

円孔を有するゲル膜のパターン変態に及ぼすピッチ直径比の影響

EFFECT OF PITCH-TO-DIAMETER RATIO ON PATTERN
TRANSFORMATION OF GEL FILMS WITH CIRCULAR HOLES奥村 大¹⁾, 磯村 泰爾²⁾, 大野 信忠³⁾

Dai OKUMURA, Taiji ISOMURA, and Nobutada OHNO

- 1) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町, E-mail: okumura@mech.nagoya-u.ac.jp)
- 2) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町, E-mail: isomura@mml.mech.nagoya-u.ac.jp)
- 3) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区不老町, E-mail: ohno@mech.nagoya-u.ac.jp)

In this study, we investigate the effect of pitch-to-diameter ratio on pattern transformation of gel films with holes in a square array. Pattern transformation is caused by the in-plane compressive stresses induced by swelling. Finite element analysis is performed using an inhomogeneous field theory of polymeric gels in equilibrium. Periodic units consisting of 2×2 unit cells are analyzed under a generalized plane strain assumption. Geometrical imperfections are introduced using a set of randomly oriented elliptical holes. The pitch-to-diameter ratio of holes in a square array ($p/d = 2 \sim 7$) and the imperfection magnitude ($\alpha = 0.01$ and 0.05) are parametrized. The small imperfection magnitude ($\alpha = 0.01$) predicts the transformation into diamond plate patterns (DPPs) regardless of p/d , while the large imperfection magnitude ($\alpha = 0.05$) predicts DPPs when $p/d < 3$ but not DPPs when $p/d > 4$. When swelling-induced buckling is dominant, DPPs appear and the transformation becomes homogeneous, while, when swelling-induced creasing is dominant, the resulting patterns depend on initial imperfections and the transformation becomes inhomogeneous.

Key Words: Gels, Swelling, Pattern transformation, Buckling, Creasing, Finite element analysis

1. 緒 言

基盤に拘束されたゲル膜には、膨潤（自発的な溶媒吸収による体積増加）によって面内圧縮応力が生じ、この力を駆動力として座屈に代表される不安定変形が生じる。この膨潤誘起不安定によって、ゲル膜表面には複雑かつ多彩な規則的パターンが現れる⁽¹⁾（以後、単にパターン変態と呼ぶ）。マイクロデバイスの分野では、この現象を利用した機能性素子の開発^{(2),(3)}が試みられており、したがって、パターン変態の発生や進展の機構及びその条件を調べることは重要である。

Zhang ら⁽²⁾は、円孔が正方配列した PDMS 膜にトルエンを膨潤させることによって、ダイヤモンドプレートパターン (DPP) と呼ばれる特徴的な座屈パターンが広範囲に渡って規則的に現れることを観察した。他の実験^{(4),(5)}でも DPP は観察されており、円孔が正方配列した高分子膜にはパターン変態によって DPP が現れる。Okumura ら⁽⁶⁾は、ゲル材料のための不均質場理論⁽⁷⁾を用いて有限要素解析を行い、DPP が広範囲に渡って規則的に生じる機構を明らかにした。また、予ひずみの影響も調べた^{(8),(9)}。これらの解析では、代表的な寸法として、円孔間のピッチ長さ $p = 1.5 \mu\text{m}$ と円孔直径 $d = 0.75$

μm （すなわち、 $p/d = 2$ ）が用いられた。Zhang ら⁽²⁾の実験によると、DPP への均質変態はピッチ直径比が $p/d < 6$ のときに生じる。すなわち、ピッチ直径比に依存して DPP へのパターン変態が生じない場合があり、パターン変態に及ぼすピッチ直径比の影響は明らかではない。

Cai ら⁽¹⁰⁾は、浸透現象によって誘起される高分子中のボイドの崩壊について解析を行い、きっかけとなる不安定変形には座屈とクリージングがあることを示した。クリージングとは、しわの発生を意味し、滑らかな表面に自己接触をともなって生じ、座屈とは異なる^{(10),(11)}。この論文⁽¹⁰⁾では円筒状の解析モデルが用いられ、外径と内径の比がおおよそ 4 以下のとき座屈、4 以上のときクリージングが優先的となる。上述の正方配列に円孔を有するゲル膜のパターン変態においても、ピッチ直径比に依存して、座屈とクリージングの優先度が変化することが十分に考えられる。したがって、どちらが優先的に生じるかに着目することによって、ピッチ直径比に依存してパターン変態が均質化もしくは不均質化する機構を説明できるかもしれない。

そこで本研究では、Okumura ら^{(6),(8),(9)}の手法を用いて、正方配列に円孔を有するゲル膜のパターン変態に及ぼすピッチ直径比の影響を調べる。すなわち、ゲル材料のための不均

質場理論⁽⁷⁾を用いて有限要素解析を行う。解析では、一般化平面ひずみ条件を仮定し、 2×2 周期単位に周期境界条件を与える。初期不整は、円孔を任意の角度に配向した楕円と見なすことによって導入し、初期不整の小さい場合と大きい場合をそれぞれ解析する。したがって、ピッチ直径比及び初期不整の大きさをパラメータとして、パターン変態が均質化もしくは不均質化する機構を検討する。

2. 不均質場理論⁽⁷⁾

この章では、有限要素解析に用いるゲル材料のための不均質場理論⁽⁷⁾について、その概略を述べる。この理論は Flory-Rehner⁽¹²⁾ の自由エネルギー関数 W に基づいており、 W は弾性ひずみエネルギーと高分子と溶媒分子の混合エネルギーの和として、

$$W = \frac{1}{2} NkT(I - 3 - 2\log J) - \frac{kT}{\nu} \left[\nu C \log \left(1 + \frac{1}{\nu C} \right) + \frac{\chi}{1 + \nu C} \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、 N, k, T はそれぞれ乾燥状態における単位体積当たりの高分子鎖数、ボルツマン定数、絶対温度、 ν, C, χ はそれぞれ溶媒 1 分子当たりの体積、ゲル材料中での溶媒分子の濃度、高分子と溶媒の相互作用係数である。また、 I と J は変形勾配 F_{ij} ($= \mathbf{F}$) の不変量 $I = F_{ij} F_{ij}$ と $J = \det \mathbf{F}$ である。したがって、自由エネルギー関数 W は変形勾配 F_{ij} と溶媒の濃度 C の関数である

静的つり合い状態からの位置 x_i と濃度 C の任意の変分を δx_i と δC で表すとき、仮想仕事の原理より、

$$\int_V \delta W dV = \int_V B_i \delta x_i dV + \int_A T_i \delta x_i dA + \mu \int_V \delta C dV \quad (2)$$

ここで、 V と A は基準状態での物体の体積と境界をそれぞれ表す。右辺は外部仮想仕事であり、第 1 項と第 2 項は物体力 B_i と表面力 T_i による仕事である。また、第 3 項は外部溶媒による仕事であり、 μ は外部溶媒の化学ポテンシャルを表し、静的つり合い状態ではゲル内部の溶媒分子の化学ポテンシャルとつり合う。すなわち、

$$\mu = \frac{\partial W}{\partial C} \quad (3)$$

変形勾配 F_{ij} と溶媒濃度 C の関数である W は、ルジャンドル変換

$$\hat{W} = W - \mu C \quad (4)$$

によって、 F_{ij} と μ の関数 \hat{W} に変換され、式(2)と(4)より、

$$\int_V \delta \hat{W} dV = \int_V B_i \delta x_i dV + \int_A T_i \delta x_i dA \quad (5)$$

が成り立つ⁽⁷⁾。すなわち、ゲルが静的つり合い状態にあるとき、ゲル中の溶媒分子の化学ポテンシャルは一樣かつ外部溶媒の化学ポテンシャルと等しい (式(3))。結果として、 μ は状態変数と見なすことができ、式(5)のつり合い条件は超弾性体のつり合い条件と同じ形式を取る。

高分子と溶媒分子の非圧縮性を仮定するとき、ゲルの体積は乾燥状態の高分子と吸収している溶媒分子の体積の和で表される^{(7),(13)}。すなわち、

$$1 + \nu C = J \quad (6)$$

式(1)と(4)、(6)を用いると、Flory-Rehner⁽¹²⁾ の自由エネルギー関数は、次のように書き換えられる⁽⁷⁾。

$$\hat{W} = \frac{1}{2} NkT(I - 3 - 2\log J) - \frac{kT}{\nu} \left[(J - 1) \log \frac{J}{J - 1} + \frac{\chi}{J} \right] - \frac{\mu}{\nu} (J - 1) \quad (7)$$

上式の自由エネルギー関数 \hat{W} は、変形勾配 F_{ij} と化学ポテンシャル μ の関数として陽な形式を取っており、溶媒吸収による体積変化を含んでいるため、圧縮性のある超弾性体のための自由エネルギー関数と同じ形式である。したがって、有限要素解析ソフト、例えば、Abaqus が提供しているユーザーサブルーチン (UMAT や UHYPER) への実装が可能である。また、 μ の値は、温度の変数を用いるなどして、入力ファイルからユーザーサブルーチンに引き渡すことができる。なお、溶媒濃度 C は変形勾配 F_{ij} を求めた後に、式(6)から計算できるため、状態変数として保存することによって、分布を可視化できる。

膨潤過程は μ の値を変化させることによって再現される。すなわち、式(1)と(3)より、未変形 ($I = 3, J = 1$) かつ乾燥 ($C = 0$) の状態では、 $\mu = -\infty$ である。これに対して、膨潤平衡状態では $\mu = 0$ である^{(7),(11)}。したがって、 μ の値を 0 まで増加させることによって、膨潤過程は再現される^{(7),(8)}。ただし、 $\mu = -\infty$ を初期値として直接扱うことはできないため、自由膨張下での準乾燥状態を変形勾配 $F_{ij}^0 = \lambda_0 \delta_{ij}$ を用いて定義し (δ_{ij} はクロネッカーのデルタである)、溶媒吸収によってわずかに膨潤した状態 ($\nu C = \lambda_0^3 - 1 > 0$) を考えることによって、式(1)と(3)より初期値 μ_0 を決定する⁽⁶⁾。

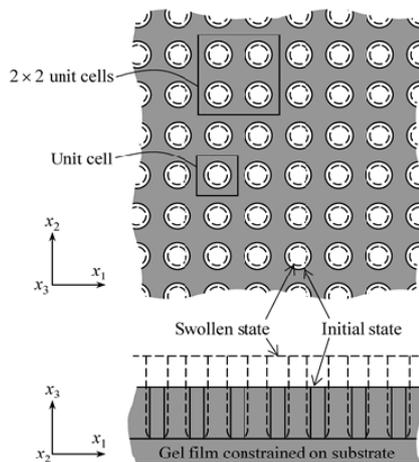


Fig. 1 Schematic illustrations of swelling of gel films with holes in a square array constrained on a substrate.

3. 解析モデル

Fig.1 は正方配列に円孔を有するゲル膜の膨潤過程を表す模式図である。ゲル膜は基盤に拘束されているため、溶媒吸収による体積増加が起こっても、基盤拘束の影響から面内の変形は拘束される。結果として、面内圧縮応力が発生し、この力を駆動力として座屈は発生し、DPP へのパターン変態に至る。Zhang ら⁽²⁾は、このパターン変態は膜厚と円孔直径の

比が2~18のときに生じることを報告している。つまり、膜厚直径比がある程度大きければ、面外方向への3次元効果(底面での拘束や上面での自由表面の影響)はパターン変態に影響しないといえる。すなわち、解析対象は2次元問題と見なすことができ、解析には有限要素解析ソフト Abaqus を利用するため、4 節点1 次的一般化平面ひずみ要素 CPEG4H を用いる。したがって、ピッチ直径比 p/d を決定すれば、ゲル膜の寸法を定めることができる^{(6),(8),(9)}。緒言で述べたように、 p/d に依存して DPP への均質変態は生じるため、 $p/d=2 \sim 7$ の場合について解析を行う。

Fig.1 に示されるように、ユニットセルは一つの円孔を含む領域である。しかし、膨潤誘起座屈によって生じる DPP へのパターン変態を解析するためには、 2×2 の周期単位を解析する必要がある^{(2),(6)}。また、長波長座屈⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾の可能性を考慮するためには、より大きな周期単位の解析も必要である。しかしながら、著者らの先行研究^{(6),(8),(9)}では長波長座屈は生じていない。異なるピッチ直径比の解析において、この事実が当てはまるかどうかは詳細な検証を必要とするが、本研究では 2×2 の周期単位 (Fig.2) を用いて検討を進める。

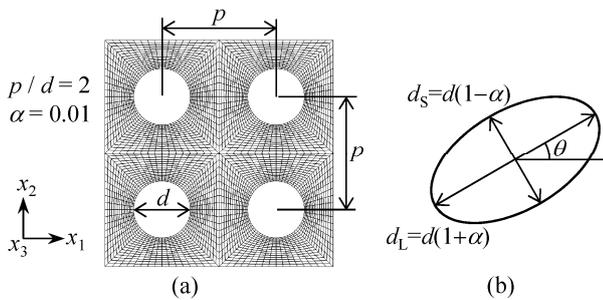


Fig. 2 Periodic unit consisting of 2×2 unit cells; (a) initial configuration and finite element meshes for $p/d=2$ and $\alpha=0.01$ and (b) geometrical imperfections introduced into each hole using α and θ .

Fig.2(a)は $p/d=2$ の場合の 2×2 周期単位の有限要素分割である。要素分割は結果に影響しないように十分に細かく取ってある。異なる p/d の場合についても、同様の要素分割を用い、節点数は4,285、要素数は4,096である。Fig.2(b)は円孔に導入する初期不整を表しており、長径を $d_L = d(1+\alpha)$ 、短径を $d_S = d(1-\alpha)$ とする楕円を用いて円孔をモデル化する⁽⁶⁾。初期不整の大きさ α については、小さい場合として $\alpha=0.01$ 、大きい場合として $\alpha=0.05$ をそれぞれ考える^{(2),(6)}。また、配向角 θ については、左下、右下、左上、右上の円孔に対して、それぞれ 0° 、 140° 、 30° 、 45° を与える。特別な組み合わせ⁽⁶⁾にならないように決定したが、配向角の組み合わせの影響については、パラメトリックな解析が必要となるため、ここでは考えない (5章参照)。

解析には、3つの材料定数が必要である。つまり、 N と ν 、 χ であり、これらの値は室温 ($kT=4 \times 10^{-21}$ J) での実験データから決定できる (なお、高分子及び溶媒分子の非圧縮性の仮定よりポアソン比を与える必要はない)。 NkT は乾燥状態での高分子のヤング率 E と $E=3NkT$ の関係を有し⁽¹³⁾、本研究では PDMS を想定し $E=1.5$ MPa とする。溶媒としてトル

エンを用いるため、 $\nu=1.76 \times 10^{-28}$ m³ である。また、PDMS とトルエンの相互作用係数 χ は $0.6 \sim 0.8$ と報告されており、 $\chi=0.7$ を用いる。これらの値の妥当性は先行研究において検討済みである⁽⁸⁾。

周期単位には周期境界条件⁽¹⁸⁾

$$u_i^{(+)} - u_i^{(-)} = (\bar{F}_{ij} - \delta_{ij})(X_j^{(+)} - X_j^{(-)}) = \bar{H}_{ij}(X_j^{(+)} - X_j^{(-)}) \quad (8)$$

を与える。ここで、 $u_i^{(+)}$ と $u_i^{(-)}$ は周期単位境界上の点 $X_j^{(+)}$ とその反対側に位置する点 $X_j^{(-)}$ での変位である。上式において、 \bar{F}_{ij} と δ_{ij} は巨視的変形勾配とクロネッカーのデルタを表し、 \bar{H}_{ij} は巨視的変位こう配を表す。したがって、基盤による面内変形の拘束は、 $\bar{H}_{11} = \bar{H}_{22} = 0$ かつ $\bar{H}_{ij} = 0 (i \neq j)$ として与えられる。面外方向成分 \bar{H}_{33} は一般化平面ひずみ条件 (すなわち、 $\bar{S}_{33} = 0$) を用いて決定され、 \bar{S}_{ij} は巨視的な第1種ピオラキルヒホフ応力を表す。 \bar{F}_{ij} や \bar{H}_{ij} 、 \bar{S}_{ij} は準乾燥状態を未変形の基準状態と見なした巨視的変数であり、準乾燥状態では $\mu_0 = 1.01$ であるとする (2章参照)。このとき、決定したパラメータの値を用いて、外部溶媒の化学ポテンシャル μ の初期値は $\mu_0 = -1.90$ kT と決定される^{(7),(8)}。したがって、膨潤過程は μ の値を μ_0 から 0 まで増加させることによって再現され、 \bar{H}_{ij} と \bar{S}_{ij} の不定成分は μ の関数として解析される。

本研究では、有限要素解析ソフト Abaqus のユーザーサブルーチン UHYPER に不均質場理論⁽⁷⁾を実装して解析を行う。DPP への膨潤誘起座屈は、飛び移り座屈に属するため、弧長法などを用いて経路の追跡が必要となる。しかし、Abaqus には負荷パラメータを μ として弧長法を利用するオプションは提供されていない^{(6),(7)}。したがって、代替手法として、人工的な粘性 (STABILIZE オプション) を導入して座屈後の解析を安定に進める。また、座屈後の変形は自己接触を伴うため、CONTACT INCLUSION オプションも利用する。詳細については、先行研究⁽⁸⁾に述べられているので、ここでは省略する。

パターン変態の進展を定量化するため、真円度 (真円からのずれ) と呼ばれる尺度を用いる⁽⁶⁾。このスカラー値は、ある変形状態における個々の円孔に対して計算され、円孔が真円であるとき 0、真円からずれるに従って、大きい値を取る。真円度は次の式で定義される。

$$\Delta = \min_{x_0 \in x} (r_{\max}(\mathbf{x}) - r_{\min}(\mathbf{x})) \quad (9)$$

ここで、 r_{\max} と r_{\min} は着目する円孔の外接円と内接円の半径である。 $r_{\max} - r_{\min}$ を最小化する中心点 x_0 は、1nm 間隔の格子点上で試験計算を繰り返すことによって決定される。したがって、初期の未変形状態において、直径 d かつ初期不整 α の円孔は $\Delta = \alpha d$ であり、パターン変態が生じると急激に大きい値を取るようになる。次の章では、4つの円孔の平均値を $\bar{\Delta}$ と表し、結果の整理のために用いる。

4. 解析結果

Fig.3 は、 $p/d=2$ かつ $\alpha=0.01$ のときに得られる巨視的応力-真円度のグラフである。巨視的応力は面内成分の和を無次元化したものであり⁽⁶⁾、膨潤が進むに従って圧縮応力は大きくなる。一方、真円度は円孔の直径によって無次元化したものであり、圧縮応力を駆動力としてパターン変態が生じる

と、急激に大きくなる。この図は、図中の P1 でのパターン変態の開始を示している。Fig.4 には P1~P3 における変形状態と溶媒の濃度分布 (変形状態ごとに最大値で無次元化しており、赤が最大値、青が最小値) をそれぞれ示す。P3 では、円孔が完全にスリット化し、隣接するスリットがお互いに直交して配列する。すなわち、DPP への変態が完了している (結果として、再び膨潤平衡まで圧縮応力は上昇する)。パターン変態の過程に着目すると、パターン化の開始段階 (P1) において、すでに隣接する円孔の変形が直交する傾向がある。すなわち、P1 でのパターン変態の開始は座屈によるものである。乾燥状態から膨潤平衡に進むに従って、P1→P2→P3 と真円度は増加し、パターン化は進展する (Fig.4)。パターン化の途中 (P2) において、クリージングが生じていることは注目すべきである。つまり、DPP へのパターン変態では、最初に DPP への座屈が生じ (P1)、この進展によってクリージングが生じ、円孔のスリット化が始まる (P2)。最終的に、円孔が完全につぶれて DPP が完成する (P3)。

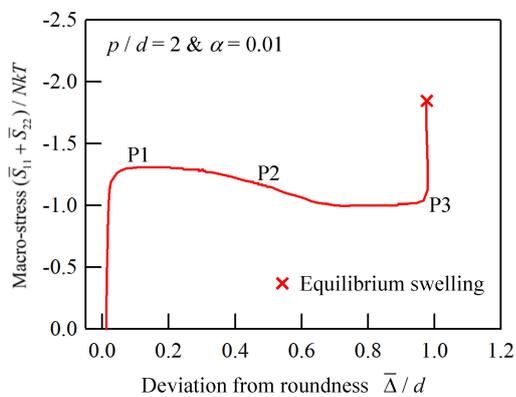


Fig. 3 Macro-stress as a function of deviation from roundness for $p/d=2$ and $\alpha=0.01$.

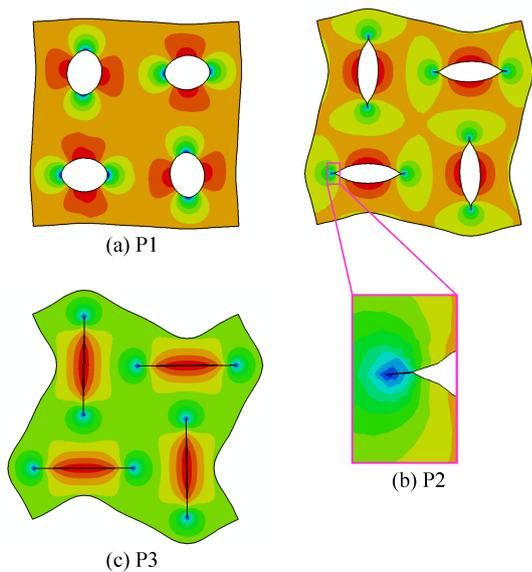


Fig. 4 Deformed configurations and normalized concentration distributions vC for $p/d=2$ and $\alpha=0.01$.

ページ数の制約のため、計算結果をすべて示すことはできないが、 $\alpha=0.01$ の場合には、 $p/d (=2\sim7)$ の値に関わらず、

DPP への座屈の発生、クリージングによるスリット化の開始、DPP の完成という順番で、パターン変態は進展することを確認した。つづいて $\alpha=0.05$ の場合の結果を示す。

Fig.5 は、 $p/d=5$ かつ $\alpha=0.05$ のときに得られる巨視的応力-真円度のグラフである。この図からわかるように、パターン変態は、P1 で開始し、P2 で完了する。しかし、Fig.6 に示すように、発現するパターンは DPP ではない。この違いは、パターン変態が、座屈ではなく、クリージングによって始まることによる (P1)。したがって、クリージングの発生箇所は、DPP と無関係であり、初期不整として与えた配向角に依存している (3 章参照)。結果として、初期不整に依存してスリットが配向したパターンが現れる (P2)。もし異なる配向角の組み合わせを用いて解析を行えば、異なるパターンが現れると考えられ、すなわち、クリージングが優先的に生じるとき、パターンは不均質化する。

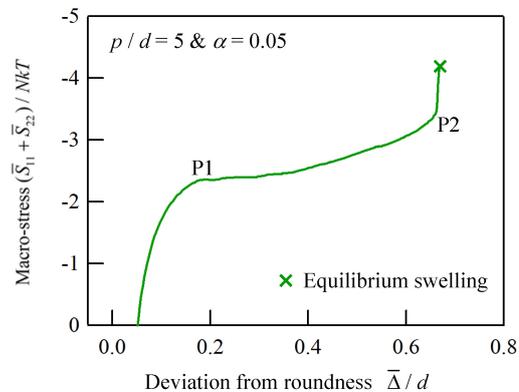


Fig. 5 Macro-stress as a function of deviation from roundness for $p/d=5$ and $\alpha=0.05$.

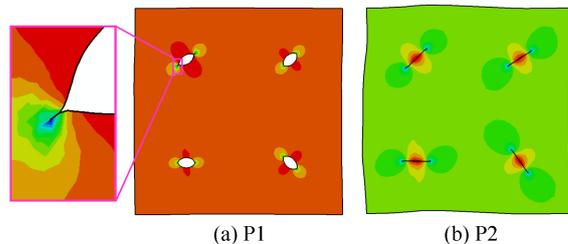


Fig. 6 Deformed configurations and normalized concentration distributions vC for $p/d=5$ and $\alpha=0.05$.

Fig.7 と Fig.8 に $p/d=2$ かつ $\alpha=0.05$ の結果を示す。この場合には、パターン変態は DPP での座屈、クリージングによるスリット化、最終的な DPP の完成という過程を示す。ただし、初期不整量が大きいため、小さい場合の結果 (Fig.3 と Fig.4) と比較して、パターンは初期不整の影響を受けて若干ゆがんでいる。

初期不整が 0.01 から 0.05 に大きくなった結果として、 $p/d=5$ の場合には、座屈ではなくクリージングが優先的となり、パターン変態は不均質化することがわかった。一方、 $p/d=2$ の場合には、初期不整が大きくなったにも関わらず、座屈が優先的であり、その後にクリージングが生じるため、パターン変態は DPP で均質化した。パターン変態が DPP で均質化するかしらないかは、座屈とクリージングのどちらが優先的に

生じるかに依存しており、ピッチ直径比 p/d だけでなく初期不整の大きさ α にも依存している (cf. Cai ら⁽¹⁰⁾).

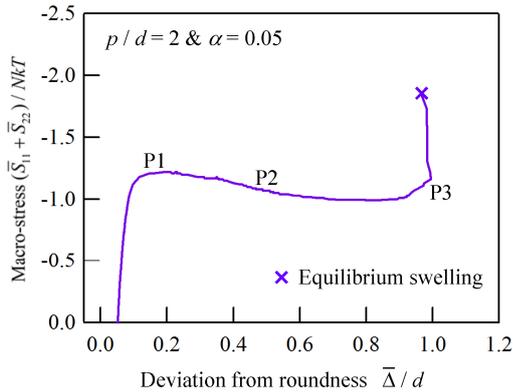


Fig. 7 Macro-stress as a function of deviation from roundness for $p/d=2$ and $\alpha=0.05$.

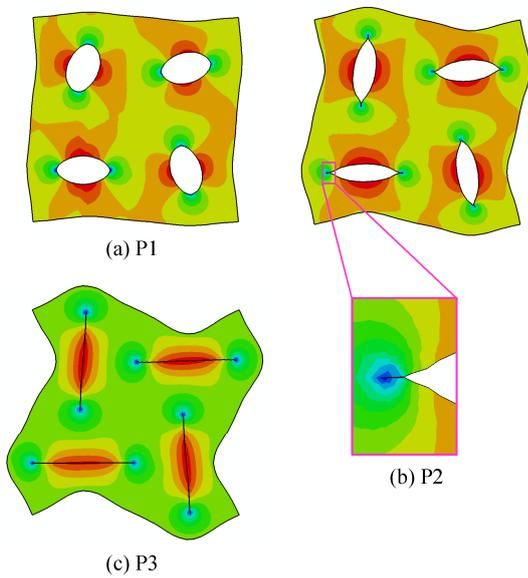


Fig. 8 Deformed configurations and normalized concentration distributions vC for $p/d=2$ and $\alpha=0.05$.

Fig.9 は、パターン化の開始応力 (Figs. 3, 5, 7 では、P1 でのマクロ応力の絶対値) をピッチ直径比 p/d の関数としてプロットした図である。図中では、座屈とクリージングのどちらが優先的であったかを、印○と印×を用いてそれぞれ区別している。したがって、この図は、初期不整が小さい場合 ($\alpha=0.01$) には、座屈が優先的であり、DPP への均質変態が生じることを示している。一方、初期不整が大きい場合 ($\alpha=0.05$) には、ピッチ直径比に依存して座屈とクリージングの優先度は異なる。つまり、 $p/d=3\sim4$ を境にして (図中では、座屈及びクリージングの開始応力を外挿によって予測し、点線で表している)、小さい場合には、座屈が優先的であり、DPP への均質変態が生じる。一方、大きい場合には、クリージングが優先的であり、パターンは不均質化する。このことは、初期不整が大きくなった結果として、クリージングの開始応力が低下し、 p/d の大きな領域において、クリージングが優先的になったと解釈することができる。したがって、DPP への均質変態が生じるためには、初期不整の大きさを小

さくすることが重要であり、初期不整が大きくなるに従い、 p/d が大きな場合からパターン変態は不均質化するようになる。本研究で用いた初期不整の与え方は非常に単純であるが、得られた結果は、Zhang ら⁽²⁾の実験観察の結果を理解することに成功している。

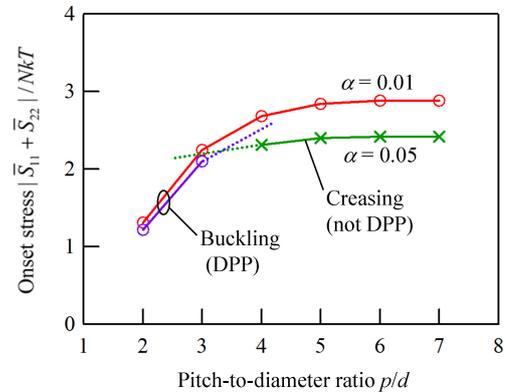


Fig. 9 Onset stress as a function of pitch-to-diameter ratio for $\alpha=0.01$ and 0.05 .

5. 結 言

本研究では、正方配列に円孔を有するゲル膜のパターン変態に及ぼす円孔のピッチ直径比の影響を、不均質場理論に基づく有限要素解析によって調べた。解析では、初期不整が小さい場合と大きい場合についても調べた。得られた知見は次のようにまとめられる。

DPP への均質変態は、はじめに座屈が生じ、その後にクリージングが続く場合に起こる。クリージングが最初に生じると、パターンは初期不整に依存し、不均質化する。初期不整が小さい場合 ($\alpha=0.01$) には、ピッチ直径比 ($p/d=2\sim7$) に関わらず、座屈が優先的となり、すなわち、DPP への均質変態が生じる。一方、初期不整が大きい場合 ($\alpha=0.05$) には、クリージングの開始応力が低下し、ピッチ直径比が大きいときに、クリージングが優先的となり、パターンは不均質化する。この傾向は、Zhang ら⁽²⁾の実験結果と定性的に非常によく対応しており、DPP への均質変態は、ピッチ直径比だけでなく初期不整の大きさに依存することがわかった。

最後に、今回の解析では、解析対象を 2×2 周期単位に限定した。また、初期不整の与え方についても、非常に単純な方法を採用しており、大きさについては 2 ケース、配向角の組み合わせについても 1 パターンしか想定しなかった。より一般的な解析を行っても、上述のような結論が得られると考えられるが、より詳細な検証の必要があり、定量的な比較も含めて、今後、検討を進める予定である。

参考文献

- (1) T. Tanaka, S.T. Sun, Y. Hirokawa, S. Katayama, J. Kucera, Y. Hirose, T. Amiya: Mechanical instability of gels at the phase transition, *Nature*, **325**(1987), pp.796–798.
- (2) Y. Zhang, E.A. Matsumoto, A. Peter, P.C. Lin, R.D. Kamien, S. Yang: One-step nanoscale assembly of complex structures via

- harnessing of an elastic instability, *Nano Lett.*, **8**(2008), pp.1192–1196.
- (3) S. Yang, K. Khare, P.C. Lin: Harnessing surface wrinkle patterns in soft matter, *Adv. Funct. Mater.*, **20**(2010), pp.2550–2564.
- (4) S. Singamaneni, K. Bertoldi, S. Chang, J.H. Jang, S.L. Young, E.L. Thomas, M.C. Boyce, V.V. Tsukruk: Bifurcated mechanical behavior of deformed periodic porous solids, *Adv. Funct. Mater.*, **19**(2009), pp.1426–1436.
- (5) X. Zhu, G. Wu, R. Dong, C.M. Chen, S. Yang: Capillarity induced instability in responsive hydrogel membranes with periodic hole array, *Soft Matter*, **8**(2012), pp.8088–8093.
- (6) D. Okumura, T. Kuwayama, N. Ohno: Effect of geometrical imperfections on swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes, *Int. J. Solids Struct.*, **51**(2014), pp.154–163.
- (7) W. Hong, Z.S. Liu, Z. Suo: Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load, *Int. J. Solids Struct.*, **46**(2009), pp.3282–3289.
- (8) D. Okumura, T. Inagaki, N. Ohno: Effect of prestrains on swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes, *Int. J. Solids Struct.*, **58**(2015), pp.288–300.
- (9) D. Okumura, A. Sasaki, N. Ohno: Swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes subjected to in-plane uniaxial and biaxial pretensions, *Adv. Structured Mater.*, **64**(2015), pp.319–334.
- (10) S. Cai, K. Bertoldi, H. Wang, Z. Suo: Osmotic collapse of a void in an elastomer: breathing, buckling and creasing, *Soft Matter*, **6**(2010), pp.5770–5777.
- (11) Z. Wu, N. Bouklas, R. Huang: Swell-induced surface instability of hydrogel layers with material properties varying in thickness direction, *Int. J. Solids Struct.*, **50**(2013), pp.578–587.
- (12) P.J. Flory, J. Rehner: Statistical mechanics of cross-linked polymer networks, II swelling, *J. Chem. Phys.*, **11**(1943), pp.521–526.
- (13) L.R.G. Treloar: *The Physics of Rubber Elasticity*, (1975), Oxford University Press, Oxford.
- (14) G. Geymonat, S. Muller, N. Triantafyllidis: Homogenization of nonlinearly elastic materials, microscopic bifurcation and macroscopic loss of rank-one convexity, *Arch. Rat. Mech. Anal.*, **122**(1993), pp.231–290.
- (15) D. Okumura, N. Ohno, H. Noguchi: Elastoplastic microscopic bifurcation and post-bifurcation behavior of periodic cellular solids, *J. Mech. Phys. Solids*, **52**(2004), pp.641–666.
- (16) N. Ohno, D. Okumura, T. Niikawa: Long-wave buckling of elastic square honeycombs subject to in-plane biaxial compression, *Int. J. Mech. Sci.*, **46**(2004), pp.1697–1713.
- (17) K. Erami, N. Ohno, D. Okumura: Long-wave in-plane buckling of elastoplastic square honeycombs, *Int. J. Plast.*, **22**(2006), pp.1569–1585.
- (18) K. Bertoldi, M.C. Boyce, S. Deschanel, S.M. Prange, T. Mullin: Mechanics of deformation-triggered pattern transformations and superelastic behavior in periodic elastomeric structures, *J. Mech. Phys. Solids*, **56**(2008), pp.2642–2668.