

OCTA

ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ

多相構造シミュレータ

Muffin

version 4.1

ユーザーズマニュアル

- 第7分冊 -

光透過性シミュレータ

Turban

OCTA ユーザーズグループ

March 03 2005

執筆者

小林直樹

プログラム開発者

小林直樹、谷口貴志

謝辞

本プログラム開発は、経済産業省の出資・補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が (財) 化学技術戦略推進機構に委託した、大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト「高機能材料設計プラットフォーム」通称「土井プロジェクト (OCTA プロジェクト)」の下で行われたものである。

Copyright ©2000-2005 OCTA Licensing Committee All rights reserved.

目次

第 1 章	Turban の理論背景	1
1.1	Turban とは？	1
1.2	光透過性シミュレータの基礎	1
1.2.1	媒質への光の進展	1
1.2.2	濁り度	2
1.2.3	球晶成長シミュレータ	3
1.2.4	誘電率テンソルの空間分布	4
第 2 章	Turban の応用操作	7
2.1	光透過性シミュレータ Turban の応用操作	7
2.1.1	応用例：ポリエチレンフィルムの濁度スペクトルの計算と、可視光領域における濁度解析	7
第 3 章	Turban リファレンス	11
3.1	Turban の入力パラメータ	11
3.2	その他	11

図 目 次

1.1	媒質への光進展概念図	1
1.2	ポリエチレンを透過する光に関する模式図	2
1.3	球晶成長シミュレータの実行イメージ	4
1.4	球晶内部の誘電率テンソルの概念図	5
2.1	sample.inp による濁度スペクトル計算結果 (out2.txt)	9
2.2	球晶直径を変化させた時の濁度スペクトル	9
2.3	各球晶直径における可視光領域の濁度積分値	10

第1章 Turbanの理論背景

1.1 Turbanとは？

ポリエチレンを始めとした球晶構造をその材料内部に有する高分子材料は、その球晶構造のサイズや充填構造等によって本来は透明であるはずの材料が、濁ったり不透明になったりする。これらの現象は透明性を要求される用途である包装材料等にこの性質を持つ高分子材料を適用する際に大きな障害となるが、現状のところ透明性の制御は経験的な成形条件の変更によって対応しており、正確な透明性の予測はなされていない。

本研究では土井プロジェクト成果物によるポリエチレン物性予測の検証の一環として、この透明性予測に焦点をあて、Muffinの一部として球晶充填構造における光透過性予測のためのシミュレーションプログラム（エンジン）を開発し、Turban(TURBidity ANalyzer)と名付けた。

1.2 光透過性シミュレータの基礎

1.2.1 媒質への光の進展

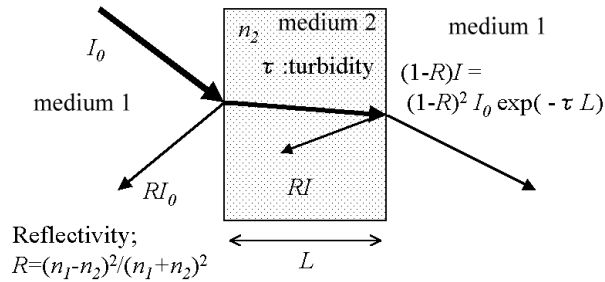


図 1.1: 媒質への光進展概念図

ある物質に光（電磁波）が通過する時に、反射、散乱、吸収が起こる。屈折率 n_1 の媒質から n_2 の媒質へ相境界界面に垂直に光が入射、進行する時、界面での屈折率変化による反射が起こる。この時の反射率 R は、

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (1.1)$$

で表される。これにより、入射光強度を I_0 とすると界面で反射せずに媒質 2 に進行する光の強度 $I_{int(1 \rightarrow 2)}$ は、

$$I_{int(1 \rightarrow 2)} = (1 - R)I_0 = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} I_0 \quad (1.2)$$

で表される。反射光に対しては物性値として光沢、鏡面光沢などが考えられる。

界面を通過してきた電磁波は媒質 2 を進行するに連れ、吸収及び散乱によって強度が減少する。強度 I の電磁波が dL だけ進行した時、 $-dI$ だけ電磁波強度が減少するとして、厚み L だけ進行したところでの電磁波強度 $I_{bulk(1 \rightarrow 2)}(\tau, L)$ は以下の式で表される。(Lambert の式)

$$I_{bulk(1 \rightarrow 2)}(\tau, L) = I_{int(1 \rightarrow 2)} \exp(-\tau L) \quad (1.3)$$

この式の τ の事を濁り度 (Turbidity) と呼び、重要な物質定数である。

電磁波がもう一端の相境界に達した時、界面での屈折率変化により再び電磁波の反射が起こる。この時の反射率は $1 \rightarrow 2$ へ向かう時の反射率と同じである。よってこの界面を通過してくる電磁波の強度は、

$$I_t = I_{int(2 \rightarrow 1)} = (1 - R)I_{bulk(1 \rightarrow 2)}(\tau, L) = \frac{16n_1^2 n_2^2}{(n_1 + n_2)^4} I_0 \exp(-\tau L) \quad (1.4)$$

である。これから直接透過光強度 $= I_t/I_0$ は、

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{16n_1^2 n_2^2}{(n_1 + n_2)^4} \exp(-\tau L) \quad (1.5)$$

である。

1.2.2 濁り度

内部に入射光の波長程度の空間的に不均一な構造を持つ物質を考える。ここでは簡単化のためにポリエチレンの固体構造のみを想定する。この構造の不均一性のため誘電率場が空間的に不均一になる場合には系の光学的性質に著しい影響を及ぼす。対象物質がポリエチレン固体の場合、この構造の不均一は固体相形成時の核形成様式に由来し、その様式に応じて球晶の空間分布とサイズ分布の統計的性質が決まる。また構造全域が球晶によって分割され、球晶内部は結晶部と非晶部からなると仮定する。

このような物質に空气中から電磁波が進行していく時、(1) 表面による反射、(2) 固体内部での電磁波の (a) 散乱損失、(b) 吸収損失、(3) 固体側から空气中に出る時の表面による反射、等の現象が起こる。(1) と (3) は固体の平均の屈折率からその反射光強度を求める事ができる。材料固有の光物性は (2) による。ただし、ポリエチレンの場合無極性分子からのみ構成されているため、誘起分極の遅延に由来する電磁波の吸収は殆ど無いと考えて良く、このシミュレータにおいては考慮しない。

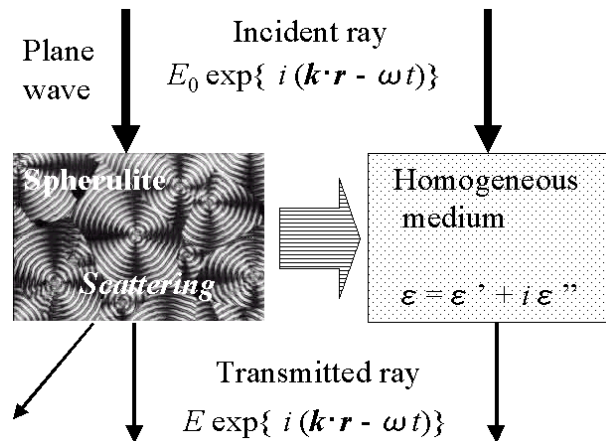


図 1.2: ポリエチレンを透過する光に関する模式図

図 1.2 のように、球晶で占められた空間の有効屈折率と等しい媒質から波数 k の平面波が材料中を散乱されながら進行し、再び出て行く過程を考える。純粹にバルクの性質だけを考えるために、ここでは界面における屈折率変化が無く、また界面での反射は考えない物とする。球晶で占められた空間に入射電磁波 $\mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ が進行すると、物質中に双極子モーメントが誘起し、その振動により電磁波が放出される。散乱された電磁波と平面波は別の双極子モーメントを誘起し散乱を繰り返す。以上のような多重散乱による電磁波強度の減少を

求めるには、物質中で誘電率の空間分布 $\epsilon(\mathbf{r})$ が与えられた時、その物質中を進行する全ての方向の電磁波について Maxwell 方程式を用いて解き、強度の変化を求めれば良い。一般的な市販の光進行のシミュレータはこの方法を採用している物が多い。しかし、この方法では大きな計算機資源を必要とし、ポリエチレンのような安価な材料に対して適用するのは困難である。そこでここでは図 1.2 の左側の系と等価な散乱を与える一様媒質の系 (右側) の複素有効誘電率を求める問題として考える。

今、物質中の任意の位置 \mathbf{r} において誘電率テンソルの場合 $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ の値が分かっているとする。 $\langle\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\rangle$ を空間平均した物が $\epsilon_0\delta_{\alpha\beta}$ とし、様々な近似を行うと、以下のようなマクロな有効誘電率テンソルに対する表式を得る。

$$\bar{\epsilon}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \int \langle\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r})\rangle + \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d\mathbf{q} G_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega = \frac{ck}{\sqrt{\epsilon_0}}) T_{\alpha\mu\nu\beta}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \quad (1.6)$$

ここで、

$$G_{\mu\nu}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{q_\mu q_\nu - \mathbf{k}^2 \delta_{\mu\nu}}{q^2 - k^2} \quad (1.7)$$

また $T_{\alpha\mu\nu\beta}(\mathbf{q})$ は誘電率テンソルの相関関数のフーリエ変換であり、

$$T_{\alpha\mu\nu\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \frac{1}{\epsilon_0} \langle \delta\epsilon_{\alpha\mu}(\mathbf{q}) \delta\epsilon_{\nu\beta}(-\mathbf{q}) \rangle \quad (1.8)$$

式 1.6 の右辺の前半は固有複屈折に対応し、後半の実部は形状複屈折、虚部は形状 2 色性に対応する。これらから、濁り度 τ は以下のように与えられる。

$$\tau \cong \frac{k}{2\epsilon_0} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta) \text{Im}[\bar{\epsilon}_{\alpha\beta}] \quad (1.9)$$

ここで $(\delta_{\alpha\beta} - \hat{k}_\alpha \hat{k}_\beta)$ は進行電場と垂直な成分を取り出すためにある。

ポリエチレンの透明性においてその要因の殆どを材料表面の粗さによって帰される事が知られている。しかしながら、その表面粗さの要因の多くは加工プロセスにおける機械的な問題であり、材料バルクの物性として予測する事は大変困難である。そこでここでは材料表面における散乱には触れず、内部の構造に基づく散乱による透明性についてのみ論ずる。

1.2.3 球晶成長シミュレータ

ポリエチレンなどの球晶構造を持つ高分子材料の結晶化過程を観察すると、結晶化温度を一定に保った場合、球晶は半径方向に一定速度で成長し、球晶同士が衝突して止まる。溶融体から球晶を成長させた場合の結晶化度は、球晶が占める体積割合に基づく形態結晶化度と、球晶中の構造を考えた真の結晶化度がある。ある時間 t における結晶化過程において球晶が全体積に占める形態結晶化度 X は球晶の核の数 N 、半径 r の球晶の線成長速度 $G(r = Gt)$ 、および球晶同士の衝突などを考慮する事によって求める事ができる。このような式の事をアブラミの式と言い以下のように書ける。

$$X = 1 - \exp\{-kt^n\} \quad (1.10)$$

ここで、 k は速度定数、 n はアブラミ指数と呼ばれ、3 次元方向に成長する球晶の例では、時間ゼロで全ての核が生成する不均一核生成の場合、 $n = 3$ 、 $k = (4\pi/3)NG^3$ の値を取り、核が $N = It$ の形で時間とともに増加する均一核生成の場合、 $n = 4$ 、 $k = (\pi/3)IG^3$ の値を取る。

光透過性シミュレータで要求されるものは、あるシミュレーションボックス内における球晶の充填構造であるため、ここではアブラミの式の条件に基づいて 3 次元ボックス内に球晶を成長させ、その形態結晶化度が 100 % となった時の領域分割情報を得る。

実際のシミュレーションの手順としては、不均一核生成の場合、

1. 規定の密度でランダムに核の座標を発生させる。
2. 各座標から一定の線成長速度で球晶を成長させる。
3. 他の球晶と衝突した場合、そこで成長を止める。
4. 全ての座標が球晶で埋め尽くされると終了。

なお、均一核生成の場合は時間とともに一定の割合でまだ結晶化していない部分に核を発生させ、後は不均一核生成の場合と同じである。図 1.3 にその成長イメージを示す。境界条件は 3 次元方向に無限とする。

このシミュレーションによって得られる情報は任意の座標において占めている球晶の中心核の座標である。これによって、その座標における結晶子の配向を知る事ができる。そしてこれらの情報を用いて後に述べる濁り度計算を行う。

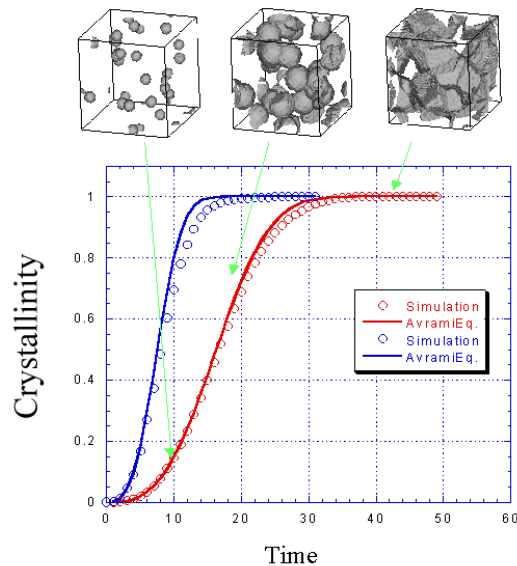


図 1.3: 球晶成長シミュレータの実行イメージ

1.2.4 誘電率テンソルの空間分布

濁り度を計算するためには誘電率テンソルの空間分布を求める必要がある。そのためには球晶成長シミュレータから得られるデータから空間分布をどのように見積もるかが重要となる。しかしながら、ポリエチレン球晶内部の構造の詳細については実験的にも理論的にも未だ明らかであるとは言えないため、不確実な部分に対してはある程度の構造を仮定する事とする。ポリエチレン球晶の構造として実験的に良く知られている事は、核を中心として高分子結晶ラメラが放射状に成長しており、またそれが一定のピッチでねじれていると言う事である。このことから、ポリエチレン球晶内部では、

1. ラメラの面法線方向は動径方向に垂直である。
2. ラメラは動径方向に一定のピッチでねじれている。

ということである。ラメラの面法線方向と分子配向軸は一致しているものと仮定する。

ある球晶内部の一点 (P : 位置ベクトル \mathbf{r}) において、体積分率結晶化度を ϕ_c とし、結晶部の誘電率テンソルを $\epsilon_{\alpha\beta}^{(cryst)}(\mathbf{r})$ 、非晶部の誘電率テンソルを $\epsilon_{\alpha\beta}^{(a)}\delta_{\alpha\beta}$ とすると、その全体の誘電率テンソルは以下になる。

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \phi_c \epsilon_{\alpha\beta}^{(cryst)}(\mathbf{r}) + (1 - \phi_c) \epsilon_{\alpha\beta}^{(a)} \delta_{\alpha\beta} \quad (1.11)$$

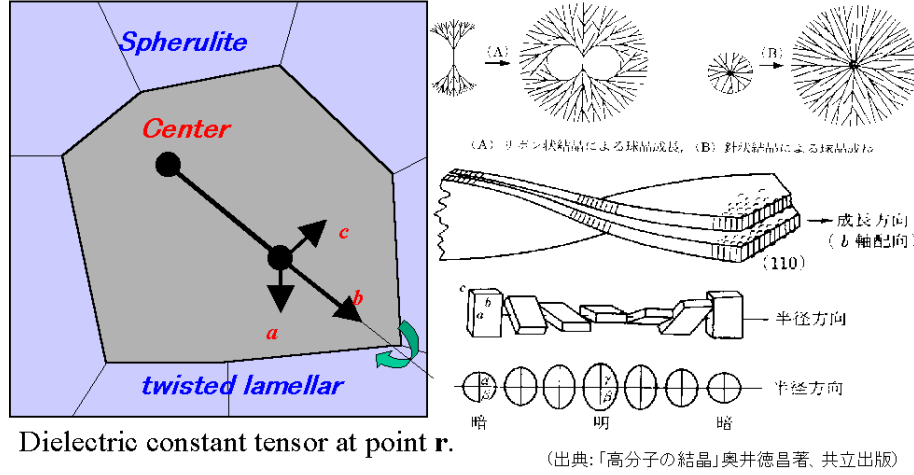


図 1.4: 球晶内部の誘電率テンソルの概念図

点 \mathbf{r} が i 番目の球晶内部にあるとする。球晶 i の核の位置 \mathbf{r}_i と点 \mathbf{r} との相対方向単位ベクトルを \mathbf{e}_b とすると、

$$\mathbf{e}_b = \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \quad (1.12)$$

この \mathbf{e}_b の方向は結晶の b 軸と一致する。 a 軸、 c 軸は b 軸に垂直である。これらは動径方向に進むに連れ、 b 軸を中心に時計周りにねじれているため、その 1 周期分の距離を L_t とすると、動径方向距離 r での a 軸の方向を以下のねじれの式で決定する。

$$\mathbf{e}_a(\mathbf{r}) = \cos\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}{L_t}\right) \mathbf{e}_a(\mathbf{0}) - \sin\left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}{L_t}\right) \mathbf{e}_c(\mathbf{0}) \quad (1.13)$$

第三軸である c 軸は他の二軸の方向より、以下のように自動的に決定される。

$$\mathbf{e}_c(\mathbf{r}) = \mathbf{e}_a(\mathbf{r}) \times \mathbf{e}_b(\mathbf{r}) \quad (1.14)$$

ポリエチレン結晶の各軸方向の屈折率は $(n_a, n_b, n_c) = (1.514, 1.519, 1.575)$ あるいは $(1.517, 1.520, 1.582)$ であるので、結晶軸の方向を基底に取った場合の誘電率テンソルは、

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} n_a^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_b^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_c^2 \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

である。今、点 \mathbf{r} での結晶軸の方向 (基底 3 軸の方向 $\{\mathbf{e}_a(\mathbf{r}), \mathbf{e}_b(\mathbf{r}), \mathbf{e}_c(\mathbf{r})\}$) がわかっているので、基底 $\{\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z\}$ の実験室座標系への変換は次の二階テンソル、

$$R = \begin{bmatrix} (\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_a(\mathbf{r})) & (\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{e}_a(\mathbf{r})) & (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_a(\mathbf{r})) \\ (\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_b(\mathbf{r})) & (\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{e}_b(\mathbf{r})) & (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_b(\mathbf{r})) \\ (\mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_c(\mathbf{r})) & (\mathbf{e}_y \cdot \mathbf{e}_c(\mathbf{r})) & (\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_c(\mathbf{r})) \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

である。この変換テンソルを用いれば実験室座標系での誘電率テンソル場は、

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = R_{\alpha a}(\mathbf{r})\epsilon_{a\beta}(\mathbf{r})({}^tR(\mathbf{r}))_{b\beta} \quad (1.17)$$

で与えられる。これにより各点での誘電率テンソルの値が分かるので、誘電率テンソル場のフーリエ変換を行い、

$$\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \int d^d\mathbf{r} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \quad (1.18)$$

これから $T_{\alpha\mu\nu\beta} = \langle\epsilon_{\alpha\mu}(\mathbf{q})\epsilon_{\nu\beta}(-\mathbf{q})\rangle$ を求めれば、式 1.9 より濁り度 τ が求まる。

第2章 Turban の応用操作

2.1 光透過性シミュレータ Turban の応用操作

この節では光透過性シミュレータ Turban の応用例を示す。これらの応用例に対応する入力ファイル、出力ファイル等は Muffin の配布版ディレクトリ MUFFIN/sample/Turban 以下に納められている。

2.1.1 応用例：ポリエチレンフィルムの濁度スペクトルの計算と、可視光領域における濁度解析

問題及び解法の設定

1. インフレーション成形されたポリエチレンフィルムの光透過性予測をする。
2. シミュレーションは $128 \times 128 \times 128$ の立方体セル (一辺の長さを $4\mu m$) で行う。
3. 可視光線の波長を $400 - 700nm$ とする。
4. 球晶の一次核生成速度は球晶成長速度より十分速い (=不均一核生成) とする。
5. ポリエチレンにおいて一般的と思われる物性値を採用する。

入力ファイルの作成

TURBAN のサンプル入力ファイル名は MUFFIN/sample/Turban/sample.inp である。

入力ファイルはエディタでテキストファイルを作成する。データの区切りは改行で実際に入力するのは左端の数字の列のみである。以下の表にサンプル入力ファイルの数字とその説明を示す。

数値	変数名	意味
128	<i>xaxis</i>	1 辺の分割数。全メッシュ数はこの値の 3 乗
1.514	<i>na</i>	結晶 a 軸方向の屈折率
1.519	<i>nb</i>	結晶 b 軸方向の屈折率
1.575	<i>nc</i>	結晶 c 軸方向の屈折率
1.510	<i>n_amorphous</i>	非晶部の屈折率
1.0	<i>nejireshuki</i>	球晶中のラメラねじれ周期 (μm)
300	<i>nucle_num</i>	シミュレーションボックス中の核数 (個)
500.0	<i>max_time</i>	球晶成長シミュレータの最大 step 数 (回)
1.0	<i>dt</i>	1step の時間 (sec)
0.03	<i>dr</i>	球晶の線成長速度 ($\mu m/sec$)
0.3	<i>crystallinity</i>	結晶化度 (0.0 - 1.0)
4.0	<i>cell_length</i>	シミュレーションボックス一辺の長さ (μm)

シミュレーションの実行

UNIX(True64, Cygwin, Linux) のコマンドプロンプトより、以下のコマンドを実行する。この時、実行ファイル (turban) のあるディレクトリにパスが通っている必要がある。引数の一番目が入力ファイル名、二番目が球晶成長シミュレーション結果出力ファイル名、三番目が濁度スペクトル計算結果出力ファイル名、四番目が可視光領域で積分した濁度結果出力ファイル名、リダイレクトの後がログファイル名である。ファイル名の省略はできない。ファイル名は全て任意である。

```
% turban sample.inp out1.txt out2.txt out3.txt>sample.log&
```

結果の解析

以下にこの Turban によって出力されるファイルの説明を述べる。データは空白によって区切られている。

・出力ファイル1 (球晶成長シミュレーション結果)：球晶成長シミュレーションの結果として得られた領域分割情報の出力ファイル。ある点 (x, y, z) が属する球晶の番号を示す。

第1列	第2列	第3列	第4列
x 座標	y 座標	z 座標	球晶番号

・出力ファイル2 (濁度スペクトル計算結果)：球晶成長シミュレータの結果に基づいた各入射光波長における濁度計算の結果出力ファイル。

第1列	第2列
入射光波長 (μm)	濁度 (μm^{-1})

・出力ファイル3 (可視光領域の濁度積分結果)：上記で得られた濁度スペクトルを可視光領域 (波長 400～700nm) で積分した計算結果。これをもって可視光領域の濁度とする。

第1列	第2列
Number	Total_Turbidity
球晶数 (個)	可視光領域の濁度積分値 (μm^{-1})

サンプル入力ファイルの計算結果

サンプル入力ファイルを用いた濁度スペクトル計算結果のグラフを示す。

図 2.1 より、球晶の平均サイズ (約 $0.8\mu\text{m}$) に相当する波長の周辺に濁度のピークが見られる。例えば、球晶の平均サイズ、即ちシミュレーションボックス中の核の数を変化させて球晶サイズと可視光領域の濁度積分値を比較し、球晶サイズと濁度の関係を得ることができる。

次に、上記の条件の内、シミュレーションボックス中の核の数、即ち平均球晶直径を変化させて TURBAN の計算を行った結果を示す。図 2.2 より、各平均球晶直径と一致する入射光の波長付近で特徴的な濁度のピークが見られる。また上記の結果について、各濁度スペクトルの可視光領域 (波長 400 – 700nm) 積分結果を、各平均球晶直径に対してプロットすると (図 2.3)、可視光領域に濁度積分値のピークが見られ、球晶の平均直径が可視光線の波長と一致する付近で系の濁度が増すことがわかる。これらの傾向は実験結果と一致する。

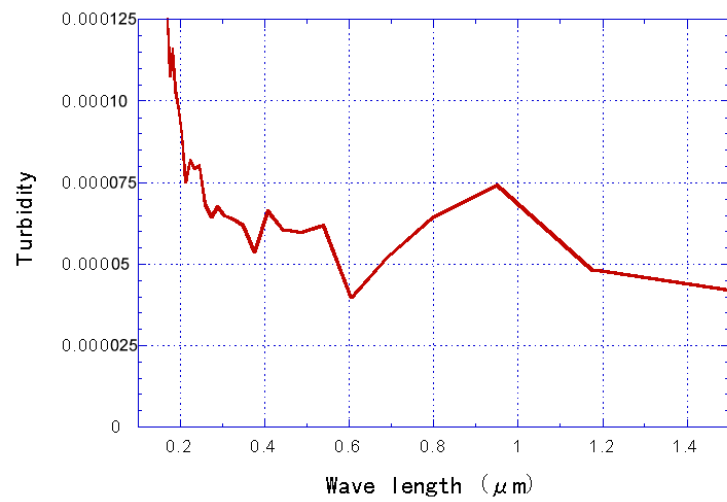


図 2.1: sample.inp による濁度スペクトル計算結果 (out2.txt)

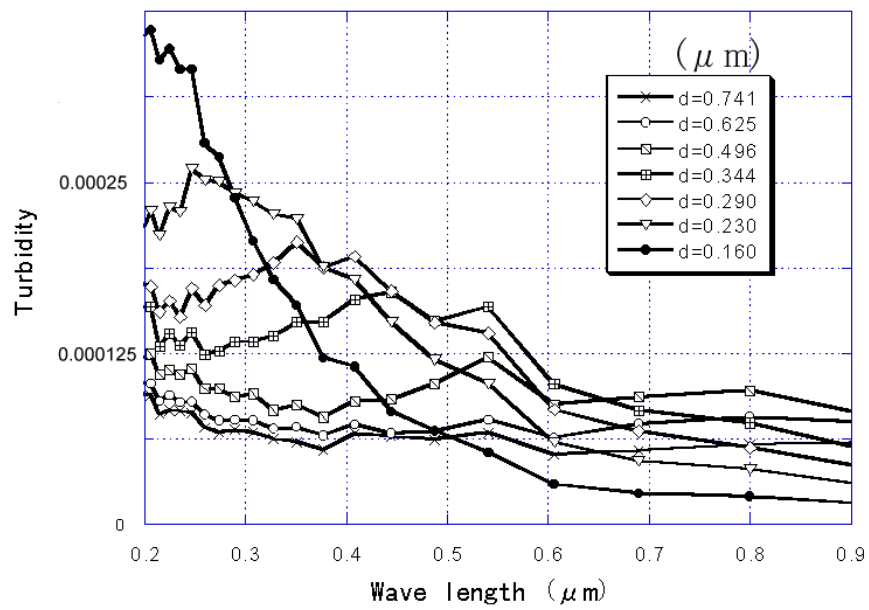


図 2.2: 球晶直径を変化させた時の濁度スペクトル

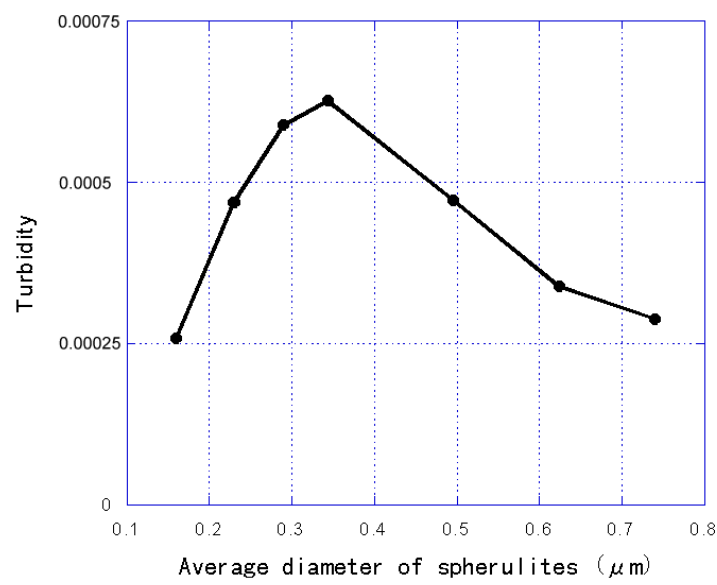


図 2.3: 各球晶直径における可視光領域の濁度積分値

第3章 Turban リファレンス

3.1 Turban の入力パラメータ

行	変数名	意味と注意
1	<i>xaxis</i>	1 辺のメッシュ数。全メッシュ数はこの値の 3 乗。2 のべき乗にしなければならない。推奨値 = 128
2	<i>na</i>	結晶 a 軸方向の屈折率。(ポリエチレンは 1.514.)
3	<i>nb</i>	結晶 b 軸方向の屈折率。(ポリエチレンは 1.519.)
4	<i>nc</i>	結晶 c 軸方向の屈折率。(ポリエチレンは 1.575.)
5	<i>n_amorphous</i>	非晶部の屈折率。(ポリエチレンは 1.510.)
6	<i>nejreshuki</i>	球晶中のラメラ腕回転周期 (μm). (ポリエチレンは $1 - 4\mu m$.)
7	<i>nucle_num</i>	シミュレーションボックス中の核生成数。この値の範囲は $10^2 - 10^4$ オーダー。
8	<i>max_time</i>	球晶成長シミュレーターの最大時間ステップ (回)。任意の大きさ目の値 (例えば 500)。
9	<i>dt</i>	1 ステップの時間 (<i>sec</i>)。例えば 1。
10	<i>dr</i>	球晶の線成長速度 ($\mu m/sec$)。例えば 0.03。
11	<i>crystallinity</i>	結晶化度 (0.0 - 1.0)。ポリエチレンは大体 0.3。
12	<i>cell_length</i>	シミュレーションボックス 1 辺の長さ (μm)。可視光領域の波長の 2 倍以上が必要である。

3.2 その他

平均球晶直径の求め方

シミュレーションボックスの体積を球晶数で割り、それを球と仮定して平均直径を求める。

$$(\text{平均球晶直径}) = 2 \times \left\{ \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{(\text{シミュレーションボックス 1 辺の長さ})^3}{(\text{核生成数})} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (3.1)$$