

氏 名	福 田 順 一
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2016 号
学位授与の日付	平成 11 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学・宇宙物理学専攻
学位論文題目	Phase Separation of Liquid Crystalline Polymers — Statics and Dynamics — (主査)
論文調査委員	教授 小 貫 明 教授 蔵 本 由 紀 教授 吉 川 研 一

論 文 内 容 の 要 旨

液晶高分子溶液や混合物においては、複雑な相転移現象が知られている。即ち混分比の異なる二つの相への相分離と、液晶分子の向きがばらばらの等方相からそろったネマチック相への相転移が複雑に同時に起こることがしばしば観測される。とくに相分離過程においてはトポロジカルな欠陥を大量に伴う特異なパターンが光学的に見出される。このような動的な現象についてはその複雑性のためまた高度な非線型性のため理論的研究が少ないのが現状である。

本論文は主鎖型液晶高分子の溶液、あるいは熔融体の相転移現象の研究を平衡論とともに計算機シミュレーションを駆使した動的理論を展開するものである。

1) 平衡論

手法としては、まず液晶分子の位置と配向をもってあらわしたマイクロなハミルトニアンから出発して、祖視化されたギンツブルグーランダウ自由エネルギーを、液晶高分子の濃度を表すスカラーの秩序変数 (ϕ と書く) と、液晶高分子の配向秩序を表すテンソルの秩序変数 (Q_{ij} と書く) の汎関数として計算する。ここでは全体の自由エネルギーはフローリーハギンズ理論による自由エネルギーと、 Q_{ij} による冪展開 (ランダウ-ドジャン展開) の形で表される配向秩序起因の自由エネルギーとの和の形で構成される。冪展開の展開係数は、高分子鎖の全長と持続長 (所謂 persistence length) の比の関数として表現できた。この理論においては、展開係数を一般には 4 次まで求め、さらに持続長の長い (堅い) 極限においては、展開係数を無限次まで求めた。つまりバルクの自由エネルギーの厳密な形が長い棒状分子の場合求められることを示した。この厳密形は本研究で初めて求められたものである。さらに、系の空間不均一性に起因する自由エネルギーを、空間微分の 2 次、 ϕ と Q_{ij} の 2 次の項まで求めた。係数はバルクの時と同じく、高分子鎖の全長と持続長の比の関数である。

得られた自由エネルギーの表式を用いて、等方相-ネマティック相間の転移の性質を調べた、まず高分子鎖の長さの揺らぎが無視できる時には、3次元系においては $Nw\phi = 4.05141$ (N は高分子の重合度、 w はマイヤー-サウペ型の非等力な相互作用パラメタ) において等方相-ネマティック相間の 1 次相転移が起こることが見いだされた。転移点でのネマティック相の配向秩序の大きさ (ある単位ベクトル n_i を用いて $Q_{ij} = Q(n_i n_j - (1/3)\delta_{ij})$ と表される時の Q) は $Q = 0.33448$ であることも求められた。また、ネマティック相では実際には高分子鎖は、等方相における長さよりも長くなることも示された。

さらに、具体的応用として数値的に秩序変数のプロファイルを求めることにより、2つの共存相間の界面の性質を調べた。液晶高分子の濃度が異なる2つの等方相の間の界面においては、液晶高分子は濃度の低い側では界面に垂直に、濃度の高い側では界面に平行に配向する傾向があることが示された。また、液晶高分子の濃度が低い等方相と、濃度が高いネマティック相の間の界面においては、濃度の低い相の側においては僅かに界面に垂直に配向し、二軸的 (biaxial) な領域をはさんで、ネマティック相の側では高分子は界面に平行に配向することが確かめられた。ネマティック相での界面に平行な配向は、系の不均一性に起因するエネルギーの中の、 ϕ と Q_{ij} とのカップリング項 (具体的には $L_6(\delta_i \phi \delta_j Q_{ij} + Q_{ij} \delta_i \phi \phi / 2 \phi)$) の存在が原因である。

2, 動的理論

主鎖型液晶高分子の相分離の動力学を、濃度を表す秩序変数 ϕ と、配向秩序を表す秩序変数 Q_{ij} に関する、時間依存した Cinzburg-Landau 方程式を数値的に解くことにより議論している。その際に必要な自由エネルギーは第1章で計算したものを、運動係数 Λ は川崎・関本の biased reptation model に基づいて評価した。相分離の動力学、ドメインのモルフォロジーに濃度 ϕ と配向秩序 Q_{ij} とのカップリングがどのような影響を及ぼすかということが非常に興味深い問題であるが、ここで扱われているモデルにおいては、 ϕ と Q_{ij} とのカップリングは

1. 運動係数の非対角項 $\Lambda_{\phi Q}$ の存在
2. 自由エネルギーにおけるカップリング
3. 運動係数の Q_{ij} 依存性 (液晶高分子は揃った方向により拡散しやすい)

という形で現れる。等方な一様相を初期条件にした数値計算により、実験で観測されるような、液晶高分子からなるネットワーク型の構造が相分離の結果現れることが確かめられた。また、高分子の配向は、自由エネルギーのより低い、ネットワークに平行なものになること、運動係数の非対角項 $\Lambda_{\phi Q}$ が存在すると相分離の初期段階での濃度揺らぎの増大が抑制されること、高分子が揃った方向に拡散しやすいという傾向を取り入れると、実験で観測されているような、高分子からなるネットワーク構造の断裂が起こることが確かめられた。

さらに、 ϕ と Q_{ij} のカップリングの影響を明瞭に調べるため、ネマティック相を初期条件にした数値計算も行なった。その結果、自由エネルギーにおける ϕ と Q_{ij} のカップリング項の存在はネマティックな配向に平行なパターンを引き起こす密度揺らぎを生じさせるのに対し、運動係数における非対角項の存在と、高分子が揃った方向に拡散しやすい傾向は、それとは逆にネマティックな配向に垂直なパターンを引き起こす密度揺らぎを生じさせることが確かめられた。

以上に述べたように、濃度 ϕ と配向秩序 Q_{ij} の、自由エネルギーにおけるカップリングと動的なカップリングが、液晶高分子の相分離とドメインのモルフォロジーに強い影響を及ぼすというのがこの論文の主要な結論である。

論文審査の結果の要旨

液晶高分子系では多彩な相分離現象が知られてきたが、このような複雑な対象に対しては、個別論を超えて他の物理系との関連をおさえながら統一的に理解することが重要である。ここではギンツブルグーランダウの現象理論的なアプローチが大変有効である。そして複雑な動的効果は計算機シミュレーションをもってして得られた洞察に示唆されて発見されることが多い。本論文はまさにこの精神と手法のもとに築かれた仕事である。以下により具体的に成果を列挙する。

第一部の内容は静的側面の議論が主であるが、ミクロな第一原理より現象論的レベルのギンツブルグーランダウ自由エネルギーを正統的に計算したものである。従来の議論は出発点から現象論的な仮定に基づいており、本論文は従来の現象論を超えた試みである。これは誰かがしなければならなかった仕事であるが、その労に充分報いる成果が見つかっている。特に形が長い棒状分子の場合において、回転のエントロピー部分が配向秩序 Q_{ij} テンソルを使って厳密な求められることを示した。従来の現象論では、配向秩序 Q_{ij} の幕展開の4次までの形が仮定されていた。この厳密形は本研究で初めて求められたものであり、この分野の重要な結果となるものと判断される。これは高分子溶液でのフロリーハギンズ自由エネルギーの併進のエントロピー部分と一対の結果である。本論文はこのような一般論に立脚してさらに等方相とネマティック相の間の一次転移について転移点の位置の評価をしているが、従来の結果と整合的でありかつより信頼できる結果を得ていると判断される。また等方相とネマティック相の間の一次転移に伴う界面構造を数値的に実現し密度変化とともに液晶分子の複雑な配向の興味ある空間変化を発見している。実験的検証も可能な堅実な成果であると判断される。

第二部では時間に依存したギンツブルグーランダウ理論の構築をしている。現象論だけではどのようなダイナミクスが成立するかは必ずしも自明ではない。液晶高分子系では濃度 ϕ と配向秩序 Q_{ij} の二つの重要な動的変数の存在のためテンソル的な運動係数が必要となる。本論文では統計物理学の基本に戻り運動方程式における運動係数を第一原理的に計算している点が評価される。そして本論文は、濃度 ϕ と配向秩序 Q_{ij} の間の自由エネルギーにおけるカップリングと動的方程式におけるカップリングが、それぞれどのような動的効果をもたらすかが複雑かつ複合的な問題であることを示し、その動的効果を解析計算とシミュレーションの二面から丹念に調べた。この成果は工学的にも重要である。即ち本論文の成果は、液晶分子

と溶媒のどの性質がそれぞれどのように液晶高分子の相分離とドメインのモルフォロジーに影響を及ぼすか探る手がかりを与えると期待される。また本論文においては数値計算シミュレーションが巧みに駆使されている点も評価できる。特にシミュレーションにより実験で観測されるような、液晶高分子からなるネットワーク型の構造が相分離の結果出現することが見出されている。液晶系ではこのような動的効果についてたちいった理論はいまだない現状であるので、本論文のシミュレーション成果は貴重な発見を構成すると考えられる。

本論文は高分子液晶系という複雑なしかし工学的には極めて重要な物理系に対し、統計物理学原理から出発した体系的理論を構築している。数学的にも数値解析的にも高度な手法を使いながら、従来の結果の改善とともに実験とも結びつく直観的にも面白い新しい結果を得ている。このような観点から、本申請論文は総合的に学位論文として優れた内容をもつものとして、博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、本論文に報告された研究業績を中心に、平成11年1月5日に論文内容に関する口頭試問を行った結果、合格と判断した。