

## 第3章 高分子・液晶混合系

### 3.1 はじめに

本章では、ディスプレイパネルなどの材料 [1, 2] として用いられる高分子・液晶混合系の相分離過程に関する研究結果について報告する．特に液晶相の弾性の相分離パターンに対する影響に注目して数値シミュレーションを行なった．

高分子・液晶混合系の相分離現象に関する実験研究は非常に多く報告されている [3–10]．また、平均場モデル [11–17] や分子論 [18–20] に基づく理論的研究によってこの系の相図は詳細に調べられている．この混合系は、保存する濃度場と非保存量である配向場の2種類の秩序変数が競合する系であり、その意味において model C [21] に属することが予想される．model C には、 $\text{He}^3\text{-He}^4$  混合系などが属し、そこでは超流動性が非保存秩序変数となる [22]．相分離ダイナミクスについてもいくつかの研究が報告されているが、取り扱いの困難さから理論的研究は相分離初期過程に限られてきた [23–29]．相分離後期過程を研究する場合には、その非線形効果などを扱うために数値シミュレーションによる研究がよく行われている [30–41]．

ここでは、高分子・液晶混合系を記述する秩序変数として液晶成分の濃度  $\phi$  と液晶化に関する配向場テンソル  $Q_{ij}$ 、および平均の流れ場  $v_i$  を用いる．相分離と液晶化の競合に関する研究はいくつか報告されているが、これまでの研究では輸送過程として拡散のみを考慮したモデルに基づいたものであった．一方、相分離や液晶化それぞれに対し流れ場は重要な役割を果たすことは以前からよく知られている [21, 42, 43]．顕微鏡観察などの結果 [9, 10] から、相分離と液晶化の競合過程においても流れ場の影響は非常に大きいのではないかと考え、高分子・液晶混合系のダイナミクスに関する数値シミュレーションに流れ場を初めて導入した．このモデルは、多くの近似、簡略化を用いているものの、数値シミュレーションを行うにあたって定量化することが困難なパラメータをいまだ多く含んでいる．いくつかの分子論的な理論計算によって微視的な物理量によるパラメータが求められているが、これらは特定の相互作用や運動に基づくものであり、現実の試料の振る舞いを正しく記述できていないわけではない．本研究では、定量的な数値シミュレーションを行うのではなく、この系の相分離パターンやその形成ダイナミクスに対する弾性場と流れ場の影響に焦点をあて、実験結果との定性的な比較をもとに、そのメカニズムについての考察を行うことを目的とする．

### 3.2 高分子・液晶混合系のモデル

#### ・自由エネルギー

系を記述する自由エネルギー汎関数  $\mathcal{F}$  は、

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{mix}\{\phi\} + \mathcal{F}_{NI}\{\phi, Q_{ij}\} \quad (3.2.1)$$

のように混合に関する項  $\mathcal{F}_{mix}\{\phi\}$  と液晶化に関する項  $\mathcal{F}_{NI}\{\phi, Q_{ij}\}$  に分けることができる。混合に関する自由エネルギーは、次のような Flory-Huggins 型自由エネルギーに空間勾配項を付加したものを考える。

$$\mathcal{F}_{mix}\{\phi\} = \int d\vec{r} \left[ f_{FH}(\phi) + \frac{1}{2} K_\phi (\vec{\nabla}\phi)^2 \right], \quad (3.2.2)$$

$$f_{FH}(\phi) = k_B T \{ \phi \log \phi / N_l + (1 - \phi) \log(1 - \phi) / N_p + \chi(T) \phi(1 - \phi) \} \quad (3.2.3)$$

ここで、 $N_l$ ,  $N_p$  はそれぞれ液晶分子、高分子の重合度を表し、 $\chi(T)$  は温度  $T$  に依存した相互作用パラメータである。 $\chi(T)$  の温度依存性を仮定することにより、相分離に対するスピノーダル線とバイノーダル線を定義することができる。また、 $K_\phi$  は界面張力に関する濃度に対する勾配エネルギーの係数である。

一方、液晶化に関しては次のような自由エネルギーを用いる [44]。

$$\mathcal{F}_{NI}\{\phi, Q_{ij}\} = \int d\vec{r} \left\{ f_{LdG}(\phi, Q_{ij}) + \frac{1}{2} K_Q (\partial_i Q_{jk})^2 + m (\partial_i \phi \partial_j \phi Q_{ij}) - E_i E_j Q_{ij} \right\} \quad (3.2.4)$$

式 (3.2.4) 第1項はバルクの寄与を表し、Landau-de Gennes 型 (式 (1.3.23)) を仮定した。

$$f_{LdG} = \frac{1}{2} a_2(\phi, T) Q_{ij} Q_{ji} - \frac{1}{3} a_3 Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \frac{1}{4} a_4 (Q_{ij} Q_{ji})^2 \quad (3.2.5)$$

$$= \frac{1}{2} a'_2 Q^2 - \frac{1}{3} a'_3 Q^3 + \frac{1}{4} a'_4 Q^4 \quad (3.2.6)$$

ここで、 $a_3$ ,  $a_4$  は正の定数である<sup>1</sup>。単成分のネマティック (N) 液晶では、 $a_2$  は式 (1.3.23) のように温度のみの関数となるが、高分子成分の希釈効果により濃度にも依存する。そこで、簡単のため  $a_2(\phi, T) = A \{1 - (\phi/\phi^*(T))^2\}$  という関数形を用いる。 $A$  は正の定数であり、 $\phi^*(T)$  は  $\phi > \phi^*$  のときに等方 (I) 相が絶対的に不安定になる濃度である。つまり、 $\phi^*$  の温度  $T$  依存性は I-N 転移におけるスピノーダル線を与える。このとき I 相と N 相の自由エネルギーが等しくなる場合の濃度  $\phi^c$  は、 $\phi^c = \phi^* \sqrt{1 - \frac{2a'_3}{9Aa_4}}$  で与えられ、また N 相が絶対的に不安定になる濃度  $\phi^{**}$  は、 $\phi^{**} = \phi^* \sqrt{1 - \frac{a'_3}{4Aa_4}}$  となる。

式 (3.2.4) 第2項は、一変数近似を用いた Frank 弾性エネルギーを表す (式 (1.3.24))。式 (3.2.4) 第3項は、濃度勾配と配向ベクトルの結合を表す。 $m > 0$  の場合、配向ベクトル  $\vec{n}$  は相分離界面に対し平行にアンカリングし、 $m < 0$  の場合には垂直に配向する。また、第4項は電場や磁場などの外場  $\vec{E}$  と配向場との結合を表す項である。

$\chi(T)$  と  $\phi^*(T)$  の温度依存性を考慮することにより、相図を作成することができる。図 3.2.1 は2つの温度におけるバルクの自由エネルギー  $f_b = f_{FH} + f_{LdG}$  の様子を  $(\phi - Q)$  空間に対し図示したものである。濃度  $\phi$  は保存量、配向秩序変数  $Q$  は非保存量であるから、平衡状態の値は自由エネルギー  $f_b(\phi, Q)$  の単なる極小値ではなく、自由エネルギー曲面と  $Q$  軸に平行な接面との接点が平衡状態を決定する。つまり、濃度に関する化学ポテンシャル  $\mu_m = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}$  と配向場に対する力  $H_{ij} = -\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_{ij}}$  に対し、平衡状態にある二相の濃度  $\phi_X$ ,  $\phi_Y$  と配向秩序  $Q_X$ ,  $Q_Y$  は、

$$\mu_m(\phi_X, Q_X) = \mu_m(\phi_Y, Q_Y) \quad (3.2.7)$$

$$H_{ij}(\phi_X, Q_X) = H_{ij}(\phi_Y, Q_Y) = 0 \quad (3.2.8)$$

という関係式によって求められる<sup>2</sup>。

<sup>1</sup>  $a'_i$  は  $a_i$  を配向場の次元に依って定数倍したもの。

<sup>2</sup> 実際には、 $\mu_m$  や  $H_{ij}$  ではなく、 $\frac{\partial f_b}{\partial \phi}$  と  $\frac{\partial f_b}{\partial Q}$  を比較すればよい。

図 3.2.1(a) は,  $T_c < T < T^*$  の温度領域における自由エネルギーである.  $T_c$  は液晶化が伴わない場合の臨界相分離温度であり, 式 (3.2.3) によって決定される<sup>3</sup>. また,  $T^*$  は純粋な液晶成分における I 相が絶対的に不安定になる温度, つまり  $\phi^*(T) = 1$  となるときの温度である. ただし, ここでは  $T_c < T^*$  と仮定している. この場合, 各  $Q$  の自由エネルギー曲線は共通接線を引くことはできないが, 異なる  $Q$  に対する  $\phi$  曲線の間に共通接線を引くことができ, このことは  $T > T_c$  であっても液晶化との競合によって系が相分離することを意味している. また, 図 3.2.1(b) は  $T < T_c$  のときの自由エネルギーの様子である. この場合, 液晶化が伴わなくても ( $Q = 0$ ) 相分離は可能であるが, 液晶リッチな相が I-N 転移することに関して平衡状態の濃度は高分子リッチな相の値も液晶化が伴わない場合と比べて異なる値をとる. 各点 X, Y は式 (3.2.7) と (3.2.8) によって求められた平衡状態を示している.

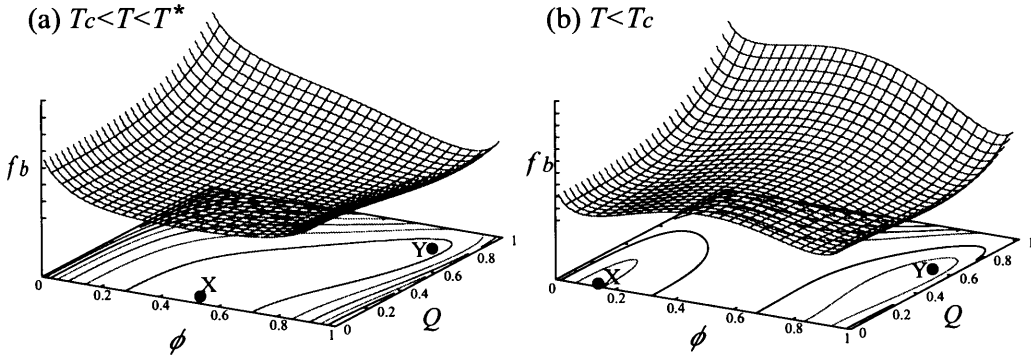


図 3.2.1: 高分子・液晶混合系におけるバルクの自由エネルギー  $f_b(\phi, Q) = f_{FH}(\phi) + f_{LdG}(\phi, Q)$  の様子. (a)  $T_c < T < T^*$ , (b)  $T < T_c$  の場合.

図 3.2.2 は, 高分子・液晶混合系における液晶成分の濃度  $\phi$  と温度  $T$  に対する模式的な相図であり,  $\chi$  や  $\phi^*$  の温度依存性を仮定し前述の点 X, Y の軌跡をつないだものに相当する. また, 時間発展方程式の線形解析から求められる相分離に対するスピノードル線と相分離を伴わない場合の I-N 転移線も付記しておく. ある温度  $T^1$  ( $T^1 < T_c$ ) において, 系は I 相  $\phi_I$  と N 相  $\phi_N$  に相分離する.

### ・時間発展方程式

濃度場  $\phi$ , 配向場  $Q_{ij}$ , 流れ場  $v_i$  に対する時間発展方程式は, それぞれ,

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + v_j \partial_j \right) \phi = L_\phi \partial^2 \mu_m - L_{\phi Q} \left( \partial_i \partial_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \partial^2 \right) H_{ij} + \theta, \quad (3.2.9)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial}{\partial t} + v_k \partial_k \right) Q_{ij} &= Q_{ik} \kappa_{kj}^a - \kappa_{ik}^a Q_{kj} + \beta \left( \kappa_{ij}^s - \frac{1}{d} \delta_{ij} \kappa_{kk}^s \right) + L_{\phi Q} \left( \partial_i \partial_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \partial^2 \right) \mu_m \\ &\quad + L_Q \left( \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \delta_{kl} \right) H_{kl} + \iota_{ij}, \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

$$\rho \left( \frac{\partial}{\partial t} + v_j \partial_j \right) v_i = \partial_j \sigma_{ij} + \zeta_i \quad (3.2.11)$$

<sup>3</sup>  $\frac{\partial^2 f_{FH}}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^3 f_{FH}}{\partial \phi^3} = 0$  より,  $\chi(T_c) = \frac{(\sqrt{N_I} + \sqrt{N_P})^2}{2N_I N_P}$  となる値.

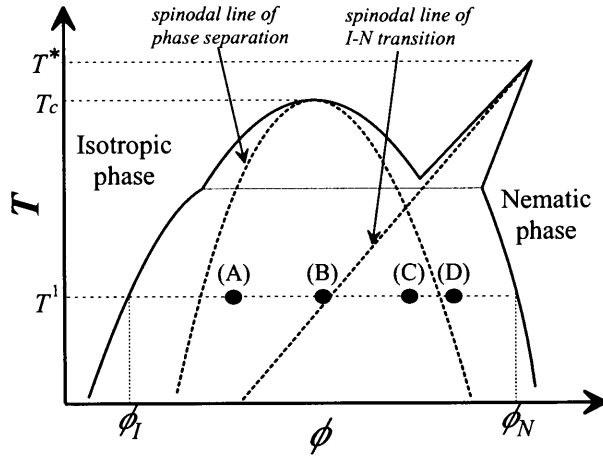


図 3.2.2: 高分子・液晶混合系における模式的な相図。横軸は液晶成分の濃度  $\phi$ ，縦軸は温度  $T$  を表す。

となる<sup>4</sup>。ここで、 $\rho$  は密度<sup>5</sup>であり、 $\kappa_{ij}^s$ 、 $\kappa_{ij}^a$  は対称、反対称化した速度勾配テンソル  $\kappa_{ij} = \partial_i v_j$  である。

$L_\phi$ 、 $L_Q$ 、 $L_{\phi Q}$  はそれぞれ並進拡散、回転拡散、並進運動と回転運動の結合を表す係数である。また、 $\eta$  は粘性率<sup>6</sup>であり、これらは運動散逸定理によって、秩序変数の揺らぎと、

$$\langle \theta(\vec{r}, t) \theta(\vec{r}', t') \rangle = -L_\phi \partial^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \quad (3.2.12a)$$

$$\langle u_{ij}(\vec{r}, t) u_{kl}(\vec{r}', t') \rangle = L_Q \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \left( \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \delta_{kl} \right), \quad (3.2.12b)$$

$$\langle \zeta(\vec{r}, t) u_{ij}(\vec{r}', t') \rangle = -L_{\phi Q} \left( \partial_i \partial_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \partial^2 \right) \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t'), \quad (3.2.12c)$$

$$\langle \zeta_i(\vec{r}, t) \zeta_j(\vec{r}', t') \rangle = -\eta \nabla^2 \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \delta_{ij}, \quad (3.2.12d)$$

$$\langle \zeta_i(\vec{r}, t) u_{ij}(\vec{r}', t') \rangle = -\beta \partial_j \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (3.2.12e)$$

と関係付けられる。Kirkwood によると拡散係数  $L_\phi$ 、 $L_{\phi Q}$ 、 $L_Q$  は濃度や液晶分子の形状に依存し、それぞれ独立には扱うことはできない。例えば、液晶分子が大きくまた濃厚な場合には、液晶分子は分子の向き  $\hat{n}$  にのみ並進運動すると考得なければならない<sup>7</sup>。 $\beta$  は流れ場と配向場の結合を表すパラメータである。しかしながら、二成分流体系 (model H) において示されているよう、実際の粗視化した秩序変数に対して現れるのは分子論的に導かれる裸の拡散係数ではなく、相関長より短い空間スケールの流れ場の影響を繰り込んだ拡散係数であり、一般的にこれは裸の拡散係数よりはるかに大きい。異方的な系に対して、繰り込まれた係数がどのような振る舞いをするかは全く自明ではないが、本研究ではこれら3つの拡散係数  $L_\phi$ 、 $L_{\phi Q}$ 、 $L_Q$  は独立なものとして扱うことにする。

式 (3.2.9) の右辺第1項、第2項は、それぞれ化学ポテンシャル  $\mu_m$  と分子場  $H_{ij}$  の不均一性による濃度拡散を表し相分離現象を記述する。式 (3.2.10) 右辺第1項と第2項は流れ場による系の回転を

<sup>4</sup> Appendix B 参照、また  $k_B T = 1$  とした。

<sup>5</sup> 簡単のため、高分子成分と液晶成分の密度は等しいとした。

<sup>6</sup> 一般的には、 $\eta$  は濃度場や配向場に依存するが簡単のため定数とする。

<sup>7</sup> 液晶分子の拡散運動は異方的になり拡散係数を分子に平行な成分  $D_\parallel$  と垂直な成分  $D_\perp$  に分けて考えると、 $D_\parallel \approx \frac{k_B T \ln(L/b)}{2\pi\eta L}$ 、 $D_\perp \approx 0$  となる。ここで  $L$ 、 $b$  は液晶分子を棒状とみなしたときの長さや直径である。また回転拡散係数は  $D_r \approx \frac{3k_B T \ln(L/b)}{\pi\eta L^3} (\phi L^3)^{-2}$  と与えられる。つまり、 $L/b$  が大きい場合には、 $D_\parallel \gg D_r L^2 \gg D_\perp$  となる。

表し、第3項は液晶分子の形状に依存し流れ場に対し分子が配向することを表す。第5項、第6項は $\mu_m$ と $H_{ij}$ によって駆動される分子の回転運動を表す。式(3.2.11)はNavier-Stokes方程式である。右辺第一項の応力テンソル $\sigma_{ij}$ は、次のように4つの項に分けて考えることができる。

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^{osm} + \sigma_{ij}^{ord} + \sigma_{ij}^{vis} - p\delta_{ij}, \quad (3.2.13a)$$

$$\partial_j \sigma_{ij}^{osm} = -\phi \partial_i \mu_m, \quad (3.2.13b)$$

$$\partial_j \sigma_{ij}^{ord} = \partial_j (H_{ik} Q_{kj} - Q_{ik} H_{kj} - \beta H_{ij}) + Q_{jk} \partial_i H_{jk}, \quad (3.2.13c)$$

$$\sigma_{ij}^{vis} = \eta \kappa_{ij}^s \quad (3.2.13d)$$

$\sigma_{ij}^{osm}$ は濃度揺らぎに対する浸透圧テンソルであり、相分離後期過程において界面張力を記述する。また、 $\sigma_{ij}^{ord}$ は配向場に対する応力を表し、特に式(3.2.13c)右辺第4項はEricksenテンソルと同じ役割を持つ。 $\sigma_{ij}^{vis}$ は粘性応力である。 $p$ は圧力であり、非圧縮条件 $\partial_i v_i = 0$ を満たすよう決定される。

複雑流体系においては、式(3.2.11)の慣性項と非線形項の影響は小さく、濃度場 $\phi$ 、配向場 $Q_{ij}$ の時間変化に対して十分早く力学的な釣り合い $\partial_i \sigma_{ij} \approx 0$ が成り立つと仮定することができる。このとき式(3.2.11)はOseenテンソル $T_{ij}$ を用いて、

$$v_i = \int d\vec{r}' [T_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') \partial_k \{ \sigma_{kj}^{osm}(\vec{r}') + \sigma_{kj}^{ord}(\vec{r}') \}] \quad (3.2.14)$$

と変形することができる。

実際の高分子分散型液晶の構造形成において、前章で述べたように高分子成分のもつ粘弾性応力が重要な役割を持つものと考えられる。しかしながら、本章では液晶成分の持つ弾性効果が相分離パターンの形成において、どのような影響をもたらすかに注目するために、高分子成分を単なる等方的な成分として扱う。

## ・数値シミュレーション

濃度場 $\phi$ 、配向場 $Q_{ij}$ 、流れ場 $v_i$ を空間的に離散化し式(3.2.9)、(3.2.10)に対しては陽的Euler法、式(3.2.14)に対してはFFT法を用いて数値シミュレーションを行う[45]。空間刻みは $\Delta x = 1$ 、時間刻みは $\Delta t = 0.005$ とした。

しかしながら、 $Q_{ij}$ は5つの成分を持つが、このうち独立なものは3つであり、それらをどのように選ぶかは自明ではない。また、3つの成分を適当に選んだとしてもその間に条件がつく場合があり<sup>8</sup>、選んだ結果、 $x, y, z$ が数値計算上、等価に扱えない場合がある<sup>9</sup>。

そこで、本研究ではテンソル場 $Q_{ij}$ を解くのではなく、ベクトル場 $p_i \equiv Q n_i$ を独立変数として扱うことにし、次の関係式を用いて時間発展させる。

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i = \frac{d-1}{d} n_j \frac{\partial}{\partial t} Q_{ij} + \frac{1}{d} n_i n_j n_k \frac{\partial}{\partial t} Q_{jk} \quad (3.2.15)$$

$p_i$ は、等価な3つの独立成分を持ち、配向場 $Q_{ij}$ や分子場 $H_{ij}$ などは $p_i$ から求めることができる。

また、式(3.2.6)において配向場を二次元系( $d = 2$ )として扱った場合、式(3.2.5)に $Q_{ij} = \frac{d}{d-1} Q(n_i n_j - \frac{1}{d} \delta_{ij})$ を代入すると $a'_3 = 0$ となってしまう。これは二次元的な配向場に対しては

<sup>8</sup>例えば、 $Q_{xy}, Q_{yz}, Q_{zx}$ は独立な成分として扱え、他の成分は $Q_{zz} = \frac{1}{3} \left( -\frac{Q_{zz} Q_{xy}}{Q_{yz}} - \frac{Q_{xy} Q_{yz}}{Q_{zz}} + 2 \frac{Q_{yz} Q_{zx}}{Q_{xy}} \right)$ と求めることができるが、この3つの間に $Q_{xy} Q_{yz} Q_{zx} \geq 0$ という関係がなければならない。

<sup>9</sup> $Q_{xz}, Q_{yz}, Q_{zz}$ も独立なものとして扱えるが、この場合 $z$ 方向が数値計算上他の2方向と異なってしまう。

Lebwohl-Lasher 型相互作用<sup>10</sup>が一次転移を記述しないことを表しているのかもしれない。さらに、Mermin-Wagner の定理によると XY モデルや Heisenberg モデルなどの局所相互作用をする連続的な変数によっては、二次元系以下では長距離秩序を持つような系への相転移は起きないことが示されている。したがって正しく I-N 転移記述するためには、空間的な次元  $\tilde{d}$  も配向場の次元  $d$  も三次元 ( $\tilde{d} = d = 3$ ) にしなければならないのであろうが、本研究では物理的ではないかもしれないが、相分離におけるパターン形成に注目するため、空間次元  $\tilde{d}$  と配向場の次元  $d$  は同じものを用い、また二次元系であっても I-N 転移の一次転移性を記述するため、 $a'_3 > 0$  という値を用いることにする。 $d = \tilde{d}$  としたのは、そうでなければ Frank 弾性や界面へのアンカリングの影響により界面構造と配向場の関係が正しく記述できなくなるためである。

### ・相分離パターン

まず、式 (3.2.9), (3.2.14), (3.2.15) を数值的に解いて、二次元系におけるパターン形成の様子を調べた。図 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 は、図 3.2.2 における高分子リッチ (A), ほぼ対称 (B), 液晶リッチ (C) における相分離パターンの時間発展の様子である。これらの混合系の相分離後の液晶リッチな相の体積分率は、それぞれ 25% ( $\phi_0 = 0.3$ ), 50% ( $\phi_0 = 0.5$ ), 75% ( $\phi_0 = 0.7$ ) である。これらは、すべて相分離に関するスピノーダル線の内側にある。(a) は濃度場  $\phi$  を表し、白い相が液晶成分リッチな相である。これは、位相差顕微鏡などを用いた観察に対応する。(b) は、配向場  $Q_{xy}^2$  を図示したものであり、これは偏光顕微鏡観察に対応する。

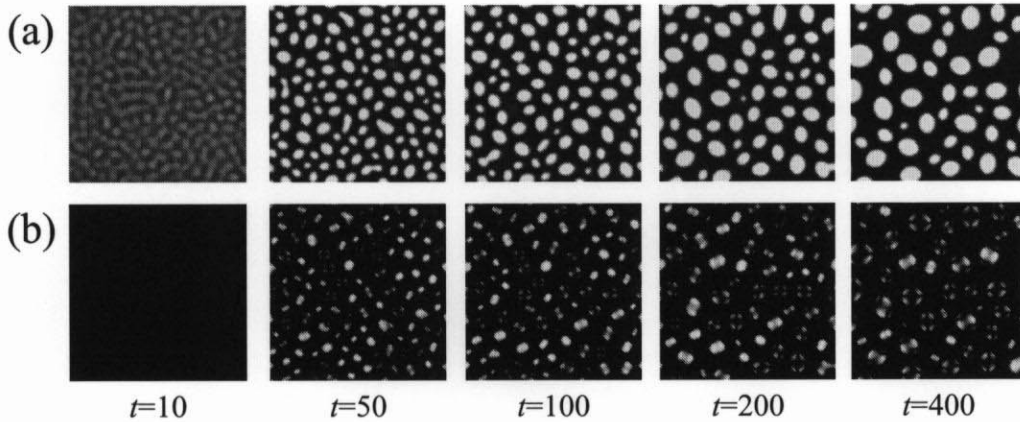


図 3.2.3: 高分子・液晶混合系 (A) (体積分率 25%) における濃度場 (a) と配向場 (b) のパターン発展の様子。(a) においては、白い相が液晶リッチな相を表す。(b) においては、 $Q_{xy}^2$  を表している。

用いたパラメータは、 $kT = 1.3$ ,  $\chi = 2.7$ ,  $N_p = N_l = 1$ ,  $A = 0.156$ ,  $\phi^* = 0.555$ ,  $a_3 = 0.1248$ ,  $a_4 = 1.248$ ,  $K_\phi = 1.0$ ,  $k_Q = 0.2$ ,  $m = 1$ ,  $L_\phi = 1$ ,  $L_Q = 10$ ,  $L_{\phi Q} = 0$ ,  $\beta = 0$ ,  $\eta = 0.2$  とした。ここでは、外場  $E_i$  は考慮していない。これらのパラメータは、図 3.2.2(b) における自由エネルギーに対応する。また、比較しやすいよう液晶化を伴わない場合、1.2 節で述べた無次元化した流体系相分離現象とほぼ同じ挙動を示すようなパラメータである。この混合系においては、I 相と N 相の自由エネルギーが等しくなる濃度は  $\phi^c = 0.550$  であり、I 相が絶対的に不安定になる濃度は  $\phi^{**} = 0.543$

<sup>10</sup>ある格子  $\alpha$  上の配向場ベクトル  $n_i^\alpha$  が近接する格子  $\beta$  に対し、 $-K \sum_{\langle \alpha, \beta \rangle} (n_i^\alpha n_i^\beta)^2$  というように相互作用する系。

となる． $m > 0$  を用いたので、相分離界面に対し液晶は平行になるよう配向する．配向場の初期状態は、I 相 ( $Q_{ij} = 0$ ) とした．また、平均強度  $|\theta| = 1 \times 10^{-3}$ ， $|\iota_{ij}| = 1 \times 10^{-5}$  の揺らぎを濃度場、配向場に対して常に導入している．系の格子サイズは、 $128 \times 128$  である．

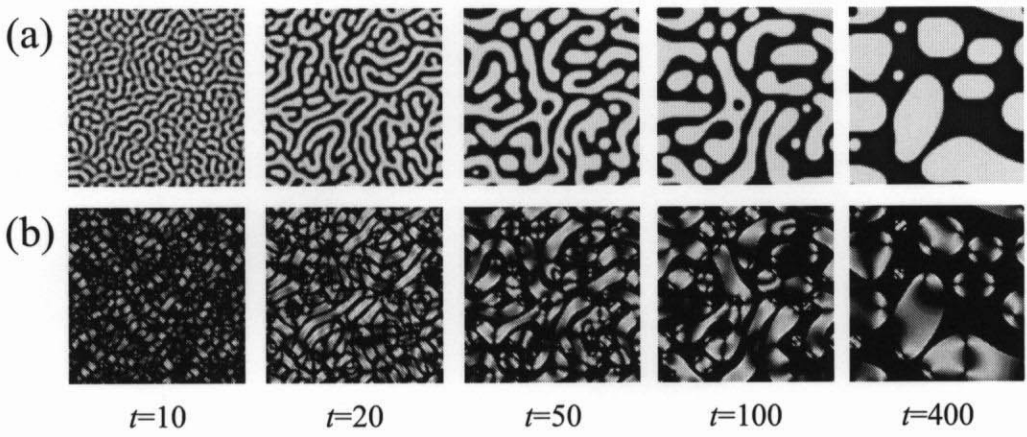


図 3.2.4: 高分子・液晶混合系 (B)(体積分率 50%) における濃度場 (a) と配向場 (b) のパターン発展の様子．

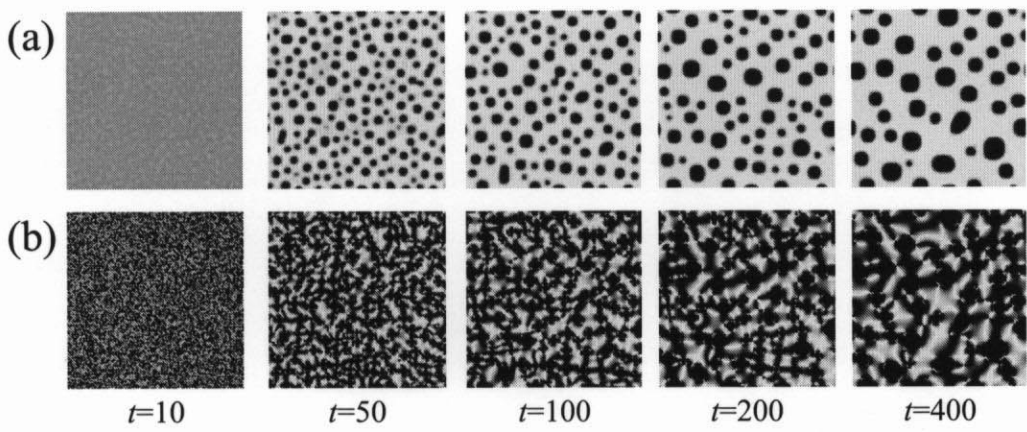


図 3.2.5: 高分子・液晶混合系 (C)(体積分率 75%) における濃度場 (a) と配向場 (b) のパターン発展の様子．

図 3.2.6 は、混合比  $\phi_0$  を変えた場合の相分離後期過程 ( $t = 500$ ) における濃度場と線分で表した配向場を図示したものである．対称組成 ( $\phi_0 = 0.5$ ) に近いほど、相分離は早く進行するので相分離構造の粗大化は顕著である．対称組成については後で考察するが、対称組成から同じだけ離れた混合系どうしを比べてみると、相分離構造は通常の相分離のように対称ではないことが分かる．例えば、液晶リッチな混合系 ( $\phi_0 > 0.5$ ) の方が高分子リッチなものに比べ相分離構造は大きい傾向がある．また、高分子リッチ混合系における液晶ドロップレットはやや楕円状であるが、液晶リッチ混合系では比較的円状になっている．

また、図 3.2.7 は、図 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 と同じパラメータで行った三次元数値シミュレーション

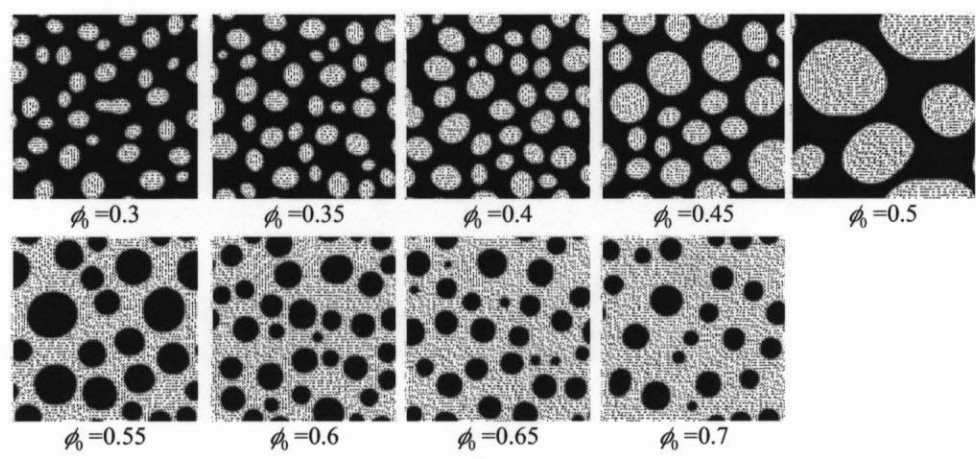


図 3.2.6: 混合比を変えた場合の高分子・液晶混合系) の相分離後期過程 ( $t = 500$ ) における濃度場と線分で表した配向場。

( $64 \times 64 \times 64$ ) における相分離構造を示したものである。計算機コストの都合上、多くの計算を行うことはできなかったが、上記のような特徴は二次元系の結果と同等のものであった。

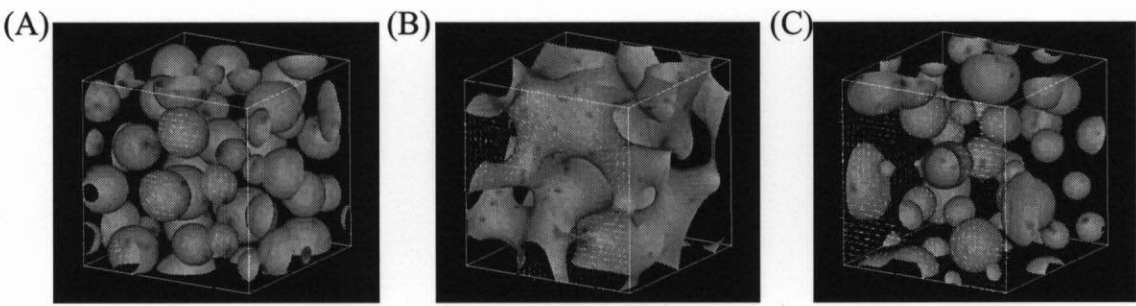


図 3.2.7: 三次元数値シミュレーションによる高分子・液晶混合系 (A)(体積分率 25%,  $t = 100$ ), (B)(体積分率 50%,  $t = 60$ ), (C)(体積分率 75%,  $t = 100$ ). の配向場の様子。パラメータは図 3.2.3 などと同じ。図は界面と  $y = 0$  面の配向場を表す。また、界面の様子は配向欠陥を表している。

### ・ 散乱関数

相分離構造の成長の様子を調べるため、散乱関数の振る舞いを調べた。散乱関数は、 $S(q, t) = \int d\vec{q} \tilde{\phi}(\vec{q}, t) \tilde{\phi}(-\vec{q}, t)$  と定義する。ここで、 $\tilde{\phi}(\vec{q}, t)$  は濃度場  $\phi(\vec{r}, t)$  の Fourier 変換である。図 3.2.8 は、図 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 と同じ混合系 (A), (B), (C) における構造因子の時間発展の様子である。それぞれ、構造因子の強度は時間とともに増加し、ピークの位置は低波数側へと移動している。しかしながら、特に混合系 (B) の成長に関しては単純流体系において見られるようなスケーリング則  $S(q, t) = \hat{S}(q/\langle q(t) \rangle)$  はあまり成り立っておらず、これは相分離構造の時間発展に自己相似性が成立しないことを意味している。自己相似性が成り立たないことは、図 3.2.4 から明らかである。図 3.2.4 において、相分離初期においては双連結であった構造が液晶リッチ相の不連続構造へ変化して



いるが、このことについては後で考察する。一方、混合系 (A) と (C) においては、比較的自己相似性が成り立っているように思われる。混合系 (A) と (C) ではドロップレット構造を形成するため、その衝突・合体機構が系の成長の律速過程となっており、それは液晶化による影響をそれほど受けていないためであると考えられる。しかしながら、実空間で見られたように N 相の弾性の寄与が大きい場合には個々のドロップレットの形状に影響を与えるので、これが系全体の成長に対しどのような寄与をもたらすかについては自明ではない。ネマティック・ドロップレットの衝突・合体については 3.5 節で議論する。また、初期における (A) と (C) を比較すると相分離に関するスピノーダル線に対しては互いに同じ位置にいるのにも関わらず、少し異なる挙動をしている<sup>11</sup>。

系の大きさの成長を調べるため特徴的な波数  $\langle q \rangle$  を、

$$\langle q(t) \rangle = \frac{\int d\vec{q} \vec{q} \tilde{\phi}(\vec{q}, t) \tilde{\phi}(-\vec{q}, t)}{\int d\vec{q} \tilde{\phi}(\vec{q}, t) \tilde{\phi}(-\vec{q}, t)} \quad (3.2.16)$$

と定義し、その時間発展を調べた。図 3.2.9 は、混合系 (A), (B), (C) における  $\langle q(t) \rangle$  の挙動を対数-対数プロットしたものである。ドロップレット構造を形成する非対称な混合系 (A) と (C) では、単純流体系において知られている  $\langle q \rangle \propto t^{-1/3}$  に近い振る舞いを示しながら成長している。このことは、ドロップレットの衝突・合体が系の成長の律速過程となっているためと考えられる。また、この 2 つの混合系を比べてみると (C) の方が (A) に比べて、やや成長が早いことが分かる。これは、(C) において通常の衝突・合体による粗大化とは異なる粗大化機構が寄与していることを示していると考えられ、これについても後で考察を行う (3.5 節)。また、対称な混合系 (B) の後期過程では、 $\langle q \rangle \propto t^{-2/3}$  と時間発展している。この系では自己相似性は成り立っていないので、この指数そのものにはあまり意味がないが (A) や (C) と比べて成長が早いことは明らかである。

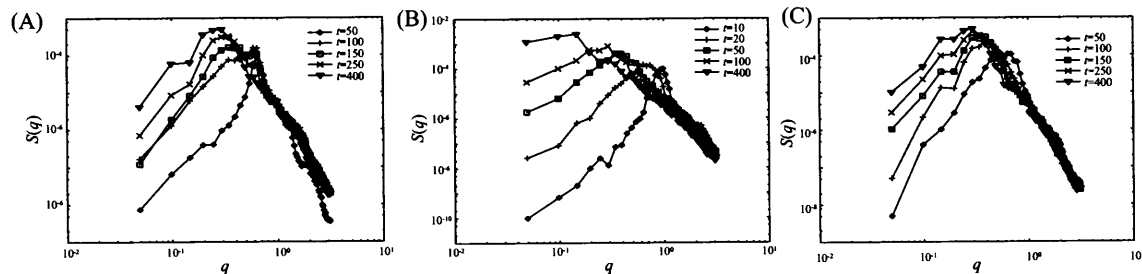


図 3.2.8: 高分子・液晶混合系 (A), (B), (C) の構造因子  $S(q, t)$  の時間発展の様子。

### 3.3 相分離初期過程

#### ・スピノーダル分解

高分子・液晶混合系におけるスピノーダル分解に関し 2 つの場合がある。1 つは、混合系 (A) のように相分離が先に始まり続いて液晶化が起こる場合、もう 1 つは混合系 (C) で起きたように液晶化が先に起こり、その後相分離する場合である。これらは、実験的にもその存在が示唆されており、そ

<sup>11</sup>3.3 節参照

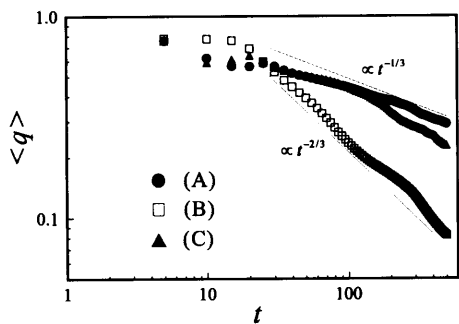


図 3.2.9: 高分子・液晶混合系 (A), (B), (C) の相分離構造の粗大化に伴う特徴的波数  $\langle q \rangle$  の時間変化.

れぞれアイソトロピック・スピノーダル (IS), ネマティック・スピノーダル (NS) と呼ばれている<sup>12</sup>.  
ここでは、この2種類のスピノーダル分解の違いについて考察を行う。

図 3.3.1 は、混合系 (A), (B), (C) における高分子リッチ相の濃度  $\phi_X(\bigcirc)$  と秩序度  $Q_X(\Delta)$  と液晶リッチ相の濃度  $\phi_Y(\bullet)$  と秩序度  $Q_Y(\blacktriangle)$  の時間発展の様子を示したものである。それぞれ、局所濃度が仕込みの濃度  $\phi_0$  の値より低いところを高分子リッチ相、高いところを液晶リッチ相とし各相内で平均化している。混合系 (A) では、濃度場は  $t \approx 50$  において急速に成長し、液晶リッチな相内において秩序化が起こっていることが分かる。また、混合系 (C) では、液晶化が先に起こり、その後相分離が進行するが、濃度場は混合系 (A) より早く、 $t \approx 30$  でほぼ平衡値に達している。混合系 (B) では、ほぼ同時に相分離と液晶化が進行する。最終的な値が、(A) と (C) で異なっているのは、初期の濃度  $\phi_0$  を境に各相を定義したため、界面がどちらの相に属するかということに影響を受けたためであると考えられる。

図 3.3.2 は、混合系 (A) と (C) において  $\phi_X$  や  $Q_X$  がどのような自由エネルギー空間を通過して発展していくかを  $\phi - Q$  平面上で図示したものである。等高線は、図 3.2.1(b) と同じバルクの自由エネルギー  $f_b(\phi, Q) = f_{FH}(\phi) + f_{LG}(\phi, Q)$  を表している。2種類のスピノーダル分解の違いが明らかに分かる。ただし、この経路は各点における自由エネルギーの勾配を直接表しているのではなく、 $L_\phi$  や  $L_Q$  などの動的な係数に依存していることを忘れてはならない。

図 3.3.3 に、2種類のスピノーダル分解における濃度場による散乱強度  $I(t) = \int d\vec{q} \tilde{\phi}(\vec{q}, t) \tilde{\phi}(-\vec{q}, t)$  の時間発展の様子を示す。前に述べた図 3.3.1(A) と (C) の成長速度の違いを反映して、相分離初期において IS( $\bullet$ ) よりも早く NS( $\Delta$ ) が成長している。混合系 (A) と (C) は、スピノーダル線からは同じ距離に位置していることから、このことは液晶秩序化が相分離を促進させたことを表している。

クエンチ直後の挙動を調べるため、線形解析によってスピノーダル分解について考えてみる。初期においては、濃度場と配向場は  $\phi = \phi_0 + \delta\phi$ ,  $Q_{ij} = 0 + \delta Q_{ij}$  と表すことができるから、化学ポテンシャル  $\mu_m$  と分子場  $H_{ij}$  は、 $\mu_m = \{\alpha(\phi_0) - K_\phi \partial^2\} \delta\phi$ ,  $H_{ij} = \{-a_2(\phi_0) + K_Q \partial^2\} \delta Q_{ij}$  と記述することができる。ただし、 $\alpha(\phi_0) = k_B T \{1/N_l \phi_0 + 1/N_p (1 - \phi_0) - 2\chi\}$  である。界面へのアンカリングなどは高次の効果であり、初期には寄与しない。また、初期においては流れ場の影響は無視できる

<sup>12</sup>Isotropic spinodal, Nematic spinodal.

ので、式 (3.2.9), (3.2.10) は、

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta\phi = L_\phi \partial^2 \{ \alpha(\phi_0) - K_\phi \partial^2 \} \delta\phi + L_{\phi Q} (\partial_i \partial_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \partial^2) \{ -a_2(\phi_0) + K_Q \partial^2 \} \delta Q_{ij} \quad (3.3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta Q_{ij} = L_{\phi Q} (\partial_i \partial_j - \frac{1}{d} \delta_{ij} \partial^2) \{ \alpha(\phi_0) - K_\phi \partial^2 \} \delta\phi + 2L_Q \{ -a_2(\phi_0) + K_Q \partial^2 \} \delta Q_{ij} \quad (3.3.2)$$

と線形化される。これを波数空間で解くと、濃度場と配向場の成長が  $L_{\phi Q}$  の項によって結合し、その成長率は、

$$\gamma_{\pm} = \frac{\left[ \gamma_\phi + \gamma_Q \pm \sqrt{(\gamma_\phi - \gamma_Q)^2 + 4(1 - 1/d)L_{\phi Q}^2 q^4 \{ \alpha(\phi_0) + K_\phi q^2 \} \{ a_2(\phi_0) + K_Q q^2 \}} \right]}{2} \quad (3.3.3)$$

となる。ここで、 $\gamma_\phi = -L_\phi q^2 \{ \alpha(\phi_0) + K_\phi q^2 \}$  と  $\gamma_Q = -2L_Q \{ a_2(\phi_0) + K_Q q^2 \}$  は、それぞれ液晶化と相分離を伴わない場合の濃度場と配向場の成長率である。図 3.3.4(a), (b) はそれぞれ IS, NS における 2 つの成長率  $\gamma_{\pm}$  の  $q$  依存性を  $\gamma_\phi$ ,  $\gamma_Q$  とともに示したものである。 $L_{\phi Q} \neq 0$  のとき、IS の場合はそれほど違いはないが、NS の場合はの場合には 2 つの成長モードが結合し  $\gamma_+ > \gamma_\phi$  となり、濃度場の成長は早くなる。

しかしながら、これだけでは図 3.3.3 で見られるような顕著な差を説明することはできない。つまり、この差は非線形の効果によるものであると考えられる<sup>13</sup>。NS において、濃度場がほとんど成長せず配向場だけが成長した場合、微小な濃度揺らぎに対する実効的な化学ポテンシャルは、成長した配向場  $Q_{ij}$  に依存し、

$$\mu_m \approx \left[ \alpha(\phi) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} a_2 Q_{ij} Q_{ji} - K_Q \partial^2 - 2m \{ Q_{ij} \partial_i \partial_j + (\partial_j Q_{ij}) \partial_i \} \right] \delta\phi \quad (3.3.4)$$

となる。この実効的な化学ポテンシャルを用い、また配向場の時間発展や空間変化を無視すると、濃度場の実効的な最大成長率  $\gamma'_\phi$  は、配向場と波数ベクトルの向きに依存し、

$$\gamma'_\phi(\hat{q}) \approx \frac{L_\phi \{ \alpha(\phi_0) + a_2''(\phi_0) \bar{Q}^2/2 \}^2}{4(K_\phi + 2m Q_{ij} \hat{q}_i \hat{q}_j)} \quad (3.3.5)$$

となる。ここで、 $\hat{q}_i = q_i/|q|$  は単位波数ベクトルを表し、また  $\bar{Q}$  は配向場に関する平均のスカラー量を表す。つまり、配向場が揃っている場合には、配向場に垂直な成分  $\hat{q}_\perp$  の成長が平行成分  $\hat{q}_\parallel$  より、

$$\gamma'_\phi(\hat{q}_\parallel) < \gamma_\phi(q) < \gamma'_\phi(\hat{q}_\perp) \quad (3.3.6)$$

というように大きくなり、その結果、濃度場の成長は異方的になる [46]。また、このときの波数ベクトルの大きさは、 $q_\parallel \propto (K_\phi + \frac{1}{d-1} m \bar{Q})^{-1/2}$ ,  $q_\perp \propto (K_\phi - m \bar{Q})^{-1/2}$  というように振る舞う。

後で図 3.4.3 で示すように、Frank 弾性係数が大きい系の NS において、縞状の相分離構造を見ることができる。これは相分離が進行する前に配向状態が十分に揃うため、その方向に異方的スピノーダルが起きたためと考えることができる。

図 3.3.5 は、対称組成相分離 ( $\phi_0 = 0.5$ ) において、 $\phi^*$  を変えることによりスピノーダル分解がどのように変化するかを調べたものである。ここで、 $\phi^*$  を変えることは相図そのものを変化させていることに注意しなければならない。図 3.3.5(a), (b), (c) は、それぞれ濃度場  $\langle \delta\phi^2 \rangle$ 、配向場  $\langle Q^2 \rangle$ 、速度場  $\langle v^2 \rangle$  の時間変化の様子である。また、その他のパラメータは図 3.2.3 などと同じものを用い

<sup>13</sup> 実際、数値シミュレーションは  $L_{\phi Q} = 0$  として行なった。

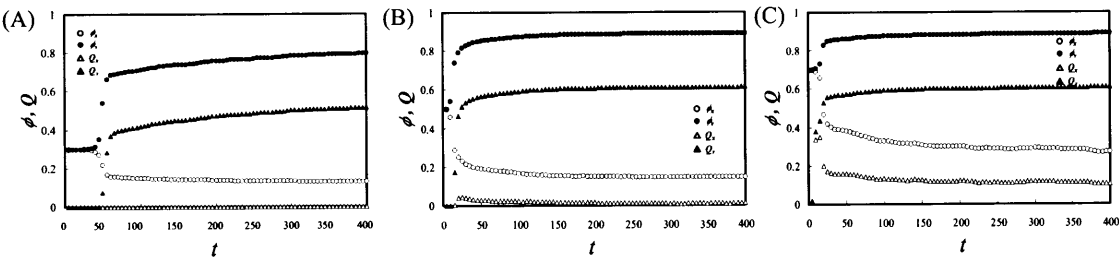


図 3.3.1: 混合系 (A), (B), (C) における平均化した高分子リッチ相の濃度  $\phi_X$  (○) と秩序度  $Q_X$  (△) と液晶リッチ相の濃度  $\phi_Y$  (●) と秩序度  $Q_Y$  (▲) の時間発展の様子.

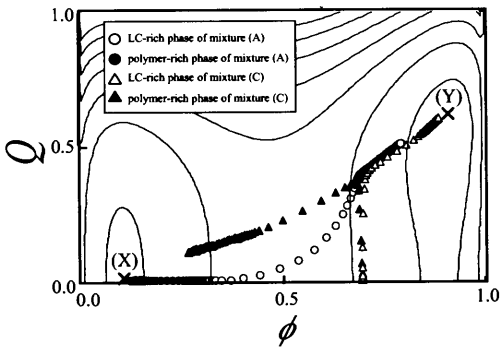


図 3.3.2:  $\phi$ - $Q$  平面上的自由エネルギー空間における 2 種類のスピノーダル分解の成長の様子. ○と●は、それぞれアイソトロピック・スピノーダルにおける高分子、液晶リッチ相のもの. △と▲はネマティック・スピノーダルによるもの.

ている. いずれの場合の明確に 2 つのスピノーダル分解に分けることは難しいが,  $\phi^*$  が小さくなるほど NS 的に振る舞うことが予想される. 図 3.3.5(a) を見ると, 前に述べたように液晶化の影響を受け,  $\phi^*$  が小さいほど濃度場の発展が早いことが分かるが, 配向場や速度場の発展に比べると単調に成長している. これに対し, 流れ場 (図 3.3.5(b)) の成長は単調ではなく, 挙動が異なる時間領域があることが分かる. これは,  $\phi^* = 0.6$  の場合が顕著であり, ある時刻 ( $t \leq 15$ ) まではほとんど成長せず, その後急激に発展している. これは, その時刻までは IS 的に相分離していたのが, 濃度場が成長するにつれ, 液晶化の駆動力も増し NS 的になったことによるものと考えられる. 一方,  $\phi^* = 0.4$  の場合には NS 的に配向場も成長するが, 濃度場の成長に伴い高分子リッチ相内で N 相が不安定になるため, やや配向場の成長が多段階的になっている.

本研究で用いたモデルでは, 速度場は独立な秩序変数ではなく, 式 (3.2.14) で与えられるように濃度場と配向場によって求められる. したがって, 速度場の成長 (図 3.3.5(c)) は, 濃度場と配向場の成長を反映したものである. 相分離ダイナミクスに対する速度場の寄与は, 濃度場, 配向場に対し非線形項として寄与するため, 速度場が十分成長しなければその影響は小さい. したがって, 速度場が相分離に影響する時間領域を後期過程とすることができる. 3.5 節で述べるが, 相分離後期過程においては速度場の駆動力として相分離構造の界面張力による寄与 ( $\sigma^{asm}$ ) が支配的となる.

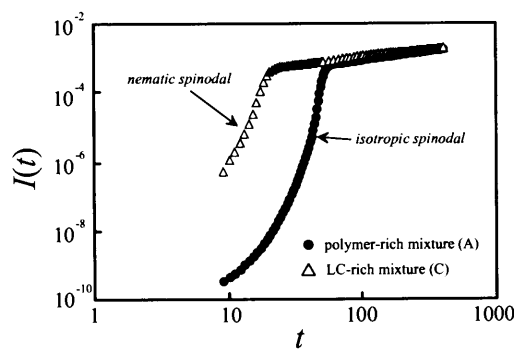


図 3.3.3: 2 種類のスピノーダル分解における散乱強度  $I(t)$  の時間発展の様子。

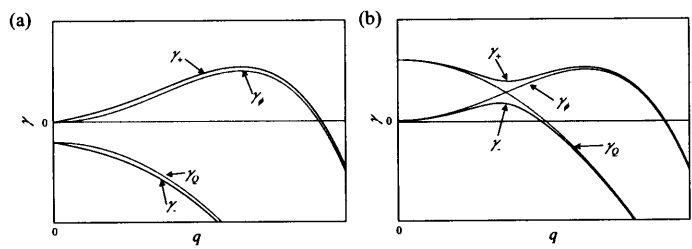


図 3.3.4: 線形解析による 2 種類のスピノーダル分解初期の成長率  $\gamma_{\pm}$  の波数  $q$  依存性。(a) アイソトロピック・スピノーダル, (b) ネマティック・スピノーダル。

・スピノーダル分解における外場の影響

この 2 種類のスピノーダル分解が相分離パターン形成に及ぼす影響を明確にするため外場下において数値シミュレーションを行なった。ここでいう外場とは、式 (3.2.4) において  $-E_i E_j Q_{ij}$  と導入した電場や磁場のことであり、 $E_i$  に対し配向ベクトル  $n_i$  は平行に揃おうとする。

相分離において混合比は相分離構造に非常に大きく影響する。そこで、図 3.3.5 と同じく初期濃度を変えるのではなく絶対的に I 相が不安定になる濃度  $\phi^*$  を変えることにより、IS と NS を区別する。図 3.3.6 は、それぞれ外場  $\vec{E} = (0.2, 0.0)$  下で行なった (a)IS ( $\phi^* = 0.65$ ) と (b)NS ( $\phi^* = 0.35$ ) の相分離構造の時間発展の様子である。後のパラメータは図 3.2.3 などと同じ値を用いた。

前述のとおり IS の場合には、相分離が液晶化の前に起こる。外場は濃度場と直接結合しないので、外場の影響を受けず等方的に相分離が進行する (図 3.3.6(a))。その後、液晶リッチ相内で I-N 転移が起き、その向きは外場によって  $x$  軸方向に揃う。また、界面に対しても液晶は平行に配向しようとするため、界面も外場に対し平行になった方がエネルギー的な利得はあるが、いったん相分離構造が形成されるとその構造を変えるほどは外場は強くないため、相分離構造は等方的なままである。

一方、NS の場合には図 3.3.6(b) のように、やや外場方向に配向した縞状の相分離構造が得られた。NS では、相分離の前に系全体が液晶秩序化し、その際、外場の影響下では系全体の配向場が外場に対し容易に揃うことができる。その結果、式 (3.2.2) と (3.2.4) から分かるように、濃度の勾配エネルギーに関する係数  $K_{\phi}$  が、 $K_{\phi//} - K_{\phi\perp} \propto mQ$  というように秩序度  $Q$  に比例して異方的になる。ここで、 $K_{\phi\perp}$  と  $K_{\phi//}$  は、それぞれ外場に対して垂直な場合と平行な場合の濃度勾配に対する自由

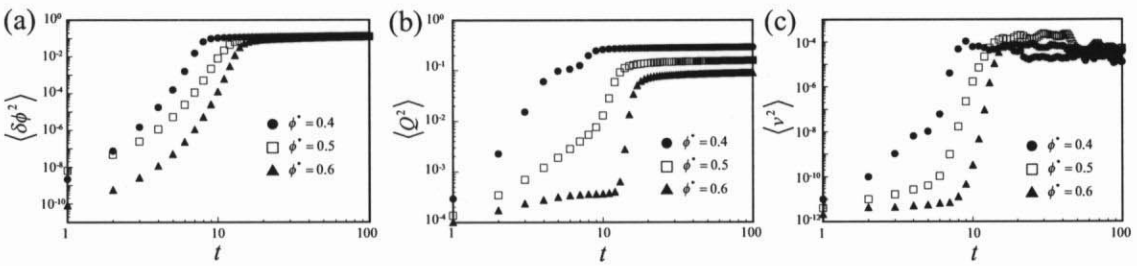


図 3.3.5:  $\phi^*$  を変えた場合の対称組成スピノーダル分解の変化. 濃度場 (a), 配向場 (b), 速度場 (c) の大きさの時間変化の様子.

エネルギー係数である. つまり, NS では, 前に述べたように液晶秩序化は, スピノーダル分解を単に促進させるだけでなく, 異方的にする役割も持っている. Cahn の線形理論によると, スピノーダル分解初期における濃度揺らぎの成長率は, 波数  $q_m = \sqrt{-\alpha/2K_\phi}$  のモードが最も大きく, それは  $\gamma = L_\phi \alpha^2 / 2K_\phi$  で与えられる. したがって外場下による NS では, 外場に垂直で波数  $\sqrt{-\alpha/2K_{\phi\perp}}$  の濃度揺らぎが最も早く成長するため, 図 3.3.6(b) のような縞状の相分離構造が形成する. また, 図 3.4.3 においても, 一部で縞状の相分離構造が見受けられるが, これは相分離が進行する前に外場を印加しなくても配向状態が十分に揃ってしまうため, その方向に同様の異方的スピノーダルが起きたためと考えることができる. このような外場によって誘起された縞状の相分離構造は, まだ報告されていないが, ラビング処理によって配向させた液晶混合系においては実験的に観測されており, そのメカニズムはこの異方的スピノーダル分解によるものと考えられている [46].

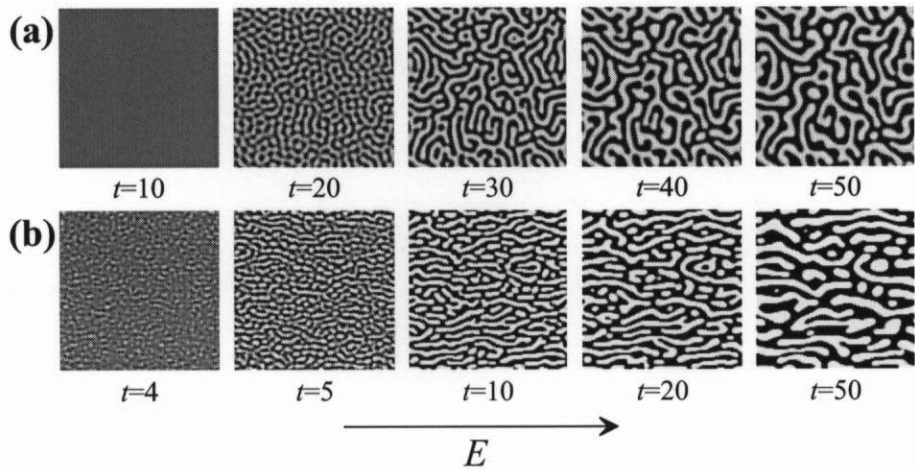


図 3.3.6: 外場  $\vec{E} = (0.2, 0.0)$  下での対称組成相分離 ( $\phi_0 = 0.5$ ) における 2 つのスピノーダル分解のパターン形成への影響. (a) アイソトロピック・スピノーダル ( $\phi^* = 0.65$ ), (b) ネマティック・スピノーダル ( $\phi^* = 0.35$ ).

図 3.3.7 は,  $\phi^*$  を変えた場合の時刻  $t = 100$  における相分離構造の異方性を示したものである. 異方性は,  $(\partial_y \phi)^2 - (\partial_x \phi)^2$  として求めた. 相分離構造が外場に平行になることを反映して, この値は正となる. 図 3.3.6 から分かるように, 2 つのスピノーダル分解が相分離構造にどのように影響する

かは明らかなことであるが、図 3.3.7 を見ると、 $\phi^*$  の増加に対し異方性  $(\partial_y \phi)^2 - (\partial_x \phi)^2$  はほぼ線形に減少しており、その違いをしきい値を用いて区別することは難しい。この意味において、IS と NS の相分離構造に及ぼす影響の違いは定量的なものであるといえる。

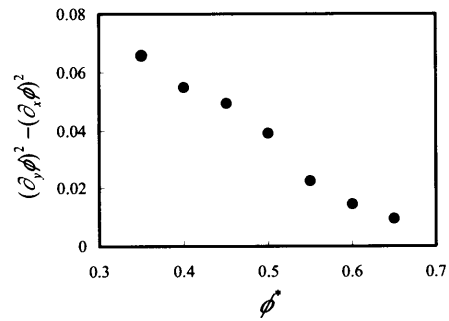


図 3.3.7: 外場  $\vec{E} = (0.2, 0.0)$  下での対称組成 ( $\phi_0 = 0.5$ ) の相分離構造の異方性の  $\phi^*$  依存性 ( $t = 100$ ).

外場に対する配向場の応答挙動

図 3.3.6 のような構造が形成すると比較的安定であり、外場を切っても長時間存在することが可能である。そこで、以上の特徴を利用することにより、高分子分散型液晶の性能を向上させることを考えている。図 3.3.8 は、外場を印加したり消したりしたときの 2 種類のスピノーダル分解における違いを示したものである。(a), (b) は、いずれも初期濃度を  $\phi_0 = 0.35$  とし、また (a) では  $\phi^* = 0.4$ , (b) では  $\phi^* = 0.3$  とした場合の系の変化の様子である。他のパラメータは、図 3.2.3 などと同じものを用いた。それぞれ、 $0 \leq t \leq 100$  において外場  $\vec{E} = (0.2, 0.0)$  を印加し相分離させ、 $t = 100$  で外場を消した相分離を停止させている ( $L_\phi = 0$ )。さらに、 $t = 200$  で  $y$  軸方向に  $\vec{E} = (0.0, 0.2)$  をかけ、再び  $t = 300$  で  $\vec{E} = (0.0, 0.0)$  としその後の変化を観察した。また、図 3.3.9(a), (b) は、それぞれ図 3.3.8(a), (b) における平均化した  $x$  方向、 $y$  方向への配向状態  $Qn_x^2$ ,  $Qn_y^2$  の時間変化を表している<sup>14</sup>。

対称組成の場合ほど顕著ではないが、図 3.3.8 の  $t = 100$  より分かるように、IS(a) の場合に比べ NS(b) では  $x$  軸方向に揃った異方的な楕円状のドロップレット構造が形成している。また、いずれの場合も配向状態は、外場によって揃った方向 ( $x$  軸) を向いている。そこで外場を切ると、揃っていた bipolar 状の配向状態は熱揺らぎにより乱雑になっていく ( $100 \leq t \leq 200$ )。ドロップレットが球状の場合には配向揺らぎは Goldstone モードとなるが、楕円状の場合には、Appendix C で示すように配向の向きと楕円の長軸の向きが揃ったほうがよいため、図 3.3.8(a), (b) を比べると若干 NS の方が乱雑になる程度は小さく、外場のない定常状態でも配向が  $x$  軸方向に揃ったままである。次に、 $200 \leq t \leq 300$  に  $y$  軸方向に外場を与えると、bipolar の向きは  $y$  軸に揃う (図 3.3.8( $t = 300$ ))。そこで再び外場を切ると、IS の場合にはドロップレットはほぼ球状なので、配向状態は熱揺らぎによって拡散的に長時間をかけて乱雑になっていくが、楕円状である NS の場合は、配向状態が急速に  $x$  軸方向に揃う様子が見られた ( $300 \leq t \leq 500$ )。

同じ外場を印加しない 2 つの時間帯  $100 \leq t \leq 200$  と  $300 \leq t \leq 500$  で、最終的な配向状態などの

<sup>14</sup>それぞれ、 $Q_{xx}$ ,  $Q_{yy}$  ではない。

挙動が異なるのは、その前にどの方向に配向していたかによって異なるエネルギー極小状態に落ち着いたためと考えている。例えば、ISにおいてもドロップレットは完全な球ではなく若干変形しているため、もともと  $x$  軸方向に揃っていた配向状態はNSと同様に  $t = 200$  でもそれほど乱雑になっていないが、 $t = 500$  のときは配向状態がドロップレットが楕円状であることを感じえず、拡散的な挙動が見られたものと思われる。 $t = 500$  の後に、どちらかの方向に電場を印加したり切ったりして数値シミュレーションを行なったが、その挙動は図 3.3.9 と同等のものであった。

ネマティック・ドロップレットの形状が球状であるより非球状の方が、外場応答速度などのデバイスとしての高分子分散型液晶の性能が高いことは知られているが、どのように制御すればよい構造が得られるかについてははまだ研究が続けられている。そこで、今回見出したような2種類のスピノーダル分解の違いを積極的に用いることによって、より高性能な高分子分散型液晶デバイスの開発に役立つのではないかと考えている。

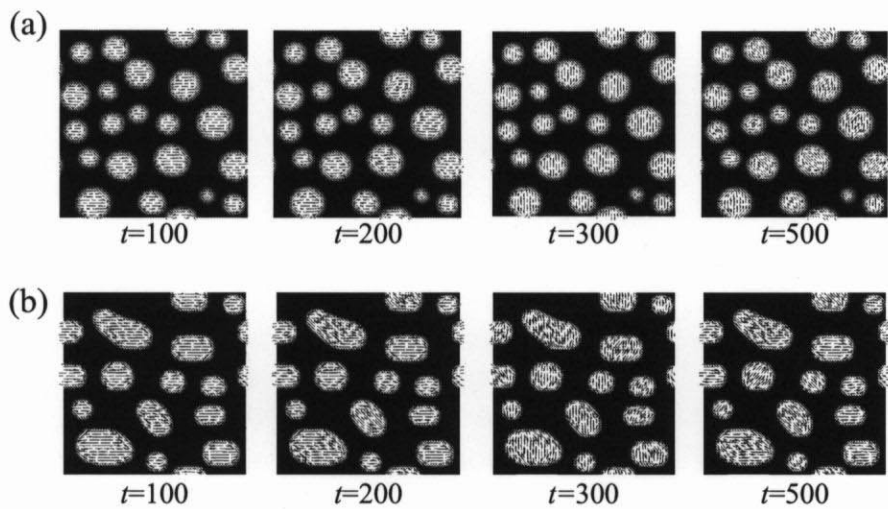


図 3.3.8: 非対称組成相分離 ( $\phi_0 = 0.35$ ) における外場の影響. (a) アイソトロピック・スピノーダル ( $\phi^* = 0.4$ ), (b) ネマティック・スピノーダル ( $\phi^* = 0.3$ ).  $\vec{E} = (0.2, 0.0)(0 \leq t \leq 100)$ ,  $(0.0, 0.0)(100 \leq t \leq 200)$ ,  $(0.0, 0.2)(200 \leq t \leq 300)$ ,  $(0.0, 0.0)(300 \leq t \leq 500)$ .

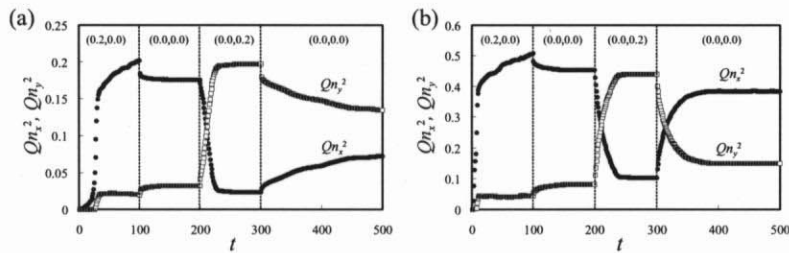


図 3.3.9: 外場下での非対称スピノーダル分解における配向状態  $Qn_x^2$ ,  $Qn_y^2$  の時間変化. (a) アイソトロピック・スピノーダル, (b) ネマティック・スピノーダル.

界面へのアンカリングを記述する項として、式 (3.2.4) で用いた  $mQ_{ij}\partial_i\phi\partial_j\phi$  ではなく、 $m'\partial_iQ_{ij}\partial_j\phi$



を用いるモデルがある。いずれの場合も係数が正ならば、相分離後期過程においては界面に対し液晶場は平行に配向する。しかしながら、濃度場  $\phi$  に対する次数が異なるため、相分離初期の振る舞いには大きな差が生じる。後者を用いた場合には、実効的な化学ポテンシャルは式 (3.3.5) のようにならず、配向場は重要な意味を持たなくなる。その結果、濃度の成長率は通常のスピノーダル分解とあまり変わらなくなり、NS の場合でも等方的な相分離構造を形成する。本論文では示さないが、後者を用いた数値シミュレーションでは、IS、NS の差は図 3.2.8 のように顕著ではなく、また、図 3.3.6(b) のように異方的な相分離パターンが見られることはなかった。高分子液晶系では、 $m' \partial_i Q_{ij} \partial_j \phi$  という項が分子論によって導かれているが、低分子液晶系においてこのような項が存在するかは明らかではない [19, 20]。本研究では、界面付近のアイソトロピック相の振る舞いに関する考察から前者を採用して数値シミュレーションを行ったが、今後、より詳細な検討を行う必要があると感じている。

### 3.4 相分離構造に対する液晶弾性場の影響

#### ・相分離パターンの形状

##### 高分子リッチな混合系

高分子リッチな混合系 (A) においては、液晶化に先立ち相分離が起こる。液晶リッチな相は少数相であるためにドロップレット構造を形成し、その内部で濃度が  $\phi^*$  を超えると I 相が不安定になり、N 相に転移する。

Frank 弾性エネルギーと界面とのアンカリング効果の結果、液晶リッチ相からなるネマティック・ドロップレットは bipolar 型の配向構造をとり、衝突・合体および再配向しながら<sup>15</sup>、系の構造は粗大化していく。図 3.2.3 からは分かりにくい、液晶リッチな相からなるドロップレットは、N 相の Frank 弾性エネルギーと界面へのアンカリング効果のため、表面エネルギー最小系である球 (円) 形ではなく楕円状になり、このことは PDLC デバイスの外場に対する応答に対し重要な役割を果たす<sup>16</sup>。図 3.4.1 は、いくつかの Frank 弾性係数  $K_Q$  とアンカリング係数  $m$  に対し、ネマティック・ドロップレットの形状がどのように変化するかを示したものである。系の大きさは  $64 \times 64$  で、後のパラメータは図 3.2.3 のものと同じである。図 3.4.1 から分かるように、 $m$  が小さい場合には、 $K_Q$  が大きくてもドロップレットの形状はあまり変化せず、内部の配向も界面の影響をほとんど受けず揃った状態である。 $m$  が大きくなると、界面付近の配向場は界面に揃い、その結果、Frank 弾性とのかねあいで内部の配向状態は bipolar 型になり弾性エネルギーが増大する。しかしながら、内部の配向状態が変化しても界面エネルギーの方が大きければドロップレットは球 (円) 状のままである。 $K_Q$ 、 $m$  いずれも大きくなると内部配向の影響が大きくなり、ネマティック・ドロップレットの形状が円状から非円状になる。

Appendix C で示すが、ドロップレットの形状はその大きさにも依存する。ドロップレットが小さい場合には Frank 弾性の影響が強く、ドロップレットが大きくなると界面張力とアンカリングの影響が強くなる。図 3.2.3 を見ると相分離構造が小さい場合、 $Q_{xy}^2$  は各ドロップレット内ではほぼ均一であり、このことは配向状態が揃っていることを示している。時間が経ち相分離構造が大きくなるとドロップレット内の配向状態は bipolar 状になり、その結果、マルタ十字状の構造が見られるようになる。

<sup>15</sup>3.5 節参照。

<sup>16</sup>3.3 節参照

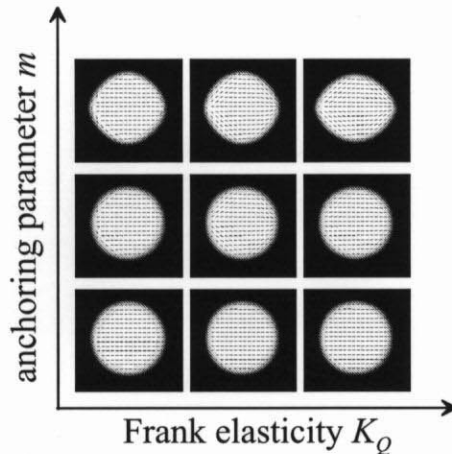


図 3.4.1: ネマティック・ドロプレットの形状の  $K_Q$  および  $m$  依存性.

### 対称な混合系

ほぼ対称な混合系 (B) においては、相分離と液晶化がほぼ同時に進行する。図 3.2.4 より分かるように、相分離初期に通常の対称組成相分離と同じく双連結構造を形成し、その後、液晶リッチ相はちぎれ次第に丸くなる。その結果、後期過程 ( $t \gtrsim 300$ ) において体積分率がほぼ 50% であるにも関わらず、液晶リッチ相が不連続となる構造をとる。図 1.4.5 に示したように実験的にも等方成分・液晶混合系においては、等方相が少数相であっても連結し、液晶リッチ相が不連続な構造となることが報告されている。これは、通常知られている流体系相分離現象の特徴とは大きく異なる性質である。第2章で述べたように、高分子溶液などの動的に非対称な系における相分離現象では粘弾性効果のため少数相が連結することがある。一般的に高分子・液晶混合系において連結するのは粘弾性の大きい高分子リッチな相であるが、本研究においては高分子成分の粘弾性を考慮していないにも関わらず、このような構造が得られたことは興味深い現象である。高分子リッチ混合系 (A) において、液晶リッチ相の Frank 弾性と界面におけるアンカリング効果が相分離パターンに影響を及ぼしたように、対称な混合系においても同様な弾性効果がこのような非対称な構造を生み出したものと考えられる<sup>17</sup>。つまり、少数相のネットワーク構造の形成に関し、粘弾性相分離では高分子リッチ相の持つ粘弾性が、また等方・液晶混合系では液晶リッチ相の弾性が重要な役割を果たしているといえる。

しかしながら、この振る舞いはあまり顕著なものではない。例えば、図 3.4.2(a) は、図 3.2.4 と同じパラメータを用いた場合の  $t = 500$  における相分離構造と配向場をいくつか示したものであるが、このように必ず液晶リッチ相が不連続構造を形成するというわけではなかった。これは、この振る舞いが相分離構造がある程度大きくならないと現れない現象であるため、数値シミュレーションにおける有限サイズの影響を受けやすいためと考えている。その結果、データのばらつきが大きくなり、システムサイズ  $128 \times 128$  の系では相連結構造から不連続構造へ変化が起こらないことも生じ得る。

いくつかの数値シミュレーションの結果、ばらつきがあるにしても等方相が不連続相になることはなく、一方、液晶化を伴わない場合には図 3.2.4 や図 3.4.2 左のような非対称な構造が見られることはない。また、系の自由エネルギーを比較するとわずかではあるが、液晶リッチ相が不連続な場合の方が自由エネルギーは低くなる傾向がある。そこで、有限サイズの影響を除くため、システムサイズ

<sup>17</sup> 実際の高分子分散型液晶のネットワーク構造においては、粘弾性効果も重要な役割を果たしていると考えられる。

を大きくし、その時間発展を調べた。図 3.4.2(b) は、システムサイズを 4 倍 ( $512 \times 512$ ) にした場合の  $t = 300$  における濃度場と配向場  $Q_{xy}^2$  を示したものである。このように相分離構造の成長に比べ系の大きさが十分大きい場合には、明らかに N 相が不連続構造を形成することが示された。

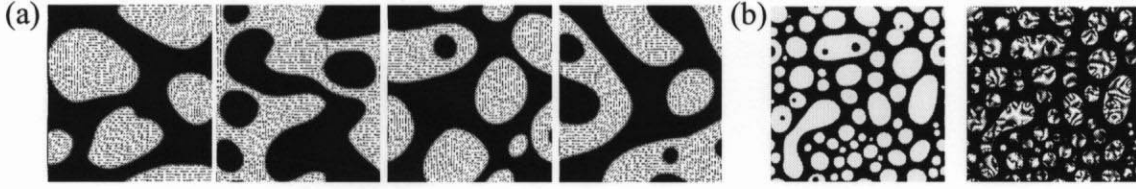


図 3.4.2: 対称な混合系 (B) における相分離パターンのばらつき。(a) 図 3.2.4 と同じパラメータによる相分離構造 ( $t = 500$ ), (b) システムサイズを  $512 \times 512$  としたものの濃度場  $\phi$  と配向場  $Q_{xy}^2$  ( $t = 300$ )。

弾性率の異なる合金系においては、組成  $\phi$  と物質の変位ベクトル  $\vec{u}$  が秩序変数となり、系の自由エネルギーは混合に関する寄与に加えて弾性エネルギーを考慮することにより、

$$\mathcal{F}_{solid}\{\phi, u_i\} = \mathcal{F}_{GL}\{\phi\} + \int d\vec{r} \left\{ \alpha \phi \partial_i u_i + \frac{1}{2} K_B (\partial_i u_i)^2 + \frac{1}{4} K_S (\partial_i u_j + \partial_j u_i - \frac{2}{d} \partial_k u_k \delta_{ij})^2 \right\} \quad (3.4.1)$$

と記述することができる [48]。ここで、 $K_B$  と  $K_S$  はそれぞれ体積変形とずり変形に対する弾性率であり、組成  $\phi$  に依存する。また、 $\alpha$  は組成と変位ベクトルの結合を表す。 $\mathcal{F}_{GL}\{\phi\}$  は、組成  $\phi$  に関する Ginzburg-Landau 型の自由エネルギーである。このような固体系では、組成と変位の間に  $\partial_i u_i = -\alpha \phi / K_B$  という関係が成り立つ。固体系では物質の輸送過程として拡散のみであるから、この自由エネルギーを用い model B によって数値シミュレーションを行うと、 $K_S$  が組成に依存する場合、系は硬い相と柔らかい相に分離するが、その時、硬い相が多数相であっても不連続な相を形成することが報告されている。これは、この系の局所平衡状態において、弾性場の釣り合いが要求されるため弾性率の大きい相が小さい相に比べ変形を好まないことによると考えられている。

固体系では、上記のように濃度場と変形場が直接結合するが、高分子・液晶混合系においては弾性の寄与は濃度場によるものではなく液晶化した結果によるものである。しかしながら、界面への配向ベクトルのアンカリングによって、相分離パターンと N 相の弾性場が結合し、固体系と同様に高分子・液晶混合系においても実効的な弾性率の大きい液晶リッチ相が不連続な構造となったものと考えることができる。しかしながら、高分子・液晶混合系では弾性エネルギーは液晶リッチ相のみに局在し、系全体には力の釣り合いに関する条件は成り立っていない。また、結果として、N 相が不連続になる方が、自由エネルギーは低くなったとしても、それを明らかに示す項は系の時間発展方程式の中にはない。

前に述べたように、系の時間発展をよく見ると、スピノーダル分解による相分離初期においては双連結構造を形成してしているが、相分離後期過程に移行する際、見た目は双連結構造と大きな差はないものの、N 相がちぎれやすくなっていることが分かる。この構造が時間とともに成長すると、界面張力により N 相はドロップレット構造と変化する。まだ明らかな結果が得られているわけではないが、流れ場を含まない場合においては、この構造変化は起こりにくい傾向があり、このことから、この振る舞いに対し流れ場が重要な役割を果たしているものと考えられる。粘性率の異なる二成分流体が相分離すると、相分離構造発展に対する 2 相の粘性応力の差により、粘性率が高い相が不連続構造を形成する傾向があることが知られている [47]。本研究では、2 つの相の粘性率は等しいと仮定

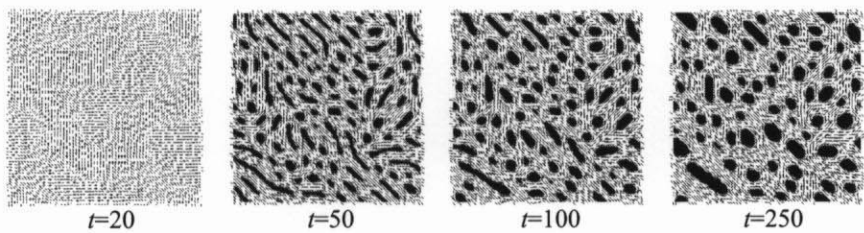


図 3.4.3: 配向場の影響が強い場合 ( $K_Q = 0.25$ ,  $m = 2.5$ ) の液晶リッチな混合系 (C) のパターン発展の様子.

しているが、弾性率を持つ N 相は物質の移動に対し抵抗力を示すため、N 相の粘性率は実効的に大きくなり、双連結構造の時間発展において重要な役割を果たす流体管の Rayleigh 不安定性が非対称になり、N 相がちぎれやすくなったのではないかと考えている<sup>18</sup>.

以上のように、図 1.4.5 で示した実験で観測されているような非対称な相分離構造形成において、液晶相の弾性場や流れ場が重要な役割を果たしているものと考えているが、界面の平均曲率や N 相からなるドメインの数のような相分離構造を特徴付ける量に関しては、 $512 \times 512$  の場合でもばらつきが大きく、どの物理因子がどのように寄与しているか、本研究ではまだ確信的な結果は得られておらず、今後の課題としたい。

液晶リッチな混合系

図 3.2.5 から分かるように、液晶リッチな混合系 (C) においては、混合系 (A) とは逆に相分離が起こる前に系全体で I-N 転移が起こり、その後相分離が進行する。そして、高分子リッチ相の濃度が、等方相絶対不安定濃度  $\phi^{**}$  を下回ると N 相が再び I 相へと転移する。混合系 (C) では液晶リッチな N 相が連結構造をとるため多くの欠陥が残り系全体の弾性エネルギーは他の構造に比べて大きくなる。時間が進むと、液晶リッチ相の内部には欠陥は消失し、ほとんどの欠陥は相分離界面に局在するようになる。

Frank 弾性率  $K_Q$  やアンカリングパラメータ  $m$  をさらに大きくすると、相分離がある程度進行する前に、I-N 転移はほぼ終了し、配向場の時間発展は後期過程に入る。図 3.4.3 は、 $K_Q = 0.25$ ,  $m = 2.5$  と弾性場の寄与を大きくした場合のパターン発展の様子であるが、相分離初期 ( $t \lesssim 50$ ) において配向場がかなり成長しており、相分離構造はその影響を受け局所的に異方的な縞状構造を形成する。この縞状構造については、3.3 節で外場効果に関する結果のところで考察を行った。相分離が進行すると界面張力の増大により、縞状構造はちぎれドロップレット構造を形成するようになる。図 3.4.4 に模式的に示すように、そのようにしてできた個々の高分子リッチ相からなるドロップレットも周りの配向場の影響を受け欠陥の種類に依存した形状をとる。例えば、欠陥が  $s = 1/2$  の場合には涙型 (a),  $s = -1/2$  では三角形 (b),  $s = -1/2 \times 2$  では楕円状 (c) となり、このような構造は図 3.4.3 ( $t = 250$ ) や後述する欠陥誘起相分離 (図 3.4.5) 中で見ることができる。しかしながら、図 3.2.6 で示したように、この影響は高分子リッチ混合系におけるネマティック・ドロップレットの場合と比べるとあまり顕著ではない。これは、液晶相がマトリックス相になる系では、ドロップレットの形状

<sup>18</sup> 配向欠陥を含まないネマティック相の定常状態における粘性率は、配向場と流れ場の結合係数  $\beta$  に依存し、一般的には小さくなる傾向がある。

を変化させることで利得するエネルギーが、逆の場合に比べると小さいためであると考えられる。

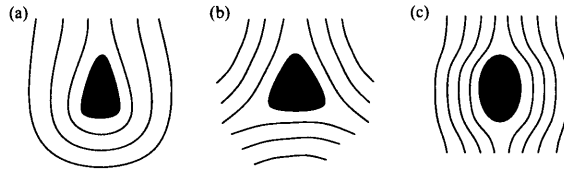


図 3.4.4: N 相に囲まれた I 相からなるドロップレットの形状の模式図.  $s = 1/2$ (a),  $s = -1/2$ (b),  $s = -1/2 \times 2$ (c) の場合.

### 欠陥誘起相分離

3.3 節で述べるが、濃度が I-N 転移のしきい濃度  $\phi^*$  よりも高い場合には、相分離に先立ち液晶秩序化が起こる. ここでは、図 3.2.2(D) のように相分離に関するスピノーダル領域の外にクエンチし、核形成・成長によって相分離が進行する場合の挙動について考察を行なう.

図 3.4.5 は、初期濃度  $\phi_0 = 0.8$  として行なった二次元数値シミュレーションによる濃度場と配向場の時間発展の様子である. 系の大きさは  $128 \times 128$  で、他のパラメータは図 3.2.3 などを用いた値と同じである. クエンチ後、まず系全体で I-N 転移 ( $t \lesssim 10$ ) が起こり、その後、欠陥どうしが衝突・消失することにより配向状態の粗大化 ( $t \lesssim 30$ ) が起こる. そして  $t \approx 30$  あたりで、高分子リッチ相が核を形成し大きく成長していく. そこで、配向状態と形成した核の位置を比べてみると配向の欠陥のところに核が生じていることが分かる [49]. さらに、二次元において最もエネルギーの低い欠陥構造は  $s = \pm 1/2$  のものであるから、3.4 節で述べたように形成する核は三角形 ( $s = -1/2$ ) か涙型 ( $s = 1/2$ ) の形状をしていることが分かる. このような相分離は、純粋に熱的に誘起された均一核生成によるものではなく、配向場の状態に依存し不均一核形成的に起こったといえ、これを欠陥誘起相分離と名づけた. さらに、 $K_Q$  や  $m$  などのパラメータを変えていくつか数値シミュレーションを行なったところ、核の生成にあたりアンカリングの影響はほとんどないことが分かった. ただし、アンカリング効果はできた核の形状には影響している. このことは、混合系 (A) や (B) においても欠陥は液晶リッチ相内部にはほとんどなく相分離界面に局在していることとも関係している.

N 相において Frank 弾性エネルギーは欠陥に局在しており、単成分の液晶においてもその欠陥エネルギーを下げるよう液晶の秩序度  $Q$  は他の領域に比べ小さくなることが知られている. 式 (3.3.4) より、秩序度  $Q$  が周囲より小さい欠陥付近は化学ポテンシャルが高くなり、その結果、欠陥に向かって物質の流れ  $-L_\phi \partial_i \mu_m$  が生じる. つまり、二成分系では濃度の自由度があるため、欠陥に I 相成分が集まることにより、欠陥エネルギーを下げようとし、その結果、液晶相の欠陥は相分離における核となったものである.

二次元系では液晶の配向場は点欠陥を多く含むが、三次元系では点欠陥よりも線欠陥がエネルギーが低いため多く観測される. よって、三次元系でも欠陥誘起相分離が起これば、その構造はドロップレット構造ではなくひも状になるのではないかと予測される. 図 3.4.6 は、三次元系 ( $64 \times 64 \times 64$ ) で図 3.4.5 と同様の数値シミュレーションを行なった場合の界面の時間発展の様子である. ただし、この図は  $\phi_0 (= 0.8)$  を界面として表しているだけであり、実際は完全に相分離しているわけではなく、濃度が平衡値に達するのはおよそ  $t = 50$  である.

二次元の場合と同様に、クエンチ直後で系全体が I-N 転移が起き、その後、配向状態が粗大化し多く

の線欠陥が形成する．そこで欠陥エネルギーを下げるよう I 相成分が欠陥に集まり，図 3.4.6( $t \lesssim 50$ )で示したようなひも状のネットワーク相分離構造ができる．これは，通常の変連結構造と異なる性質を持つ．液晶における線欠陥は，そのトポロジカルな性質から必ず閉じており，また，配向状態の粗大化は，各線欠陥が縮んでしまうか他の線欠陥との融合による欠陥消失によって進行する．このことを反映し，この相分離構造の粗大化のメカニズムは通常の変連結構造によるものとは異なることが予測されるが， $t \gtrsim 50$  から分かるように相分離が進行していくと界面張力が増大するため流体管の Rayleigh 不安定性が生じ，ひも状構造はちぎれドロップレット構造へと変化する．本研究では，ひも状のネットワーク相分離構造が安定に存在することがなかったが，第 2 章で論じたような高分子成分の粘弾性効果を考慮することにより，この構造を力学的に安定化させることが可能であると考えている．実験的には，重合誘起高分子分散型液晶の電子顕微鏡観察によって，このようなネットワーク構造が報告されているが，この形成メカニズムにおいても高分子成分の粘弾性効果と同様に液晶成分の弾性効果が重要な役割を果たしているものと思われる．

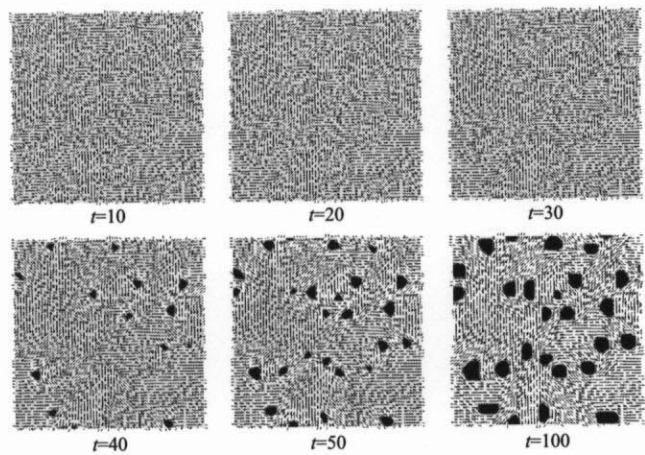


図 3.4.5: 混合系 (D)( $\phi_0 = 0.8$ ) における欠陥誘起相分離の濃度場と配向場の時間発展の様子．

混合系 (A) よりも高分子成分が多い混合系では，混合系 (D) のような相分離に先立つ液晶化の影響はなく，熱的な均一核生成によって液晶リッチ相が核を形成すると考えられる．ただし，通常の核生成においては，界面エネルギー ( $\propto R_0^2$ ) による損失と体積に比例するバルクの寄与 ( $\propto R_0^3$ ) の兼ね合いによって，臨界核の大きさ  $R_0$  が決まるが，3.4 節で述べたように，液晶リッチ相からなるネマティック・ドロップレットは Frank 弾性の寄与が存在し，それは半径に比例する ( $\propto R_0$ )．したがって，臨界核の大きさは通常の場合に比べ大きくなり，また形状も球状ではないことが予想される．図 3.4.7 は，スピノーダル線近傍の初期濃度  $\phi_0 = 0.25$  で<sup>19</sup>，いくつかの  $K_Q$  や  $m$  に対して行なった時刻  $t = 100$  における相分離パターンである．その他のパラメータは，図 3.2.3 などのものと同じである．Frank 弾性やアンカリングの効果が強い場合には，非対称スピノーダル分解 (図 3.2.3) のときと同様に楕円状のドロップレットが形成していることが分かる．しかしながら，今回行なった数値シミュレーションの結果からは，その臨界核の大きさの Frank 弾性率依存性に関する明らかな証拠は得られなかった．

<sup>19</sup> この濃度は平均場によるとスピノーダル領域であるが，濃度揺らぎの影響でスピノーダル分解は起きない．