{p,ij}(\boldsymbol{q})\left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q})\right)_{jk} = \delta_{ik} \tag{129}$$

詳細な計算は B.3.2 節を参照。

式 (126) 逆 Fourier 変換を施して実空間表記に戻せば

$$\Gamma_{pi,qj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \approx \frac{\delta_{pq}}{\bar{\phi}_p}\left[A_{p,ij}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') + C_{p,ij}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') - \frac{b^2\delta_{ij}}{12f_{pi}}\nabla^2\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right] + \chi_{pi,qj}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \tag{130}$$

となる。従って自由エネルギー汎関数は次のような形となる。

$$\begin{aligned} F\left[\{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] = F\left[\{f_{pi}\bar{\phi}_p\}\right] &\\ + \sum_{p,ij}\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\,\frac{A_{p,ij}}{2\bar{\phi}_p}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\delta\phi_{pj}(\boldsymbol{r}) &\\ + \sum_{p,ij}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{C_{p,ij}}{2\bar{\phi}_p}\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\delta\phi_{pj}(\boldsymbol{r}) &\\ + \sum_{pi}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{b^2}{24f_{pi}\bar{\phi}_p}\left|\nabla\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\right|^2 &\\ + \sum_{pi,qj}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{\chi_{pi,qj}}{2}\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\delta\phi_{qj}(\boldsymbol{r}) &\\ + \cdots & \end{aligned} \tag{131}$$

臨界点近傍の系の挙動は式 (131) を使ってよく表わされる。

5.2 Flory-Huggins-de Gennes 理論の一般化 (一般化 Ohta-Kawasaki 理論の強偏析系への拡張)

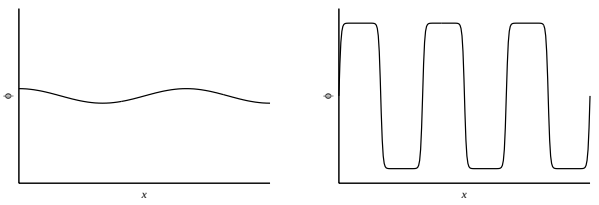
前節で導出した自由エネルギー (131) は Ginzburg-Landau 理論に基づいており、それゆえ基本的には弱偏析系を対象としたものである。しかしながら、実際に興味あるブロックコポリマー系の多くは本質的に強偏析である (図 16 参照) 。

式 (131) は偏析が弱い系に対しては正しいものの、偏析が強い系に対してはそのまま適用することができない。強偏析系で生じる不具合としては次のようなものがあることがわかっている。

- 界面張力のブロック比依存性が強すぎ る。界面張力 (より正確に言えば高分子鎖の配位エントロピー (conformational entropy)) はブロック比に依存しないことが他の理論により示されている。
- 濃度場が $0 \le \phi_{pi}(\boldsymbol{r}) \le 1$ を満たす保証がない。強偏析系では濃度揺らぎ $\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r}) = \phi_{pi}(\boldsymbol{r}) - f_{pi}\bar{\phi}_p$ が大きくなり、$\phi_{pi}(\boldsymbol{r}) < 0$ あるいは $\phi_{pi}(\boldsymbol{r}) > 1$ となってしまう。これは明らかに物理的に正しくない。
- マクロ相分離とミクロ相分離が共存する系では自由エネルギーや界面プロファイルの体積分率依存性が定性的に正しくない。例えばある体積分率のブロックコポリマー溶液を考える。この系ではブロックコポリマーは溶媒と非相溶であり、マクロ相分離を起こすものとする。マクロ

相分離したドメインのうち、ブロックコポリマーのドメインはミクロ相分離構造を構成する。いま、この溶液に溶媒を追加してブロックコポリマーの体積分率を変更すると、式 (131) によればブロックコポリマーのドメイン内の相分離構造が変化してしまう。物理的にこのようなことが起こるとは考えられない。(この問題はたとえ偏析が弱くても生じる。)

これらの不具合の原因は自由エネルギーを濃度揺らぎ $\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ について一様な濃度 $f_{pi}\bar{\phi}_p$ を基準として展開したことに起因する。非一様な濃度場を基準として展開を行えば問題を解決することができるが、そのためには非一様な濃度場のもとでの相関関数を解析的に求める必要があり、これは極めて困難である[21]。



(a) 弱偏析　　(b) 強偏析

図 16: 弱偏析および強偏析の概念図。弱偏析系では濃度場 ϕ は緩やかに空間変化しているが、強偏析系では 2 相に分離 $(\phi = 0, 1)$ して相の境界には明確な界面が存在する。Ginzburg-Landau 理論は偏析の弱い系を対象とする。

そこで、非一様な濃度場の下での展開を行う代わりに、物理的な要求を満たすように半経験的に自由エネルギー汎関数を変更することを考える。ポリマー系の密度汎関数理論の中で上述の制約を受けないものとして Flory-Huggins-de Gennes 理論がある。Flory-Huggins-de Gennes 理論は弱偏析系に対して得られた自由エネルギー汎関数に半経験的な拡張を行うことで、強偏析系に対しても適用可能な自由エネルギー汎関数を得たのであった [22]。式 (131) に同様の拡張を行うことで任意のブロックコポリマー系に対しても強偏析系まで適用できる自由エネルギー汎関数を得られる可能性がある。

まず Flory-Huggins-de Gennes 理論の導出と同様に、ポリマーの平均濃度 $\bar{\phi}_p$ を局所濃度 $\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ で置き換えることを考える。ホモポリマー系と同様に考えれば

$$\bar{\phi}_p \to \phi_p(\boldsymbol{r}) = \sum_i \phi_{pi}(\boldsymbol{r}) \tag{132}$$

という置き換えがまず考えられる。しかし、このような置き換えは次のような理由から不適切である。まず、1 成分のブロックコポリマーからなるメルトにおいてはポリマーの局所濃度はいたるところ 1 である $(\phi_p(\boldsymbol{r}) = 1)$ ため、この置き換えは意味をなさない。また、ブロックコポリマーブレンド系にこの置き換えを行った場合でも、Flory-Huggins-de Gennes 理論のように扱うことはできず、解析的な扱いは極めて困難である。さらに、長距離相互作用項の中では位置 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$ の 2 点の濃度ゆらぎが表れており、位置 $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$ について対称な形であるほうが自然と考えられる。これらの点を考慮すると、ブロックコポリマーポリマー濃度 $\bar{\phi}_p$ の代わりに平均サブチェーン濃度 $\bar{\phi}_{pi} = f_{pi}\bar{\phi}_{pi}$ を局所

[21] SCF では非一様な濃度場の下での相関が数値的に求められる。つまり、このような系で解析的に相関を求めるということは解析的に Edwards 方程式を解くことに相当する。Edwards 方程式はポリマーブラシ (固体壁に一端が固定されたポリマー) [19] やホモポリマーブレンドの界面の静的な構造 [57, 58] に対しては解析的に解かれているが、任意の条件下で解析的に解くのは実質的に不可能である。

[22] ただし、このような拡張の正当性、さらに言えば de Gennes が Flory-Huggins-de Gennes 理論の導出の際に実際に用いた手法については自明ではない。Lifshitz らによる ground state dominance 近似 [39]、Frusawa による密度汎関数積分理論 [59] や Pagonabarraga, Cates による粒子的描像に基づいた自由エネルギー汎関数理論 [60] 等、近年においてもなお議論が続いている。

濃度で置き換える、すなわち

$$\bar{\phi}_p = \sqrt{\frac{\bar{\phi}_{pi}\bar{\phi}_{pj}}{f_{pi}f_{pj}}} \to \sqrt{\frac{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\phi_{pj}(\boldsymbol{r}')}{f_{pi}f_{pj}}} \tag{133}$$

という置き換えを行うことが考えられる。

式 (133) の置き換えを行い、さらにその自由エネルギー汎関数が真の自由エネルギー汎関数の 2 階の変分形になっていると仮定すれば

$$\begin{aligned}
\delta^2 F\left[\{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & \sum_{p,ij}\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\,\frac{\sqrt{f_{pi}f_{pj}}}{2}A_{p,ij}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\frac{\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})}{\sqrt{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})}}\frac{\delta\phi_{pj}(\boldsymbol{r}')}{\sqrt{\phi_{pj}(\boldsymbol{r}')}} \\
& + \sum_{p,ij}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{\sqrt{f_{pi}f_{pj}}}{2}C_{p,ij}\frac{\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})}{\sqrt{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})}}\frac{\delta\phi_{pj}(\boldsymbol{r})}{\sqrt{\phi_{pj}(\boldsymbol{r})}} \\
& + \sum_{pi}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{b^2}{24\phi_{pi}(\boldsymbol{r})}\left|\nabla\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\right|^2 \\
& + \sum_{pi,qj}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{\chi_{pi,qj}}{2}\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\delta\phi_{qj}(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{134}$$

を得る。式 (134) を $\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ について積分すれば [23] 結局、自由エネルギー汎関数として

$$\begin{aligned}
F\left[\{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & \sum_{p,ij}\int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}'\,2\sqrt{f_{pi}f_{pj}}A_{p,ij}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\sqrt{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\phi_{pj}(\boldsymbol{r}')} \\
& + \sum_{pi}\int d\boldsymbol{r}\,f_{pi}C_{p,ii}\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\ln\phi_{pi}(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_{p,i\neq j}\int d\boldsymbol{r}\,2\sqrt{f_{pi}f_{pj}}C_{p,ij}\sqrt{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\phi_{pj}(\boldsymbol{r})} \\
& + \sum_{pi}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{b^2}{24\phi_{pi}(\boldsymbol{r})}\left|\nabla\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\right|^2 \\
& + \sum_{pi,qj}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{\chi_{pi,qj}}{2}\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\phi_{qj}(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{135}$$

を得る。式 (135) 第 2 項は Flory-Huggins エントロピー、第 5 項は Flory-Huggins 相互作用に相当する。また、第 1 項は Ohta-Kawasaki 型長距離相互作用、第 4 項は界面張力に相当する。第 3 項は Flory-Huggins-de Gennes 理論や Ohta-Kawasaki 理論には相当するものが存在しないが、スピノーダル点を合わせるための補正項であると考えられる。

[23] ここでは変分に対する逆操作の意味で積分という言葉を用いた。具体的には以下のような操作となる。

$$\delta\phi(\boldsymbol{r}) \to \phi(\boldsymbol{r}), \qquad \frac{\delta\phi(\boldsymbol{r})}{\sqrt{\phi(\boldsymbol{r})}} \to 2\sqrt{\phi(\boldsymbol{r})}, \qquad \frac{[\delta\phi(\boldsymbol{r})]^2}{2\phi(\boldsymbol{r})} \to \phi(\boldsymbol{r})\ln\phi(\boldsymbol{r}) - \phi(\boldsymbol{r})$$

式 (135) をさらに書き換えれば

$$
\begin{aligned}
F\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & \sum_{p,ij} \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}'\, 2\sqrt{f_{pi} f_{pj}} A_{p,ij} \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \psi_{pj}(\boldsymbol{r}') \\
& + \sum_{pi} \int d\boldsymbol{r}\, 2 f_{pi} C_{p,ii} \psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) \ln \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_{p,i\neq j} \int d\boldsymbol{r}\, 2\sqrt{f_{pi} f_{pj}} C_{p,ij} \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \psi_{pj}(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_{pi} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{b^2}{6} \left|\nabla \psi_{pi}(\boldsymbol{r})\right|^2 \\
& + \sum_{pi,qj} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{pi,qj}}{2} \psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) \psi_{qj}^2(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{136}
$$

を得る。ただし

$$
\psi_{pi}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})} \tag{137}
$$

で表わされる新しいオーダーパラメータを導入した [24]。式 (136) は平均濃度 $\bar{\phi}_p$ を含まず、強偏析系にも適用可能であると考えられる。

5.3 自由エネルギー汎関数の検証

本節では我々の理論と既存の密度汎関数理論 (Flory-Huggins-de Gennes 理論、Ohta-Kawasaki 理論) との関係や SCF のシミュレーション結果と自由エネルギー汎関数 (136) を用いたシミュレーション結果の比較をもとに自由エネルギー (136) の精度の検証を行う。

5.3.1 ホモポリマーブレンド

ホモポリマーブレンド系では各ポリマーはサブチェーンを 1 つしか含まないため添え字 $i, j, \ldots$ を省略する。また、各ホモポリマーの重合度を N_p とする。まず、A_p, C_p を求める。式 (122) より

$$
A_p = -\left(H_p\right)^{-1} + \frac{\left(H_p\right)^{-1}\left(H_p\right)^{-1}}{\left(H_p\right)^{-1}} = 0 \tag{138}
$$

従ってホモポリマーブレンド系では長距離相互作用がないことがわかる。また、式 (128) (127) より

$$
{\boldsymbol{q}^*}_p^2 = \sqrt{\frac{12 A_p}{b^2}} = 0 \tag{139}
$$

$$
C_p = \left(h_p^{-1}({\boldsymbol{q}^*}_p)\right) - \frac{b^2}{12} {\boldsymbol{q}^*}_p^2 = \frac{1}{N_p} \tag{140}
$$

[24] オーダーパラメータ $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ は自由エネルギーの表記を簡単にするために導入された。しかしながら、これは Lifshitz の ψ フィールドや SCF における経路積分、あるいは量子力学系における波動関数と同様の役割を果たすものと考えられる。すなわち、$\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ 自身は物理的意味を持たず、2 乗ノルムが確率を与えるような量である。ただ、それらの関係はまだ理論的に示されてはいない。$\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ を波動関数として解釈すれば、式 (136) の長距離相互作用は量子系の Coulomb 相互作用、界面張力は運動エネルギー、Flory-Huggins 相互作用は場の理論によく現れる ϕ^4 相互作用 (この場合は ψ^4 相互作用) と考えることもできる。また、SCF を解析的に扱う際に用いられる ground state dominance 近似 [32, 39] を用いた際には $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ は経路積分に他ならないことがわかる。しかしながら現在考えている系が ground state dominance 近似を用いた場合に相当するかどうかは別問題である (ground state dominance 近似が正しい結果を与えるのは $N \to \infty$ の極限である)。

となる。

式 (138), (140) を式 (136) に代入すれば

$$
\begin{aligned}
F\left[\{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] = & \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{1}{N_p}\phi_p(\boldsymbol{r}) \ln \phi_p(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_p \int d\boldsymbol{r}\, \frac{b^2}{24\phi_p(\boldsymbol{r})} \left|\nabla \phi_p(\boldsymbol{r})\right|^2 \\
& + \sum_{p,q} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{p,q}}{2}\phi_p(\boldsymbol{r})\phi_q(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{141}
$$

を得る。式 (141) の自由エネルギーは Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギー (97) に他ならない。

図 17 にシミュレーションで得られた A, B ホモポリマーブレンドの界面近傍の濃度プロファイルを示す。密度汎関数理論 (Flory-Huggins-de Gennes 理論) による結果は SCF による結果と弱偏析から強偏析まですべての領域でよく一致していることがわかる [25]。

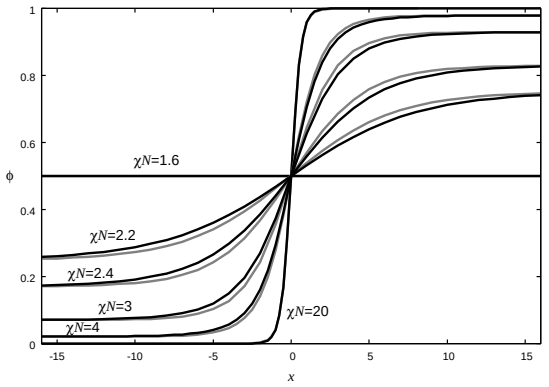


図 17: A, B ホモポリマーブレンド系の界面の濃度プロファイル。黒: 密度汎関数理論、灰色: SCF によるシミュレーション結果。

5.3.2 AB ジブロックコポリマーメルト

AB ジブロックコポリマーメルト系では系に含まれるポリマー種は AB ジブロックコポリマー 1 種類なので添え字 $p, q, \ldots$ を省略する。AB ジブロックコポリマーの重合度を N、A ブロックのブロック比を f、B ブロックのブロック比を $1-f$ とする。A_{ij}, C_{ij} は式 (122) 、(127) より

$$
A_{ij} = \frac{9}{N^2 b^2 f^2 (1-f)^2} \begin{bmatrix} (1-f)^2 & -f(1-f) \\ -f(1-f) & f^2 \end{bmatrix} \tag{142}
$$

$$
C_{ij} = \frac{1}{Nf(1-f)} \begin{bmatrix} s(f) & -1/4 \\ -1/4 & s(1-f) \end{bmatrix} \tag{143}
$$

となる。ただし、$s(f)$ は式 (128), (127) より決定される f のみに依存する関数である。

A ブロックのセグメント濃度を $\delta\phi_A(\boldsymbol{r}) = \delta\phi(\boldsymbol{r})$ として非圧縮条件

$$
\delta\phi_A(\boldsymbol{r}) + \delta\phi_B(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{144}
$$

[25] Flory-Huggins-de Gennes 理論による結果がここまで SCF の結果とよく一致するということは決して自明な事ではない。ブロックコポリマーが含まれる系ではここまでの精度は出ないのである。RPA 2 次レベルの近似と濃度場の置き換えだけでここまでの精度が得られるというのは驚くべきことと言える。

を課せば B ブロックのセグメント濃度は $\delta\phi_B(\boldsymbol{r}) = -\delta\phi(\boldsymbol{r})$ となり、自由エネルギー $\delta\phi(\boldsymbol{r})$ の汎関数として表わされる。

系の偏析が弱いとき、自由エネルギーは式 (131), (142), (143) より

$$\begin{aligned} F\left[\{\delta\phi(\boldsymbol{r})\}\right] = & F\left[\{0\}\right] \\ & + \int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \, \frac{9}{2N^2b^2f^2(1-f)^2}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta\phi(\boldsymbol{r})\delta\phi(\boldsymbol{r}) \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, \frac{b^2}{24f(1-f)} \left|\nabla\delta\phi(\boldsymbol{r})\right|^2 \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, (-\bar{\chi})\delta\phi(\boldsymbol{r})\delta\phi(\boldsymbol{r}) \\ & + W(\delta\phi(\boldsymbol{r})) \end{aligned} \tag{145}$$

ただし、$\bar{\chi}$ は有効 χ パラメータであり

$$\bar{\chi} = \chi_{AB} - \frac{s(f) + s(1-f) + 1/2}{Nf(1-f)} \tag{146}$$

で定義される。$W(\delta\phi(\boldsymbol{r}))$ は 3 次以上の高次項の寄与を表わすものとする。また、AB ジブロックコポリマーメルト系では $\bar{\phi} = 1$ であることを用いた。式 (145) は Ohta-Kawasaki 自由エネルギー (108) に一致する。

偏析が強いときの自由エネルギーは式 (136), (142), (143) より

$$\begin{aligned} F\left[\{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] = & \int d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{r}' \, \frac{18}{N^2b^2f(1-f)}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\tau(\boldsymbol{r})\tau(\boldsymbol{r}') \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, \frac{1}{N}\left[\frac{s(f)}{1-f}\phi(\boldsymbol{r})\ln\phi(\boldsymbol{r}) + \frac{s(1-f)}{f}(1-\phi(\boldsymbol{r}))\ln(1-\phi(\boldsymbol{r}))\right] \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, \frac{1}{N\sqrt{f(1-f)}}\sqrt{\phi(\boldsymbol{r})(1-\phi(\boldsymbol{r}))} \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, \frac{b^2}{24\phi(\boldsymbol{r})(1-\phi(\boldsymbol{r}))}\left|\nabla\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\right|^2 \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, \chi_{AB}\phi(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{147}$$

となる。ただし

$$\tau(\boldsymbol{r}) \equiv \sqrt{(1-f)\phi(\boldsymbol{r})} - \sqrt{f(1-\phi(\boldsymbol{r}))} \tag{148}$$

とした。式 (147) は Ohta-Kawasaki 自由エネルギー (108), (112) とは一致しない。しかしながら、改良版の Ohta-Kawasaki 理論と同様に界面張力は f 依存性を持たない。

式 (136) を用いたシミュレーションで得られた AB ジブロックコポリマーメルト系の相図を図 18 に示す。SCF による相図と我々の密度汎関数理論による相図は定量的には違いが見られるものの、定性的にはよく一致していることがわかる。臨界点における $\chi_c N$ は我々の理論による値は 10.554 であり、SCF による値は 10.495 である [3]。特に、我々の自由エネルギー汎関数から得られた相図ではダブルジャイロイド相が安定な領域が存在する。従来の密度汎関数理論では安定なダブルジャイロイド相が存在するという報告例は少ない [61, 62]。

また、図 19 に式 (136) を用いたシミュレーションで得られた対称 AB ジブロックコポリマーのラメラ構造の濃度プロファイルを示す。我々の理論と SCF は χN の大きい部分でよく一致すること

がわかる [26]。このことから、濃度場の置き換え (133) をもとにした強偏析系への拡張はブロックコポリマー系でも有効であると考えられる。

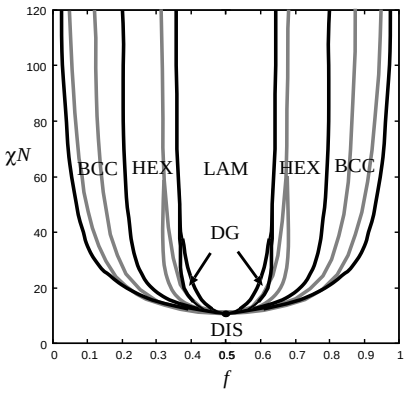


図 18: AB ジブロックコポリマー系の相図。黒: 密度汎関数理論、灰色: SCF によるシミュレーション結果 [3]。DIS: 一様状態 (disordered)、LAM: ラメラ (lamellar)、 HEX: ヘキサゴナルシリンダ (hexagonal cylinder)、BCC: BCC スフィア (BCC sphere)、 DG: ダブルジャイロイド (double gyroid)

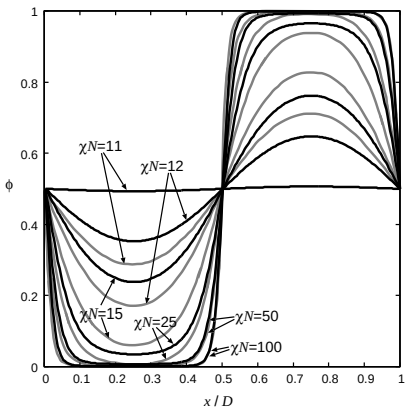


図 19: 対称 AB ジブロックコポリマー系 ($f_A = f_B = 0.5$) のラメラ構造の濃度プロファイル。ラメラの周期を D とする。黒: 密度汎関数理論、灰色: SCF によるシミュレーション結果 [3]。

5.4 他の密度汎関数理論との比較

Bohbot-Raviv, Wang の理論

Bohbot-Raviv, Wang は我々の理論と同様に任意の形状を持つブロックコポリマーメルト系に適用できる密度汎関数理論を提唱している [25] 。Bohbot-Raviv, Wang は任意形状のブロックコポリマーメルト系を扱う自由エネルギーとして以下の形の自由エネルギー汎関数を用いた。

$$F\left[\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}\right] = F_{\mathrm{ref}}\left[\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}\right] + \Delta F\left[\{\Delta\phi_i(\boldsymbol{q})\}\right] \tag{149}$$

$$F_{\mathrm{ref}}\left[\{\phi_i(\boldsymbol{r})\}\right] = \sum_i \int d\boldsymbol{r}\, \frac{1}{f_i N}\phi_i(\boldsymbol{r}) \ln \phi_i(\boldsymbol{r}) \tag{150}$$

$$\Delta F\left[\{\Delta\phi_i(\boldsymbol{q})\}\right] = \frac{1}{2}\sum_{ij} \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\boldsymbol{q}\, \Gamma_{ij}(\boldsymbol{q})\Delta\phi_i(\boldsymbol{q})\Delta\phi_j(-\boldsymbol{q}) \tag{151}$$

$$- \sum_i \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\boldsymbol{q}\, \frac{1}{f_i N}\Delta\phi_i(\boldsymbol{q})\Delta\phi_i(-\boldsymbol{q}) \tag{152}$$

ただし、ブロックコポリマーメルトのみを考えているため添え字 p を省略した。また、

$$\Delta\phi_i(\boldsymbol{r}) = \phi_i(\boldsymbol{r}) - f_i \tag{153}$$

[26] Leibler 理論などの Ginzburg-Landau 理論は通常臨界点近傍、すなわち偏析の弱い部分でよく SCF と一致する [3]。臨界点近傍では散乱関数の極大値を与える $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}^*$ 付近のみで系の振る舞いが決定されるため、全ての $\boldsymbol{q}$ に対して散乱関数を近似することを目的とした Ohta-Kawasaki 型近似では精度が多少下がることが知られている。

である。$\Gamma_{ij}(\boldsymbol{q})$ は RPA を用いれば以下のように表わせる。

$$\Gamma_{ij}(\boldsymbol{q}) \approx \left(S^{(0)}(\boldsymbol{q})\right)^{-1}_{ij} + \chi_{ij} \tag{154}$$

我々の理論とは異なり、$\Gamma_{ij}(\boldsymbol{q})$ についてはこれ以上の近似を行わず数値的に計算するものとする (Fourier 空間で計算する)。

式 (150) は個々のサブチェーンが結合されていないと見なしたときの Flory-Huggins エントロピーである。また、式 (151) は Ginzburg-Landau 自由エネルギー (81) の $\Delta\phi_i(\boldsymbol{r})$ についての 2 次の項から Flory-Huggins エントロピー (150) の寄与を除いたものである。すなわち、Bohbot-Raviv, Wang の自由エネルギー (150) は Ginzburg-Landau 自由エネルギーにおいて $\Delta\phi_i(\boldsymbol{r})$ について 2 次の項を頂点関数から求め、3 次以上の高次項を Flory-Huggins 自由エネルギーで近似したものと見なすことができる [27]。

我々の理論との最も大きな差は 2 次の頂点関数に対する Ohta-Kawasaki 型近似および強偏析系への拡張の有無である。弱偏析系に対しては Bohbot-Raviv, Wang の理論は定性的、定量的に正しい結論を与えるが、偏析が強い系に対しては例えば界面張力の f 依存性などの問題が生じると考えられる。また、彼らの理論はブレンド系を扱っていないが、ブレンド系に拡張した場合、体積分率への依存性の問題が生じてしまう (我々の行った濃度場の置き換え (133) を適用することでこれらの問題は解決できる) 。また、逆空間で頂点関数を直接数値的に求めるのは我々の方法に比べて計算コストが大きい。

Frusawa の理論

Frusawa は密度汎関数積分理論 (density functional integral theory) を用いてジブロックコポリマー溶液系の自由エネルギーを導出している [59]。Frusawa の理論によれば対称ジブロックコポリマー溶液系 ($f_A = f_B = 0.5$ のジブロックコポリマーと A モノマーのブレンド系) の自由エネルギー汎関数は以下の形で与えられる。

$$\begin{aligned} F\left[\phi_A(\boldsymbol{r}), \phi_B(\boldsymbol{r}), \phi_S(\boldsymbol{r})\right] = & \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' \, \frac{18}{N^2 b^2} \eta_{AB}(\boldsymbol{r}) \mathcal{G}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \frac{\eta_{AB}(\boldsymbol{r})}{\phi_{AB}(\boldsymbol{r})} \\ & + \int d\boldsymbol{r} \left[\left(\phi_S(\boldsymbol{r}) \ln \phi_S(\boldsymbol{r}) - \phi_S(\boldsymbol{r})\right) + \left(\frac{\phi_{AB}(\boldsymbol{r})}{N_{AB}} \ln \frac{\phi_{AB}(\boldsymbol{r})}{N_{AB}} - \frac{\phi_{AB}(\boldsymbol{r})}{N_{AB}} \right) \right] \\ & + \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{b^2}{24} \frac{|\nabla^2 \phi_{AB}(\boldsymbol{r})|^2}{\phi_{AB}(\boldsymbol{r})} + \frac{b^2}{24} \left(\nabla \eta_{AB}(\boldsymbol{r})\right) \cdot \left(\nabla \frac{\eta_{AB}(\boldsymbol{r})}{\phi_{AB}(\boldsymbol{r})} \right) \right] \\ & + \int d\boldsymbol{r} \, \chi_{AB} (\phi_A(\boldsymbol{r}) + \phi_S(\boldsymbol{r})) \phi_B(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{155}$$

ただし、$\phi_A(\boldsymbol{r}), \phi_B(\boldsymbol{r}), \phi_S(\boldsymbol{r})$ はそれぞれジブロックコポリマーの A セグメント、B セグメントの濃度、溶媒の濃度を表す。また、

$$\phi_{AB}(\boldsymbol{r}) = \phi_A(\boldsymbol{r}) + \phi_B(\boldsymbol{r}) \tag{156}$$

$$\eta_{AB}(\boldsymbol{r}) = \phi_A(\boldsymbol{r}) - \phi_B(\boldsymbol{r}) \tag{157}$$

[27] 濃度ゆらぎについて 3 次以上の高次項を近似する際に Flory-Huggins 自由エネルギーを用いるという近似自体は Bohbot-Raviv, Wang 以前より用いられている [30]。

とする。Frusawa の自由エネルギーは我々の理論とは異なる形をしているが、体積分率依存性を持たない点や Flory-Huggins エントロピー項といった Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギーの持つ特徴が我々の理論よりも自然に取りこまれている。

Frusawa の自由エネルギーはミセル系にも適用できることが期待されるが、Flory-Huggins エントロピーを含む系は後に示すように数値不安定性のために安定なシミュレーションを行うのが非常に困難である。

6 シミュレーション手法

6.1 密度汎関数理論を用いたシミュレーション手法

6.1.1 ダイナミクス (弱偏析系)

系の偏析が弱いとき、つまり自由エネルギーが Ohta-Kawasaki 型の Ginzburg-Landau 自由エネルギー (131) で現されるとき、系の時間発展は時間依存 Ginzburg-Landau (time dependent Ginzburg Landau, TDGL) 方程式 [49] でよく表現される。セグメント濃度揺らぎ $\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ は保存量であるからいま考えている系の TDGL 方程式は $\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ が保存則を満たすような時間発展方程式 (model B) となる。

まず、濃度場の感じる熱力学的な力を記述するために自由エネルギー (131) を用いて系の化学ポテンシャルを定義する。

$$\mu_{pi}^{(\phi)}(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{\delta F\left[\{\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta(\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r}))} \tag{158}$$

化学ポテンシャルの勾配によって濃度揺らぎの流束が生じるとすれば (Fick の法則) 流束 $\boldsymbol{j}_{pi}(\boldsymbol{r})$ は

$$\boldsymbol{j}_{pi}(\boldsymbol{r}) = -\sum_{qj}\int d\boldsymbol{r}'\,\mathcal{L}_{pi,qj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\nabla\mu_{pi}^{(\phi)}(\boldsymbol{r}) \tag{159}$$

と表せる。ただし $\mathcal{L}_{pi,qj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ は易動度 (mobility) と呼ばれるパラメータである (Onsager 係数とも呼ばれる)。ここでは簡単のために易動度は定数であるとする[28]。

$$\mathcal{L}_{pi,qj}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = L\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\delta_{pi,qj} \tag{160}$$

濃度揺らぎ $\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ は保存量であるから、保存則

$$\frac{\partial(\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r}))}{\partial t} + \nabla\cdot\boldsymbol{j}_{pi}(\boldsymbol{r}) = 0 \tag{161}$$

が成立する。式 (159), (160) を (161) に代入すれば

$$\frac{\partial(\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r}))}{\partial t} = L\nabla^2\mu_{pi}^{(\phi)}(\boldsymbol{r}) = -L\nabla^2\frac{\delta F\left[\{\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta(\delta\phi_{pi}(\boldsymbol{r}))} \tag{162}$$

を得る。式 (162) が系のダイナミクスを記述する TDGL 方程式である。系の自由エネルギーが長距離相互作用を含まない場合 (ホモポリマーブレンド) には式 (162) はいわゆる Cahn-Hilliard 方程式

[28] 複雑な力学特性を持つ高分子系では易動度は一般に定数では表せず、複雑な形になると考えられる。近年、高分子系の特徴である粘弾性 (viscoelasticity) を取り込んだダイナミクス (SCF) の研究も行われている [63]。また、流体力学的相互作用 (hydrodynamic interaction) が存在すると、それによっても易動度は影響を受ける [10, 38]。そのため流体力学相互作用も易動度や発展方程式自体に取り込む必要がある。これは Oseen テンソル (Oseen tensor) [34, 38] を用いたり発展方程式として model H [49] を用いることで解決できる。

になる。Ohta-Kawasaki 型の長距離相互作用を含む TDGL 方程式は Cahn-Hilliard-Oono 方程式と呼ばれる。Cahn-Hilliard 型方程式の効率的で安定な解法として Oono, Puri によって提案されたセルダイナミクス (cell dynamics) 法が挙げられる [64–66]。セルダイナミクス法はジブロックコポリマー系にも適用されている [31, 67, 68]。

強偏析系についても我々の導出した自由エネルギー (136) を用いて同様の TDGL 方程式を導くことができるが、式 (136) を用いると数値不安定性が生じてしまい数値的に解くことが極めて困難になってしまうことがわかっている。そこで、本研究では次節で導く $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ をオーダーパラメータとする非保存系の TDGL 方程式を用いて平衡構造シミュレーションを行う。

6.1.2 平衡構造

系の平衡構造は式 (136) で与えられる自由エネルギーを最小化するような濃度場として与えられる。系の平衡構造を得るだけであればダイナミクスを再現する必要はなく、自由エネルギーが効率よく最少となるように濃度場を発展させてやればよい。そこで、非保存系の TDGL 方程式 (model A)

$$\frac{\partial \phi_{pi}(\boldsymbol{r})}{\partial t} = -L\mu_{pi}^{(\phi)}(\boldsymbol{r}) = -L\frac{\delta F\left[\{\phi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta \phi_{pi}(\boldsymbol{r})} \tag{163}$$

を用いて系を発展させれば効率良く平衡構造を得ることができる[29]。ただし、保存則が (局所的にではなく) 系全体で満たされるように拘束条件を与える必要がある。

本節では濃度場 $\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の代わりに $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ を発展させることで系の平衡構造をシミュレーションする方法を導入する [26]。この方法には濃度場を発展させる場合と比べて数値的に安定であるという大きな利点がある。Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギー (97) を用いて $\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ を数値的に発展させた場合、ダイナミクス、平衡構造シミュレーションともに数値不安定性が表れることがよく知られている。この不安定性は $\phi_p(\boldsymbol{r})\log\phi_p(\boldsymbol{r})$ や $1/\phi_p(\boldsymbol{r})$ といった因子に由来するものである。Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギー (97) の濃度場に対する化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned}
\mu_{pi}^{(\phi)}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\delta F\left[\{\phi_p(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta \phi_p(\boldsymbol{r})} \\
&= \frac{1}{N_p}\left[1+\ln\phi_p(\boldsymbol{r})\right] \\
&\quad - \frac{b^2}{24}\left[\frac{\nabla^2\phi_p(\boldsymbol{r})}{\phi_p(\boldsymbol{r})} + \left|\frac{\nabla\phi_p(\boldsymbol{r})}{\phi_p(\boldsymbol{r})}\right|^2\right] \\
&\quad + \sum_p \chi_{p,q}\phi_q(\boldsymbol{r})
\end{aligned} \tag{164}$$

となる。濃度場の定義域は $0 \le \phi_p(\boldsymbol{r}) \le 1$ であるが、式 (164) は $\phi_p(\boldsymbol{r}) = 0$ で特異性を持つ[30]。高分子系の偏析は通常十分強い ($\chi N \gg 1$) ことを考えれば相分離した状態では濃度は十分 0 に近くなる。したがって式 (164) を数値的に扱うのは非常に困難であることがわかる。我々の自由エネルギー (136) も同様の因子を含むため同様の問題が生じる。

ここで、自由エネルギー (136) が $\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ ではなく $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の汎関数として記述されていたことから、$\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ を新たなオーダーパラメータと見なした場合について考えてみる。そこで、まず $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$

[29] 単純な Ginzburg-Landau 型自由エネルギーで記述される系では、特徴的ドメインサイズ l が保存型の発展方程式に従う場合は $l \propto t^{1/3}$、非保存型の発展方程式に従う場合は $l \propto t^{1/2}$ となることが知られている。

[30] この数値不安定性を防ぐためには、例えば濃度に依存する易動度を用いたり [17]、自由エネルギーを濃度ゆらぎについて展開し、適当な次数で打ち切った Ginzburg-Landau 型自由エネルギーを用いるという方法もある [30]。

に対する化学ポテンシャルを求めてみる。

$$\begin{aligned}\mu_{pi}^{(\psi)}(\boldsymbol{r}) &= \frac{\delta F\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta\psi_{pi}(\boldsymbol{r})} \\ &= \sum_j \int d\boldsymbol{r}'\, 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}}A_{p,ij}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pj}(\boldsymbol{r}') \\ &\quad + 2f_{pi}C_{p,ii}\left[\psi_{pi}(\boldsymbol{r}) + 2\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\ln\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\right] \\ &\quad + \sum_{j(j\neq i)} 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}}C_{p,ij}\psi_{pj}(\boldsymbol{r}) \\ &\quad - \frac{b^2}{3}\nabla^2\psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \\ &\quad + \sum_{qj}\chi_{pi,qj}\psi_{qj}^2(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{165}$$

式 (165) は $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})=0$ でも特異性を持たず、それゆえ $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ を発展させれば $\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ を発展させる場合と比べて非常に安定にシミュレーションを行うことができる。$\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の発展方程式は

$$\frac{\partial\psi_{pi}(\boldsymbol{r})}{\partial t} = -L\mu_{pi}^{(\psi)}(\boldsymbol{r}) = -L\frac{\delta F\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta\psi_{pi}(\boldsymbol{r})} \tag{166}$$

となる。系には拘束条件として質量保存則および非圧縮条件が課される。

$$\int d\boldsymbol{r}\,\psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) = Vf_{pi}\bar{\phi}_p \tag{167}$$

$$\sum_{pi}\psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) = 1 \tag{168}$$

ここで V は系の体積である。

$$V = \int d\boldsymbol{r} \tag{169}$$

式 (167), (168) に対応する自由エネルギーは次のような形になる。

$$\begin{aligned}F_{\text{constraint}}\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] &= \sum_{pi}\frac{1}{2}\lambda_{pi}\left[\int d\boldsymbol{r}\ \left[\psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) - f_{pi}\bar{\phi}_p\right]\right] \\ &\quad + \int d\boldsymbol{r}\,\frac{1}{2}\kappa(\boldsymbol{r})\left[\sum_{pi}\left[\psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) - f_{pi}\bar{\phi}_p\right]\right] \\ &= \sum_{pi}\int d\boldsymbol{r}\,\frac{1}{2}\left[\lambda_{pi}+\kappa(\boldsymbol{r})\right]\left[\psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) - f_{pi}\bar{\phi}_p\right]\end{aligned} \tag{170}$$

ただし、$\lambda_{pi}, \kappa(\boldsymbol{r})$ はそれぞれ質量保存則、非圧縮条件に対応する Lagrange 未定乗数である。

式 (166) を拘束条件を含めた形で書き直せば

$$\frac{\partial\psi_{pi}(\boldsymbol{r})}{\partial t} = -L\mu_{pi}(\boldsymbol{r}) \tag{171}$$

$$
\begin{aligned}
\mu_{pi}(\boldsymbol{r}) \equiv & \frac{\delta F\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta\psi_{pi}(\boldsymbol{r})} + \frac{\delta F_{\text{constraint}}\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right]}{\delta\psi_{pi}(\boldsymbol{r})} \\
= & \sum_j \int d\boldsymbol{r}'\, 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij} \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pj}(\boldsymbol{r}') \\
& + 2f_{pi}C_{p,ii}\left[\psi_{pi}(\boldsymbol{r}) + 2\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\ln\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\right] \\
& + \sum_{j(j\neq i)} 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} C_{p,ij}\psi_{pj}(\boldsymbol{r}) \\
& - \frac{b^2}{3}\nabla^2\psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_{qj} \chi_{pi,qj}\psi_{qj}^2(\boldsymbol{r}) \\
& + \left[\lambda_{pi} + \kappa(\boldsymbol{r})\right]\psi_{pi}(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{172}
$$

となる。

6.2 数値スキーム

$\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の発展方程式 (171), (172) は $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ について強い非線形性を持っており、さらに Green 関数を含む非局所的な相互作用項を含んでいる。本節では式 (171), (172) を数値的に解くために用いたスキームについて記述する。

まず、式 (171) を時間について差分化する。

$$
\begin{aligned}
\frac{\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r}) - \psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})}{\Delta t} &= -L\mu_{pi}(\boldsymbol{r}) \\
\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r}) &= \psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) - \omega\mu_{pi}(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{173}
$$

ただし、$\psi^{(n)}(\boldsymbol{r})$ は n 回目の緩和ステップにおける $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の値である。Δt は時間刻みであり、発展が安定に行える範囲内で適当に選ばれるものとする。また、$\omega = L\Delta t$ とした。

なお、空間座標についても時間と同様に差分化を行うが、表記を簡単にするため以降も連続場表示を用いる (実際の計算には最隣接近傍を使った中心差分を用いた)。

6.2.1 Green 関数の計算

化学ポテンシャル (172) 中の Green 関数を含む項を考える。

$$
\begin{aligned}
\mu_{pi}^{(\text{long range})}(\boldsymbol{r}) &= \sum_j \int d\boldsymbol{r}'\, 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pj}(\boldsymbol{r}') \\
&= \sum_j 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij}\left[\int d\boldsymbol{r}'\, \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pi}(\boldsymbol{r}')\right]
\end{aligned}
\tag{174}
$$

式 (109) の Green 関数の定義より

$$
\begin{aligned}
-\nabla^2 \int d\boldsymbol{r}'\, \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pi}(\boldsymbol{r}') &= \int d\boldsymbol{r}'\, \left[-\nabla^2\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\right]\psi_{pi}(\boldsymbol{r}') \\
&= \int d\boldsymbol{r}'\, \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pi}(\boldsymbol{r}') \\
&= \psi_{pi}(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{175}
$$

であるから、$\mu_{pi}^{(\text{long range})}(\boldsymbol{r})$ は Poisson 方程式 (175) の解を用いて表わすことができる。

系の境界条件が周期境界条件のときに Poisson 方程式を高速に解く方法として FFT (fast Fourier transformation) を用いる方法がある。Poisson 方程式 (175) を Fourier 変換すれば

$$\begin{aligned} \boldsymbol{q}^2 \int d\boldsymbol{r}\, e^{i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{q}} \left[\int d\boldsymbol{r}'\, \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pi}(\boldsymbol{r}') \right] &= \int d\boldsymbol{r}\, e^{i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{q}} \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \\ \int d\boldsymbol{r}\, e^{i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{q}} \left[\int d\boldsymbol{r}'\, \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pi}(\boldsymbol{r}') \right] &= \frac{1}{\boldsymbol{q}^2}\psi_{pi}(\boldsymbol{q}) \end{aligned} \tag{176}$$

となるから、これを逆 Fourier 変換すれば

$$\int d\boldsymbol{r}'\, \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pi}(\boldsymbol{r}') = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d\boldsymbol{q}\, e^{-i\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{q}} \frac{1}{\boldsymbol{q}^2}\psi_{pi}(\boldsymbol{q}) \tag{177}$$

となる。従って、FFT を用いて $\psi_{pi}(\boldsymbol{q})$ を求め、$1/\boldsymbol{q}^2$ を乗じてから逆 FFT を用いれば Poisson 方程式の解が得られる。演算量は $O(N \ln N)$ であり、Gauss-Seidel 法や SOR (succesive over relaxation) 法といった緩和法 ($O(N^2)$) よりも高速である。FFT には FFTW [31] [69] を用いた。

また、格子点数が基数のべき乗で表現できない場合や前ステップからの $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の変化が小さい場合は緩和法でも高速に Green 関数を計算することができると期待される [32]。このような場合を扱うために FFT を用いた Poisson 方程式ソルバーとは別にマルチグリッド法 (multigrid method) を用いた Poisson 方程式のソルバーを実装した (C 節を参照)。

6.2.2 保存則

Lagrange 未定乗数法による拘束条件について考える。Lagrange 未定乗数を用いて系に課せられている拘束のうち、保存則を確実に満たすように次の時間分割を行う。

$$\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) = \psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) - \omega\mu_{pi}^{\prime(n)}(\boldsymbol{r}) \tag{178}$$

$$\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r}) = \psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) - \omega\lambda_{pi}\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) \tag{179}$$

ここで、$\mu'^{(n)}(\boldsymbol{r})$ はステップ n における保存則による寄与を含まない化学ポテンシャルである。

$$\begin{aligned} \mu_{pi}^{\prime(n)}(\boldsymbol{r}) \equiv & \sum_j \int d\boldsymbol{r}'\, 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij} \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r}') \\ & + 2f_{pi}C_{p,ii}\left[\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) + 2\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})\ln\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right] \\ & + \sum_{j(j\neq i)} 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}}C_{p,ij}\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r}) \\ & - \frac{b^2}{3}\nabla^2\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) \\ & + \sum_{qj} \chi_{pi,qj}\left[\psi_{qj}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right]^2 \\ & + \kappa^{(n)}(\boldsymbol{r})\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{180}$$

[31] `http://www.fftw.org/`

[32] FFTW は基数として $2, 3, 5, 7, 11, 13$ を扱える。また、格子点数が素数の (最も効率が悪い) 場合でも計算量は $O(N \ln N)$ である。そのため実際には大半の場合 FFT を用いた直接法のほうが高速に Poisson 方程式を解くことができるようである。

Lagrange 未定乗数 λ_{pi} は $\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r})$ が保存則 (167) を満たすように決定される。式 (179) より

$$
\begin{aligned}
(1-\omega\lambda_{pi})^2 \int d\boldsymbol{r}\, \left[\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r})\right]^2 = \int d\boldsymbol{r}'\, \left[\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r})\right]^2 = V f_{pi} \bar{\phi}_p \\
1-\omega\lambda_{pi} = \sqrt{\frac{V f_{pi}\bar{\phi}_p}{\displaystyle\int d\boldsymbol{r}\, \psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r})}}
\end{aligned}
\tag{181}
$$

であるから、式 (179) は次のように書き直せる。

$$
\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r}) = \sqrt{\frac{V f_{pi}\bar{\phi}_p}{\displaystyle\int d\boldsymbol{r}\, \psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r})}}\, \psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) \tag{182}
$$

6.2.3 交互方向陰的解法 (ADI)

化学ポテンシャル (180) は $\nabla^2\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})$ に比例する項を含んでいる。そこで、$\nabla^2\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})$ についてのみ陰的に解く半陰的なスキームを用いることで発展方程式の安定性を上げることができる。陰的解法には次に示す交互方向陰的解法 (alternating direction implicit, ADI) を用いる [70]。ここでは 3 次元系の ADI スキームを記述するが、1, 2 次元系に対しても同様のスキームを用いる (ただし 1 次元系では ADI スキームは通常の陰的スキームに一致する) 。

$$
\psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r}) = \psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) - \frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n)}(\boldsymbol{r}) - \frac{b^2}{3}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r}) + \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right]\right] \tag{183}
$$

$$
\begin{aligned}
\psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r}) = \psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r}) - \frac{\omega}{3}\Bigg[\mu_{pi}''^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r}) \\
- \frac{b^2}{3}\left[\frac{\partial^2}{\partial y^2}\psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r}) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_{pj}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})\right]\Bigg]
\end{aligned}
\tag{184}
$$

$$
\begin{aligned}
\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) = \psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r}) - \frac{\omega}{3}\Bigg[\mu_{pi}''^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r}) \\
- \frac{b^2}{3}\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2}\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) + \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{pj}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})\right]\Bigg]
\end{aligned}
\tag{185}
$$

ただし、$\mu_{pi}''^{(n)}(\boldsymbol{r})$ は $\mu_{pi}'^{(n)}(\boldsymbol{r})$ から $\nabla^2\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})$ の寄与を除いたものであり

$$
\begin{aligned}
\mu_{pi}''^{(n)}(\boldsymbol{r}) \equiv \sum_j \int d\boldsymbol{r}'\, 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij}\mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r}') \\
+ 2 f_{pi} C_{p,ii}\left[\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r}) + 2\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})\ln\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right] \\
+ \sum_{j(j\neq i)} 4\sqrt{f_{pi}f_{pj}} C_{p,ij}\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r}) \\
+ \sum_{qj} \chi_{pi,qj}\left[\psi_{qj}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right]^2 \\
+ \kappa^{(n)}(\boldsymbol{r})\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{186}
$$

で定義される。

式 (183), (184), (185) は次のように書き直せる。

$$\left(1-\frac{\omega b^2}{9}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})=\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})-\frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n)}(\boldsymbol{r})-\frac{b^2}{3}\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{187}$$

$$\left(1-\frac{\omega b^2}{9}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})=\psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})-\frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})-\frac{b^2}{3}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_{pj}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{188}$$

$$\left(1-\frac{\omega b^2}{9}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r})=\psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})-\frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})-\frac{b^2}{3}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{pj}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{189}$$

これらは三重対角行列 (tridiagonal matrix) を解くことで容易に解ける。周期境界条件の下では巡回三重対角行列 (cyclic tridiagonal matrix) を解くことになるが、これは Sherman-Morrison 公式を用いれば三重対角行列と同様に容易に解ける [70]。

6.2.4 非圧縮条件

非圧縮条件に対応する Lagrange 未定乗数は $\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})$ の発展を行った後に更新する。ステップ n での $\kappa(\boldsymbol{r})$ の値を $\kappa^{(n)}(\boldsymbol{r})$ とすれば、非圧縮条件が満たされるように $\kappa^{(n+1)}(\boldsymbol{r})$ を

$$\kappa^{(n+1)}(\boldsymbol{r})=\kappa^{(n)}(\boldsymbol{r})-\omega\sum_{pi}\left[\left(\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r})\right)^2-f_{pi}\bar{\phi}_p\right] \tag{190}$$

とする。保存則とは異なり、非圧縮条件は任意のステップで満たされているとは限らない。十分なステップ数が経過した後には近似的に満たされていることが期待できる。シミュレーション開始時には $\kappa^{(0)}(\boldsymbol{r})$ に適当な値を設定しておくものとする。

6.2.5 数値スキームのまとめ

以上から、数値スキームは

$$\left(1-\frac{\omega b^2}{9}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})=\psi_{pi}^{(n)}(\boldsymbol{r})-\frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n)}(\boldsymbol{r})-\frac{b^2}{3}\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{pj}^{(n)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{191}$$

$$\left(1-\frac{\omega b^2}{9}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})=\psi_{pi}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})-\frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})-\frac{b^2}{3}\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)\psi_{pj}^{(n+1/6)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{192}$$

$$\left(1-\frac{\omega b^2}{9}\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r})=\psi_{pi}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})-\frac{\omega}{3}\left[\mu_{pi}''^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})-\frac{b^2}{3}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi_{pj}^{(n+1/3)}(\boldsymbol{r})\right] \tag{193}$$

$$\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r})=\sqrt{\frac{Vf_{pi}\bar{\phi}_p}{\displaystyle\int d\boldsymbol{r}\,\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r})}}\psi_{pi}^{(n+1/2)}(\boldsymbol{r}) \tag{194}$$

$$\kappa^{(n+1)}(\boldsymbol{r})=\kappa^{(n)}(\boldsymbol{r})-\omega\sum_{pi}\left[\left(\psi_{pi}^{(n+1)}(\boldsymbol{r})\right)^2-f_{pi}\bar{\phi}_p\right] \tag{195}$$

となる。$\mu_{pi}''(\boldsymbol{r})$ に含まれる Green 関数は FFT またはマルチグリッド法を用いて解く。このスキームによる $\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の発展を時間変化がなくなるまで繰り返せばよい。

7　シミュレーション結果

7.1　ブロックコポリマーメルト系のシミュレーション

ブロックコポリマー系のシミュレーションとして、まず始めに 1 種類のブロックコポリマーから成るメルトを扱う。なお、シミュレーションは全てほぼ一様な状態 (若干のホワイトノイズが乗った状態) からスタートしている。

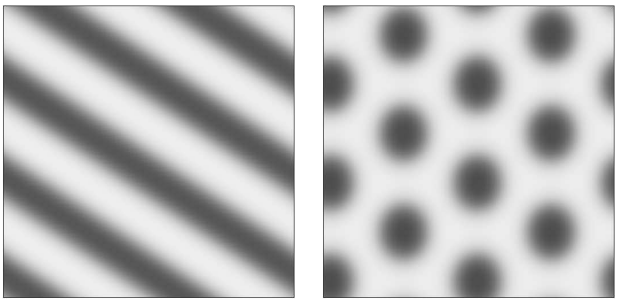
7.1.1　AB ジブロックコポリマーメルト

AB ジブロックコポリマーメルト系は SCF や DF を用いて多数の研究が行われている [3]。我々の用いたシミュレーション手法の妥当性を確かめるために行った AB ジブロックコポリマーメルト系の平衡構造シミュレーションの結果を 図 20 に示す。

図 20 はシステムサイズ $32b \times 32b$、格子点数 32×32 の 2 次元系のシミュレーション結果である。パラメータはそれぞれ図 20(a) の場合が $N_{AB} = 40, f_A = f_B = 0.5, \chi_{AB} = 0.35$、図 20(b) の場合が $N_{AB} = 40, f_A = 0.4, f_B = 0.6, \chi_{AB} = 0.4$ である。図 20(a), 20(b) ではそれぞれラメラ、ヘキサゴナルシリンダが得られていることがわかる。

図 21 は $N_{AB} = 40, f_A = 0.25, f_B = 0.75, \chi_{AB} = 0.6$ の AB ジブロックコポリマーメルトをシステムサイズ $24b \times 24b \times 24b$ 格子点数 $32 \times 32 \times 32$ の 3 次元系でシミュレーションした結果である。BCC スフィア構造が形成されていることがわかる。

これらの結果から、我々の用いたスキームは平衡構造をよく再現することがわかる。



(a) 対称 AB ジブロックコポリマー　(b) 非対称 AB ジブロックコポリマー

図 20: AB ジブロックコポリマーメルトのシミュレーション結果。

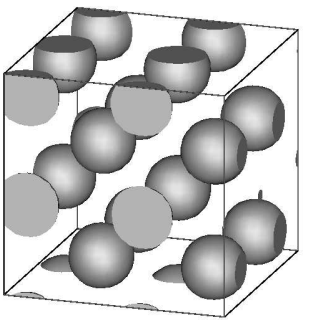


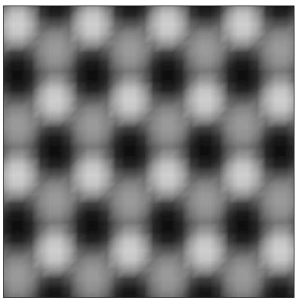
図 21: AB ジブロックコポリマーメルトのシミュレーション結果。灰色の面は $\phi_A(\boldsymbol{r}) = 0.5$ の等値面を表わす。

7.1.2　ABC スターコポリマーメルト

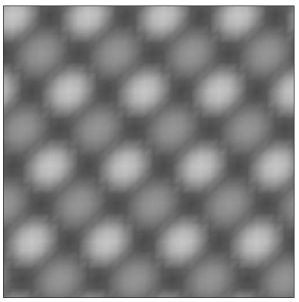
Gemma, Hatano, Dotera は Monte Carlo 法を用いて ABC スターコポリマーメルト系の平衡構造シミュレーションを行い、様々なミクロ相分離構造が存在することを示した [13]。ABC スターコポリマーメルトではリニアコポリマーメルトと異なり、多くのミクロ相分離構造が 2 次元的なパター

ン (タイリングパターン) を形成する。ABC スターコポリマーに特徴的な 2 次元パターンは実際に実験でも観測されている [71]。

図 22, 23 に DF によるシミュレーション結果を示す。ABC スターコポリマーは A, B ブロックの長さが同じで C ブロックの長さのみが異なるとした。対称 ABC スターコポリマーのパラメータは $N = 20, f_A = f_B = f_C = 1/3, \chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{CA} = 1.4$、非対称 ABC スターコポリマーのパラメータは $N = 18, f_A = f_B = 1/2.7, f_C = 0.7/2.7, \chi_{AB} = \chi_{BC} = \chi_{CA} = 1.5$ とした。格子点数およびシステムサイズは 2 次元系は格子点数 32×32、サイズ 20×20、3 次元系は格子点数 $32 \times 32 \times 32$、サイズ $16 \times 16 \times 16$ とした。図 22(a), 23 は [6,6,6] 構造、図 22(b) は [8,8,4] 構造と呼ばれる構造にそれぞれ対応していると考えられる。



(a) 対称 ABC スターコポリマー



(b) 非対称 ABC スターコポリマー

図 22: ABC スターコポリマーメルトのシミュレーション結果。灰色: A セグメント濃度、黒: B セグメント濃度、薄い灰色: C セグメント濃度。

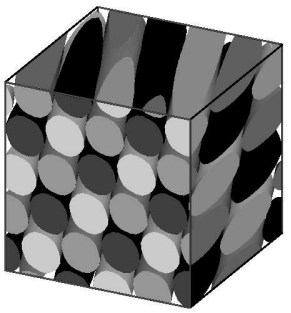


図 23: 対称 ABC スターコポリマーメルトの 3 次元シミュレーション結果。$\phi_i(\boldsymbol{r}) = 0.5$ の等値面を示している。灰色: A セグメント、黒: B セグメント、薄い灰色: C セグメント。

7.2 ブロックコポリマー / ホモポリマーブレンド系のシミュレーション

本節ではブロックコポリマーとホモポリマーからなるブレンド系を扱う。5.2 節で述べたように、このような系ではマクロ相分離とミクロ相分離が共存するために従来の密度汎関数理論では扱いが難しい。

7.2.1 AB ジブロックコポリマー / A, B ホモポリマーブレンド

A, B ホモポリマーブレンドに AB ジブロックコポリマーを添加すると、AB ジブロックコポリマーは界面活性剤として働き、相分離した A, B ホモポリマードメインの界面に吸着する。このような系を密度汎関数によって扱う試みは Kawakatsu によって行われている [30]。我々の用いた自由エネルギーと Kawakatsu の用いた自由エネルギーとは多少の違いがあるものの定性的にはほぼ同様の形式である。

図 24, 25 にシミュレーションの結果を示す。図 24 は $N_A = N_B = N_{AB} = 40, f_{AB,A} = f_{AB,B} = 0.5, \chi_{AB} = 0.25, \bar{\phi}_A = \bar{\phi}_B = 0.475, \bar{\phi}_{AB} = 0.05$、システムサイズ $64b$ 格子点数 256 の 1 次元系のシミュレーション結果である。相分離したホモポリマーのドメインの界面に AB ジブロックコポリマー

が吸着している様子がわかる。DF によるシミュレーション結果は SCF による結果と比較的良く一致することが示されている [26]。図 25 は $N_A = N_B = N_{AB} = 40, f_{AB,A} = f_{AB,B} = 0.5, \chi_{AB} = 0.25, \bar{\phi}_A = 0.65, \bar{\phi}_B = 0.25, \bar{\phi}_{AB} = 0.1$、システムサイズ $32b \times 32b$、格子点数 64×64 の 2 次元系のシミュレーション結果である。1 次元系と同様にジブロックコポリマーは界面に吸着している。

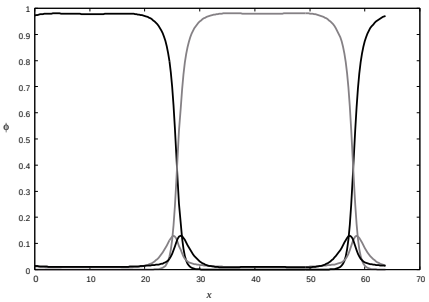
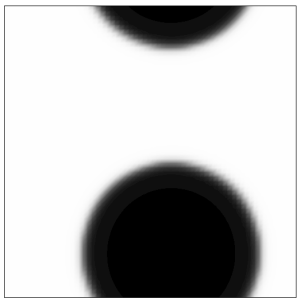
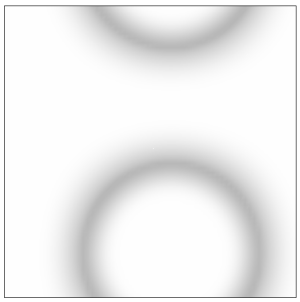


図 24: AB ジブロックコポリマーメルト / A, B ホモポリマーブレンドのシミュレーション結果。1 次元濃度プロファイル。黒: A、灰色: B セグメント濃度。



(a) A セグメント濃度 $\phi_{AB,A}(\boldsymbol{r}) + \phi_A(\boldsymbol{r})$



(b) AB ジブロックコポリマー濃度 $\phi_{AB,A}(\boldsymbol{r}) + \phi_{AB,B}(\boldsymbol{r})$

図 25: AB ジブロックコポリマーメルト / A, B ホモポリマーブレンドのシミュレーション結果。

7.2.2 AB ジブロックコポリマー / C ホモポリマーブレンド

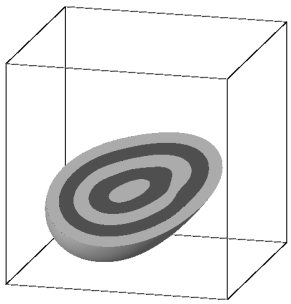
AB ジブロックコポリマー / C ホモポリマーブレンド系ではマクロ相分離とミクロ相分離が共存し、その結果としてオニオン構造 (Onion structure) のような構造が得られることが知られている [31,72]。オニオン構造とはポリ (スチレン-イソプレン) / ホモポリスチレンブレンド系 (poly(styrene-block-isoprene) (SI) and homopolystyrene (HS)) において Koizumi, Hasegawa, Hashimoto によって発見された構造であり、その名前の通りジブロックコポリマーがちょうど玉ねぎの輪のような構造を形成している [73] 。

図 26 に AB ジブロックコポリマー / C ホモポリマーブレンドのシミュレーション結果を示す。シミュレーションは対称 AB ジブロックコポリマーと非対称 AB ジブロックコポリマー系に対して行った。対称系のパラメータは $f_{AB,A} = f_{AB,B} = 0.5, \bar{\phi}_{AB} = 0.2, \bar{\phi}_C = 0.8, \chi_{AB} = 1.2, \chi_{BC} = 1, \chi_{CA} = 0.5$、非対称系のパラメータは $f_{AB,A} = 0.35, f_{AB,B} = 0.65, \bar{\phi}_{AB} = 0.3, \bar{\phi}_C = 0.7, \chi_{AB} = 1.75, \chi_{BC} = 1, \chi_{CA} = 0.5$ である。また、システムサイズは $40b \times 40b \times 40b$、格子点数は $64 \times 64 \times 64$ である。

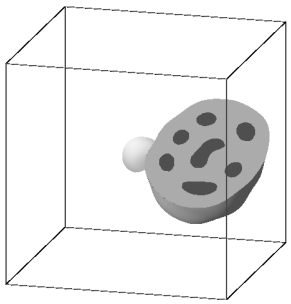
図 26(a) では AB ジブロックコポリマーがオニオン構造を形成していることがわかる。また、図 26(b) では AB ジブロックコポリマーは相分離したドメイン内でシリンダ構造を形成している。

7.3 ミセル系のシミュレーション

我々の理論はマクロ相分離とミクロ相分離が共存する系に対して適用可能であることが AB ジブロックコポリマー / C ホモポリマーブレンド系のシミュレーションで示された。続いて、AB ジブロックコポリマーと溶媒からなるミセルを形成する系を扱う。ブロックコポリマーミセル系のシミュ



(a) 対称 AB ジブロックコポリマー ($f_A = f_B = 0.5$)



(b) 非対称 AB ジブロックコポリマー ($f_A = 0.35, f_B = 0.65$)

図 26: AB ジブロックコポリマー / C ホモポリマーブレンドのシミュレーション結果。

レーションは既に SCF によって行われており、一様状態から球状ミセルや円柱状ミセルが形成されるとの報告がある [46, 74, 75] 。また、SCF によるシミュレーションでは溶媒中のドロップレット内でミクロ相分離構造を起こすことで種々の特異的なミクロ相分離構造が得られるという報告もある [76]。

7.3.1 AB ジブロックコポリマー溶液

図 27 は AB ジブロック溶液系の 1 次元シミュレーションの結果である。パラメータは $\bar{\phi}_{AB} = 0.2, \bar{\phi}_A = 0.8, N_{AB} = 20, f_{AB,A} = f_{AB,B} = 0.5, N_A = 1, \chi_{AB} = 2.5$ であり、システムサイズは $32b$ で格子点数 256 である。溶媒と親和性が低い B ブロックがコア (core) を、溶媒と親和性の高い A ブロックがコロナ (corona) を形成してミセル構造を取っていることがわかる。このようなミセル構造のシミュレーションは従来の DF シミュレーションでは難しく、我々の理論を特に有効に使うことができる。

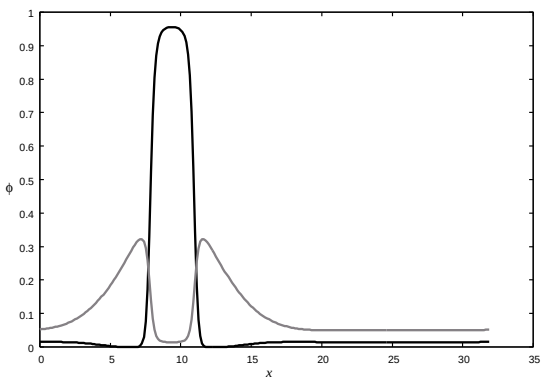


図 27: AB ジブロックコポリマー溶液のシミュレーション結果。1 次元濃度プロファイル。灰色: A、黒: B セグメント濃度。

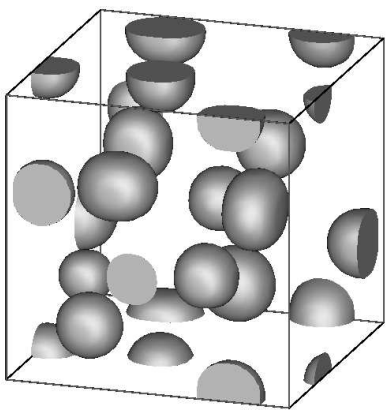
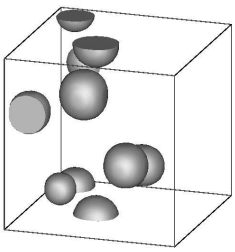
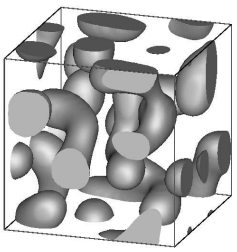


図 28: AB ジブロックコポリマー溶液のシミュレーション結果。灰色の面は $\chi_{AB,B}(\boldsymbol{r}) = 0.5$ の等値面を表わす。

実際に観測されるミセルは球状ミセルや円柱状ミセルなどであるから、3 次元系でシミュレーションを行わねばならない。続いて 3 次元系のシミュレーション結果を示す。図 28 は AB ジブロックコポリマー溶液 (AB ジブロックコポリマー / A モノマーブレンド) のシミュレーション結果である。パラメータはそれぞれ $\bar{\phi}_{AB} = 0.2, \bar{\phi}_A = 0.8, N_{AB} = 20, f_{AB,A} = f_{AB,B} = 0.5, N_A = 1, \chi_{AB} = 3$ であり、システムサイズは $24b \times 24b \times 24b$、格子点数は $64 \times 64 \times 64$ である。AB ジブロックコポリマーがミセルを構成していることがわかる。次に、各パラメータを変化させた場合の構造変化について調べた。図 29 は AB ジブロックコポリマーの体積分率を $\bar{\phi}_{AB} = 0.1, 0.4$ に変更した結果である。$\bar{\phi}_{AB} = 0.1$ の場合には形成されるミセルの個数が減少し、$\bar{\phi}_{AB} = 0.4$ の場合には円柱状のミセルが形成されているのがわかる。図 30 は χ パラメータを $\chi_{AB} = 2, 4$ とした結果である。χ パラメータが大きくなるほどミセルの構造が細長く、円柱状に近づいているのがわかる。図 31 は AB ジブロックコポリマーのブロック比を $f_A = 0.25, 0.75$ と変更した結果である。ミセルのコアを形成するブロックの長さが変わったためにミセルのサイズが変わっている。

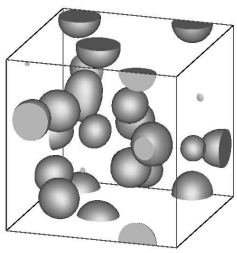


(a) $\bar{\phi}_{AB} = 0.1$

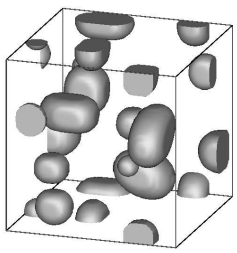


(b) $\bar{\phi}_{AB} = 0.4$

図 29: 体積分率 $\bar{\phi}_{AB}$ を変えた場合の AB ジブロックコポリマー溶液のシミュレーション結果。

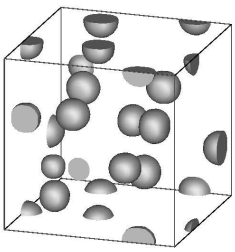


(a) $\chi_{AB} = 2$

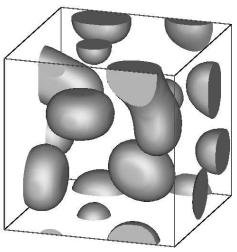


(b) $\chi_{AB} = 4$

図 30: χ パラメータを変えた場合の AB ジブロックコポリマー溶液のシミュレーション結果。



(a) $f_{AB,B} = 0.25$



(b) $f_{AB,B} = 0.75$

図 31: ブロック比を変えた場合の AB ジブロックコポリマー溶液のシミュレーション結果。

7.3.2 AB ジブロックコポリマー / A ホモポリマーブレンド

Eisenberg らはポリスチレン-ポリアクリル酸 / ジオキサン / 水 (polystylene-block-polyacrylicacid / dioxiane / water) 混合系においてジブロックコポリマーが球状ミセル、円柱状ミセルやベシクルのようなミセル構造を形成すること、ミセル構造がポリマーの体積分率、水の体積分率、ポリマーの

重合度に依存することを示した [6, 77, 78]。

我々の理論はマクロ相分離とミクロ相分離が共存するミセル系を定性的に正しく扱うことができると考えられるので、ブロックコポリマーミセルやベシクル構造のパラメータ変化による影響を調べることができると期待できる。そこで AB ジブロックコポリマー / A ホモポリマーブレンド系をジブロックコポリマー溶液系のモデルとしてシミュレーションを行った。図 32 に $\bar{\phi}_{AB} = 0.1, \bar{\phi}_A = 0.9, N_{AB} = 20, f_{AB,A} = 1/3, f_{AB,B} = 2/3, N_A = 10, \chi_{AB} = 1$、システムサイズ $48b \times 48b \times 48b$、格子点数 $96 \times 96 \times 96$ の 3 次元系のシミュレーション結果を示す。

図 32 では AB ジブロックコポリマーの B ブロックが球殻状の構造を形成している。これは AB ジブロックコポリマーベシクルである。我々のシミュレーション手法を用いれば一様状態からでもベシクルを短時間で形成することができる。

また、我々は AB ジブロックコポリマー / A ホモポリマーブレンド系に対してジブロックコポリマーの体積分率や χ パラメータなどのパラメータを変更したシミュレーションを行い、球状ミセル、円柱状ミセル、ベシクルが形成されること、およびそれらの構造が系のパラメータに依存して変化することを確かめた [79]。一例を図 33 に示す。χ パラメータを変更することで構造が変化している。

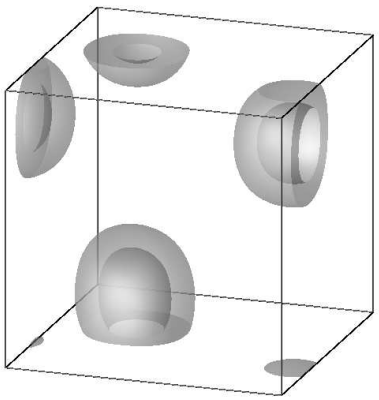
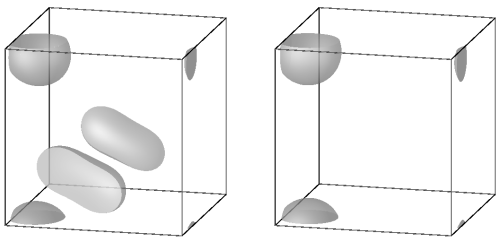


図 32: AB ジブロックコポリマー / A ホモポリマーブレンドのシミュレーション結果。灰色の面は $\chi_{AB,B}(\boldsymbol{r}) = 0.5$ の等値面を表わす。



(a) $\chi_{AB} = 0.65$　　(b) $\chi_{AB} = 0.5$

図 33: χ パラメータを変えた場合の AB ジブロックコポリマー溶液のシミュレーション結果。

我々のここで扱った系は AB ジブロックコポリマー / A ホモポリマーブレンド (3 成分系) であるのに対して Eisenberg らが実験で扱っている系は 4 成分系である。扱っている系が異なるという違いはあるものの、我々の得た結果は定性的に Eisenberg らの実験結果と一致していると考えられる。

8 まとめ

8.1 密度汎関数理論、シミュレーションのまとめ

我々は Ohta-Kawasaki 理論、Flory-Huggins-de Gennes 理論を一般化することで任意形状のブロックコポリマーメルトおよびブレンド系に適用できる密度汎関数理論を導出した。我々の提案する自由

エネルギー汎関数 (式 (136)) を以下に再度示す。

$$
\begin{aligned}
F\left[\{\psi_{pi}(\boldsymbol{r})\}\right] \approx & \sum_{p,ij} \int d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}'\, 2\sqrt{f_{pi}f_{pj}} A_{p,ij} \mathcal{G}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \psi_{pj}(\boldsymbol{r}') \\
& + \sum_{pi} \int d\boldsymbol{r}\, 2 f_{pi} C_{p,ii} \psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) \ln \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_{p,i\neq j} \int d\boldsymbol{r}\, 2\sqrt{f_{pi}f_{pj}} C_{p,ij} \psi_{pi}(\boldsymbol{r}) \psi_{pj}(\boldsymbol{r}) \\
& + \sum_{pi} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{b^2}{6} \left|\nabla \psi_{pi}(\boldsymbol{r})\right|^2 \\
& + \sum_{pi,qj} \int d\boldsymbol{r}\, \frac{\chi_{pi,qj}}{2} \psi_{pi}^2(\boldsymbol{r}) \psi_{qj}^2(\boldsymbol{r})
\end{aligned}
\tag{196}
$$

自由エネルギー汎関数は ψ フィールドおよびブロックコポリマーの構造・結合性 (サブチェーン間の平均 2 乗距離) や χ パラメータのみから決定され、SCF と同様のパラメータセットを用いて高速なシミュレーションを行うことができる。 式 (196) はホモポリマーブレンド系に対しては Flory-Huggins-de Gennes 自由エネルギーに、弱偏析のジブロックコポリマーメルト系に対しては Ohta-Kawasaki 自由エネルギーに帰着する。

また、式 (196) は弱偏析系のみでなく強偏析系に対しても定性的に正しい結果を与えることをジブロックコポリマーメルト系のシミュレーションで示した。すなわち、我々の DF による AB ジブロックコポリマーメルト系のシミュレーションの結果 (相図等) は SCF によるシミュレーション結果と定性的に一致した。このことにより我々の理論の妥当性が示された。

さらに、式 (196) を用いて既存の手法よりもも安定な平衡構造シミュレーション手法を提案した。これにより、数値不安定性を発生させずに偏析の強い系を扱えるようになった。また、同手法を用いて従来の理論では扱いが難しかったより複雑なブロックコポリマー系に対するシミュレーションを行い、定性的に正しいと思われる結果を得た。オニオン構造やミセル・ベシクル系に対しても、ブロックコポリマーの形状と χ パラメータ、体積分率といった SCF と同等の入力パラメータのみを用いて一様系から構造が形成された。既存の他のシミュレーション手法ではこのような系を扱うのは困難であり、我々の理論を用いた DF シミュレーションは非常に有効な方法であるといえる。

8.2 今後の課題

より多くのブロックコポリマー系のシミュレーション

本研究では様々なブロックコポリマー系に対するシミュレーションを行ったが、ブロックコポリマー系は多数の自由度を持つため、我々の理論の妥当性や適用可能範囲を詳細に調べるためにはより多くの系をシミュレーションする必要がある。例えば、ABC トリブロックリニアコポリマー系では複雑な構造のミクロ相分離構造が存在する [80–82]。ブロックコポリマー同士のブレンド系 (ABC トリブロック / AC ジブロックコポリマーブレンド) や ABCA テトラブロックコポリマー系では近年中心非対称ラメラ (noncentrosymmetric lamellar) が存在することが実験や SCF を用いたシミュレーションで示されている [83–86]。また、ABCA テトラブロックコポリマーは溶液中でベシクルを形成することが実験により確認されている [87] 。

強偏析系への拡張の正当性の検証

我々は強偏析系に適用できる自由エネルギーの導出過程において平均濃度を局所濃度で置き換える操作を行った。しかしながら、このような置き換えは理論的に十分な根拠があるわけではない。強偏析系に適用できる自由エネルギー汎関数理論として、最近いくつかの試みがなされている [59,60,88]。Frusawa による密度汎関数積分理論 [59] や Pagonabarraga, Cates によるポリマーをソフトコロイド粒子として扱う密度汎関数理論 [60] などである。ブロックコポリマー系への適用の試みはまだ少ないものジブロックコポリマー溶液などのミセル系への適用も可能な自由エネルギー汎関数も提唱されている [59]。我々の方法の理論的基礎をより明確にするにはこれらの理論と我々の理論の比較、あるいは両者を組み合わせた理論を作ることが必要となるであろう。また、SCF と密度汎関数理論を結びつける理論に関する研究もいくつか存在する [59,89,90]。SCF から我々の導出した形式の自由エネルギー汎関数が導出できれば両者の対応関係がより一層明らかになると思われる。

ダイナミクス

我々の用いたシミュレーション手法は様々な系の平衡構造を得るための有効な方法であるが、ダイナミクスを扱うことができない。基礎的・応用的観点から、系のダイナミクスを知ることは非常に重要である。例えばミセル・ベシクルの形成ダイナミクスやミクロ相分離構造間の相転移ダイナミクスはまだ十分に知られてはいない。系のダイナミクスを密度汎関数理論を用いて調べるには局所的な保存則を満たす TDGL 方程式を導出する必要がある。濃度場 $\phi_{pi}(\boldsymbol{r})$ に対して保存型 TDGL 方程式を導出すると前述の通り数値不安定性が起こる。$\psi_{pi}(\boldsymbol{r})$ の発展方程式 (166) のように数値不安定性が起こらない発展方程式を考案する必要がある。

シミュレーションの効率化

我々の用いた数値スキームはまだ十分に効率が良いとは言えない。例えば Cahn-Hilliard 型方程式については離散変分法 [91] のように任意の時間刻みに対して絶対安定なスキームが存在する。我々の系は Cahn-Hilliard 方程式に比べて強い非線形性を持っているが、これらの安定なスキームを用いることができればより大規模な系を短時間で安定に解くことができるはずである。

また、周期性が既知の系では逆空間でのシミュレーションが有力である。SCF で周期構造を扱う際には固有関数展開と UCA や NIA 等の近似を組み合わせることで極めて高速なシミュレーションが行える [21]。これは密度汎関数理論を用いたシミュレーションについても言えることである。近年、2 モード近似を用いることでジブロックコポリマー系の相転移ダイナミクスを効率的にシミュレートする試みがなされている [62,92,93]。これらの手法と我々の密度汎関数理論を組み合わせたシミュレーションを行うことも考えられる。

SCF と DF を組み合わせたシミュレーション

DF は定性的には SCF と同等の結果を与えるものの、定量性では SCF に劣るため、定量性が必要となる場面では SCF シミュレーションを行うのが妥当である。しかしながら、実際に興味ある系は SCF では計算量が大きすぎることもある。このような場合に有効と考えられる手法の一つは DF

と SCF を組み合わせたシミュレーションを行うことである[33]。DF シミュレーションによって得られた構造を初期構造として SCF シミュレーションを開始すれば、一様状態から始めるよりも高速に平衡状態が得られると期待される。

より複雑な系への理論の一般化

本研究では任意形状のブロックコポリマーメルトおよびブレンド系を扱った。しかしながら、実際に興味ある系はより複雑であることが多い。例えば高分子電解質、半屈曲性高分子など、高分子鎖自体が本研究で扱ったような単純なモデルで表現できない系、コロイド・高分子複合系や界面活性剤・高分子複合系など高分子以外の成分を考えなければならない系などである。これらの系を扱うためには我々の理論をより一般化したり、他の理論と組み合わせる必要がある。

謝辞

本研究を行うに当たって土井正男教授 (東京大学) をはじめ旧名古屋大学土井研究室関係者の方々、名古屋大学大学院計算理工学専攻関係者の方々に様々な面で補助をしていただきました。この場を借りて感謝させていただきます。

また、学会等の場において本研究に関する意見・コメントを様々な方よりいただきました。特に太田隆夫教授 (京都大学)、川勝年洋教授 (東北大学) にはディスカッションを通じて有用な意見をいただきました。この場を借りて感謝させていただきます。

シミュレータや原稿の作成には Linux[34], GCC[35], XEmacs[36], vim[37], LaTeX(pTeX[38]), OpenOffice.org [39] Gnuplot[40], OpenDX[41], FFTW[42] 等の多数のオープンソースソフトウェア・フリーソフトウェアを利用しました。これらのソフトウェアの制作者に感謝いたします。

また、本研究は科学技術振興事業団戦略的創造研究推進事業 (CREST-JST) の援助により行われました。

A Lifshitz 理論

Lifshitz によって開発された演算子法による高分子系の扱いは自己無撞着場理論や密度汎関数理論との比較という観点から非常に興味深い方法である。本節では Lifshitz 理論による外場のもとでのホモポリマーブレンド系の自由エネルギー (ただし混合エントロピーの寄与を除く) を導出する。

[33] Bohbot-Raviv, Wang も彼らの手法を SCF と組み合わせる方法が有効であるとの見解を示している [25]。
[34] http://www.kernel.org/
[35] http://gcc.gnu.org/
[36] http://www.xemacs.org/
[37] http://www.vim.org/
[38] http://www.ascii.co.jp/pb/ptex/
[39] http://www.openoffice.org/
[40] http://www.gnuplot.info/
[41] http://www.opendx.org/
[42] http://www.fftw.org

A.1 線形記憶演算子、移送演算子と Lifshitz 公式

ある高分子鎖の i 番目のセグメントの分布が $\psi(\boldsymbol{r})$ で与えられるとき、外場 $V(\boldsymbol{r})$ のもとで $i+1$ 番目のセグメントの分布を考える。$i+1$ 番目のセグメントの分布は

$$\int d\boldsymbol{r}' \, \exp\left[-\frac{3|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2b^2} - V(\boldsymbol{r}')\right] \psi(\boldsymbol{r}') \tag{197}$$

で与えられる。理想鎖の場合 $V(\boldsymbol{r}) = 0$ となり、i 番目と $i+1$ 番目のセグメントの分布には高分子鎖のつながりの効果だけが入る。この効果を演算子 $\hat{g}$ で表現する。

$$\hat{g}\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \, g(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}') = \int d\boldsymbol{r}' \, \exp\left[-\frac{3|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2b^2}\right] \psi(\boldsymbol{r}') \tag{198}$$

$\hat{g}$ は線形記憶演算子 (linear memory operator) と呼ばれ、高分子鎖のつながりの効果を表す [39,94,95]。高分子鎖が外場 $V(\boldsymbol{r})$ のもとにあるとして、さらに次のような演算子 $\hat{Q}$ を定義する。

$$\hat{Q}\psi(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}' \, Q(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\psi(\boldsymbol{r}') = \int d\boldsymbol{r}' \, \exp\left[-\frac{3|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2b^2} - V(\boldsymbol{r}')\right] \psi(\boldsymbol{r}') \tag{199}$$

$\hat{Q}$ は移送演算子 (transport operator) と呼ばれる演算子であり、これを用いると式 (197) は場 $\psi(\boldsymbol{r})$ に演算子 $\hat{Q}$ を作用したものとみなせる [43] [39] (図 34 参照)。

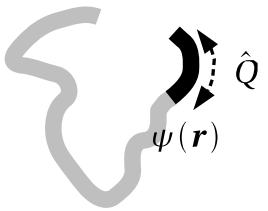


図 34: 移送演算子 $\hat{Q}$ の概念図。あるセグメントまでの分布 (灰色の線) $\psi(\boldsymbol{r})$ から次のセグメント (黒い線) の分布を求める。

次に SCF と同様に高分子鎖の統計重率を考える。1 本の鎖の統計重率 (分配関数) は

(200)

で与えられる。従って 1 本の理想鎖の分配関数は

$$\begin{aligned} Z(0,\boldsymbol{r};N,\boldsymbol{r}') &= \int d\boldsymbol{r}^{(0)} \cdots d\boldsymbol{r}^{(N)} Q(\boldsymbol{r}^{(0)} - \boldsymbol{r}^{(1)}) \cdots Q(\boldsymbol{r}^{(N-1)} - \boldsymbol{r}^{(N)}) \\ &= \mathrm{Tr}\, \hat{Q}^N \end{aligned} \tag{201}$$

となる。$\hat{Q}^N$ は量子統計力学の密度行列に相当する。ここで、移送演算子 $\hat{Q}$ の固有関数を $|k\rangle$ 、固有値を Λ_k とすれば

$$\hat{Q}\,|k\rangle = \Lambda_k \,|k\rangle \tag{202}$$

分配関数 (201) は $|k\rangle$ について展開できる。

$$\begin{aligned} Z(0,\boldsymbol{r};N,\boldsymbol{r}') &= \sum_k \langle k|\, \hat{Q}^N \,|k\rangle \\ &= \sum_k \Lambda_k^N \,\langle k|k\rangle \end{aligned} \tag{203}$$

[43] Lifshitz のアプローチは SCF や我々の用いたような密度汎関数理論とは異なるものの、高分子系と量子力学系の対応を考えれば自然な理論的手法であるといえる。

ここで、基底状態の固有値が大きく励起状態が無視できる ($|\Lambda_0|^N \gg |\Lambda_1|^N$)、すなわち基底状態が支配的であると近似する[44](ground state dominance approximation)。すると式 (203) は

$$\begin{aligned} Z(0,\boldsymbol{r};N,\boldsymbol{r}') &\approx \Lambda_0^N \langle 0|0\rangle \\ &= \langle 0|\,\hat{Q}^N\,|0\rangle \end{aligned} \tag{204}$$

となり、系の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -\ln Z \\ &\approx -N \ln \int \Lambda_0 \end{aligned} \tag{205}$$

となる。ただし、Λ_0 に依存しない定数項は無視した。

高分子鎖 1 本を考えれば、エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= E - F \\ &= \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r}) + \ln Z \\ &\approx \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r}) + N\ln\Lambda_0 \\ &= \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})\left[V(\boldsymbol{r}) + \ln\frac{\hat{Q}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})}\right] \\ &= \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})\left[V(\boldsymbol{r}) + \ln\frac{e^{-V(\boldsymbol{r})}\hat{g}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})}\right] \\ &= \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})\ln\frac{\hat{g}\psi(\boldsymbol{r})}{\psi(\boldsymbol{r})} \end{aligned} \tag{206}$$

と表すことができる。ただし、

$$\psi(\boldsymbol{r}) \equiv \langle \boldsymbol{r}|0\rangle \tag{207}$$

とした。$|\boldsymbol{r}\rangle$ は位置の固有ベクトルである。また、

$$E = \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r}) \tag{208}$$

$$N = \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r}) \tag{209}$$

を用いた。式 (206) は Lifshitz 公式と呼ばれ、高分子鎖の形態エントロピーを与える [39, 94, 95]。

[44]この近似は高分子鎖が無限に長い極限 $N \to \infty$ に相当することが知られている。$N \to \infty$ の近似は、例えば SCF でホモポリマーブレンドを扱うときなどに用いられる [57, 58]。

A.2 ポリマーブレンド系の Lifshitz 自由エネルギー

次に分配関数 (204) より自由エネルギーの具体的な近似形を求める。$|\Lambda_0| \approx 1$ と仮定すれば

$$\begin{aligned} F &= -\ln Z \\ &\approx -\ln \langle 0| \hat{Q}^N |0\rangle \\ &\approx -\ln \langle 0|0\rangle - \frac{\langle 0| \left(1 - \hat{Q}^N\right) |0\rangle}{\langle 0|0\rangle} \\ &= -\ln \langle 0|0\rangle - \frac{N \langle 0| \hat{f} |0\rangle}{\langle 0|0\rangle} \end{aligned} \tag{210}$$

と近似される。ただし、演算子 $\hat{f}$ は

$$\hat{Q} = 1 + \hat{f} \tag{211}$$

で定義される。移送演算子 $\hat{Q}$ の定義式 (199) より

$$\begin{aligned} \hat{Q}\psi(\boldsymbol{r}) &= \int d\boldsymbol{r}' \, \exp\left[-\frac{3|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2b^2} - V(\boldsymbol{r}')\right] \psi(\boldsymbol{r}') \\ &= \int d\boldsymbol{r}' \, \exp\left[-\frac{3|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2b^2}\right] [1 - V(\boldsymbol{r}') + \cdots] \\ &\qquad \times \left[\psi(\boldsymbol{r}) + (\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) \cdot \nabla\psi(\boldsymbol{r}) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) : \nabla\nabla\psi(\boldsymbol{r}) + \cdots\right] \\ &= \psi(\boldsymbol{r}) - V(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r}) + \frac{b^2}{6}\nabla^2\psi(\boldsymbol{r}) + \cdots \\ &\approx \left[1 + \frac{b^2}{6}\nabla^2 - V(\boldsymbol{r})\right] \psi(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{212}$$

であるから、

$$\hat{Q} = 1 + \frac{b^2}{6}\nabla^2 - V \tag{213}$$

$$\hat{f} = \frac{b^2}{6}\nabla^2 - V \tag{214}$$

を得る[45]。式 (210),(214) より

$$\begin{aligned} F &\approx -\ln \langle 0|0\rangle - \frac{N \langle 0| \left[\frac{b^2}{6}\nabla^2 - V(\boldsymbol{r})\right] |0\rangle}{\langle 0|0\rangle} \\ &= -\ln \langle 0|0\rangle - \frac{N}{\langle 0|0\rangle} \int d\boldsymbol{r} \, \langle 0|\boldsymbol{r}\rangle \left[\frac{b^2}{6}\nabla^2 - V(\boldsymbol{r})\right] \langle \boldsymbol{r}|0\rangle \end{aligned} \tag{215}$$

ここで、基底状態 $|0\rangle$ に対して以下の条件を満たすようなものを選ぶ。

$$\langle 0|0\rangle = N \tag{216}$$

$$\langle 0|\boldsymbol{r}\rangle \langle \boldsymbol{r}|0\rangle = \phi(\boldsymbol{r}) \tag{217}$$

[45]演算子 $\hat{f}$ は Edwards 方程式 (47) の右辺と同じ形をしており、Edwards 方程式は Lifshitz の理論からも導かれることがわかる (両者が同等のモデルを用いているためである)。移送演算子 $\hat{Q}$ について $\hat{Q} = 1 + \partial/\partial s$ が成立すること、分配関数 $Z(0, \boldsymbol{r}; N, \boldsymbol{r}')$ が経路積分 $Q(0, \boldsymbol{r}; N, \boldsymbol{r}')$ に対応することを考えれば導出は容易である [39]。

自由エネルギーは結局、定数項を除いて

$$\begin{aligned} F &= -\int d\boldsymbol{r}\,\psi(\boldsymbol{r})\left[\frac{b^2}{6}\nabla^2 - V(\boldsymbol{r})\right]\psi(\boldsymbol{r}) \\ &= \int d\boldsymbol{r}\,\phi(\boldsymbol{r})V(\boldsymbol{r}) + \int d\boldsymbol{r}\,\frac{b^2}{6}\left|\nabla\psi(\boldsymbol{r})\right|^2 \end{aligned} \tag{218}$$

となる。ただし、

$$\psi(\boldsymbol{r}) \equiv \langle \boldsymbol{r}|0\rangle = \sqrt{\phi(\boldsymbol{r})} \tag{219}$$

である。式 (218) 右辺第 2 項の界面張力項 (厳密には高分子鎖の配位エントロピー)

$$F_{\text{conformation}} = \int d\boldsymbol{r}\,\frac{b^2}{6}\left|\nabla\psi(\boldsymbol{r})\right|^2 \tag{220}$$

は我々の提唱する自由エネルギー汎関数 (136) の界面張力項と数係数を含め完全に一致する [39,94,95]。

Lifshitz の理論では高分子の局所的な構造、統計的性質を線形記憶演算子により取り込んでいる。対して我々の取った手法は高分子の局所的な構造を表すのに 2 次の頂点関数 $\Gamma(\boldsymbol{q})$ の $\boldsymbol{q}^2 \to \infty$ における極限を用い、さらに局所的な濃度変化に対応するために平均濃度を局所濃度で置き換える、というものであった。このことから、我々の取った手法、特に濃度場の置き換えの式 (133) は少なくとも $\boldsymbol{q}^2 \to \infty$ の極限、つまり界面張力項に対しては正しいと主張できる (ただし、長距離相互作用等のその他の項については Lifshitz 理論との比較からでは正当性を主張することはできない)。

B 詳細な計算

B.1 キュムラントの計算

本節では自由エネルギーの展開に表れるキュムラントの具体的な導出を行う。まず、式 (73) を再び書けば、キュムラント $C^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n)$ の定義は

$$C^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n) = -\frac{\delta^n}{\delta J_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\delta J_{k_n}(\boldsymbol{r}_n)}\ln\frac{\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]}\bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \tag{221}$$

である。ここで、$\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ の定義式 (62) より、

$$\begin{aligned} \tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right] &= \int d\Gamma\,\exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) - \sum_{k,j} J_k(\boldsymbol{r}_k^{(j)})\right] \\ &= \int d\Gamma\,\exp\left[-\hat{\mathcal{H}}(\Gamma) - \sum_{k}\hat{\phi}_k\cdot J_k\right] \\ &= \tilde{Z}\left[\{0\}\right]\left\langle \exp\left[-\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0 \end{aligned} \tag{222}$$

と書ける。ただし、ここで理想系に対する統計平均 $\langle\ \ \rangle_0$ を導入した。

$$\begin{aligned} \left\langle \hat{A}\right\rangle_0 &= \frac{\displaystyle\int d\Gamma\,\hat{A}\,e^{-\mathcal{H}(\Gamma)}}{\displaystyle\int d\Gamma\,e^{-\mathcal{H}(\Gamma)}} \\ &= \frac{1}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]}\int d\Gamma\,\hat{A}\,e^{-\mathcal{H}(\Gamma)} \end{aligned} \tag{223}$$

さて、$\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]$ は相関関数 (n 点 Green 関数) の生成汎関数になっている [48]。すなわち、n 点 Green 関数 $G^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n)$ を

$$G^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n) = \left\langle \hat{\phi}_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\hat{\phi}_{k_n}(\boldsymbol{r}_n)\right\rangle_0 \tag{224}$$

と定義すれば、式 (222) より

$$\begin{aligned} G^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n) &= (-1)^n \frac{\delta^n}{\delta J_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\delta J_{k_n}(\boldsymbol{r}_n)} \left\langle \exp\left[-\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\ &= (-1)^n \frac{\delta^n}{\delta J_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\delta J_{k_n}(\boldsymbol{r}_n)} \left.\frac{\tilde{Z}\left[\{J_k(\boldsymbol{r})\}\right]}{\tilde{Z}\left[\{0\}\right]}\right|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \end{aligned} \tag{225}$$

であることが容易に示せる。キュムラントは式 (221), (222) より

$$C^{(n)}_{k_1\ldots k_n}(\boldsymbol{r}_1,\ldots,\boldsymbol{r}_n) = -\frac{\delta^n}{\delta J_{k_1}(\boldsymbol{r}_1)\cdots\delta J_{k_n}(\boldsymbol{r}_n)} \ln\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \tag{226}$$

であるから、n 点 Green 関数を用いて表わすことができる[46]。

式 (226),(225) を用いてキュムラントを計算してみる。

$$\begin{aligned} C^{(0)} &= -\ln\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\ &= -\ln 1 = 0 \end{aligned} \tag{227}$$

$$\begin{aligned} C^{(1)}_k(\boldsymbol{r}) &= -\frac{\delta}{\delta J_k(\boldsymbol{r})} \ln\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\ &= -\frac{1}{\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0} \frac{\delta}{\delta J_k(\boldsymbol{r})} \left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\ &= G^{(1)}_k(\boldsymbol{r}) = \left\langle \hat{\phi}_k(\boldsymbol{r})\right\rangle_0 = 0 \end{aligned} \tag{228}$$

[46] より厳密には n 点 Green 関数の連結グラフのみの寄与がキュムラントである。

$$
\begin{aligned}
C^{(2)}_{kk'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') &= -\frac{\delta^2}{\delta J_k(\boldsymbol{r})\delta J_{k'}(\boldsymbol{r}')}\ln\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\
&= -\frac{\delta}{\delta J_{k'}(\boldsymbol{r}')}\left[\frac{1}{\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0}\frac{\delta}{\delta J_k(\boldsymbol{r})}\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\right]\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\
&= -\frac{1}{\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0}\frac{\delta^2}{\delta J_k(\boldsymbol{r})\delta J_{k'}(\boldsymbol{r}')}\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\
&\quad + \frac{1}{\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0^2}\left[\frac{\delta}{\delta J_k(\boldsymbol{r})}\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\right]\left[\frac{\delta}{\delta J_{k'}(\boldsymbol{r}')}\left\langle \exp\left[\sum_k \hat{\phi}_k\cdot J_k\right]\right\rangle_0\right]\Bigg|_{J_k(\boldsymbol{r})=0} \\
&= -G^{(2)}_{kk'}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') + G^{(1)}_k(\boldsymbol{r})G^{(1)}_{k'}(\boldsymbol{r}') \\
&= -\left\langle \hat{\phi}_k(\boldsymbol{r})\hat{\phi}_{k'}(\boldsymbol{r}')\right\rangle_0 + \left\langle \hat{\phi}_k(\boldsymbol{r})\right\rangle_0\left\langle \hat{\phi}_{k'}(\boldsymbol{r}')\right\rangle_0 \\
&= -S_{kk'}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')
\end{aligned}
\tag{229}
$$

3 次以上のキュムラントについても同様に計算することが可能である[47]。

B.2 任意形状のブロックコポリマーの散乱関数の計算

本節では理想鎖のサブチェーン間の散乱関数 (対相関関数) $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ (式 (115)) を求める。簡単のために添え字 p は省略する。$h_{ij}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')$ の定義は実空間で記述すれば

$$
\begin{aligned}
h_{ij}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') &= \frac{1}{N}\left\langle \hat{\phi}_i(\boldsymbol{r})\hat{\phi}_j(\boldsymbol{r}')\right\rangle \\
&= \frac{1}{N}\int d\boldsymbol{r}^{(1)}\dots d\boldsymbol{r}^{(N)}\ \hat{\phi}_i(\boldsymbol{r})\hat{\phi}_j(\boldsymbol{r})P(\{\boldsymbol{r}^{(k)}\}) \\
&= \frac{1}{N}\sum_{k\ (i\text{-th subchain})}\ \sum_{l\ (j\text{-th subchain})}\left(\frac{3}{2|k-l+1|b^2}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{3|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{2|k-l+1|b^2}\right] \\
&\approx \frac{1}{N}\int_{(i\text{-th subchain})} ds \int_{(j\text{-th subchain})} ds'\ \exp\left[-\frac{2|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|^2}{3|s-s'|b^2}\right]
\end{aligned}
\tag{230}
$$

である。ここで $P(\{\boldsymbol{r}_i^{(k)}\})$ はセグメントの位置に対する理想鎖の統計重率である。また、式 (230) 中の和は k については i 番目のサブチェーン内のインデックス、l については j 番目のサブチェーン内のインデックスについて取るものとする。同様に s についての積分は i 番目のサブチェーン、s' についての積分は j 番目のサブチェーンに対するものである。式 (230) を Fourier 変換すれば

$$
h_{ij}(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{N}\int_{(i\text{-th subchain})} ds \int_{(j\text{-th subchain})} ds'\ \exp\left[-\frac{1}{6}b^2|s-s'|\boldsymbol{q}^2\right] \tag{231}
$$

となる。

[47] 計算可能であるとはいえ、この方法で高次のキュムラントを求めるのは非常に複雑な計算となる。場の量子論と同様に Feynmann ダイアグラムを用いて連結グラフのみの寄与を求めるほうが簡明であろう。

$i=j$ のとき、散乱関数はホモポリマーの散乱関数、すなわち Debye 関数となる。式 (231) において $i=j$ とすれば

$$\begin{aligned}
h_{ii}(\boldsymbol{q}) &= \frac{1}{N}\int_0^{Nf_i} ds \int_0^{Nf_i} ds' \, \exp\left[-\frac{1}{6}b^2|s-s'|\boldsymbol{q}^2\right] \\
&= \frac{2}{N}\int_0^{Nf_i} ds \int_0^{s} ds' \, \exp\left[-\frac{1}{6}b^2(s-s')\boldsymbol{q}^2\right] \\
&= \frac{2}{N}\int_0^{Nf_i} ds \int_0^{s} ds'' \, \exp\left[-\frac{1}{6}b^2 s''\boldsymbol{q}^2\right] \\
&= \frac{12}{Nb^2\boldsymbol{q}^2}\int_0^{Nf_i} ds \left[1-\exp\left[-\frac{1}{6}b^2 s\boldsymbol{q}^2\right]\right] \\
&= \frac{12}{Nb^2\boldsymbol{q}^2}\left[Nf_i - \frac{6}{b^2\boldsymbol{q}^2}\left[1-\exp\left[-\frac{1}{6}b^2 Nf_i\boldsymbol{q}^2\right]\right]\right] \\
&= \frac{2Nf_i^2}{\xi_i^2}\left[e^{-\xi_i}-1+\xi_i\right]
\end{aligned} \tag{232}$$

を得る。ただしここで

$$\xi_i = \frac{1}{6}Nf_i b^2\boldsymbol{q}^2 \tag{233}$$

である。

$i\neq j$ のとき、積分区間を考えて s, s' についての積分範囲を適切に取り直せば (図 35 参照) 式 (231) より

$$\begin{aligned}
h_{ij}(\boldsymbol{q}) &= \frac{1}{N}\int_0^{Nf_i} ds \int_0^{Nf_j} ds' \, \exp\left[-\frac{1}{6}(b^2 s + l_{ij}^2 + b^2 s')\boldsymbol{q}^2\right] \\
&= \frac{1}{N}\left[\int_0^{Nf_i} ds \, \exp\left[-\frac{1}{6}b^2 s\boldsymbol{q}^2\right]\right]\exp\left[-\frac{1}{6}l_{ij}^2\boldsymbol{q}^2\right]\left[\int_0^{Nf_j} ds' \, \exp\left[-\frac{1}{6}b^2 s'\boldsymbol{q}^2\right]\right] \\
&= \frac{1}{N}\left(\frac{6}{b^2\boldsymbol{q}^2}\right)^2\left[1-\exp\left[-\frac{1}{6}Nf_i b^2\boldsymbol{q}^2\right]\right]\left[1-\exp\left[-\frac{1}{6}Nf_j b^2\boldsymbol{q}^2\right]\right]\exp\left[-\frac{1}{6}l_{ij}^2\boldsymbol{q}^2\right] \\
&= \frac{Nf_{pi}f_{pj}}{\xi_i\xi_j}\left[e^{-\xi_i}-1\right]\left[e^{-\xi_j}-1\right]\exp\left[-\frac{1}{6}l_{ij}^2\boldsymbol{q}^2\right]
\end{aligned} \tag{234}$$

式 (232), (234) を合わせれば式 (115) が得られる。

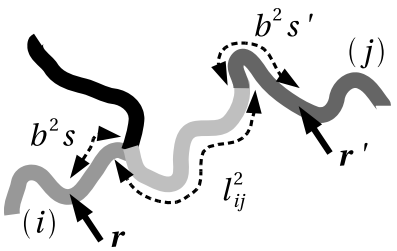


図 35: $i\neq j$ のときのサブチェーン間の散乱関数の計算の概念図。s, s' はサブチェーンの末端から測ったセグメントインデックスを示す。$\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$ 間の高分子鎖の長さは $b^2 s + l_{ij}^2 + b^2 s'$ である。

B.3 $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の近似に表れる係数 $A_{p,ij}, C_{p,ij}$ の計算

B.3.1 $A_{p,ij}$ の計算

本節では $A_{p,ij}$ を求める。まず始めに、表記を簡単にするために散乱関数やブロック比の行列・ベクトル表記を導入する。いま考えているのは p 種ブロックコポリマーだけであるから、添え字 p は省略する。すると、$h_{ij}(\boldsymbol{q}), g_{ij}(\boldsymbol{q})$ などを行列、f_i などをベクトルとして扱うことができる。さて、行列・ベクトル表記で式 (119) を書き直せば

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q}) = N\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t - \boldsymbol{H}\boldsymbol{q}^2 + \boldsymbol{I}\boldsymbol{q}^4 + \cdots \tag{235}$$

となる。ここで、$\boldsymbol{f}^t$ は $\boldsymbol{f}$ の転置ベクトルである。また、$\boldsymbol{I}$ は $\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q})$ の $\boldsymbol{q}^2$ の 2 次の展開係数である。$\boldsymbol{H}$ は式 (120) で与えられる。$\boldsymbol{I}$ は次のような形となる。

$$I_{p,ij} = \begin{cases} \dfrac{1}{432} N_p^3 f_{pi}^4 b^4 & (i=j) \\ \dfrac{1}{432} N_p f_{pi} f_{pj} \left[2N_p^2 (f_{pi}^2 + f_{pj}^2) b^4 + 3N_p^2 f_{pi} f_{pj} b^4 - 6N_{pi}(f_{pi} + f_{pj}) b^2 l_{p,ij}^2 + 6 l_{p,ij}^4 \right] & (i \neq j) \end{cases} \tag{236}$$

同様に式 (118) は

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{E} \tag{237}$$

と書き換えられる。ここで $\boldsymbol{E}$ は単位行列である。

続いて $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})$ を $\boldsymbol{q}^2$ の級数に展開する[48]。

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{A}\frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \boldsymbol{B} + \boldsymbol{C}\boldsymbol{q}^2 + \cdots \tag{238}$$

式 (235), (237), (238) より

$$\begin{aligned} \boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q}) &= \boldsymbol{E} \\ \left(\boldsymbol{A}\frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \boldsymbol{B} + \boldsymbol{C}\boldsymbol{q}^2 + \cdots \right) \left(N\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t - \boldsymbol{H}\boldsymbol{q}^2 + \boldsymbol{I}\boldsymbol{q}^4 + \cdots \right) &= \boldsymbol{E} \\ \left(N\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{A} \right) \frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \left(-\boldsymbol{A}\boldsymbol{H} + N\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t \right) + \left(\boldsymbol{A}\boldsymbol{I} - \boldsymbol{B}\boldsymbol{H} + N\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t \right) \boldsymbol{q}^2 + \cdots &= \boldsymbol{E} \end{aligned} \tag{239}$$

式 (239) が任意の $\boldsymbol{q}^2$ に対して成立するためには、$\boldsymbol{q}^{2n}$ の各項の係数が両辺で等しくなっていなければならない。従って

$$N\boldsymbol{A}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t = 0 \tag{240}$$

$$-\boldsymbol{A}\boldsymbol{H} + N\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t = \boldsymbol{E} \tag{241}$$

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{I} - \boldsymbol{B}\boldsymbol{H} + N\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t = 0 \tag{242}$$

$$\vdots$$

となる。この連立行列方程式より $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})$ の任意の次数の展開係数が求められる。

[48] $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})$ の展開は $1/\boldsymbol{q}^2$ から始まっているが、任意の次数 $(1/\boldsymbol{q}^4, 1/\boldsymbol{q}^6, \dots)$ から開始しても全く同じ結果が得られる。つまり、$1/\boldsymbol{q}^4, 1/\boldsymbol{q}^6, \dots$ の係数はすべて 0 となる。これは $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})$ の級数展開が負のべきについて有限の項数で閉じていれば常に成立する (物理的に考えれば負のべきが無限に続くということはない) 。

式 (241) に右から $\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t$ をかければ

$$\begin{aligned} -\boldsymbol{A}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t + N\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t &= \boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t \\ N\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\left(\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\right)\boldsymbol{f}^t &= \boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t \\ N\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t &= \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} \end{aligned} \tag{243}$$

ここで、式 (240) より

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t = 0 \tag{244}$$

であることおよび $\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}$ はスカラーであることを使った。式 (241) に式 (243) を代入すれば

$$\begin{aligned} -\boldsymbol{A}\boldsymbol{H} + N\boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t &= \boldsymbol{E} \\ -\boldsymbol{A}\boldsymbol{H} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} &= \boldsymbol{E} \\ -\boldsymbol{A} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} &= \boldsymbol{H}^{-1} \end{aligned} \tag{245}$$

従って $\boldsymbol{A}$ は

$$\boldsymbol{A} = -\boldsymbol{H} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} \tag{246}$$

となる。式 (246) を添え字を使った表記に戻せば式 (122) が得られる。

続いて、より高次の項を求めてみる[49]。式 (242) に右から $\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t$ をかければ

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t - \boldsymbol{B}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t + N\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t &= 0 \\ \boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t - \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{N\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} + N\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}\left(\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\right)\boldsymbol{f}^t &= 0 \\ \frac{\boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} - \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{N\left(\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\right)^2} + N\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t &= 0 \\ N\boldsymbol{C}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t &= -\frac{\boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{N\left(\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\right)^2} \end{aligned} \tag{247}$$

ここで式 (243) を用いた。式 (242) に式 (247) を代入すると

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A}\boldsymbol{I} - \boldsymbol{B}\boldsymbol{H} + \left[-\frac{\boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t}{N\left(\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\right)^2}\right] &= 0 \\ \boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1} - \boldsymbol{B} - \frac{\boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}}{N\left(\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\right)^2} &= 0 \\ -\boldsymbol{B} - \boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\left(-\boldsymbol{H} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}}\right) + \frac{1}{N\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}}\left[\left(-\boldsymbol{H}^{-1} + \frac{\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}}{\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}}\right) + \boldsymbol{H}^{-1}\right] &= 0 \\ -\boldsymbol{B} - \boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{A} + \frac{\boldsymbol{A} + \boldsymbol{H}^{-1}}{N\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} &= 0 \end{aligned} \tag{248}$$

[49] 我々の近似では $\boldsymbol{q}^2$ について 0 次以上の高次項は用いていないが、オリジナルの Flory-Huggins-de Gennes 理論 (Joanny 理論) では 2 次の頂点関数を $\boldsymbol{q}^2 = 0$ まわりの $\boldsymbol{q}^2$ についての 0 次および 1 次の展開項を用いて近似している。そのため本節で求める展開係数を用いれば Flory-Huggins-de Gennes 型の頂点関数の近似を一般化することもできるが、Ohta-Kawasaki 型近似と比べるとこのような近似は一般に精度が低い。

従って

$$\boldsymbol{B} = -\boldsymbol{A}\boldsymbol{I}\boldsymbol{A} + \frac{\boldsymbol{A} + \boldsymbol{H}^{-1}}{N\boldsymbol{f}^t\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{f}} \tag{249}$$

さらに高次の項も同様に計算できるがここでは省略する。

B.3.2 $C_{p,ij}$ の計算

本節では $C_{p,ij}$ を求める。$C_{p,ij}$ は近似した $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ が元の関数をなるべく高精度に近似できるよう決定する必要がある。ここでは以下の手順に従って、近似した $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の極小値または極限の値が元の関数の正確な値を再現するように決定する。

$i = j$ のとき、$g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ は

$$\boldsymbol{q}^{*2}_{pi} = \sqrt{\frac{12 f_{pi} A_{p,ii}}{b^2}} \tag{250}$$

で最小値を取る。従って、$\boldsymbol{q}^2 = \boldsymbol{q}^{*2}_{pi}$ のとき $g_{p,ii}(\boldsymbol{q})$ が厳密な値を再現するように $C_{p,ii}$ を決定する。すなわち

$$\sum_j h_{p,ij}(\boldsymbol{q}^*{}_{pi}) g_{p,jk}(\boldsymbol{q}^*{}_{pi}) = \delta_{ik} \tag{251}$$

が成立するように $C_{p,ii}$ を決めればよい。近似した $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ を式 (251) に代入すれば

$$\begin{aligned} \sum_j h_{p,ij}(\boldsymbol{q}^*{}_{pi}) \left[A_{p,ij} \frac{1}{\boldsymbol{q}^{*2}_{pi}} + C_{p,ij} + \frac{b^2 \delta_{ij}}{12 f_{pi}} \boldsymbol{q}^{*2}_{pi} \right] &= \delta_{ik} \\ A_{p,ij} \frac{1}{\boldsymbol{q}^{*2}_{pi}} + C_{p,ij} + \frac{b^2 \delta_{ij}}{12 f_{pi}} \boldsymbol{q}^{*2}_{pi} &= \left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q}^*{}_{pi}) \right)_{ij} \end{aligned} \tag{252}$$

ここで、$\left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q}) \right)_{ij}$ は $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ の逆行列の i, j 成分である。

$$\sum_j h_{p,ij}(\boldsymbol{q}) \left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q}) \right)_{jk} = \delta_{ik} \tag{253}$$

式 (252) より $i = j$ のときを考えれば

$$C_{p,ii} = \left(h_p^{-1}(\boldsymbol{q}^*{}_{pi}) \right)_{ii} - A_{p,ij} \frac{1}{\boldsymbol{q}^{*2}_{pi}} - \frac{b^2}{12 f_{pi}} \boldsymbol{q}^{*2}_{pi} \tag{254}$$

を得る。通常 $C_{p,ii}$ は解析的にこれ以上計算することができないため、数値的に計算することになる。ただし、考えている系がホモポリマーの場合には $A_{p,ij} = 0$ であることから $\boldsymbol{q}^{*2}_{pi} = 0$ となり、$C_{p,ii}$ を解析的に求めることが可能である。

$i \neq j$ のとき、$g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ は $\boldsymbol{q}^2$ の単調減少関数である。従って $g_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ が $\boldsymbol{q}^2 \to \infty$ で厳密な値を再現するように $C_{p,ij}$ を決定する。

$\boldsymbol{q}^2 \to \infty$ では $h_{p,ij}(\boldsymbol{q})$ は以下のような漸近形で表わされる。

$$\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{H} \frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \boldsymbol{I} \frac{1}{\boldsymbol{q}^4} + \cdots \tag{255}$$

ただし、行列・ベクトル表記を用いた。$\boldsymbol{H}, \boldsymbol{I}$ は

$$H_{p,ij} = \frac{12 f_i \delta_{ij}}{b^2} \tag{256}$$

$$I_{p,ij} = \begin{cases} -\dfrac{72}{Nb^4} & (i = j) \\ \dfrac{36}{Nb^4} & (i \neq j, l_{ij}^2 = 0) \\ 0 & (i \neq j, l_{ij}^2 \neq 0) \end{cases} \tag{257}$$

である。

$A_{p,ij}$ を導出したときと同様に $\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})$ を $\boldsymbol{q}^2$ の級数に展開する。

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{B}\boldsymbol{q}^2 + \boldsymbol{C} + \cdots \tag{258}$$

式 (237) が任意の $\boldsymbol{q}^2$ に対して成立するためには

$$\begin{aligned} \boldsymbol{g}(\boldsymbol{q})\boldsymbol{h}(\boldsymbol{q}) &= \boldsymbol{E} \\ \left(\boldsymbol{B}\boldsymbol{q}^2 + \boldsymbol{C} + \cdots\right)\left(\boldsymbol{H}\frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \boldsymbol{I}\frac{1}{\boldsymbol{q}^4} + \cdots\right) &= \boldsymbol{E} \\ (\boldsymbol{B}\boldsymbol{H}) + (\boldsymbol{B}\boldsymbol{I} + \boldsymbol{C}\boldsymbol{H})\frac{1}{\boldsymbol{q}^2} + \cdots &= \boldsymbol{E} \end{aligned} \tag{259}$$

すなわち

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{E} \tag{260}$$

$$\boldsymbol{B}\boldsymbol{I} + \boldsymbol{C}\boldsymbol{H} = 0 \tag{261}$$

$$\vdots$$

であればよい。式 (260), (261) より

$$\begin{aligned} \boldsymbol{C} &= -\boldsymbol{B}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1} \\ &= -\boldsymbol{H}^{-1}\boldsymbol{I}\boldsymbol{H}^{-1} \end{aligned} \tag{262}$$

となるから、$i \neq j$ のときのみを考えれば

$$C_{p,ij} = \begin{cases} -\dfrac{1}{4N_p f_{pi} f_{pj}} & (l_{p,ij}^2 = 0) \\ 0 & (l_{p,ij}^2 \neq 0) \end{cases} \tag{263}$$

を得る。式 (254), (263) より式 (127) が得られる。

C　マルチグリッド法

本節では Poisson 方程式を解く際に用いたマルチグリッド法 (multigrid method) について説明する。マルチグリッド法は Brandt によって考案された偏微分方程式を効率的に解くスキームであり、Gauss-Seidel 法や SOR 法より高速に数値解を得ることができる [70, 96]。

まず、Poisson 方程式

$$\nabla^2 u(\boldsymbol{r}) = -f(\boldsymbol{r}) \tag{264}$$

を数値的に解くことを考える。$u(\boldsymbol{r}), f(\boldsymbol{r})$ を格子上の離散点で表わし、∇^2 を格子点上の演算子 $\mathcal{L}$ として表わせば

$$\mathcal{L}u = -f \tag{265}$$

となる。いま、適当な方法で u の近似解 $\tilde{u}$ が得られたとする。近似解 $\tilde{u}$ の誤差 (error) v 、残差 (residual) d を次式で定義する。

$$v \equiv u - \tilde{u} \tag{266}$$

$$d \equiv \mathcal{L}\tilde{u} + f \tag{267}$$

このとき、$\mathcal{L}$ は線形演算子であるから、誤差と残差は次の Poisson 方程式を満たす。

$$\mathcal{L}v = -d \tag{268}$$

式 (265) の近似解の精度を上げるには式 (268) の解を求め、その解を用いて

$$\tilde{u}^{(\mathrm{new})} = \tilde{u} + v \tag{269}$$

としてやればよい。この解の更新を解が必要な精度に達するまで繰り返し行えば数値的に解が得られる。Jacobi 法や Gauss-Seidel 法といった緩和法は演算子 $\mathcal{L}$ を数値的に解くのが容易な単純化した演算子 (Jacobi 法では対角行列、Gauss-Seidel 法では下三角行列) で近似して $v, \tilde{u}$ を求めることに相当する。

C.1 2 グリッド法

演算子 $\mathcal{L}$ を近似する際に、演算子を単純化するかわりに粗い格子上の演算子で近似するのがマルチグリッド法の基本的な概念である。格子を複数用いることの大きな利点は Gauss-Seidel 法や SOR では緩和させるのに時間がかかる低波数のモードを効率的に減衰させることができる点である。まずは最も簡単な場合、すなわち細かい格子 (元の格子) と粗い格子 (マルチグリッド法で使用する格子) の 2 つの格子を用いることを考える (図 36 参照)。

粗い格子上で誤差、残差がそれぞれ v', d' と表わされているとする。細かい格子上の値と粗い格子上の値は次のような演算子で表わされるものとする。

$$v' = \mathcal{R}v \tag{270}$$

$$d = \mathcal{P}d' \tag{271}$$

演算子 $\mathcal{R}$ は細かい格子上のデータを粗視化 (restrict, coarsen) して粗い格子に移す演算子であり、restriction operator と呼ばれる。演算子 $\mathcal{P}$ は粗い格子上のデータを引き伸ばして (prolongate) 細かい格子上に移す演算子であり、prolongation operator と呼ばれる。また、粗い格子上での ∇^2 を演算子 $\mathcal{L}'$ で表わす。演算子 $\mathcal{L}'$ は容易に求められる。

粗い格子上で v' を求めるには、細かい格子上で式 (268) を解く場合と同様に Poisson 方程式

$$\mathcal{L}'v' = -d' \tag{272}$$

を解けばよい。粗い格子上を利用して v を求めるスキームは結局以下のようになる。

1. 細かい格子上で反復法 (通常 Gauss-Seidel 法) を用いて近似解を得る (pre-smoothing)。

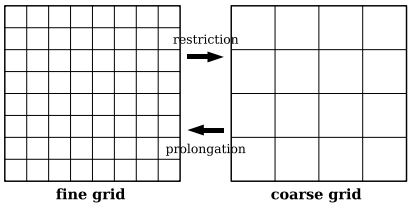


図 36: restriction および prolongation の概念図。

2. 細かい格子上で残差 d を求める。

$$d = \mathcal{L}u + f \tag{273}$$

3. 残差 d を粗い格子上に移す。

$$d' = \mathcal{R}d \tag{274}$$

4. 粗い格子上で Poisson 方程式を解く。Poisson 方程式は Gauss-Seidel 法のような反復法や直接法 (格子点数が十分少ない場合) で解く。

$$\mathcal{L}'v' = -d' \tag{275}$$

5. 誤差 v' を細かい格子上に移す。

$$v = \mathcal{R}v' \tag{276}$$

6. 誤差 v を用いて細かい格子上の近似解 $\tilde{u}$ を補正する。

$$\tilde{u}^{\mathrm{new}} = \tilde{u} + v \tag{277}$$

7. 細かい格子上で反復法 (通常 Gauss-Seidel 法) を用いて近似解を得る (post-smoothing)。

このようなスキームは 2 グリッド法 (two-grid iteration) と呼ばれる。

C.2 V サイクル

続いて、より多数の格子を用いる方法を考える。多数の格子を用いる場合の最も簡単な考え方は、two-grid iteration において粗い格子上で Poisson 方程式を解いていた部分を、さらに粗い格子を用いて解くように変更することである。

1. 最も細かい格子から開始する。
2. pre-smoothing を行う。
3. 残差を求める。
4. 残差を 1 段階粗い格子上に移す。最も粗い格子に到達するまで 2. – 4. を繰り返す。
5. 最も粗い格子上で Poisson 方程式を解く。
6. 誤差を 1 段階細かい格子上に移す。
7. 誤差を用いて解 (最も細かい格子上では近似解、それ以外の格子上ではその格子上での誤差) を補正する。

8. post-smoothing を行う。最も細かい格子に到達するまで 6. – 8. を繰り返す。

このようなスキームは V サイクル (V-cycle) と呼ばれる (図 37 参照)。粗い格子と細かい格子を移動する様子がアルファベットの V のようになるためである。V サイクルを入れ子にするような方法もあり、これは W サイクル (W-cycle) と呼ばれる。

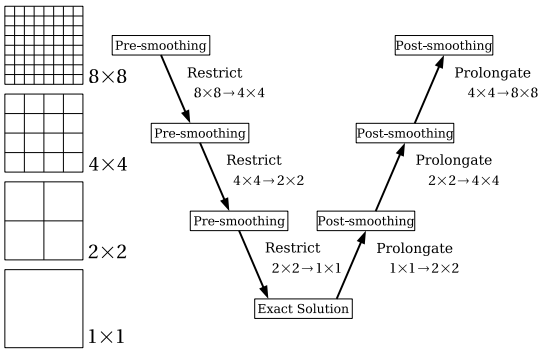


図 37: V サイクルの概念図。最も細かい格子が 8×8 の 2 次元系の場合。この場合、$8 \times 8, 4 \times 4, 2 \times 2, 1 \times 1$ の 4 種類の格子を用いる。最も粗い格子上では厳密解が得られる。

本研究では Poisson 方程式を解くためにマルチグリッド V サイクルを用いた。また、最も細かい格子は格子点 1 点のみから成る (1 次元: 1、2 次元: 1×1、3 次元: $1 \times 1 \times 1$) ものとした。周期境界条件の下で Poisson 方程式が解を持つためにはソース項 f が電気的中性でなければならないから、最も粗い格子上では

$$f^{(\mathrm{coarsest})} = 0 \tag{278}$$

である。従って Poisson 方程式は容易に解けて

$$u^{(\mathrm{coarsest})} = 0 \tag{279}$$

となる。

1 次元の場合、各レベルにおける格子点数 n_i は次式で与えられる。

$$n_{i+1} = \begin{cases} n_i/2 & (n_i : \text{even}) \\ (n_i + 1)/2 & (n_i : \text{odd}) \end{cases} \tag{280}$$

ただし、最も細かい格子のレベルを 0 とする。2, 3 次元の場合には各軸方向の格子の分割数 n_x, n_y, n_z がそれぞれ式 (280) に従うものとする。必要なグリッドレベルは $n_l = 1$ を与える最少の l である。2, 3 次元の場合には各軸方向の分割数から計算されるグリッドレベルのうち最大のものを用いる。

C.3 線形補間

ここでは restriction operator $\mathcal{R}$ および prolongation operator $\mathcal{P}$ の具体的な形を求める。分割数が 2 のべき乗で与えられている場合には $\mathcal{R}, \mathcal{P}$ は比較的簡単な形で表現される。例えば $\mathcal{P}$ は線形補間 (linear interpolation) で表わされ、$\mathcal{R}$ は $\mathcal{P}$ に共役な演算子 (実際には full weighting や half weighting と呼ばれる形式を用いる) で表わされる [70]。

しかしながら、今扱いたい系は分割数が 2 のべき乗で与えられているという保証はない。そこで、線形補間 (linear interpolation) を用いて restriction および prolongation を行う。簡単のためまず 1

次元系を考える。粗い格子点上の位置 i' が細かい格子点上の位置 i と $i+1$ の間にあるとする。線形補間を使えば粗い格子点上の値 $u'_{i'}$ は

$$u'_{i'} = u_i(1-\Delta(i')) + u_{i+1}\Delta(i') \tag{281}$$

と補間できる。ただし、ここで $\Delta(i')$ は

$$\Delta(i') \equiv i'(x) - i(x) \tag{282}$$

で定義されるものとする。$i'(x), i(x)$ は格子点の x 座標である (図 38 参照)。2, 3 次元系では x, y 軸または x, y, z 軸方向にそれぞれ線形補間を行えばよい。

$$\begin{aligned} u'_{i',j'} = & \left[u_{i,j}(1-\Delta_x(i')) + u_{i+1,j}\Delta_x(i')\right](1-\Delta_y(j')) \\ & + \left[u_{i,j+1}(1-\Delta_x(i')) + u_{i+1,j+1}\Delta_x(i')\right]\Delta_y(j') \end{aligned} \tag{283}$$

$$\begin{aligned} u'_{i',j',k'} = & \left[\left[u_{i,j,k}(1-\Delta_x(i')) + u_{i+1,j,k}\Delta_x(i')\right](1-\Delta_y(j'))\right. \\ & \left. + \left[u_{i,j+1,k}(1-\Delta_x(i')) + u_{i+1,j+1,k}\Delta_x(i')\right]\Delta_y(j')\right](1-\Delta_z(k')) \\ & \left[\left[u_{i,j,k+1}(1-\Delta_x(i')) + u_{i+1,j,k+1}\Delta_x(i')\right](1-\Delta_y(j'))\right. \\ & \left. + \left[u_{i,j,k+1}(1-\Delta_x(i')) + u_{i+1,j+1,k+1}\Delta_x(i')\right]\Delta_y(j')\right]\Delta_z(k') \end{aligned} \tag{284}$$

細かい格子点上の値を粗い格子点上の値から求める際にも同様に線形補間を行えばよい。

なお restriction に線形補間を用いた場合、粗い格子点上の値を求める際に細かい格子点上の値すべてが寄与するわけではない。そのため full weighting や half weighting を用いた場合と比べて安定性が低くなる。例えば pre-smoothing の緩和ステップの回数が少ない場合や Gauss-Seidel 法に赤黒選択 (red and black method) を用いた場合には不安定性が生じることがある。

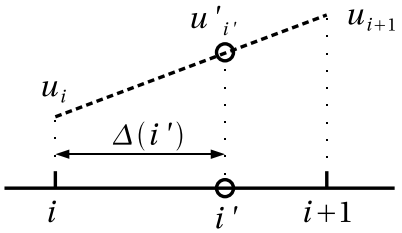


図 38: 線形補間の概念図。点 $i, i+1$ 上で定義された値 u_i, u_{i+1} を用いて点 i' における値 $u'_{i'}$ を補間する。

参考文献

[1] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, Phys. Today **52**, 32 (1999).

[2] A. K. Khandpur, S. Förster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, K. Almdal, and K. Mortensen, Macromolecules **28**, 8796 (1995).

[3] M. W. Matsen and F. S. Bates, Macromolecules **29**, 1091 (1996).

[4] M. W. Matsen and M. Schick, Phys. Rev. Lett. **72**, 2660 (1994).

[5] D. E. Discher and A. Eisenberg, Science **297**, 967 (2002).

[6] A. Choucair and A. Eisenberg, Eur. Phys. J. E **10**, 37 (2003).

[7] G. Gompper and M. Schick, *Self-Assembling Amphiphilic Systems* (Academic Press, London, 1994).

[8] R. D. Groot and P. B. Warren, J. Chem. Phys. **107**, 4423 (1997).

[9] R. D. Groot and T. J. Madden, J. Chem. Phys. **108**, 8713 (1998).

[10] R. D. Groot, T. J. Madden, and D. J. Tildesley, J. Chem. Phys. **110**, 9739 (1999).

[11] A. Maiti and S. McGrother, J. Chem. Phys. **120** (2004).

[12] T. Dotera and A. Hatano, J. Chem. Phys. **105**, 8413 (1996).

[13] T. Gemma, A. Hatano, and T. Dotera, Macromolecules **35**, 3225 (2002).

[14] E. Helfand and Z. R. Wasserman, Macromolecules **9**, 879 (1976).

[15] E. Helfand and Z. R. Wasserman, Macromolecules **11**, 960 (1978).

[16] E. Helfand and Z. R. Wasserman, Macromolecules **13**, 994 (1980).

[17] J. G. E. M. Fraaije, J. Chem. Phys. **99**, 9202 (1993).

[18] F. Drolet and G. H. Fredrickson, Phys. Rev. Lett. **83**, 4381 (1999).

[19] T. Kawakatsu, *Statistical Physics of Polymers: An Introduction* (Sprinver Verlag, Berlin, 2004).

[20] G. H. Fredrickson, V. Ganesan, and F. Drollet, Macromolecules **35**, 16 (2002).

[21] M. W. Matsen, Macromolecules **36**, 9647 (2003).

[22] L. Leibler, Macromolecules **13**, 1602 (1980).

[23] T. Ohta and K. Kawasaki, Macromolecules **19**, 2621 (1986).

[24] T. Ohta and K. Kawasaki, Macromolecules **23**, 2413 (1990).

[25] Y. Bohbot-Raviv and Z.-G. Wang, Phys. Rev. Lett. **85**, 3428 (2000).

[26] T. Uneyama and M. Doi, Macromolecules **38**, 196 (2005).

[27] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. **72**, 4756 (1980).

[28] H. Nakazawa and T. Ohta, Macromolecules **26**, 5503 (1993).

[29] X. Ren and J. Wei, Physica D **178**, 103 (2003).

[30] T. Kawakatsu, Phys. Rev. E **50**, 2856 (1994).

[31] T. Ohta and A. Ito, Phys. Rev. E **52**, 5250 (1995).

[32] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979).

[33] P. G. ド・ジャン, 高分子の物理学 スケーリングを中心にして(吉岡書店, 1984).

[34] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).

[35] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford, 1996).

[36] 土井正男、小貫明, 高分子物理・相転移ダイナミクス(岩波書店, 1992).

[37] 川勝年洋, 高分子物理の基礎 (サイエンス社, 2001).

[38] 川勝年洋, 物性研究 **72**, 555 (1999).

[39] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules* (American Insititute of Physics, New York, 1994).

[40] M. W. Matsen, J. Phys.: Cond. Mat. **14**, R21 (2002).

[41] S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc. (London) **85**, 613 (1965).

[42] E. Helfand, J. Chem. Phys. **62**, 999 (1975).

[43] V. Ganesan and G. H. Fredrickson, Europhys. Lett. **55**, 814 (2001).

[44] A. V. M. Zvelindovsky, B. A. C. van Vlimmeren, G. J. A. Sevink, N. M. Maurits, and J. G. E. M. Fraaije, J. Chem. Phys. **109**, 8751 (1998a).

[45] A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, and J. G. E. M. Fraaije, Phys. Rev. E **57**, R4879 (1998b).

[46] B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, and J. G. E. M. Fraaije, Macromolecules **32**, 646 (1999).

[47] A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, and J. G. E. M. Fraaije, Phys. Rev. E **62**, R3063 (2000).

[48] D. J. Amit, *Field Theory, The Renormalization Group, and Critical Phenomena* (World Scientific, Singapore, 1984).

[49] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).

[50] P. G. de Gennes, J. Phys. (Paris) **31**, 235 (1970).

[51] J. F. Joanny and L. Leibler, J. Phys. (Paris) **39**, 951 (1978).

[52] X. C. Zeng, D. W. Oxtoby, H. Tang, and K. F. Freed, J. Chem. Phys. **96**, 4816 (1992).

[53] G. H. Fredrickson and E. Helfand, J. Chem. Phys. **87**, 697 (1987).

[54] K. Binder, Adv. Polym. Sci. **112**, 181 (1994).

[55] S. A. Brazovskii, Sov. Phys. JETP **41**, 85 (1975).

[56] K. Kawasaki, T. Ohta, and M. Kohrogui, Macromolecules **21**, 2972 (1988).

[57] E. Helfand and Y. Tagami, Poly. Lett. **9**, 741 (1971).

[58] E. Helfand and Y. Tagami, J. Chem. Phys. **7**, 3592 (1972).

[59] 古沢浩, 物性研究 **79**, 571 (2003).

[60] I. Pagonabarraga and M. E. Cates, Europhys. Lett. **55**, 348 (2001).

[61] T. Teramoto and Y. Nishiura, J. Phys. Soc. Japan **71**, 1611 (2002).

[62] M. Nonomura and T. Ohta, Physica A **304**, 77 (2002).

[63] T. Shima, H. Kuni, Y. Okabe, M. Doi, X.-F. Yuan, and T. Kawakatsu, Macromolecules **36**, 9199 (2003).

[64] Y. Oono and S. Puri, Phys. Rev. Lett. **58**, 837 (1987).

[65] Y. Oono and S. Puri, Phys. Rev. A **38**, 434 (1988).

[66] S. Puri and Y. Oono, Phys. Rev. A **38**, 1542 (1988).

[67] M. Bahiana and Y. Oono, Phys. Rev. A **41**, 6763 (1990).

[68] I. W. Hamley, Macromol. Theory Simul. **9**, 363 (2000).

[69] M. Frigo and S. G. Johnson, in *ICASSP conf. proc.* (1998), **3**, 1381.

[70] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, 1992), 2nd ed.

[71] A. Takano, S. Wada, S. Sato, T. Araki, K. Hirahara, T. Kazama, S. Kawahara, Y. Isono, A. Ohno, N. Tanaka, and Y. Matsushita, Macromolecules **37**, 9941 (2004).

[72] A. Ito, Phys. Rev. E **58**, 6158 (1998).

[73] S. Koizumi, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, Macromolecules **27**, 6532 (1994).

[74] Y.-M. Lam and G. Goldbeck-Wood, Polymer **44**, 3593 (2003).

[75] X. He, H. Liang, L. Huang, and C. Pan, J. Phys. Chem. B **108**, 1731 (2004).

[76] J. G. E. M. Fraaije and G. J. A. Sevink, Macromolecules **36**, 7891 (2003).

[77] H. Shen and A. Eisenberg, J. Phys. Chem. B **103**, 9473 (1999).

[78] H. Shen and A. Eisenberg, Macromolecules **33**, 2561 (2000).

[79] T. Uneyama and M. Doi, to appear in Macromolecules.

[80] W. Zheng and Z.-G. Wang, Macromolecules **28**, 7215 (1996).

[81] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, and R. Stadler, Macromolecules **31**, 135 (1998).

[82] P. Tang, F. Qiu, H. Zhang, and Y. Yang, Phys. Rev. E **69**, 031803 (2004).

[83] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, and L. Leibler, Nature **398**, 137 (1999).

[84] R. A. Wickham and A.-C. Shi, Macromolecules **34**, 6487 (2001).

[85] A. Takano, K. Soga, J. Suzuki, and Y. Matsushita, Macromolecules **36**, 9288 (2003).

[86] K. M. Jaffer, R. A. Wickham, and A.-C. Shi, Macromolecules **37**, 7042 (2004).

[87] A. K. Brannan and F. S. Bates, Macromolecules **37**, 8816 (2004).

[88] A. Z. Akcasu and I. C. Sanchez, J. Chem. Phys. **88**, 7847 (1988).

[89] K. M. Hong and J. Noolandi, Macromolecules **14**, 727 (1981).

[90] K. F. Freed, J. Chem. Phys. (1995).

[91] D. Furihata, J. Comput. Phys. (1999).

[92] M. Nonomura, K. Yamada, and T. Ohta, J. Phys.: Cond. Mat. **15**, L423 (2003).

[93] K. Yamada, M. Nonomura, and T. Ohta, Macromolecules **37**, 5762 (2004).

[94] I. M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP **28** (1969).

[95] I. M. Lifshizt, A. Y. Grosberg, and A. R. Khokhlov, Rev. Mod. Phys. **50**, 683 (1978).

[96] A. Brandt, Math. Comput. **31**, 333 (1977).