

氏名	うちだなりや 内田就也
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第2148号
学位授与の日付	平成12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	Elasticity of disordered nematic liquid-crystalline gels (乱れたネマティック液晶ゲルの弾性)

論文調査委員 (主査) 教授 小貫 明 教授 藏本由紀 教授 大見哲巨

論文内容の要旨

高分子を架橋して作られるゲルは多くの研究があるが、近年では棒状の液晶高分子を架橋して作られるゲル(以下液晶ゲル)がその特異な力学的・光学的性質のため注目を集めている。例えば液晶系の温度を降下させると分子配向が等方的な相からそろった相(ネマティック相)へ相転移するが、棒状分子が網目構造を形成する場合は分子配向が一軸的力学的変形を引き起こす。しかし架橋が等方相でなされておれば、網目構造の乱雑さのため配向と一軸変形はミクロン程度の領域に限られ、液晶高分子の配向は大域的には無秩序状態にある。このような、巨視的に見て分子配向の乱れたいわゆるポリドメイン構造は実験的によく知られているが、理論的にはほとんど研究されていなかった。本論文の目的は、このポリドメイン構造をギンツブルグ-ランダウ理論に立脚しながらモデル化し、その非線形力学応答を解明することにある。

本論文ではまず、高分子ゲルの架橋プロセスの非平衡性に起因するランダムな網目構造、ないしはそれが作り出す乱雑応力に注目し、この乱雑性をゴム弾性のアフィン変形理論と組み合わせることによって、乱れた液晶ゲルの基本的なモデルを構築した。ポリドメイン構造の成因として、架橋によって凍結された不均一な網目構造が、ネマティック液晶の配向秩序パラメーターに対してランダム場として作用する結果、位相的欠陥(disclination)をピン止めする、という新しい描像を提出した。即ち分子配向は位相的欠陥の間隔程度ではそろっているがそれ以上長いスケールでは平均の配向は零に近づく。分子配向の不均一のための余分の自由エネルギーは位相的欠陥の間隔が大きければ大変小さくなる。

次に本論文では、歪み場が媒介する配向秩序パラメーター間の長距離弾性相互作用を、上記モデルに基づいて解析した。等方相で架橋された液晶ゲルをネマティック相に相転移させると液晶配向に沿って自発的な伸長を示す傾向があることは従来から知られていたが、その理論的な解析は一様な系に限られていた。本論文では初めて、空間的に非一様な系におけるこの相転移誘起変形を解析した結果、次のことが分かった。(i) ポリドメイン状態にあっても各ドメインは局所的な液晶配向に平行に伸長することができる。外部からのひっぱりに対して各ドメインは、歪み方向と液晶配向を一致させたまま回転する結果、系の弾性自由エネルギーに変化を生じない。これを力学的 Goldstone モードと呼ぶ。より正確には、相転移に伴う伸びの割合を α とするならば、ポリドメイン構造が外部伸長によって配向の揃ったモノドメイン構造に変化するまでに費やされる弾性自由エネルギーは高々 α について3次の微小量である。(ii) ゲルはつながった弾性体であるため、(i)で述べた力学的 Goldstone モードの実現のためには局所的なドメインの組織化が必要となる。この組織化によって生じる液晶配向の異方的な相関は、偏極光散乱実験において観測されている4つ葉のクローバー状パターンを定性的に説明する。

以上の解析的結果は、さらに数値シミュレーションにより裏付けられた。ひっぱりに対する応力は、配向・歪み結合に起因するわずかに負の寄与と、ランダム応力に起因するわずかに正の寄与からなる。その結果、ポリドメイン構造はほとんどゼロの外力によって大変形を示す可能性があることが分かった。このようなソフト力学応答は実際に2, 3の実験で最近観察されており、本論文はそれらを初めて説明するものである。また偏極光散乱パターンについては、伸長によってピークが局在し、その強度は大きくなることが分かった。これも対応する実験結果と定性的に一致する。一方で、伸長による散乱パター

ンの異方性については、実験と逆に、伸長方向の強度がより大きくなるという結果を得た。

また数値シミュレーションではさらに次のような結果を得た。(i) ポリドメイン構造における液晶配向の相関距離は、ランダム場の強さに対して指数関数的に依存し、また、弾性相互作用の強さの増加関数である。(ii) 架橋がネマティック相において行われた場合、架橋時の配向秩序がゲルの網目構造に記憶され、空間相関のある強い凍結された乱雑さとして働く。これはひっぱりに対する応力値を押し上げ、伸長一応力曲線に正の傾きを与える。

以上をまとめると、本論文の主要な結果は、乱れた液晶ゲルにおける力学的 Goldstone モードの発見である。これはソフト力学応答と4つ葉のクローバー状散乱パターンという最近の実験結果を統一的に説明するものである。

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。

1) 本論文では液晶系のポリドメイン構造と力学特性を初めて明らかにした。即ち伸長はそれぞれの一軸変形したポリドメインが徐々に回転し方向をそろえることにより起こる。ポリドメインのサイズがミクロン程度に大きいためポリドメインの間の相互作用エネルギーは大変小さく、その結果伸長の引き起こすストレスは極めて小さくなる。計算機シミュレーションから得られた配向、歪み、位相的欠陥の様々の図はこの複雑な機構を明確に示している。解析計算は関与する物理過程のエネルギーの大きさを明らかにしており、複雑な機構をより深く理解することに役立っている。また似たような柔構造の物理描像は、形状記憶合金において知られ工学的重要性は周知のことであり、液晶ゲルも人工筋肉などや表示装置への応用が考えられている。

2) 本論文ではテンソルで表わされる量が秩序を形成する体系で位相的欠陥が秩序を乱す興味ある例を示している。計算機シミュレーションはその様な位相的欠陥の密度が網目の乱雑さの変化とともにどのように変化するかも示している。位相的欠陥が相転移に深い影響を与えるという事実はベクトル量が秩序を形成する磁性体や薄膜ヘリウムなどの物理系においてしばしば議論されてきた。本論文では秩序の乱れと力学変形が組み合わさった新しい興味ある物理系において豊かな物理理論を築きあげている。

3) 本論文では従来の偏極光散乱実験において観測されてきた散乱パターンを初めて定性的に説明している。そこでは液晶分子配向の揺らぎが網目密度の揺らぎの間に介在して長距離相互作用を引き起こす。数学的には配向はテンソル量であるので相互作用は方向に複雑に依存している。網目が伸長された時、この相互作用は散乱ベクトルの方向に強く依存した特異な異方的光散乱の原因となる。

以上のように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、実験を見事に説明する物理描像を得ている。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12年12月21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。