

ブロックコポリマー準安定構造の位相的データ解析

本武 陽一 統計的機械学習研究センター 特任助教

概要

多様なドメインパターンを形成するブロックコポリマーのマイクロ相分離構造では、周期的なパターンを持つ安定状態以外にも、十分に長い寿命を持つ準安定構造がよく発現する。準安定構造の性質の理解や原理の解明のためには、不規則な秩序パターンを持つ準安定構造の定量化が必要となる。本研究では、力学系のアトラクタ図形等の不規則な秩序構造の分析において、近年その有用性が確認されている位相的データ解析法を用いて、この問題に取り組んだ。分析の結果、幾何的不変量であるパーシステントホモロジーを元にして抽出された特徴量が、Double gyroid 構造の準安定状態の自由エネルギーを予測可能な特徴量となることを示す結果を得た。また、位相的データ解析結果の逆解析分析から、自由エネルギーの推定に最も有用であった1次元のパーシステントホモロジーに対応する特徴量が、ポリマーのネットワーク構造や界面曲率の情報を抽出しているとわかった。さらに、ポリマー構造の形成過程を最も良く表現するとされる、体積・表面積・平均曲率・オイラー標数といった幾何特徴量と位相的データ解析で得られた特徴量の比較分析から、ネットワーク構造や界面曲率の情報を抽出する1次元のパーシステントホモロジーが、体積とオイラー標数といった特徴量と関係することも確認された。

ブロックコポリマー・マイクロ相分離構造形成モデル [1]

●自由エネルギーモデル [1] :

$$F[\{\phi_k\}, \{V_k\}] = -k_B T \sum_p M_p \ln Z_p + w[\{\phi_k(\mathbf{r})\}] - \sum_k \int d\mathbf{r} V_k(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) + k_B T \sum_p M_p \ln M_p$$

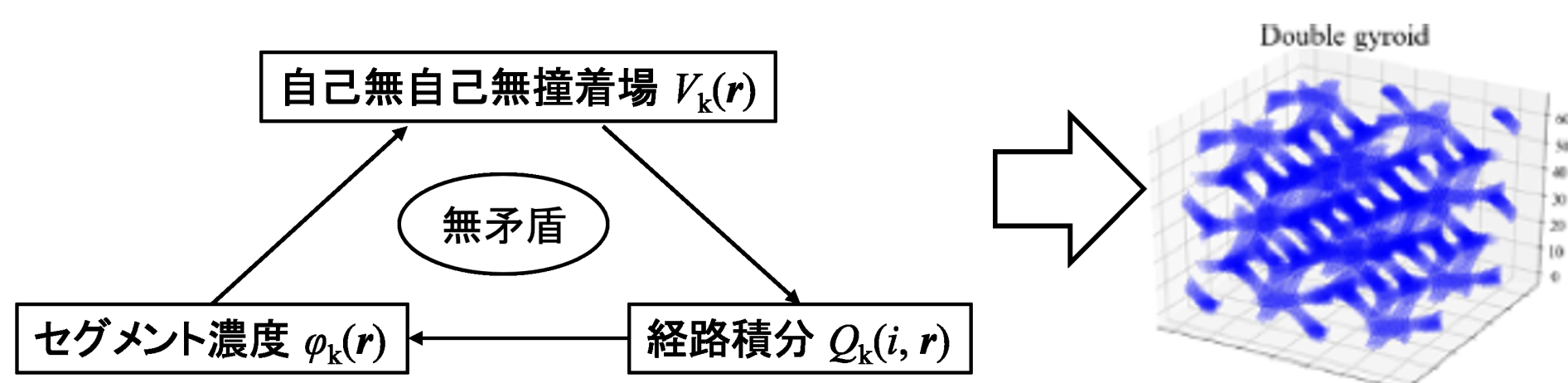
分子鎖の配位エントロピー
セグメント間相互作用
拘束力
混合エントロピー

M_p : 系全体に含まれる部分鎖 p の総数
 k : セグメントの index
 $\epsilon_{kk'}$: セグメント間相互作用エネルギー
 $\mu(\mathbf{r})$: 非圧縮条件のポテンシャル
 $\chi_{kk'} := z\beta \left[\epsilon_{kk'} - \frac{1}{2}(\epsilon_{kk} + \epsilon_{kk'}) \right]$
 → Flory's χ parameter

$Z_p := \sum_{\text{all conformation of chain}} \exp \left[-\beta \sum_{\text{all segment } i} V_{k(i)}(\mathbf{r}_i) \right]$
 $w[\{\phi_k\}] := \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \int d\mathbf{r} \epsilon_{kk'} \phi_k(\mathbf{r}) \phi_{k'}(\mathbf{r})$
 $V_k(\mathbf{r}) := W_k(\mathbf{r}) + \mu(\mathbf{r})$
 → 拘束条件を表すポテンシャル場
 $W_k(\mathbf{r}) := \sum_{k'} \chi_{kk'} \phi_{k'}(\mathbf{r})$
 → セグメント間相互作用の平均場ポテンシャル

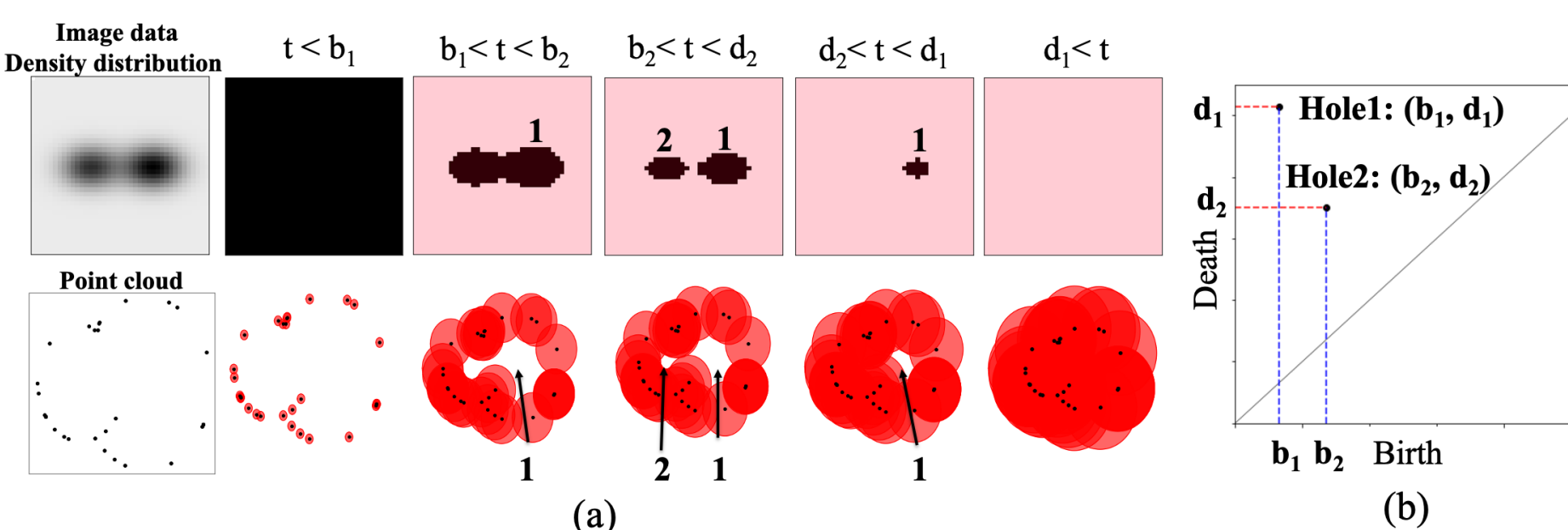
●自己無撞着場理論 [1] :

自己無自己無撞着場理論 (self consistent field theory)

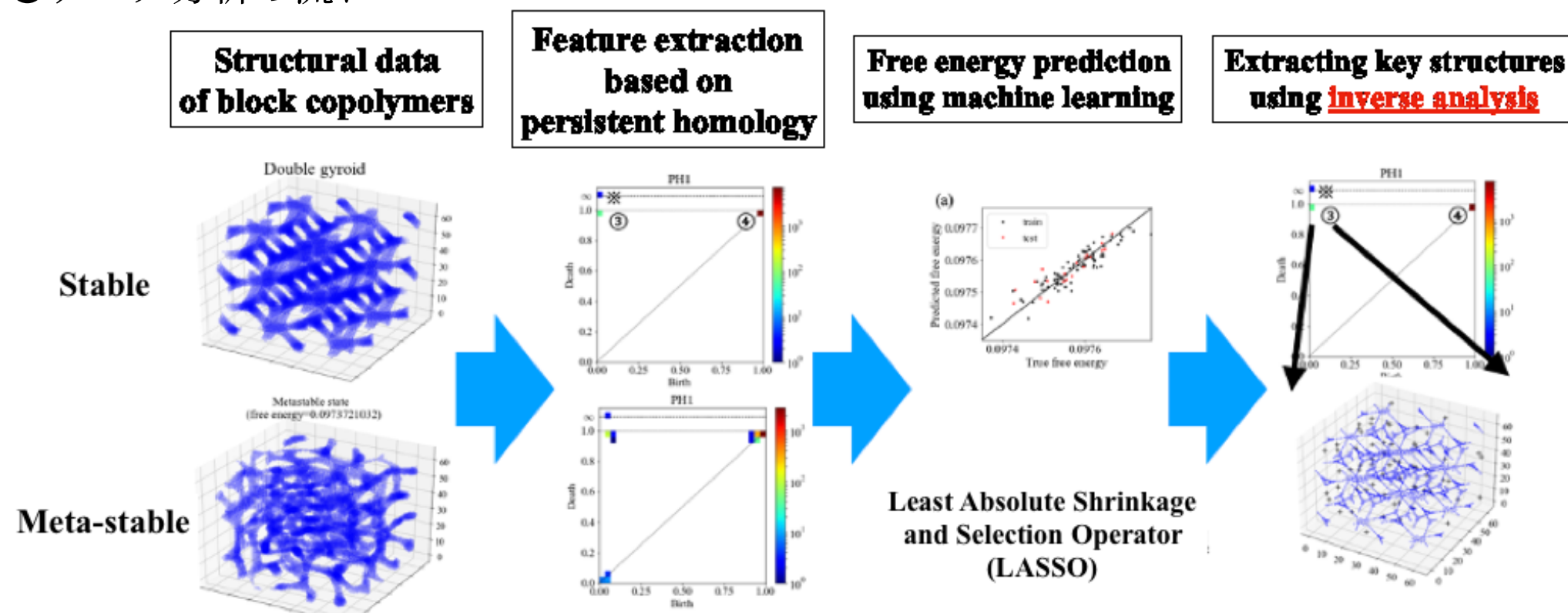


位相的データ解析

●パーシステントホモロジー (下図の引用 [2]) :

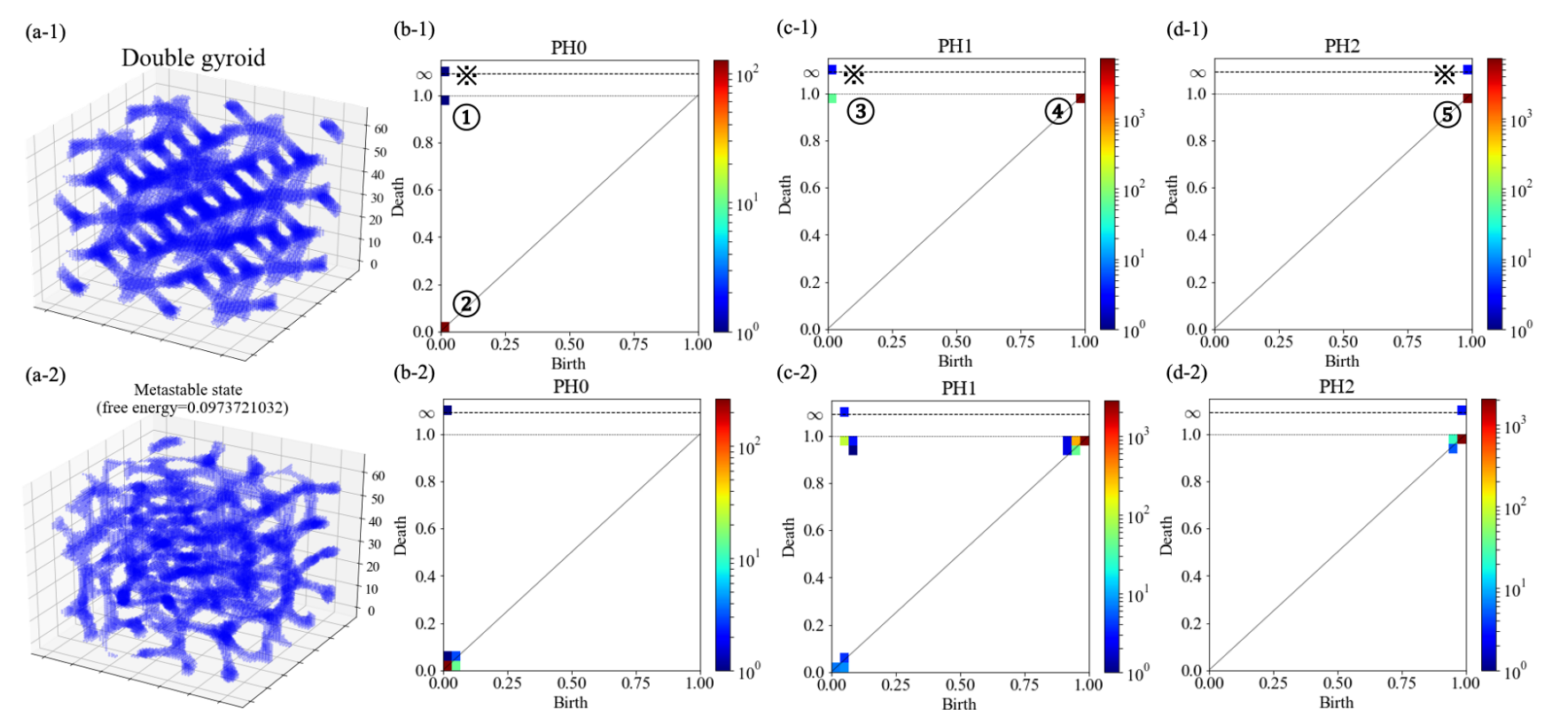


●データ分析の流れ :

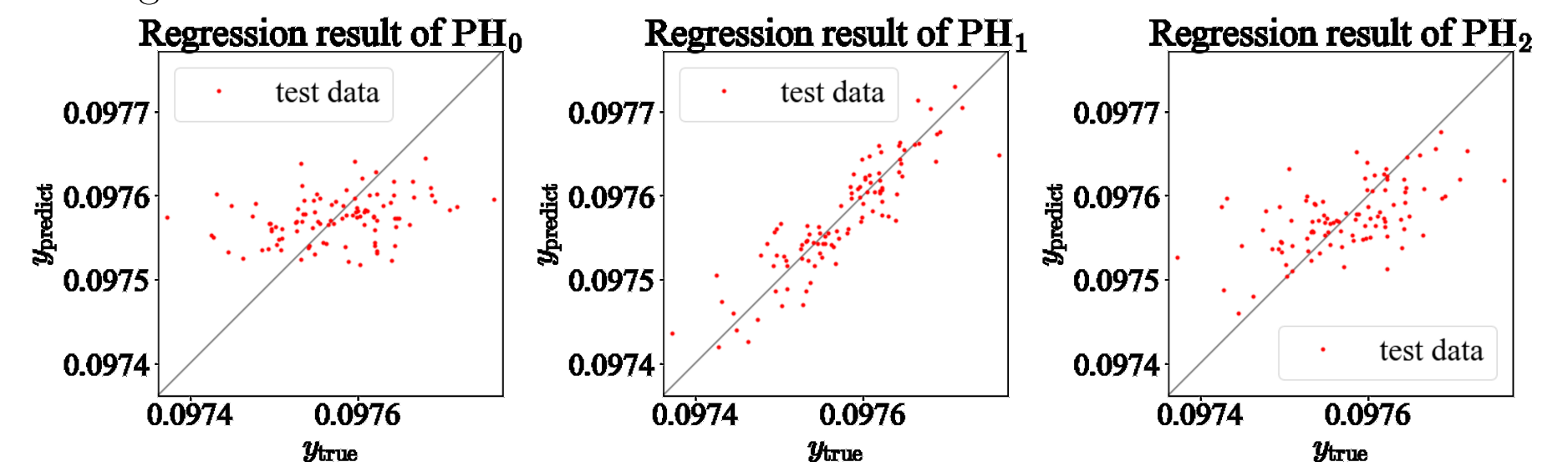


結果

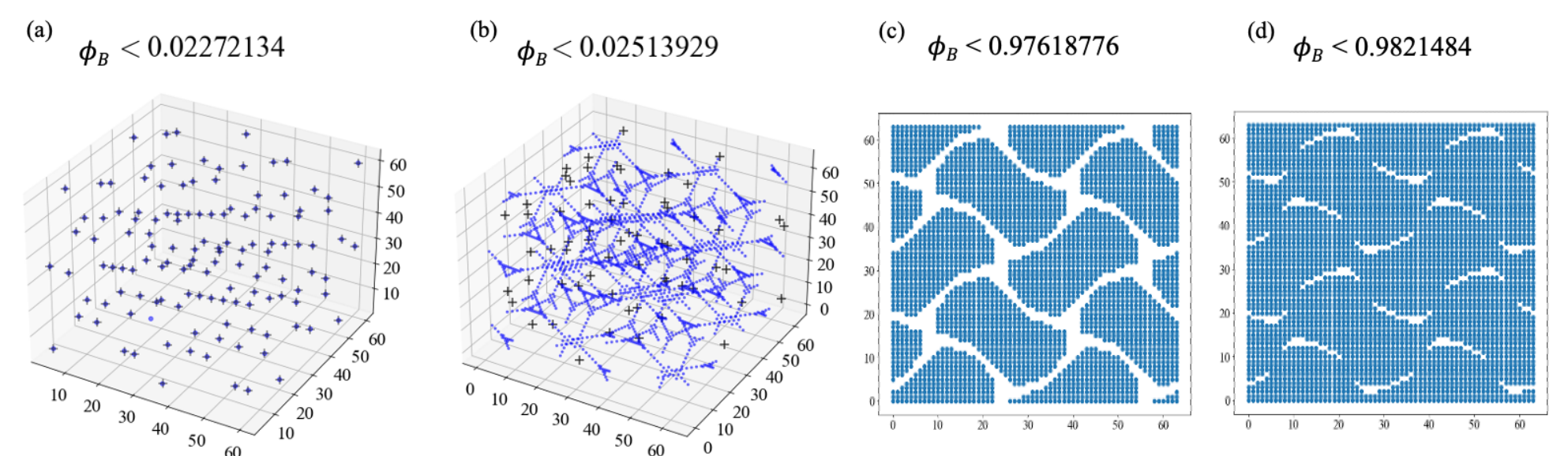
●安定状態と準安定状態のパーシステント図 [3] :



●Ridge回帰による自由エネルギーの推定結果 :

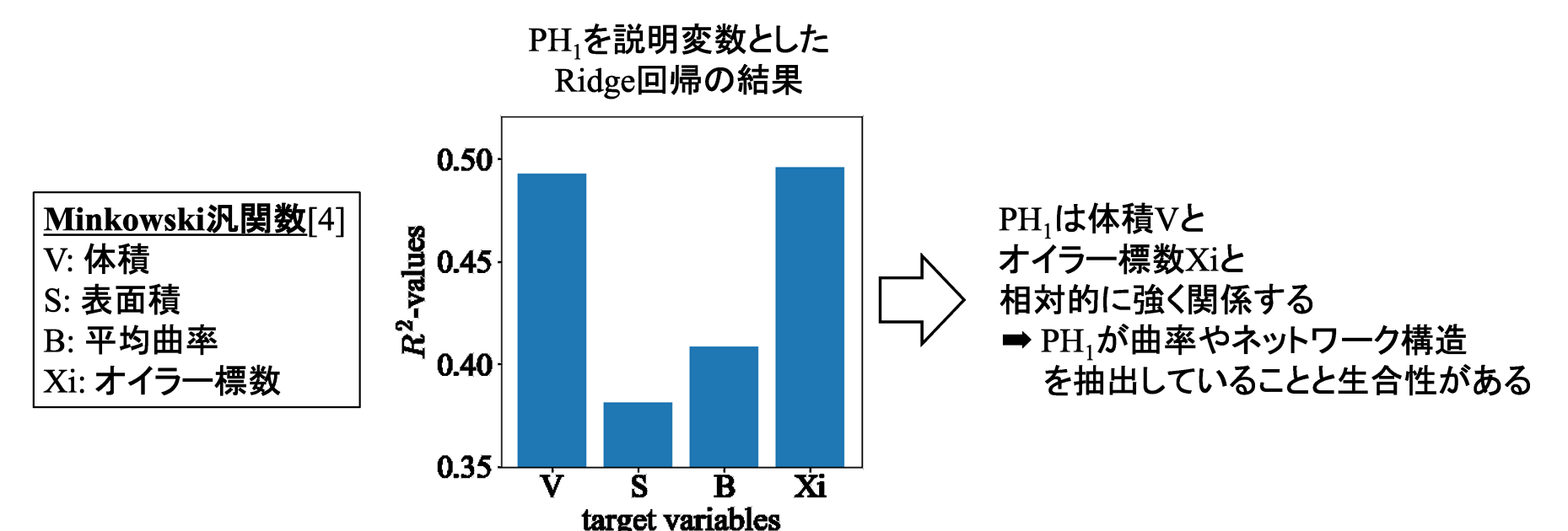


●パーシステント図の逆解析 [3] :



- ① Double gyroid の独立したドメインが death-time の Th_ϕ で結合する。その結果、1次元の穴である連結成分が1つ減少する。これに対応する生成元。
 - ② (a) に対応する状態で生成した1次元の穴 (結合成分)。 (b) のように、結合成分が繋がり Double gyroid に対応する2つのネットワークが完成することで消失する
 - ③ (b) のように、ネットワークが繋がることで誕生した2次元の穴 (ring) ,
 - ④ Th_ϕ の増大によって、(c) のようなドメインが結合された時に短時間発生した ring 構造。
 - ⑤ Th_ϕ の増大によって、(d) のような空隙構造として短時間生成された hole 構造。
- ※ 周期境界条件を持つ3次元トラス構造に基づくトポロジ構造。

●Minkowski汎関数法との比較による特徴量解釈 :



まとめと考察

高分子ポリマーが形成するマイクロ相分離構造の準安定構造に位相的データ解析を適用した結果、その自由エネルギーを推定可能な特徴量が抽出できることが確認された。そして、その特徴量には準安定状態を持つドメイン構造の体積や界面曲率、ネットワークトポロジーの情報が抽出されていることが確認された。曲率や体積は高分子のパターン形成過程の自由エネルギーを特徴付けることが知られていたが、これがマイクロドメインの準安定構造でも成り立つことが確認された。

<引用文献>

- [1] T. Kawakatsu, "Statistical physics of polymers: An introduction," Springer, Berlin, (2004).
- [2] 本武陽一, 水牧仁一朗, 工藤和恵, 福水健次, "位相的データ解析法による材料構造形成過程の分析", スマートプロセス学会誌, 10(3) (2021).
- [3] Y. Motokata, S. Yamanaka, T. Aoyagi, T. Ohnishi, K. Fukumizu, "Topological Data Analysis for microdomain patterns of Block Copolymer," NOLTA2020.
- [4] I. Blasquez and J. F. Poiradeau, "Efficient processing of Minkowski functionals on a 3D binary image using binary decision diagrams," wscg2003.