数理解析研究所講究録
第 812 巻 1992 年 1-9

ゲルの体積相転移にともなうパターン形成 [1]

花王 (株) 文理科学研究所　増川純一　(Jun-ichi Maskawa)

ゲルは、高分子が架橋されて出来たネットワーク構造中に水などの溶媒が拘束された系である。ゲルは系の温度や、溶媒の組成等の外部環境を変えてやることにより体積変化する。イオン化されたゲルでは体積変化は大きくなり、ある程度以上イオン化されたゲルでは不連続な相転移を示すようになる。(ゲルの相転移については [1],[2](田中) を参照)

ゲルは、このような大きい体積変化に伴って、表面あるいは内部に様々なパターンを形成する。特に、膨潤時と収縮時とではそのパターンに大きな差があり、形成のメカニズムも異なるのである [3]。ここでは軸対称な表面を持ったゲルに話しを限り、収縮時のゲルのパターン形成について、一様に収縮した解 (すなわちパターン形成の無い解) の線形安定性を調べる。(底面をクランプされたゲル表面のパターンについては [4](田中)[5][6](小貫)[7] (関本、川崎) で論じられている。)

ゲルの体積変化のキネティックスは、ネットワークの溶媒中への協同的な拡散であるとすると良く理解できる [1]。パターン形成にはこのキネティックスが重要な役割を果たしている [3]。収縮は表面から始まる。その為、収縮の初期に、ゲル表面には密度の濃い層が形成される。この層が溶媒に対して不透過であれば、ゲル内部の溶媒は外に出られないため、ゲルの体積変化は止まる。従って、ゲルは体積一定のままで内部の密度勾配を緩和する。この時、内部が均一な状態が熱力学的に不安定であれば、ゲルは均一に緩和されないで相分離する。これが、収縮時におけるゲルのパターン形成である。

平衡時におけるゲルの自由エネルギーは、フローリー [8] や田中 [9] によって提案されているが、小貫は不均一なゲルに対して次のように一般化した [5]。

$$\frac{F_0}{k_B T}=\int_{V_0} d\vec{x}[f(\frac{\phi}{\phi_0})+\frac{\nu_0}{2}trT^t\cdot T+A(\vec{\nabla}\frac{\phi}{\phi_0})^2] \tag{1}$$

ここで、k_B はボルツマン定数、T は温度である。第一項 f の関数形は

$$f(x)=a\ln x+bx+cx^2+dx^3 \tag{2}$$

であり、a、b、c、d はゲルのイオン化の程度や、高分子を構成するモノマーと溶媒分子との相互作用等で決まる定数である。また、ϕ はネットワークの体積分率 (単位体積中に占める割合) で、ϕ_0 は標準状態 (一本一本の高分子鎖が最もエントロピーの高い状態) における体積分率である。第二項は高分子のゴム弾性のうち、フックの法則に対応する部分で、T は $\vec{x}$ から $\vec{X}$ の変形に対し、

$$T=(\frac{\partial X_i}{\partial x_j}) \tag{3}$$

[1] 本研究は MIT の田中豊一博士との共同研究である。

と表される 3×3 のマトリックスである。体積分率とは、

$$detT = \frac{\phi_0}{\phi} \tag{4}$$

の関係にある。ν_0 は標準状態における単位体積中の高分子数を表す。第三項は高分子の密度拡散を表現している項で、相分離のような収縮相と膨潤相が共存する場合にはこの項は界面のエネルギーを表す。一般に係数 A は体積分率 ϕ の関数であるが、以後は簡単のため定数とする。

我々は、更に、ゲル表面の密度の濃い層の弾性を考慮するために、薄膜理論から二次元の弾性エネルギーを導入した。この項は、後で見るようにパターン形成に本質的役割を果たす。結果的に、自由エネルギーは、

$$\frac{F}{k_BT} = \frac{F_0}{k_BT} + \int_{S_0} d\vec{S}[\frac{1}{2}\tilde{u}_{\alpha\beta}\tilde{\sigma}_{\alpha\beta}] \tag{5}$$

となる。円柱座標系において、軸対称性を仮定し、

$$\vec{x} = (r,0,0) \to \vec{X} = (r+u(r,z),0,z+v(r,z)) \tag{6}$$

とすると、

$$T = \begin{pmatrix} 1+u_r & 0 & u_z \\ 0 & 1+\frac{u}{r} & 0 \\ v_r & 0 & 1+v_z \end{pmatrix} \tag{7}$$

$$\begin{array}{ll} \tilde{u}_{\theta\theta} = \frac{u}{r} + \frac{1}{2}(\frac{u}{r})^2|_{surface} & \tilde{\sigma}_{\theta\theta} = \frac{E}{1-\sigma^2}(\tilde{u}_{\theta\theta} + \sigma\tilde{u}_{zz}) \\ \tilde{u}_{zz} = v_z + \frac{1}{2}(u_z^2 + v_z^2)|_{surface} & \tilde{\sigma}_{zz} = \frac{E}{1-\sigma^2}(\tilde{u}_{zz} + \sigma\tilde{u}_{\theta\theta}) \\ \tilde{u}_{\theta z} = 0 & \tilde{\sigma}_{\theta z} = 0 \end{array} \tag{8}$$

ここで、E,σ はそれぞれ、ゲル表面層のヤング率、ポアッソン比を表す。

ゲルの平衡状態は、次のような附帯条件のもとでの、積分 F 変分問題を解くことにより決まる。

$$V_h = \int_{V_0} d\vec{x}\frac{\phi_0}{\phi} = const. \tag{9}$$

$$L_h = \int_0^{L_0} dz\frac{\partial X_z}{\partial z} = const. \tag{10}$$

第一式は体積一定の条件を、第二式は長さ一定の条件を表している。この変分問題は、ラグランジュの未定定数 P_V、P_L を用いると、積分

$$G = F + P_V\int_{V_0} d\vec{x}\frac{\phi_0}{\phi} + P_L\{X_Z(z=L_0) - X_Z(z=0)\} \tag{11}$$

の停留点を求めることと等価である。P_V はゲルの表面層に及ぼされる圧力、P_L はゲルの長さをLに保つために必要な引っ張り力に相当する。

まず均一解を考えよう。$X_r = \alpha r$ 、$X_z = \beta r$ とすると、Gは、

$$\begin{aligned} G_h &= V_0[f(\frac{\phi_h}{\phi_0}) + \frac{\nu_0}{2}(2\alpha^2 + \beta^2) + P_V\alpha^2\beta] \\ &+ \frac{ES_0}{8(1-\sigma^2)}[(\alpha^2-1)(\alpha^2-1+\sigma(\beta^2-1)) + (\beta^2-1)(\beta^2-1+\sigma(\alpha^2-1)) \\ &+ P_L\beta L_0] \end{aligned} \tag{12}$$

となる。α 、β 、P_V 、P_L は方程式、

$$\frac{\partial G}{\partial \alpha} = 0 \qquad \frac{\partial G}{\partial \beta} = 0 \tag{13}$$

$$V_0\alpha^2\beta = V_h \qquad L_0\beta = L_h \tag{14}$$

により決定される。この均一解の回りでのゆらぎを、新ためて u 、v とおき

$$X_r = \alpha r + u(r,z) \tag{15}$$

$$X_z = \beta z + v(r,z) \tag{16}$$

(14) 式を満たすものを α 、β とすれば、自由エネルギーGの u 、v について二次までの項は

$$\begin{aligned} G = G_h + \int_{V_h} d\vec{x}_h \quad [\quad & \frac{1}{2}K(u_r + \frac{u}{r} + v_z)^2 \\ & +\mu(\frac{1}{2}(u_z+v_r)^2 - \frac{1}{3}(u_r + \frac{u}{r} + v_z)^2 + u_r^2 + (\frac{u}{r})^2 + v_z^2) \\ & +\frac{\mu}{2}((\frac{\beta}{\alpha})^2 - 1)(u_z^2 + v_z^2) \\ & +A(\vec{\nabla}(u_r + \frac{u}{r} + v_z)^2)] \\ + \int_{S_h} d\vec{S}_h \quad [\quad & SurfaceTerm] \end{aligned} \tag{17}$$

となる。ここで、u 、v についての一次の項は (13) 式を用いて消去出来る。また、周辺圧縮率K、せん断率 μ はそれぞれ

$$K = \frac{1}{(\alpha^2\beta)^3}f''(\frac{\phi_h}{\phi_0}) + \frac{1}{(\alpha^2\beta)^2}f'(\frac{\phi_h}{\phi_0}) - \frac{\nu_0}{3\beta} \tag{18}$$

$$\mu = \frac{\nu_0}{\beta} \tag{19}$$

で与えられる。線形化された釣合の方程式はオイラーの微分方程式より、

$$\begin{pmatrix} -[G]_u \\ -[G]_v \end{pmatrix} = L_0 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0 \tag{20}$$

$$L_0 = \begin{pmatrix} (K' + \frac{4}{3}\mu)\Delta_r^1 + \frac{\beta}{\alpha}^2 \mu\Delta_z & (K' + \frac{1}{3}\mu)\frac{\partial^2}{\partial r \partial z} \\ (K' + \frac{1}{3}\mu)\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r \partial z} r & \mu\Delta_r^0 + (K' + (\frac{1}{3} + (\frac{\beta}{\alpha})^2)\mu)\Delta_z \end{pmatrix} \tag{21}$$

となる。ただし、

$$K' = K + A(\Delta_r^1 + \Delta_z) \tag{22}$$

$$\Delta_r^0 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} \tag{23}$$

$$\Delta_r^1 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \tag{24}$$

$$\Delta_r^1 = \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{25}$$

また、自然境界条件として $r = r_h$(表面) において

$$\begin{aligned} & [K + \frac{4}{3}\mu - A(\Delta_r^0 + \Delta_z)u_r] + [K - \frac{2}{3}\mu - A(\Delta_r^0 + \Delta_z)](\frac{u}{r} + v_z) \\ + & \frac{E}{\alpha\beta(1-\sigma^2)}[4\alpha^2\frac{u}{r_h^2} - 2\beta^2(\sigma(\alpha^2 - 1) + \beta^2 - 1)u_{zz} \\ - & 2\alpha^2(\alpha^2 - 1 - \sigma(\beta^2 + 1))\frac{v_z}{r_h}] = 0 \end{aligned} \tag{26}$$

$$\begin{aligned} & \mu(u_z + v_r) \\ + & \frac{E}{\alpha\beta(1-\sigma^2)}[-2\beta^2(\sigma(\alpha^2 - 1) + 3\beta^2 - 1)v_{zz} \\ + & 2\alpha^2(\alpha^2 - 1 - \sigma(\beta^2 + 1))\frac{u_z}{r_h}] = 0 \end{aligned} \tag{27}$$

が導かれ、附帯条件 (9)、(10) は

$$v|_{z=L_h} = v|_{z=0} = 0 \tag{28}$$

$$\int_{V_h} d\vec{x}(u_r + \frac{u}{r} + v_z) = \int_{S_h} d\vec{S}_h u = 0 \tag{29}$$

となる。更に我々は、自然な条件として、$r = 0$(軸中心) において、

$$u = 0 \tag{30}$$

$$v_r = 0 \tag{31}$$

を課す。

さて、方程式 (20) の自明解 (すなわち均一解) の線形安定性を調べるには、固有値問題

$$L_0 \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \sigma \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \tag{32}$$

を境界条件 (26)、(27)、(30)、(31) と附帯条件 (28)、(29) のもとで解けばよい。その為に、u、v を次のように級数展開する [10]。

$$u = \sum_{m,n} u_{mn} J_1(k_m r) \cdot \cos \frac{2\pi}{L_h} nz \tag{33}$$

$$v = \sum_{n} (v_{0n} + v_{mn} J_0(k_m r)) \cdot \sin \frac{2\pi}{L_h} nz \tag{34}$$

$$J_1(k_m) = 0, m = 1, 2, 3, \ldots$$

J_0、J_1 はそれぞれ、0 次、1 次のベッセル関数を表す。ただし、これらの展開は $r = 0$ における境界条件 (30)、(31) や、附帯条件 (28)、(29) を自動的に満足するが $r = r_h$ における境界条件 (26)、(27) を自明に満たさず、区間 $(0, r_h)(r_h < 1)$ では直交系をなさない。よって、上式の級数展開により、線形安定性問題を、有限次元の行列の固有値問題に帰着させることは出来ない。

そこで、フーリエ級数の各波数成分についてベッセル展開 (33)、(34) を $m = N$ で打ち切ることにすれば、固有値問題 (32) と境界条件 (26)、(27) は全部で未知数 2N+1 個、方程式 2N+3 個 (内境界条件 2 個) の斉次一次方程式系を解くことに帰着する。我々は、この方程式系が非自明な解を持つ領域を、$(2N+1) \times (2N+3)$ の係数行列の階数を数値的に調べることにより求めた。特に、安定、不安定領域の境界を求めるために、固有値 $\sigma = 0$ とし、最初に不安定化するモードに着目した。また、階数は掃き出し方により求め、行列要素の 0 判定は、ベッセル展開の打ち切りによる誤差が 10^{-5} 以下となるところを目安とした。ちなみに、掃き出し方の桁落ちによる誤差はそれよりも十分小さい。計算条件は $a = 10.0$、$b = -10.0$、$c = 0.1$、$d = 0.01$ とした。

以下、結果を示す。図は全てゲルの体積変化が止まる半径を横軸に、軸方向の波数を縦軸にとっている。また、中央の曲線が中立曲線でありそれより左側 (半径の大きい側) が安定領域、右側 (半径の小さい側) が不安定領域である。これらを見るとゲルのパターン形成には二つのブランチがあるように見える。一つは波数 0 から不安定化するモード (これを仮に座屈モードとしよう) で、もう一つは有限の波数から不安定化するモード (これを相分離モードとしよう) である。これらのモードは条件によって変化する。図 1 は、ゲルの軸方向の固定長を長くすれば、相分離モードの波長は長波長側にシフトし β が 10.0 以上では消えることを示しており、図 2 からは密度拡散が強ければ、同様に

座屈モードのみとなることが分かる。また、図3から、表面層の弾性エネルギーがゲルが相分離を起こすためには重要である。このことは前半においてすでに指摘した。

ところで、波数0から不安定化するモードは本当に座屈モードであろうか。このことを見るには解の分岐を詳しく調べなければならないが、これは現在計算中である。また、実際のゲルのパターン形成において、このような二つのモードはどのように実現されるだろうか。条件によって独立に存在するのか、あるいは共存するのか。これらは、残された課題である。

参考文献

[1] 田中豊一, 物理学会誌第 **41** 巻第 **7** 号 (1986)542

[2] T.Tanaka, Sci.Am.**249**(1981)124

[3] E.S.Matsuo and T. Tanaka, J.Chem.Phys.**89**(1988),1695

[4] T.Tanaka,S.T.Sun,Y.Hirokawa,S.Katayama,J.Kucera,Y.Hirose and T.Amiya, Nature**325**(1987)796

[5] A.Onuki, J.Phys.Soc.Jpn.**57**(1988)699;ib.**57**(1988)703

[6] A.Onuki, Phys.Rev. A**39**(1989)5932

[7] K.Sekimoto and K.Kawasaki, Physica A**154**(1989)384

[8] P.J.Flory, *Priciples of Polymer Chemistry*(Cornell Univ.Press,New York,1953)

[9] T.Tanaka, Physica A**140**(1986)261

[10] 寺沢寛一, 自然科学者のための数学概論 (岩波書店,1954)

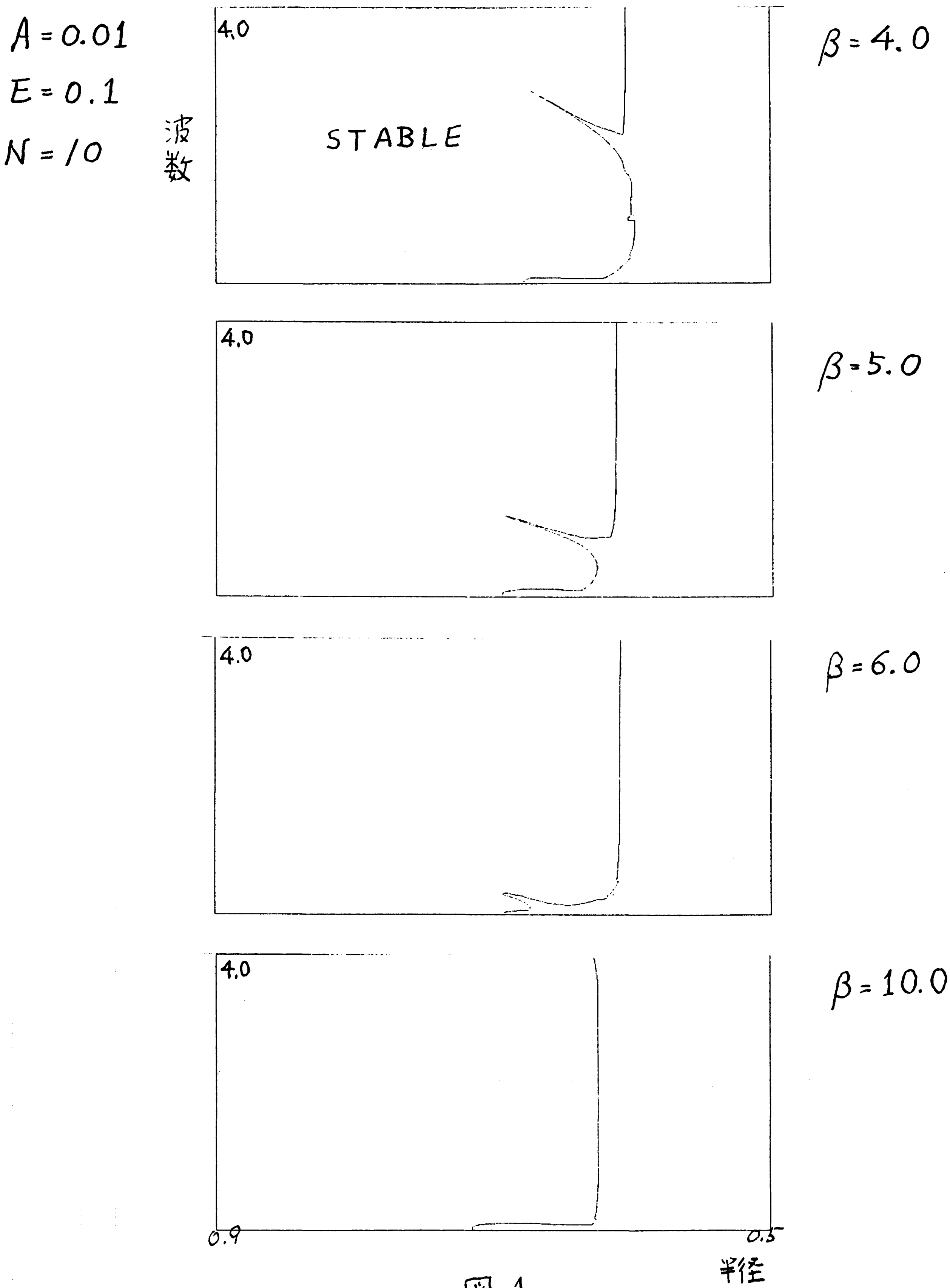

図 1

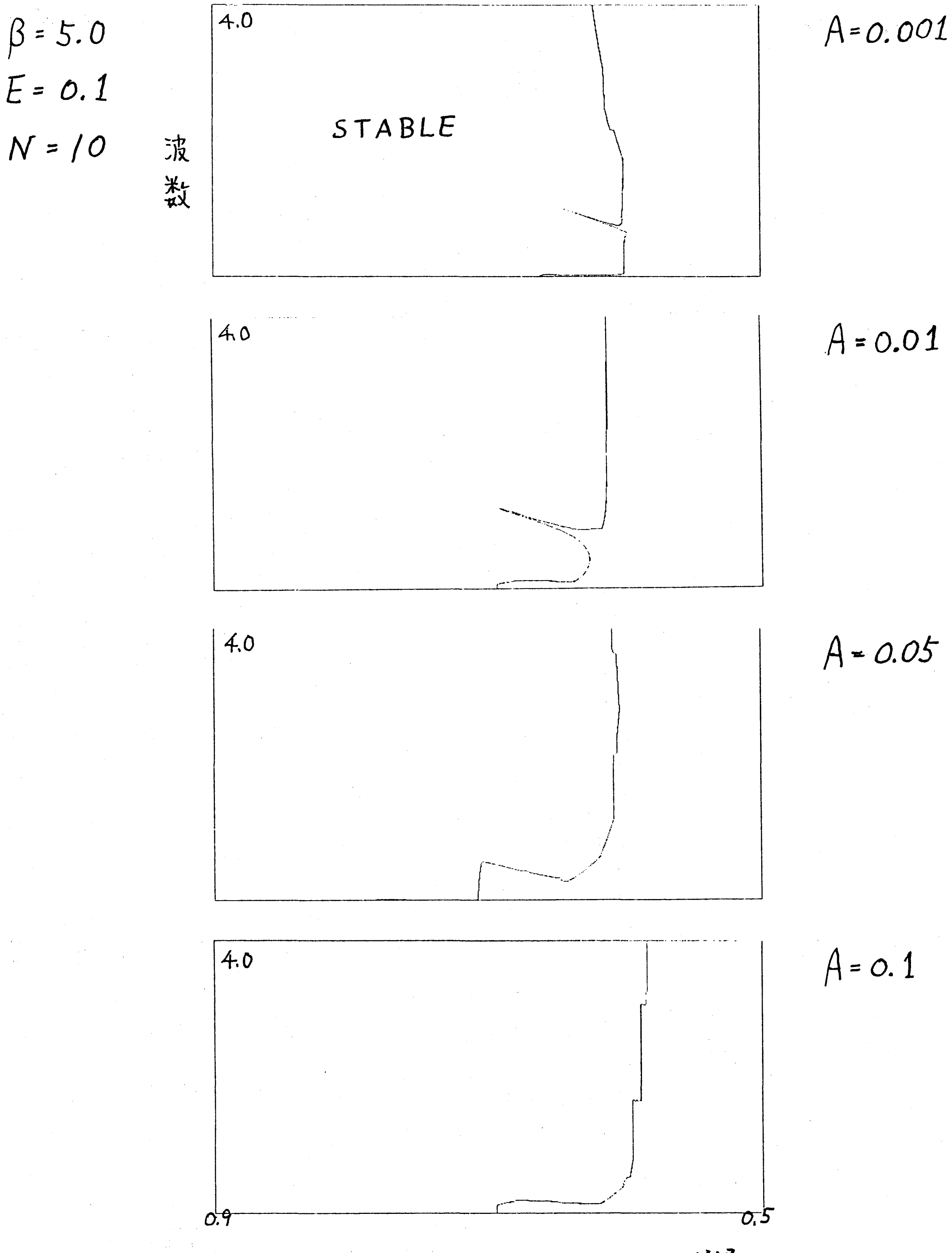

図2

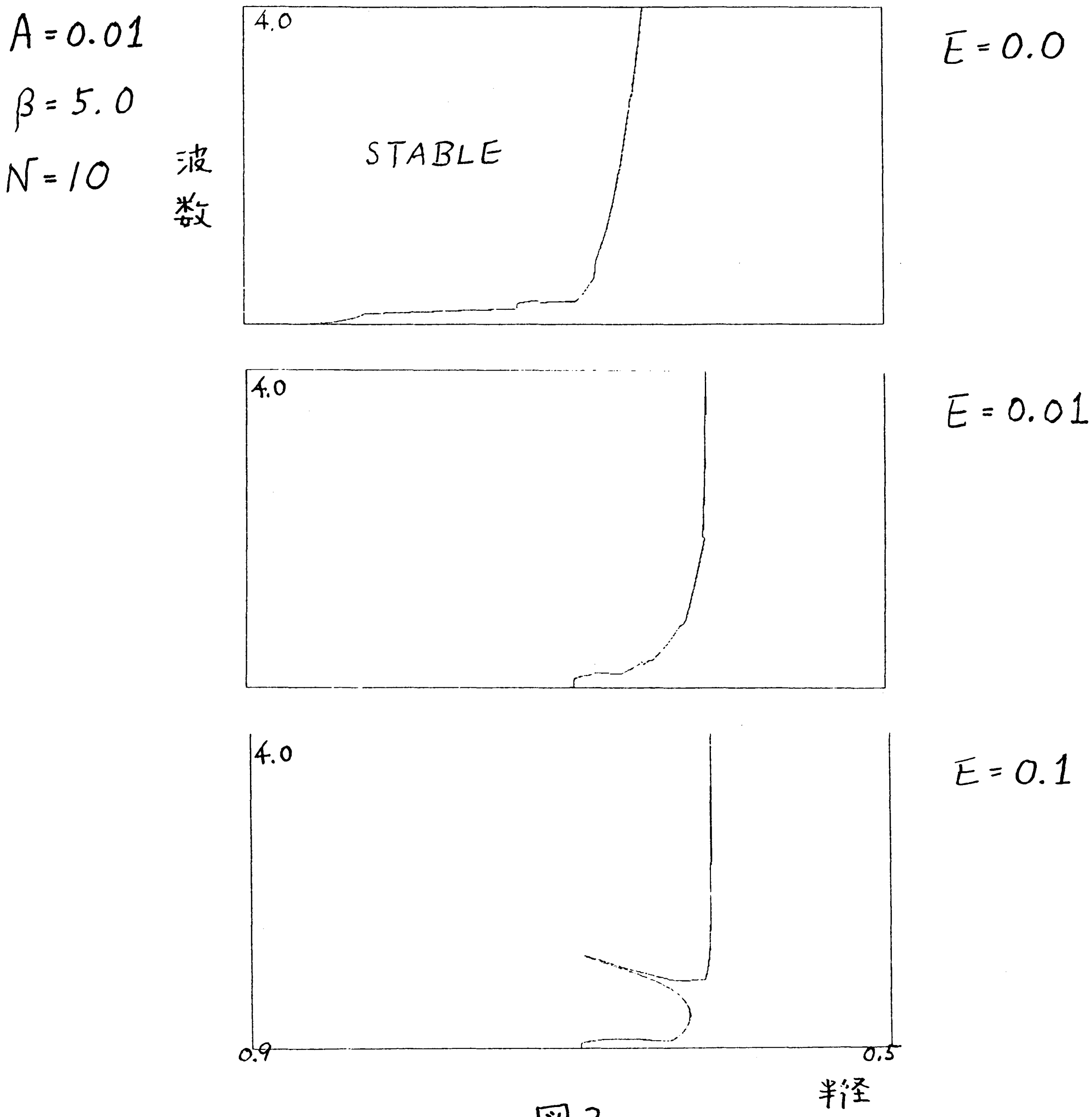

図3