

図 3.4.6: 三次元系で行なった混合系 (D) の欠陥誘起相分離におけるパターンの時間発展. . 図は $\phi_0 = 0.8$ で定義した界面の様子を表している.

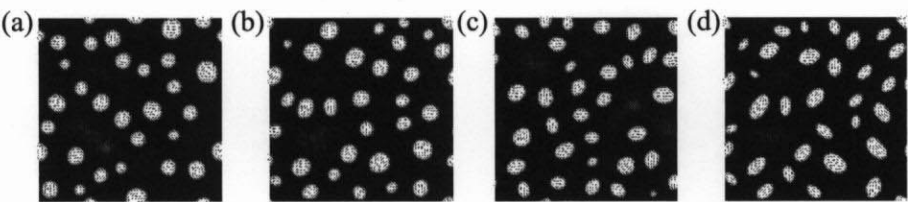


図 3.4.7: 高分子リッチな混合系 ($\phi_0 = 0.25$) におけるネマティック・ドロプレットの核形成 ($t = 100$) の Frank 弾性とアンカリング効果依存性. (a) $K_Q = 0.02$, $m = 0.2$, (a) $K_Q = 0.05$, $m = 0.5$, (a) $K_Q = 0.1$, $m = 1.0$, (a) $K_Q = 0.15$, $m = 1.5$.

3.5 相分離ダイナミクスに対する流れ場の影響

ここでは、高分子・液晶混合系に対し本研究で初めて導入した流れ場の影響について考察する。通常の混合系では流れ場が介在する場合 (model H)、流れ場がない場合 (model B) に比べ相分離の粗大化が早くなることがよく知られている。当然、高分子・液晶混合系においても流れ場を導入したことによる粗大化の促進は起こるものと考えられるが、本研究では、それ以外の影響についても明らかにしたい。実験結果を詳しく見ると、液晶場の配向ダイナミクスに比べ相分離界面の運動の方が早いことが分かる。流れ場を含まない数値シミュレーションでは、濃度場は拡散によってのみ輸送されるため界面の運動は遅く、配向場の成長の方が早くなってしまう。流れ場を考慮することにより、界面の運動が液晶場の成長より早くなるため相分離の発展がこれまでとは異なる経時変化をたどるようになり、実験で観測されているような相分離構造を再現することができるものと考えている。

図 3.5.1 は、比較のために行った流れ場を含まない系における後期過程 ($t = 500$) の相分離構造の混合比依存性である。通常の二成分系と同じく流れ場を介した粗大化機構が存在しないため、同じ

時刻の図 3.2.6 における相分離と比べる相分離構造が小さいことが分かる。対称組成から離れた混合系 ($\phi_0 = 0.3, 0.7$) では、流れ場を含む系と比較すると相分離構造の違いは小さい。これは、このような非対称な組成比では、流れ場を介した衝突・合体および流体管不安定性による粗大化機構はあまり支配的ではなく、濃度拡散による蒸発・凝集機構 (Lifshitz-Slyozov) によって粗大化が進行するためであると考えられる。一方、対称組成付近 ($0.4 < \phi_0 < 0.6$) の混合系では個々のドロップレットなど分散構造はエネルギー最小構造を取っておらず、様々な形状の構造を見ることができる。これは、流れ場は粗大化のみに寄与しているのではなく、各構造の形態緩和にも寄与していることを示している。これに関係したドロップレットの衝突・合体機構については後で考察を行う。

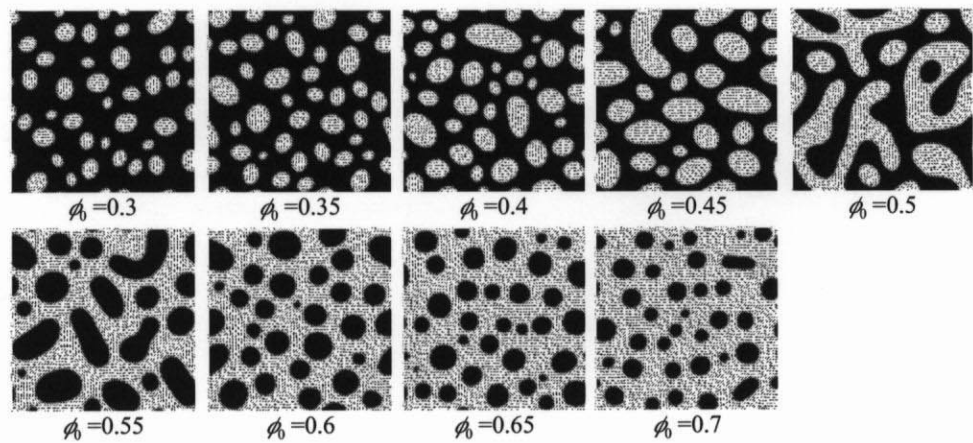


図 3.5.1: 流れ場を含まない系における混合比を変えた場合の高分子・液晶混合系) の相分離後期過程 ($t = 500$) における濃度場と線分で表した配向場。図 3.2.6 参照。

・ 相分離構造の粗大化過程

図 3.5.2 は、混合系 (A), (B), (C) の粗大化に伴う特徴的波数 $\langle q \rangle$ の時間変化に対する流れ場の影響を示したものである。まず、対称組成 (B) を見ると、流れ場を含まない系では $\langle q \rangle \propto t^{-1/3}$ ，含む系では $\langle q \rangle \propto t^{-2/3}$ と振る舞い、明らかに流れ場を含む系の粗大化が早いことが分かる。この相分離ダイナミクスに関しては自己相似性はあまり成り立たないので、そのべき数の値については今後特に扱わないことにする。高分子リッチ混合系 (A) では、2 つの系の間に大きな差は見られない。これは、前に述べたように非対称な混合系では蒸発・凝集過程による粗大化が支配的になるためであると考えられる。これに対し、液晶リッチ混合系 (C) では、混合系 (B) ほど顕著ではないが、やはり流れ場を含む系の粗大化が早くなっていることが分かる。そこで、混合系 (A) と (C) は体積分率に関してほぼ同じ混合系であるにも関わらず、粗大化の振る舞いに違いが生じたかについて考察を行う。

図 3.5.3 は、混合系 (A) と (C) における流れ場の振る舞いの時間変化を示したものである。図 3.5.3(a) は流れ場の 2 乗 v^2 の時間変化を表し、(b) は液晶場に誘起された流れ場の大きさ v_{LC}^2 を示したものである。ここで後者は、 $v_{LCi} = \int d\vec{r} [T_{ij}(\vec{r} - \vec{r}') \partial_k \sigma_{kj}^{ord}(\vec{r}')]]$ と求めた。図 3.5.3(a) を見ると、混合系 (C) の方が (A) に比べて平均的に流れ場が大きいことが分かり、これは、図 3.5.2(C) で見られた粗大化の促進が流れ場によるものであることを表していると考えられる。図 3.5.3(a) において流れ場がばらつきは、各々の衝突・合体を反映していたものである。図 3.5.3(b) から分かるように、液

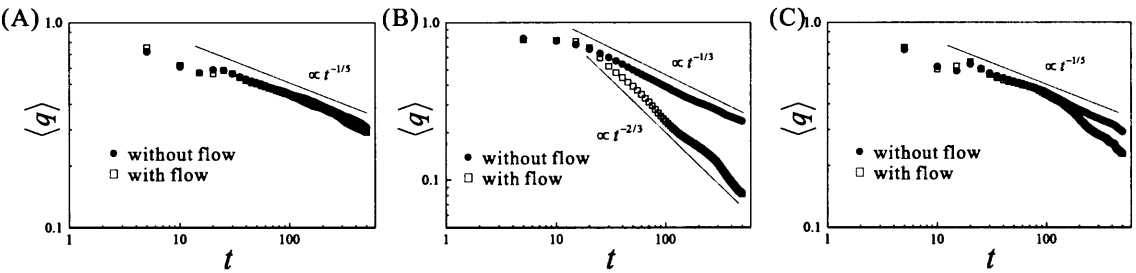


図 3.5.2: 各混合系 (A) $\phi_0 = 0.3$, (B) $\phi_0 = 0.5$, (C) $\phi_0 = 0.7$ の粗大化に伴う特徴的波数 $\langle q \rangle$ の時間変化に対する流れ場の影響.

晶場に起因する流れ場は (C) の方が (A) に比べて十分大きい. つまり, この差によって図 3.5.2 で示した粗大化の振る舞いに違いが生じたものと考えられる. 混合系 (A) においては, 液晶リッチ相が不連続相であるために σ^{ord} は液晶リッチ相内の配向緩和のみにしか寄与しないため, 粗大化機構にはあまり影響を及ぼさないものと考えられる. それに対して, 混合系 (C) では液晶リッチ相がマトリックス相であるから, その弾性場を介して高分子リッチ相のドロップレット間に相互作用が生じ, 粗大化に関係する流れ場を誘起する. このようにして, 図 3.5.2(A) と (C) において, 流れ場を介した粗大化の振る舞いに違いが生じたものと思われる.

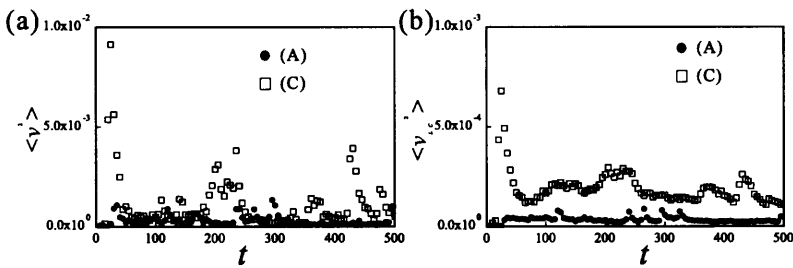


図 3.5.3: 混合系 (A) と (C) における流れ場の大きさの時間変化 (a) と液晶場による寄与の時間変化 (b).

・ ドロップレットの衝突・合体過程

ここでは, 高分子成分が多数相である場合に観測される N 相からなるドロップレットの衝突・合体のプロセスについて考察を行なう [50,51]. 通常の二成分流体系のドロップレット構造の粗大化においてドロップレットの衝突・合体による成長が支配的であるが, この衝突・合体過程において流体力学的相互作用は極めて重要な役割を果たすことが知られている. さらに, 高分子・液晶混合系においては, ドロップレットの衝突・合体に際し N 相内部の配向場が再配向するが, その時間発展は界面の緩和に比べ遅いと考えられるため, 流体力学的相互作用は重要な役割を果たすものと考えている.

3.4 節で述べたが, 配向場が界面に対し平行に配向する場合, N 相からなるドロップレットの内部の配向場は bipolar 型の構造をとる. そこで, 図 3.5.4 と図 3.5.5 に示したように具体的に 3 種類の状況を考え, その衝突・合体の素過程について調べた. 1 つめは 2 つのドロップレットの中心を結ぶ

直線に対し、いずれも平行な場合 (A)、2 つめは片方は平行でもう片方は垂直な場合 (B)、3 つめは 2 つとも垂直な場合 (C) である。ドロップレットの平均半径は $R = 16$ であり、 64×64 のサイズで数値シミュレーションを行なった。用いたパラメータは、図 3.2.3 などを計算する際に用いた値と同じものである。図 3.5.4 は、比較のために行った流れ場を含まない系のその 3 種類の衝突・合体過程における濃度場と配向場の時間変化を示したものである。また、図 3.5.4 は流れ場を含まない系の衝突・合体過程である。図 3.5.6 は、その 3 種類の衝突・合体過程における自由エネルギーの時間変化を示しており、(a) は流れ場を含まない系、(b) は含む系のものである。

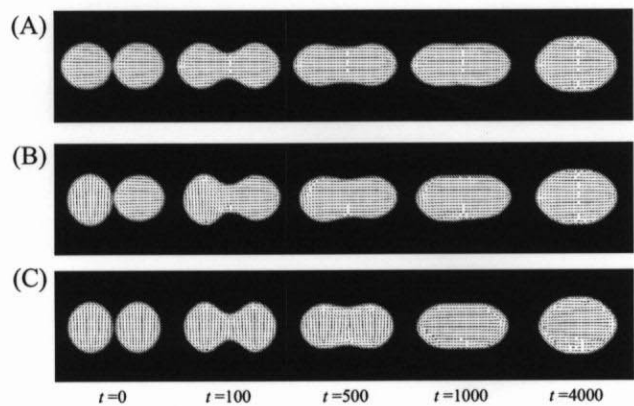


図 3.5.4: 流れ場を含まない系におけるネマティック・ドロップレットの衝突・合体過程。初期の配向状態は衝突方向に対し平行-平行 (A)、平行-垂直 (B)、垂直-垂直 (C)。

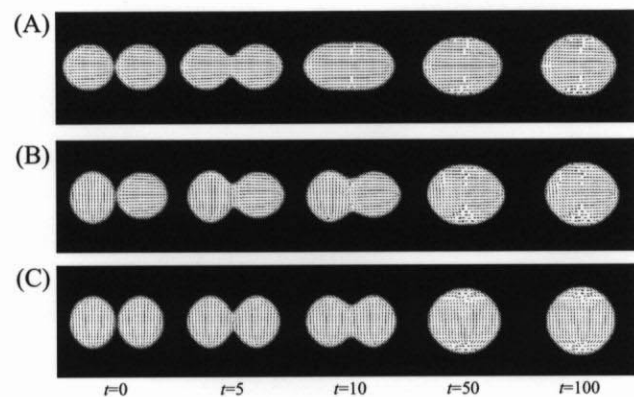


図 3.5.5: 流れ場を含む系におけるネマティック・ドロップレットの衝突・合体過程。初期の配向状態は衝突方向に対し平行-平行 (A)、平行-垂直 (B)、垂直-垂直 (C)。

ネマティック・ドロップレットどうしが衝突・合体する際、その内部において液晶場の再配向が起こる。図 3.5.5 を見ると分かるように、流れ場を含まない系では衝突・合体の過程が極めて遅く、相対的に液晶場の回転緩和の方が早くなる。その結果、液晶配向は合体中のドロップレットの形状に最も適した配向状態となるように変化し続ける。つまり、配向場はドロップレットの形状の従属変数であるといえる。2 つのドロップレットが融合するのであるから、その過程では衝突方向に伸ばされた

ような楕円状の形になる。前に述べたように、液晶場はその楕円の長軸方向に配向するため、いずれの場合も $t \approx 1000$ において同じような形状および配向状態となる。その後は、極めてゆっくりと最終安定状態へと緩和していく。

図 3.5.6(a) を見ると、 $t > 1000$ においては自由エネルギーは (A), (B), (C) の順で早く減少していることが分かる。これは、(A) 平行-平行の場合、配向場と融合中のドロップレットの形状の関係が最も適しているため形態緩和の駆動力が小さくなったためであると考えられる。逆に、最も適さない (C) 垂直-垂直の衝突・合体過程が早くなる。図 3.5.6(a) 中の (C) 垂直-垂直の場合において、 $t \approx 500$ 付近で大きく変化しているのは、衝突・合体の機構で新たに誘起された配向欠陥の消失によるものである。衝突前の個々のドロップレットは、それぞれその極に 2 つの欠陥を持っている。また最終的にできるドロップレットも 2 つの欠陥を有している。つまり、ドロップレットの衝突・合体に際し計 4 つの欠陥が 2 つになるが、その消失過程がドロップレットの合体に影響を及ぼしたものと考えることができる。図 3.5.4 から分かるように、(A) の場合は極にある欠陥どうしが接するため、衝突とほぼ同時にこれらの欠陥が消失し、その後の成長において別の欠陥が発生することはない。反対に、(C) の場合にはドロップレットが接した直後、新しく 2 つの欠陥が発生し計 6 つの欠陥が存在している。このうちの 2 つずつが衝突を経て消失し、最終的に 2 つの欠陥とならなければならない。また、(B) は計 4 つの欠陥が 2 つになる過程であるが、自由エネルギーにおいて大きな変化は見られなかった。

衝突・合体機構においては、その再配向に関する流れ場に比べ界面の形態緩和に関する流れ場は極めて大きくなる。つまり、図 3.5.5 のように、流れ場を考慮することにより界面緩和が配向緩和に比べ早くなり、その結果、衝突・合体過程において配向場は界面の運動に追従することができなくなる。そのため、配向場はある程度保存され、合体後の配向場は、衝突前の配向場を反映したものになる。図 3.5.4 においては、最終的な形状はもとの配向場に依存せず同じ状態であったが、流れ場を含む系では異なるものとなる。例えば (A) 平行-平行の場合、合体後の配向状態も平行であり、流れ場を含まない系のものと同じようになる。これに対し (C) 垂直-垂直の場合には配向状態は保存され、合体後の配向状態も垂直になり、界面の運動が早いために配向状態に従い bipolar ドロップレットの向きは、(A) と異なるものとなる。一方、(B) 垂直-平行の場合には、初期の配向状態は平均すると 0 であるため、合体後どの向きをとるかばらつく傾向がある。

図 3.5.6(b) の衝突・合体における自由エネルギーの変化を見ると流れ場を含まない系 (a) に比べて、各初期配向状態に対し大きな違いを見ることはできない。自由エネルギーの変化のほとんどは界面エネルギーの減少によるものであるため、流れ場による界面運動の促進の結果、内部の配向状態はあまり重要な意味を持たなくなったためであると考えられる。

本研究では得られていないが、Frank 弾性率を大きくしていくと 2 つのドロップレットが接して融合する際、融合によって得られる界面エネルギーの利得よりも配向場の欠陥の生成に伴う弾性エネルギーの損失が大きい場合には、ドロップレットが衝突しても合体しない状況も予想される。図 1.4.5 で見られるような N 相の不連続構造は、3.4 節で述べたような自由エネルギーに関する議論だけでなく、このような成長ダイナミクスの違いも大きく影響している可能性がある。

3.6 まとめ

本章では、ディスプレイパネルなどの材料として用いられる高分子・液晶混合系の相分離過程について行なった研究結果を報告した。本研究では特に N 相の弾性の相分離パターンに対する影響に注目した。このモデルは、濃度場 ϕ と配向場 Q_{ij} を秩序変数とした粗視化型 Langevin 方程式に基づく

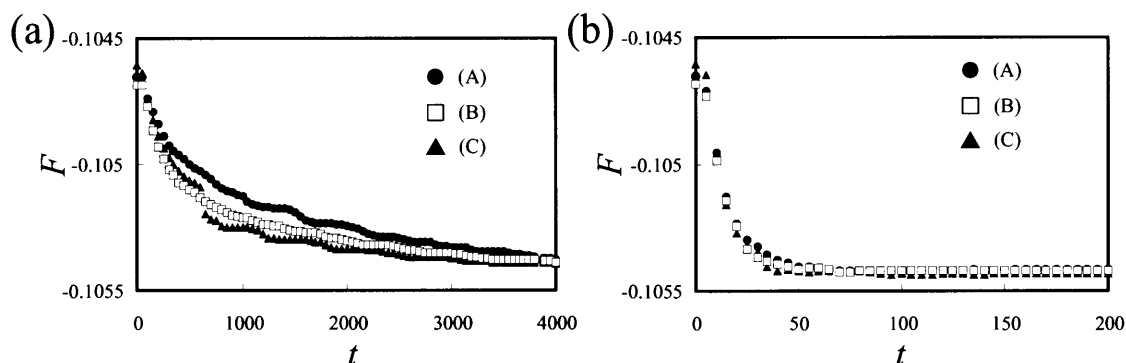


図 3.5.6: 各初期配向状態におけるネマティック・ドロップレットの衝突・合体に伴う自由エネルギーの変化. (a) 流れ場を含まない系, (b) 流れ場を含む系. また, 初期の配向状態は (A) 平行-平行, (B) 平行-垂直, (C) 垂直-垂直である.

ものであり, 初めて流れ場 v_i を考慮することによって, より現実に近い相分離ダイナミクスの研究を行うことができた.

以下に本研究で得られた結果について簡単にまとめる.

- 相分離と I-N 転移のどちらが先に発展するによって, IS, NS の 2 種類のスピノーダル分解過程が存在する. NS では液晶秩序化が相分離を促進させるため, IS より相分離の進行は速く, また液晶の配向状態が相分離パターンに大きな影響を及ぼすことが分かった. 特に外場下では, 容易に配向状態を制御できるため異方的な相分離パターンを得ることができた.
- N 相の Frank 弾性および界面へのアンカリング効果が相分離パターンに大きな影響を及ぼすことが分かった. 非対称な混合系では, 楕円や三角形などの非円状のドロップレット構造が得られた. また, 対称な混合系では双連結構造ではなく, 液晶リッチな N 相が不連続な構造をとる傾向があることが分かった.
- 核形成・成長による相分離過程における液晶秩序化の影響を調べた. 特に液晶リッチな混合系では, 配向欠陥に誘起された新しい相分離様式, つまり欠陥誘起相分離の存在を見出した.
- この系の相分離ダイナミクスにおける流れ場の影響を調べた. 単純流体混合系と同様の流れ場の役割の他, 液晶相が連結している場合, 弾性場に起因する流れ場による粗大化機構が存在することが分かった. その結果, 同じ体積分率を持つ非対称構造でも高分子リッチ混合系に比べ, 液晶リッチ混合系の粗大化の方が早くなる.
- 液晶リッチ相からなるネマティック・ドロップレットの衝突・合体過程について研究を行った. 流れ場がない場合には, 配向場は融合中のドロップレットの形状に追従するため, 最終的な状態は衝突前の配向状態に依らない. 一方, 流れ場がある場合には, 界面の運動は促進され配向場は追従できなくなる. その結果, 合体前後において配向場は保存されるため, 合体後のドロップレットは初期状態に依存する.

以上の性質を積極的に利用することにより, より高性能の高分子分散型液晶デバイスや相分離ネットワーク構造を用いた高強度材料の開発に有用な知見を与えることができることを期待している.

参考文献

- [1] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [2] J.W. Doane, A. Golemme, J.L. West, J.B. Whitehead Jr., and B.-G. Wu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 511 (1988).
- [3] J. Y. Kim and P. Palffy-Muhoray, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **203**, 93 (1991).
- [4] J. Y. Kim, C.H. Cho, P. Palffy-Muhoray, M. Mustafa, and T. Kyu, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2232 (1993).
- [5] H-W. Chiu, Z. L. Zhou, T. Kyu, L. G. Cada, and L-C. Chien, *Macromolecules* **29**, 1051 (1996).
- [6] L. Carpaneto, A. Ristagno, P. Stagnaro, and B. Valenti, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **290**, 213 (1996).
- [7] C. Casagrande, M. Veyssie, C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2079 (1987).
- [8] A. Nakai, T. Shiwaku, W. Wang, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules* **29**, 5990 (1996).
- [9] N. Masuda, Ph.D thesis (1997) and private communication.
- [10] N. Masuda and H. Tanaka, (unpublished).
- [11] A. Golemme, A. Urso, B.C. de Simone, A. Mashin, and G. Chidichimo, *Liq. Cryst.* **24**, 563 (1998).
- [12] D. Nwabunma, H-W. Chiu, and T. Kyu, *Macromolecules* **33**, 1416 (2000).
- [13] P. Palffy-Muhoray, J. J. de Bruyn, and D. A. Dunmur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **127**, 301 (1985).
- [14] V. K. Kelkar and C. Manohar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **133**, 267 (1986).
- [15] C. Shen and T. Kyu, *J. Chem. Phys.* **102**, 556 (1995).
- [16] A. Matsuyama and T. Kato, *J. Chem. Phys.* **105**, 1654 (1996).
- [17] Z. Lin, H. Zhang, and Y. Yang, *Phys. Rev. E* **58**, 5867 (1998).
- [18] R. Holyst and M. Schick, *J. Chem. Phys.* **96**, 721 (1992).
- [19] A. J. Liu and G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **26**, 2817 (1993).

- [20] J. Fukuda, Eur. Phys. J. B **7**, 573 (1999).
- [21] P. C. Hohenberg and B.I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 35 (1977).
- [22] P. C. Hohenberg and D.R. Nelson, Phys. Rev. B **20**, 2665 (1979).
- [23] T. Shimada, M. Doi, and K. Okano, J. Chem. Phys. **88**, 7181 (1988).
- [24] M. Doi, T. Shimada, and K. Okano, J. Chem. Phys. **88**, 4070 (1988).
- [25] J. R. Dorgan, Liq. Cryst. **10**, 347 (1991).
- [26] A. Ten Bosch, J. Phys. II (France) **1**, 949 (1991).
- [27] J. R. Dorgan, J. Chem. Phys. **98**, 9094 (1993).
- [28] A. J. Liu and G. H. Fredrickson, Macromolecules **29**, 8000 (1996).
- [29] A. Matsuyama, R. M. L. Evans, and M.E. Cates, Phys. Rev. E **61**, 2977 (2000).
- [30] Y. Lansac, F. Fried, and P. Maïssa, Liq. Cryst. **18**, 829 (1995).
- [31] P. I. C. Teixeira and B.M. Mulder, Phys. Rev. E **53**, 1805 (1996).
- [32] S. A. Langer and S. C. Glotzer, Physica A **239**, 358 (1997).
- [33] J. Fukuda, Phys. Rev. E **58**, R6939 (1998).
- [34] J. R. Dorgan and D. Yan, Macromolecules **31**, 193 (1998).
- [35] J. Fukuda, Phys. Rev. E **59**, 3275 (1999).
- [36] A. M. Lapeña, S.C. Glotzer, S.A. Langer, and A.J. Liu, Phys. Rev. E **60**, R29 (1999).
- [37] J. Zhu, G. Xu, J. Ding, and Y. Yang, Macromol. Theory Simul. **8**, 409 (1999).
- [38] H-W. Chiu and T. Kyu, J. Chem. Phys. **110**, 5998 (1999).
- [39] M. A. Bates, Phys. Rev. E **64**, 051702 (R) (2001).
- [40] H. Nakazawa, S. Fujinami, M. Motoyama, T. Ohta, T. Araki, H. Tanaka, T. Fujisawa, H. Nakada, M. Hayashi, and M. Aizawa, Comput. Theor. Polym. Sci. **11**, 445 (2001).
- [41] M. Motoyama, H. Nakazawa, T. Ohta, T. Fujisawa, H. Nakada, M. Hayashi and M. Aizawa, Comput. Theor. Polym. Sci. **10**, 287 (2000).
- [42] E. D. Siggia, Phys. Rev. A **20**, 595 (1979).
- [43] H. Tanaka and T. Araki, Phys. Rev. Lett. **81**, 389 (1998).
- [44] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford, London, 1993).
- [45] A. Shinozaki and Y. Oono, Phys. Rev. E **48**, 2622 (1993).

- [46] R. L. H. Essery and R.C. Ball, *Europhys. Lett.* **16**, 379 (1991).
- [47] A. Onuki, *Europhys. Lett.* **28**, 175 (1994).
- [48] A. Onuki and H. Nishimori, *Phys. Rev. B* **43**, 13649 (1991).
- [49] D. Voloschenko, O. P. Pishnyak, S. V. Shiyankovskii, and O. D. Lavrentovich, *Physical Review E* **65**, 060701(R) (2002).
- [50] W. Wang and T. Hashimoto, *Liq. Cryst.* **20**, 669 (1996).
- [51] W. Wang and T. Hashimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3896 (1996).

第4章 総括

本論文では、高分子や液晶などといった複雑流体と呼ばれる物質群における相分離現象に対する複雑流体固有の粘弾性や弾性の影響を明らかにするため行った数値シミュレーションによる研究について述べた。

第2章では、動的に非対称な系における相分離現象に関する研究を報告した。動的に非対称な系とは、高分子溶液やコロイド分散系のような系を構成する2種類の成分の動的性質が大きく異なる混合系のことである。このような系の相分離様式は、単純流体混合系におけるものとは大きく異なることが実験的に示されており、粘弾性相分離と呼ばれている。また、この粘弾性相分離の発現に相分離初期に形成する過渡的ゲル状態が非常に重要な役割を果たすことも報告されている。本研究では、この粘弾性相分離の挙動を明らかにすべく、過渡的ゲルに焦点をあて異なる3つのアプローチによる数値シミュレーションを行った。その3つの研究とは、

- 二流体モデルに基づく相分離における粘弾性効果の研究 (2.1 節)
- 流体粒子ダイナミクス法を用いたコロイド分散系の凝集過程 (2.2 節)
- Disconnectable spring dynamics を用いた相分離パターンの時間発展 (2.3 節)

である。

2.1 節では、粗視化した濃度場、速度場、応力場の時間発展を記述する Langevin 方程式を数値的に解きそのパターン形成の様子を調べた。過渡的ゲルの振る舞いを扱うために、通常二流体モデルで考慮されているずり応力に加え体積応力を初めて導入し研究を行ったところ、実験で観測されている粘弾性相分離のパターン形成の様子を定性的に再現することができた。また、いくつかの数値シミュレーションを行い比較したところ、2つの粘弾性応力の役割を明らかにすることができた。体積応力は、相分離初期におけるスピノーダル分解的な濃度揺らぎを抑制し、その弾性率や緩和時間の非対称性から溶媒リッチ相をとえ熱力学的に多数相であっても選択的にドロップレットとして生じさせる。その後、体積応力が緩和するに従い高分子リッチ相はゲルの体積相転移のように収縮していく。ずり応力が大きい場合には高分子リッチ相の体積収縮において、この相の連結性が保持され、その結果、少数相からなるネットワーク構造が形成される。さらに時間が経つと、ずり応力が緩和することで、ネットワーク構造は壊れ、熱力学的に好まれるドロップレット構造へと相構造が逆転する。また、3次元系において数値シミュレーションを行い、粘弾性相分離構造の特徴について調べた。粘弾性相分離においては、通常の相分離で成り立つとされる自己相似性や動的スケーリング則は全く成り立たず、そのため散乱関数などの波数空間による構造解析は、あまり意味を持たない。そこで、実空間において界面の曲率解析などの相分離構造の解析を行い、ネットワーク構造の特徴などを明らかにした。

2.2 節では、2.1 節で前提とした過渡的ゲルの持つ特徴を調べるために、最も単純な動的非対称系であるコロイド分散系の相分離過程、つまり凝集過程について研究を行った。まず、これまであまり考慮されていなかった粒子間の流体力学的相互作用を効率よく扱うために新しい数値シミュレーショ

ン法, 流体粒子ダイナミクス法 (FPD) を開発し, これを LJ 粒子系に適応した. 流体力学的相互作用がない場合には, LJ 粒子は分散したクラスター状構造となり凝集が進行していくが, ある場合には潤滑油効果などによってネットワーク状の凝集構造を形成することが分かった. いったん, 系全体がネットワーク状になると凝集が進行する, つまり凝集構造が粗大化するためには, ある部分のネットワークが壊れなければならない. このことが, 凝集の進行を妨げ巨視的な相分離を抑制する. また, このネットワーク構造は系全体に応力を蓄えており, この状態こそが粘弾性相分離初期における過渡的ゲル状態であると考ええる.

2.3 節では, 過渡的ゲル状態をある確率で切断するバネのネットワークでモデル化 (DSD) し, その時間発展の様子を調べた. このモデルでは, バネは温度などに依存した頻度で切断していき, その応力分布に応じて周りのバネも切れていく. そうしてできた穴を粘弾性相分離におけるドロップレットとみなすと, 粘弾性相分離のパターン形成の様子を非常によく再現することができる. このモデルでは, 相分離構造は2つのパラメータによって特徴付けることができる. 1つめは, ドロップレットの生成頻度とその成長速度の関係によって求まる. 生成頻度が大きければ, それぞれのドロップレットが十分成長する前に, 周りのドロップレットの影響を受けるため, その結果できるネットワーク構造は均一で密なものとなる. 一方, 生成頻度が小さければネットワーク構造は疎で不均一なものとなる. 2つめのパラメータは過渡的ゲルの脆さに関するもので, 個々のドロップレットの形状に影響を及ぼす. バネの切断が決定論的になると, 弾性体の破壊のように異方的な亀裂状パターンが見られるようになり, 反対に確率的になると相分離パターンは等方的になってくる.

2.4 節では, 粘弾性相分離を扱ったこれら3種類の数値シミュレーションの関係性について考察を行い, 特に, 鎖状コロイド凝集体の切断過程, 粗視化型モデルにおける体積弾性率, DSD と粗視化型モデルにおける相分離パターンの相似性の3点について述べた. もちろん, これだけで粘弾性相分離現象の全容を解明できたわけではない. しかしながら, 扱っている系が動的性質が大きく異なる2成分の混合系であるために, 通常の微視的モデルから巨視的モデルへの粗視化は困難であると感じており, 本研究はその第一段階としての位置付けを得るものと期待している. 今後は, これら3種類の数値シミュレーションによる研究をそれぞれさらに発展させるとともに, これらの間の関係性をより明らかにすることにより粘弾性相分離の解明, およびその応用について研究を続けていきたいと考えている.

第3章では, 高分子・液晶混合系における相分離現象についての研究について報告した. この混合系は, 濃度場という秩序変数の他, 液晶の配向場という別の秩序変数を持ち, そのため通常の相分離ダイナミクスとは異なる普遍性を持つ相分離クラスに属するものと考えられている. また, 配向した液晶相は弾性的であるため相分離パターンがどのように影響を受けるかについてはあまり分かっていない. 本研究では, 濃度場, 配向場に加え初めて流れ場を導入した粗視化型数値シミュレーションを行い, 高分子・液晶混合系の相分離ダイナミクスについて調べた.

粘弾性相分離では, 粘弾性特性が大きい相がたとえ少数であっても連結相を形成したが, 高分子・液晶混合系では Frank 弾性を持つ液晶リッチ相は, 不連続な相を形成する傾向を持つことが分かった. これは, 配向場の界面へのアンカリング効果のため弾性場と相分離パターンが結合し, この相が連結している状態よりも不連続なドロップレット構造を形成する方が系の弾性エネルギーを減らすことにより, これは弾性率の異なる合金系での相分離挙動と類似した特長である.

また, この系は相分離と液晶化という2種類の相転移ダイナミクスが競合する系であるが, どちらが優先的に起こるかによって相分離の挙動が異なってくることが分かった. 例えば外場下において, 相分離が先に進行する場合には相分離パターンはあまり外場の影響を受けないが, 液晶化が先に起こると遅れて起こるスピノーダル分解が揃った配向場の影響を受けストライプ状の相分離構造を形

成する。その他、液晶リッチ相からなるドロップレット構造の粗大化における衝突・合体機構に伴う配向場の影響や、液晶相の欠陥に誘起された相分離構造の発展などについての研究を行った。

今後は、以上の研究を修正・改良することにより発展させ、複雑流体における相分離機構のより深い理解を得ることに努めるとともに、実験グループとの共同研究を行うことにより、本研究で得られた知見をもとに複雑流体を用いた新しい材料開発などの応用面に関する研究を行っていきたいと考えている。

謝辞

本論文は、東京大学生産技術研究所において行ってきた研究をまとめたものです。まず、技官として勤務し始めてから現在に至るまで、親身にご指導頂きました田中肇教授に、心からの感謝を申し上げます。また、本研究の遂行には、実験ともバランスよく関わる事ができる当グループの研究環境が必須でした。

第2章で述べた粘弾性相分離についての研究において、同研究室の小山岳人氏の率直なご意見と議論は非常に有用でした。第3章における高分子・液晶混合系の相分離過程に関し、舩田紀子氏には丁寧なご指導を頂きました。また、広島大学の太田隆夫先生および太田研究室の方々との関わり合いは、非常に有益なものでした。プログラム作成などコンピューターの使用につきまして、若尾康通氏から多くのことを勉強させていただきました。これらのご示唆に、誠意を表します。

最後に、山本潤氏を始めとする高木・田中・酒井研究室の皆様が与えてくださった研究環境に心より感謝を申し上げます。

平成15年2月

荒木 武昭

Appendix

A コロイド粒子からなる鎖構造の切断について

2.2 節においてコロイド分散系は粒子間の流体力学的相互作用によって数珠状構造を形成し、それが互いに連結することで系全体としてゲル的に振る舞うことが分かった。一方、2.3 節ではそのゲル状態をバネを用いてモデル化し、その切断ということを仮定して粘弾性相分離の構造発展の様子を再現した。ここでは、図 A.1 に示したようなコロイド粒子からなる鎖構造の振る舞いを考慮することで、DSD において仮定したバネの切断について考えてみる。

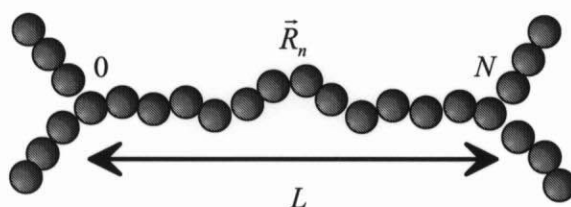


図 A.1: コロイド粒子からなる鎖の模式図.

図 A.1 のように、 N 個のコロイド粒子が一次元的に連結し熱運動している状態を考える。 \vec{R}_n は n 番目の粒子の座標で、 L は鎖の長さである。粒子は数珠状に連結しているので、 n 番目の粒子について隣合う粒子以外の相互作用を無視し、

$$\zeta \frac{d}{dt} \vec{R}_n = k(\vec{R}_{n+1} - 2\vec{R}_n + \vec{R}_{n-1}) + \vec{g}_n \quad (\text{A.1})$$

という運動方程式を仮定する。一次元的に粒子が配列している場合、隣合う 2 つの粒子からの力が釣り合っていると仮定できるので、粒子間相互作用がどのようなものであっても粒子の釣り合った位置からの変位はバネ相互作用で表すことができ、 k はその強さを表している。また、コロイド粒子が凝集する際には流体力学的相互作用が重要な役割を果たすと述べたが、この鎖の切断はゆっくり起こるものと考え、簡単のため流体力学的相互作用は無視している。 \vec{g}_n は熱揺らぎを表し摩擦係数 ζ と、

$$\langle g_n^i(t) g_m^j(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{nm} \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (\text{A.2})$$

と関係付けられる。また、鎖の端にいる $\alpha = 0, N$ の粒子は距離 L を保ったまま動かないものとする。

$$\frac{d}{dt} \vec{R}_0 = \frac{d}{dt} \vec{R}_N = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$|\vec{R}_0 - \vec{R}_N| = L \quad (\text{A.4})$$

この系は粒子 $\{\vec{R}_n\}$ を扱っているが、通常の手続きと同様に連続的 $\vec{R}(n)$ に取り扱うことにすると、

式 (A.1) は,

$$\zeta \frac{d}{dt} \vec{R} = k \frac{\partial^2}{\partial n^2} \vec{R} + \vec{g}(n, t) \quad (\text{A.5})$$

と書くことができる. 式 (A.3) の境界条件から, 式 (A.5) は,

$$\vec{X}_p(t) = \frac{2}{N} \int_0^N dn \vec{R}(n, t) \sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right), \quad (\text{A.6})$$

$$\vec{R}(n, t) = \sum_{p=1}^N \vec{X}_p(t) \sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right), \quad (\text{A.7})$$

$$\vec{g}_p(t) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \vec{g}(n, t) \sin\left(\frac{p\pi n}{N}\right), \quad (\text{A.8})$$

$$\langle \vec{g}_p^i(t) \vec{g}_q^j(t') \rangle = \frac{4\zeta k_B T}{N} \delta_{pq} \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (\text{A.9})$$

という Fourier 変換した座標 $\vec{X}_p(t)$ と力 $\vec{g}_p(t)$ を用いて,

$$\zeta \frac{d}{dt} \vec{X}_p(t) = -k \left(\frac{p\pi}{N}\right)^2 \vec{X}_p(t) + \vec{g}_p(t) \quad (\text{A.10})$$

と表すことができる. ただし, $p = 1, 2, 3, \dots, N$. 式 (A.10) を解くと各粒子は,

$$\langle X_p^i(t) X_q^j(0) \rangle = \delta_{pq} \delta_{ij} \frac{4Nk_B T}{p^2 \pi^2 k} \exp(-t/\tau_p) \quad (\text{A.11})$$

$$\tau_p = \frac{N^2 \zeta}{p^2 \pi^2 k} \propto \frac{N^2}{k p^2} \quad (\text{A.12})$$

と Brown 運動している. これを実空間で考えると, $\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n \approx \frac{\partial}{\partial n} \vec{R}(n)$ であるから, 粒子間の平均位置からのずれ $\delta R_n \equiv (|\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_n| - L/2N)$ は,

$$\langle \delta R_n^2 \rangle \approx \sum_{p=1}^N \left(\frac{p\pi}{N}\right)^2 \langle X_p^2 \rangle \sim \frac{k_B T}{k} \quad (\text{A.13})$$

と表すことができる. よって, 粒子が平均位置からずれる確率 $P(\delta R_n)$ は,

$$P(\delta R_n) \approx \sqrt{\frac{k}{\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{k \delta R_n^2}{k_B T}\right) \quad (\text{A.14})$$

となる. また, その位置にいる時間は, およそ式 (A.12) で記述される最も早い時間スケール $\tau_N = \zeta/(\pi^2 k)$ 程度となる. $l = L/(2N)$

モデル化のためコロイド粒子間の相互作用を (12-6)LJ ポテンシャル, $f(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\}$, で近似して考えると, バネ型相互作用の強さは, $k(l) \approx f''(l)$ と表すことができる. ここで, $l \equiv L/2N$ とおいた. LJ ポテンシャルの性質により, $l > r_2$ では $k(l) < 0$ となってしまう. ただし, r_2 は LJ ポテンシャルの変曲点¹である. したがって, 粒子間距離が $l \leq r_2$ の場合には粒子は隣り合っている 2 つの粒子に補足されているが, $l > r_2$ となると平均位置は不安定点になる.

このとき, N 個の粒子が連なった鎖が安定に存在する確率は,

$$\begin{aligned} p(l, T, N) &= \left\{ \int_{-|r_2-l|}^{|r_2-l|} d\delta R_n P(\delta R_n) \right\}^N \\ &= \left\{ \text{erf} \left(\sqrt{\frac{k(l)}{k_B T}} |r_2 - l| \right) \right\}^N \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

¹ $\frac{d^2}{dr^2} f(r)|_{r=r_2} = 0$ より, $r_2 = (26/7)^{1/6} \sigma \approx 1.2445\sigma$

と表すことができる².

鎖が安定に存在する確率 (式 (A.15)) の平均長 l 依存性を図 A.2 に示す. 図 A.2(a) は, 粒子数 $N = 10$ の場合の温度 T を変えた場合の振る舞いを表し, (b) は $k_B T/\epsilon = 0.1$ のときの粒子数依存性を表す. 図 A.2(a) を見ると, l が小さい方が鎖は安定に存在することができ, また, 同じ長さであっても温度が高くなるほど鎖は不安定になることが分かる. また, 温度が低い場合には, 鎖が不安定になる確率の長さ依存性が強くなっている. つまり, $T \rightarrow 0$ の極限では, ある長さ ($\approx N r_2$) までは安定に存在しその長さを超えると不安定になるというように鎖の振る舞いは決定論的になる. また, 図 A.2(b) を見ると同じ温度であっても粒子数が多い場合の方が鎖は不安定になっていることが分かる.

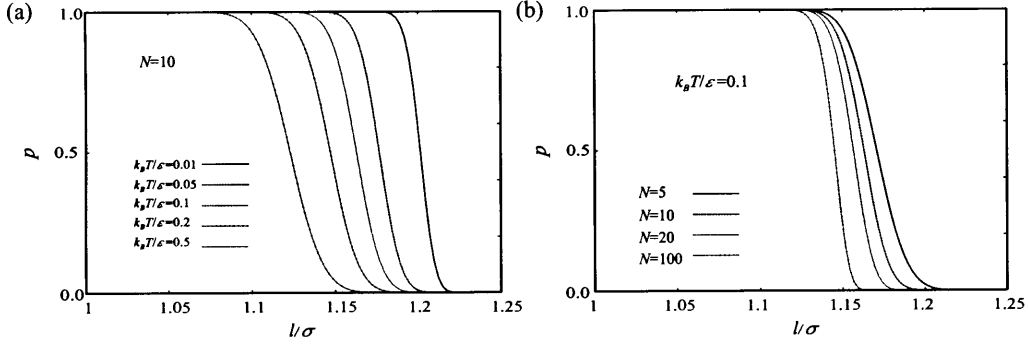


図 A.2: LJ 粒子からなる鎖が安定に存在する確率の長さ依存性. (a) $N = 10$ の場合の温度依存性, (b) $k_B T/\epsilon = 0.1$ の場合の N 依存性.

この鎖の振る舞いは, DSD で仮定したバネのその長さに依存した切断確率に対応するものと考えているが, これらにはいくつかの相違点が存在する. 図 A.2 に示したようにこのモデルでは, 鎖が安定に存在する確率は粒子数 N と温度 T に依存する. しかしながら DSD においては, 切断しない確率 (式 (2.3.5)) は 2 つのパラメータ E と T に依存していた. ここでは E はバネの強さを表し, T は温度を表す. 2 つの関数の振る舞いを比べてみると, DSD におけるバネの強さはこの鎖モデルの温度 T と粒子数 N の関数となり, DSD で仮定したように E と T を独立なものとして扱うことは適当ではない. また, 確率の長さ依存性は似ているものの関数そのものも本来異なったものである. 2.3 節においても式 (A.15) のような関数系を用いて研究を行うべきであろうが, DSD はコロイド系のみを記述するものではなく, 高分子系などの絡み合いなどのような複雑な相互作用をする系にも適応することができるものと考え, 2.3 節では最も単純な関数系である式 (2.3.5) を用いて研究を行った. 例えば, 詳細な形は全く分からないが, 高分子系でのバネの強さ E は絡み合い効果などのためにコロイド系より強いものであろう. ただし, 式 (A.15) の切断確率を DSD に適応して数値シミュレーションを起こってみたところ, その物理的な意味での結果は 2.3 節で述べたものと同じであることは確認している. また, DSD におけるバネの切断時間 τ_0 はこの鎖モデルの Brown 運動に関する最も短い時間スケール τ_N に対応するものと考えている.

この鎖モデルは, 鎖がいったん不安定になると再びつながることはないといった数多くの仮定を用いている. また, 各粒子は LJ の最小点 $l = r_1$ に位置する場合が最も好ましい³. したがって, $l < r_1$ と $l > r_1$ の場合の鎖の振る舞いは大きく異なるはずである. つまり, $l < r_1$ の場合には鎖はたわんだ

² $\text{erf}(x) = 2 \int_0^x \exp(-x^2)/\sqrt{\pi}$

³ $\frac{d}{dr} f(r)|_{r=r_1} = 0$ より $r_1 = 2^{1/6}\sigma \approx 1.1225\sigma$

状態でBrown運動し、いったんある部分が切れてもまたつながることができるであろうが、 $l > r_1$ のときにはもともと引っ張られているために切れると再びつながることは困難であるように思われる。また、たわんだ状態のときにはさらに多体的に相互作用を考慮しなければならないであろう。

図 A.3 は、初期状態を $l/\sigma = 1.1228$ とし鎖状に並べた $N = 20$ 個の LJ 粒子の $k_B T/\epsilon = 0.3$ の場合の Brown 運動の様子を Brownian dynamics シミュレーションによって求めたものである。その結果は、ここで前提としたような単純なものではなかったが、いくつかの数値シミュレーションを行ったところ、式 (A.15) が予測するように、 l/σ が大きく、また温度が高い場合ほど鎖は不安定になる傾向はあった。今後は、より多くの数値シミュレーションを行い統計的な結果を得ることにより、式 (A.15) の改善、妥当性の確認などを行っていきたいと考えている。

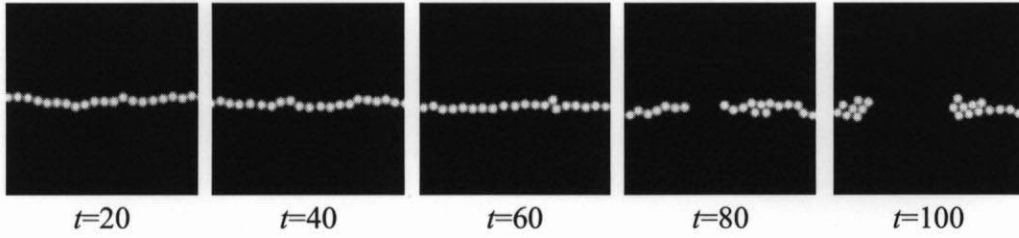


図 A.3: 一次元的に配列した LJ 粒子の Brown 運動による切断の様子。 $N = 20$, $l/\sigma = 1.1228$, $k_B T/\epsilon = 0.3$

B 高分子・液晶混合系における時間発展方程式の導出

ここでは、第3章で用いた高分子・液晶混合系における時間発展方程式の導出を行う。秩序変数として、濃度場 ϕ 、配向テンソル Q_{ij} 、流れ場 v_i を考えると、 ϕ と v_i は保存量、 Q_{ij} は非保存量であるから、それぞれの時間発展方程式は次のように与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \phi = -\partial_i(\phi v_i) - \partial_i f_i, \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{ij} = -\partial_k(Q_{ij} v_k) + (\kappa_{ik}^a Q_{kj} - Q_{ik} \kappa_{kj}^a) + D_{ij}, \quad (\text{B.2})$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) = -\partial_j(\rho v_i v_j) - \partial_i p - \partial_j \Pi_{ij} - \partial_j \Phi_{ij} - \partial_j \sigma_{ij} \quad (\text{B.3})$$

ここで、 f_i 、 D_{ij} 、 σ_{ij} はそれぞれ濃度、配向場、運動量に関する流量であり、 Π_{ij} 、 Φ_{ij} は濃度場、配向場が流れ場に及ぼす応力である。式 (B.2) 右辺第2項は、非対称な速度勾配テンソル κ_{ij}^a による配向場の回転を表す。また、全エネルギー ϵ ⁴ と密度 ρ に対する時間発展方程式は、これが保存量であることから、

$$\frac{\partial}{\partial t} \epsilon = -\partial_i(\epsilon v_i) - \partial_i(p v_i) + (\Pi'_{ij} + \Phi'_{ij}) \partial_i v_j - \partial_i g_i, \quad (\text{B.4})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho = -\partial_i(\rho v_i) \quad (\text{B.5})$$

と書くことができる。式 (B.4) の右辺第2項は圧力による仕事、第3項は濃度場による応力 Π'_{ij} と配向場による応力 Φ'_{ij} による応力による仕事を表し、特に Φ'_{ij} は Ericksen テンソルと呼ばれている。また、 g_i はエネルギー流量である。

⁴ u を内部エネルギーとすると、 $\epsilon = u + \frac{1}{2} \rho v^2$ となる。

次の Gibbs-Duhem の関係式

$$\epsilon - \frac{1}{2}\rho v^2 + p - Ts - \phi\mu_m - S_{ij}Q_{ij} = 0, \quad (\text{B.6})$$

$$sdT - dp + \phi d\mu_m + Q_{ij}dS_{ij} = 0 \quad (\text{B.7})$$

より,

$$Tds = d\epsilon - v_id(\rho v_i) - \mu_md\phi + \frac{1}{2}v^2d\rho - S_{ij}dQ_{ij} \quad (\text{B.8})$$

という関係式が成り立つ。ここで、 μ_m , S_{ij} は濃度に対する化学ポテンシャルと配向場に対する分子場である。微小量を表す d を、流れにのった系における時間変化 $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}$ で置き換えると、式 (B.8) は、

$$T \frac{D}{Dt}s = \frac{D}{Dt}\epsilon - v_i \frac{D}{Dt}(\rho v_i) - \mu_m \frac{D}{Dt}\phi + \frac{1}{2}v^2 \frac{D}{Dt}\rho - S_{ij} \frac{D}{Dt}Q_{ij} \quad (\text{B.9})$$

となる。式 (B.1), (B.2), (B.3), (B.4), (B.5) を代入してまとめると、

$$\begin{aligned} T \frac{D}{Dt}s = & -Ts\partial_i v_i + \partial_j \{v_i(\Pi'_{ij} + \Phi'_{ij} + \sigma_{ij}) - g_j + \mu_m f_j\} \\ & - f_i \partial_i \mu_m - S_{ij}D_{ij} - \sigma_{ij}\partial_i v_j \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

となる。ここで、回転運動による仕事を考慮して、 $\Pi_{ij} = \Pi'_{ij}$, $\Phi_{ij} = \Phi'_{ij} - Q_{ik}S_{kj} + S_{ik}Q_{kj}$ とおいた。式 (B.10) を系全体で積分したものは、熱力学第二法則から正でなければならない。そのためには、式 (B.10) 右辺第 3, 4, 5 項が常に正である必要がある。したがって、 D_{ij} や H_{ij} は Q_{ij} と同じく対称テンソルであることを用いると、流量と力の線形な関係において最も簡単なものは、

$$\begin{pmatrix} f_i \\ D_{ij} \\ \sigma_{ij} \end{pmatrix} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} -\partial_i \mu_m \\ -S_{ij} \\ -\kappa_{ij} \end{pmatrix}; \mathbf{A} = \begin{pmatrix} L_\phi & \gamma \partial_j & 0 \\ -\gamma \partial_j & \lambda & -\beta \\ 0 & \beta & \eta \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

であり、これを適当に置き換えると、第 3 章で用いた時間発展方程式が得ることができる。ただし、 \mathbf{A} は (半) 正定値テンソルでなければならない、 L_ϕ , λ , η は正の値を持つ。これらは、それぞれ濃度の並進拡散、配向場の回転拡散、粘性率を表す。また、非圧縮条件 $\partial_i v_i = 0$ のもとでは濃度場と流れ場の散逸的な結合は無視できるので、 $-\partial_i \mu_m$ と $-\kappa_{ij}$ の結合係数は 0 とした。 γ の項が非対称なのは、これが演算子 ∂_j を含むためであり、また、 β の項が非対称なのは、 $-S_{ij}$ と $-\kappa_{ij}$ の時間反転対称性の違いによる。

ここで、

$$\mu_m = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}, \quad (\text{B.12})$$

$$S_{ij} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_{ij}}, \quad (\text{B.13})$$

$$\partial_j \Pi'_{ij} = -\phi \partial_i \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi}, \quad (\text{B.14})$$

$$\partial_j \Phi'_{ij} = -Q_{jk} \partial_i \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta Q_{jk}} \quad (\text{B.15})$$

となるように、自由エネルギー汎関数 \mathcal{F} を定義すれば、全自由エネルギー $\{\mathcal{F}\{\phi, Q_{ij}\} + \int d\vec{r} \frac{1}{2}\rho v^2\}$ は Lyapunov 関数としての意味を持つ。また、式 (B.15) は、一般的な Ericksen テンソルの表式 $\Phi'_{ij} = \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta (\partial_i Q_{kl})} (\partial_j Q_{kl})$ から非圧縮条件のもとで求まる力と同じ形をしている。

C ネマティックドロップレットの形状について

ここでは、系の自由エネルギー \mathcal{F} の中で界面エネルギー、Frank 弾性エネルギー、アンカリング効果の3つの寄与に注目してネマティックドロップレットの形状に関する考察を行う。

図 C.1 のように、界面に対し平行になるように配向した bipolar 型の prolate な回転楕円体を考える⁵。

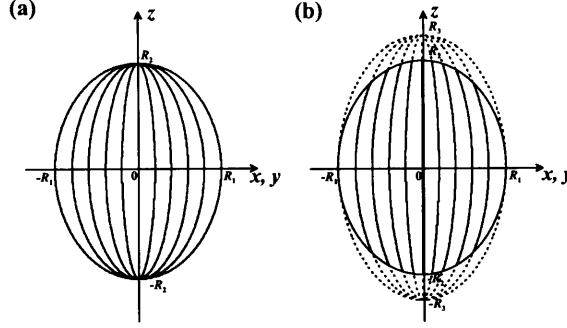


図 C.1: 内部のネマティック相が bipolar 型に配向した prolate 型回転楕円体 (ネマティックドロップレット) の模式図。(a) 界面に対し完全に配向している場合、(b) 完全に配向していない場合。

回転楕円体の短軸を R_1 、長軸を R_2 とすると、その内部の座標 (x, y, z) は

$$(x, y, z) = (R_1 \rho \cos \phi \sin \theta, R_1 \rho \sin \phi \sin \theta, R_2 \rho \cos \theta) \quad (\text{C.1})$$

と表すことができる⁶。また、角度 α, β を用いて配向ベクトルを $\vec{n} = (\sin \alpha \cos \beta, \sin \alpha \sin \beta, \cos \alpha)$ と表す。アンカリング効果が強い極限では図 C.1(a) のように界面において配向ベクトルは完全に配向するが、有限の場合には図 C.1(b) のように短軸 R_1 、長軸 R_3 の回転楕円体を仮想的に取り扱い、その回転楕円体に対し完全に配向しているような状況を考える。そうすると、配向ベクトルの角度は、

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{z \sqrt{x^2 + y^2} R_3}{R_3^2 - z^2 R_1} \right) = \tan^{-1} \frac{k \rho^2 \cos \theta \sin \theta}{k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta}, \quad (\text{C.2})$$

$$\beta = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) = \phi \quad (\text{C.3})$$

というように ρ, θ, ϕ を用いて表すことができる。ここで、 $k = R_3/R_2$ は界面における配向状態を表すパラメータであり、 $k \geq 1$ の値をとる。また完全に配向した状態では $k = 1$ となる。

まず、弾性エネルギー $F_{el}(k, e)$ を計算すると、

$$\begin{aligned} (\partial_i n_j)^2 &= \frac{1}{R_1^2} \frac{2k^2 \rho^2 \cos^2 \theta (k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + k^4 \rho^6 \cos^4 \theta \sin^2 \theta}{\{(k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + (k \rho^2 \sin \theta \cos \theta)^2\}^2} \\ &\quad + \frac{1}{R_2^2} \frac{k^2 \rho^2 \sin^2 \theta (k^2 + \rho^2 \cos^2 \theta)^2}{\{(k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + (k \rho^2 \sin \theta \cos \theta)^2\}^2} \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

⁵3 種類の Frank 弾性係数を考慮することにより、ねじれた bipolar 型ドロップレットが観察されることもあるが、ここでは簡単のため変数近似を用い、通常の bipolar 型のみを扱う。

⁶ただし、 $0 \leq \rho \leq 1$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$ 。

より、一変数近似のもとでは、

$$\begin{aligned}
 F_{el}(k, e) &= \int dV \frac{\tilde{K}}{2} (\partial_i n_j)^2 = \int R_1^2 R_2 \rho^2 d\rho d\cos\theta d\phi \frac{K}{2} (\partial_i n_j)^2 \\
 &= \pi \tilde{K} \left(a(k) R_2 + b(k) \frac{R_1^2}{R_2} \right) \\
 &= \pi \tilde{K} R_0 \left(a(k) e^{2/3} + b(k) e^{-4/3} \right), \tag{C.5}
 \end{aligned}$$

$$a(k) = \int_0^1 d\rho \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{2k^2 \rho^4 \cos^2 \theta (k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + k^4 \rho^8 \cos^4 \theta \sin^2 \theta}{\{(k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + (k\rho^2 \sin \theta \cos \theta)^2\}^2}, \tag{C.6}$$

$$b(k) = \int_0^1 d\rho \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{k^2 \rho^4 \sin^2 \theta (k^2 + \rho^2 \cos^2 \theta)^2}{\{(k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + (k\rho^2 \sin \theta \cos \theta)^2\}^2} \tag{C.7}$$

となる⁷。ここで、 e は $e = R_2/R_1$ で定義され prolate 型回転楕円体の扁長率を表し、 $e \geq 1$ の値をとる。また、 R_0 はこの回転楕円体と同じ体積を持つ球の半径である。つまり $R_0^3 = R_1^2 R_2$ が成り立つ。

$$\frac{da}{dk} = - \int_0^1 d\rho \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{4\rho^4 \cos^2 \theta (k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta) (k^2 + \rho^2 \cos^2 \theta)}{\{(k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + (k\rho^2 \sin \theta \cos \theta)^2\}^3} \leq 0, \tag{C.8}$$

$$\frac{db}{dk} = - \int_0^1 d\rho \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{2k\rho^4 \sin^2 \theta \{k^2 f(k, \rho, \theta) + \rho \cos^2 \theta g(k, \rho, \theta)\}}{\{(k^2 - \rho^2 \cos^2 \theta)^2 + (k\rho^2 \sin \theta \cos \theta)^2\}^3} \leq 0 \tag{C.9}$$

となり⁸、 k に対し単調減少するから、界面における配向が弱くなるほど Frank 弾性エネルギーは小さくなる。 k が大きい場合には、

$$a(k) \approx \int_0^1 d\rho \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{2\rho^4 \cos^2 \theta}{k^2} = \frac{4}{15k^2}, \tag{C.10}$$

$$b(k) \approx \int_0^1 d\rho \int_{-1}^1 d\cos\theta \frac{\rho^4 \sin^2 \theta}{k^2} = \frac{4}{15k^2} \tag{C.11}$$

と近似することができ、ほぼ同じ値をとる。図 C.2(a), (b) はそれぞれ数値計算によって求めた $a(k)$, $b(k)$ と $a(k)/b(k)$ を k に対してプロットしたものである。

次にアンカリング効果について考える。完全に配向した状態 ($k = 1$) の配向ベクトルは界面と平行であるから、界面と配向ベクトルのなす角 $\delta\alpha$ は、 $\delta\alpha = \alpha(1, \theta, \phi) - \alpha(k, \theta, \phi)$ となる。アンカリングに関する自由エネルギー密度を $\tilde{m} \sin^2 \delta\alpha$ とし界面上で積分すると、アンカリング効果に関する自由エネルギー $F_a(k, e)$ が次のように求めることができる⁹。

$$\begin{aligned}
 F_a(k, e) &= 2\pi \tilde{m} \int_{-R_2}^{R_2} dy x \sqrt{1 + \left(\frac{dx}{dy}\right)^2} \sin^2(\alpha(1, \theta, \phi) - \alpha(k, \theta, \phi)) \\
 &= 2\pi R_0^2 \tilde{m} e^{-2/3} \int_{-1}^1 d\cos\theta \sin^2 \left(\theta - \tan^{-1} \frac{k^2 - \cos^2 \theta}{k \cos \theta \sin \theta} \right) \sqrt{e^2 \sin^2 \theta + \cos^2 \theta} \tag{C.12}
 \end{aligned}$$

図 C.3(a), (b) は、それぞれいくつかの e , k の値における $F_a(k, e)$ の k , e に対する振る舞いを数値計算によって求めたものである¹⁰。 $F_a(k, e)$ は k に対して、 $F_a(k = 1, e) = 0$ より単調増加する。

⁷ $\tilde{K} \approx K_Q Q^2$.

⁸ ここで、 $f(k, \rho, \theta) = (k^2 - \rho \cos^2 \theta)^2 + \rho^2 \cos^2 \theta \{k^2(4 - \rho^2 \sin^2 \theta) - 3\rho^2 \cos^2 \theta\}$, $g(k, \rho, \theta) = 2(k^4 - \rho^4 \cos^4 \theta) + (k^2 - \rho \cos^2 \theta)^2 + k^2 \rho^4 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$ は、 $k \geq 1$, $0 \leq \rho \leq 1$, $0 \leq \theta \leq \pi$ という条件のもとで、いずれも正である。

⁹ $\tilde{m} \approx mQ(\Delta\phi)^2/\xi$. $\Delta\phi$ と ξ はそれぞれ二相間の濃度差と界面の厚さ。

¹⁰ $2\pi R_0^2 \tilde{m} = 1$ とおいている。

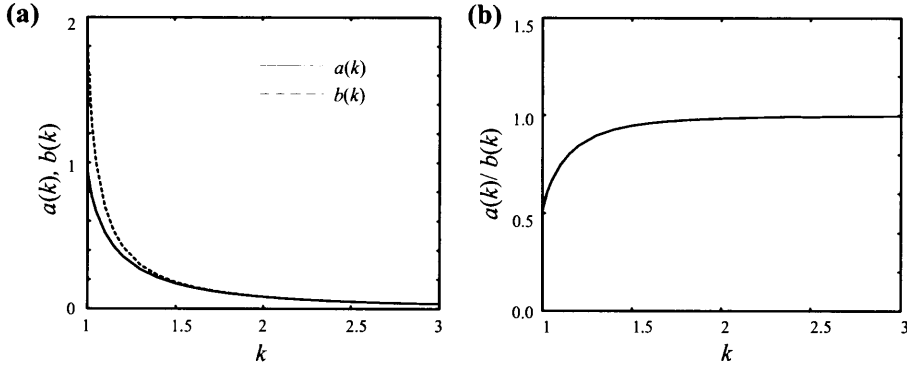


図 C.2: ネマティックドロップレットのFrank 弾性エネルギー $F_{el}(k, e)$ 中のパラメータ $a(k)$ と $b(k)$ (図 (a)) と $a(k)/b(k)$ (図 (b)) のアンカリングパラメータ k 依存性.

一方, e の変化に対しては, e が大きくなるにつれ減少した後, 増加する. ある固定した k に対し $F_a(k, e)$ を最小にする e を $e_a(k)$ とし, これを $F_{el}(k, e)$ よりもとまる $e_{el}(k) = \sqrt{2b(k)/a(k)}$ とともに図 C.4 に示した. いずれも k に対し単調に減少する.

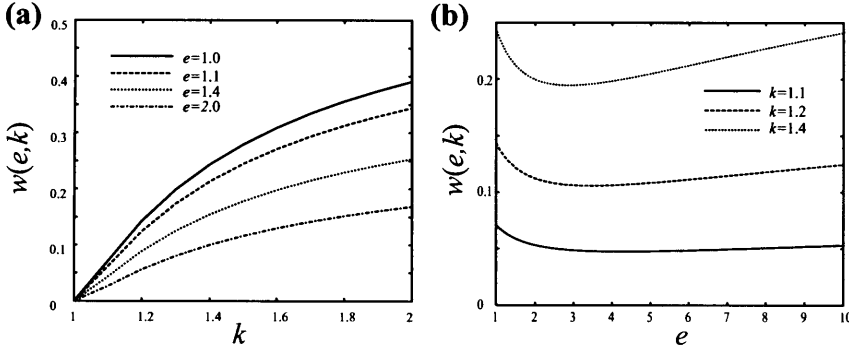


図 C.3: ネマティックドロップレットのアンカリング効果に関する自由エネルギー $F_a(k, e)$ のいくつかの e と k の値に対する k 依存性 (a) と e 依存性.

アンカリングの影響が大きい場合 ($k \gtrsim 1$) には, 式 (C.12) は,

$$F_a(k, e) \approx 2\pi\tilde{m}R_0^2 e^{1/3} (k-1)^2 \hat{F}_a(e), \quad (C.13)$$

$$\hat{F}_a(e) = \int_{-1}^1 d\theta \cos^2 \theta (1 + \cos^2 \theta)^2 \sqrt{1 + e^{-2} \left(\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \right)^2}$$

と近似することができる. しかしながら, $\hat{F}_a(e)$ は有限の e に対して発散してしまい, これが収束するためには e は十分大きい必要があり, その極限で $\hat{F}_a(\infty) = 25\pi/16$ となる. 一方, 式 (C.13) 中の係数 $e^{1/3}(k-1)^2$ は, e の増大に対し発散する. したがって, $e_a(k)$ は, 式 (C.13) が適用できる $k \gtrsim 1$ において, $e \sim (k-1)^{-6}$ と振舞うことが予想される. また, $e_{el}(k \rightarrow 1)$ は 1.9701 に収束する¹¹.

¹¹ $a(1) = \int_0^1 dx \left(\frac{-33x^2 + 40x^4 - 8x^6}{3(2-x^2)^3} + \frac{x(-11+10x^2-x^4)}{2(2-x^2)^{7/2}} \ln \frac{1-x\sqrt{2-x^2}}{1+x\sqrt{2-x^2}} \right) \approx 0.946784$,

アンカリングの効果が小さい場合 ($k \gg 1$) には, $\alpha(k \gg 1, \theta, \phi) \approx 0$ より, 式 (C.12) は,

$$F_a(k \gg 1, e) = 2\pi R_0^2 e^{-2/3} \bar{m} \int_{-1}^1 d\cos\theta \cos^2\theta \sqrt{e^2 \sin^2\theta + \cos^2\theta} \quad (\text{C.14})$$

となり, これは $e \approx 1.903$ で最小となる. したがって, $e_a(k \gg 1) = 1.903$. また, Frank 弾性エネルギーに関しては, $a(k \gg 1) \approx b(k \gg 1)$ より $e(k \gg 1) \approx 1.414$ となる.

界面エネルギーに関する自由エネルギー $F_s(e)$ は, 界面張力 σ に界面量をかけることにより¹²,

$$\begin{aligned} F_s(e) &= \sigma \times 2\pi \left(R_1^2 + \frac{R_1 R_2^2}{\sqrt{R_2^2 - R_1^2}} \cos^{-1} \frac{R_1}{R_2} \right) \\ &= 2\pi R_0^2 \sigma \left(e^{-2/3} + \frac{e^{4/3}}{\sqrt{e^2 - 1}} \cos^{-1} e^{-1} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

となり, これは e に対し単調増加関数である.

ネマティックドロプレットの自由エネルギー $F_d(k, e)$ は, 以上の3つの寄与の和であり, これを最小化する k , e がドロプレットの構造を決定する.

$$\frac{\partial}{\partial k} F_d(k, e) = \frac{\partial}{\partial k} \{F_{el}(k, e) + F_a(k, e)\} = 0, \quad (\text{C.16})$$

$$\frac{\partial}{\partial e} F_d(k, e) = \frac{\partial}{\partial e} \{F_{el}(k, e) + F_a(k, e) + F_s(e)\} = 0 \quad (\text{C.17})$$

式 (C.12) より, アンカリング効果が大きい極限 ($\bar{m} \gg 1$) では, 配向ベクトルは完全に界面に平行に配向する ($k = 1$). このとき, 式 (C.5) と (C.15) によって e が求まる. さらに, 界面張力が小さい場合 ($\sigma \approx 0$), 式 (C.5) より, $e = \sqrt{2b/a} \approx 1.9701$ で最小となる. 前述の通り, $\frac{\partial}{\partial e} F_{el}(k, e) = 0$, $\frac{\partial}{\partial e} F_a(k, e) = 0$ の解としての $e = e(k)$ は, いずれも k の単調減少関数であり (図 C.4), これは界面に対しより配向するほど, 扁長率が大きくなることを意味している. 図 C.5 は, それぞれ $e_{el}(k)$, $e_a(k)$ を

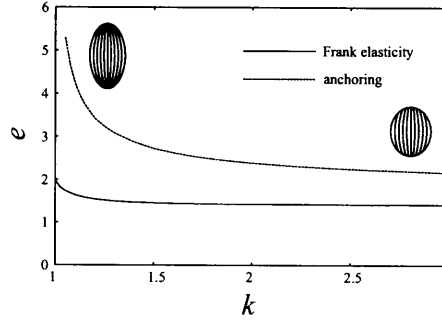


図 C.4: ある k に対し $F_{el}(k, e)$ と $F_a(k, e)$ を最小にする e の k 依存性.

代入したときの Frank 弾性エネルギー $F_{el}(k, e_{el}(k))$ とアンカリングに関するエネルギー $F_a(k, e_a(k))$ の k 依存性である. ただし, それぞれ係数は無視した. これから分かるように F_{el} は k に対し増加し, 逆に F_a は減少する関数である. したがって, 界面張力を考慮しなくても, ネマティックドロプレットは有限の形状となり, その構造は Frank 弾性係数 \bar{K} とアンカリングパラメータ \bar{m} によって

$$b(1) = \int_0^1 dx \left(\frac{-63x^2 + 38x^4 - 7x^6}{3(2-x^2)^3} + \frac{x(-21 + 16x^2 - 4x^6 + x^8)}{2(2-x^2)^{7/2}} \ln \frac{1-x\sqrt{2-x^2}}{1+x\sqrt{2-x^2}} \right) \approx 1.84015$$

¹² $\sigma \approx K_\phi(\Delta\phi)^2/\xi \sim k_B T/\xi^2$.

決定される。ただし、 $\partial/\partial k\{F_{el}(k, e_{el}(k)) + F_a(k, e_a(k))\} = 0$ の解が系の構造を決定するわけではない。界面張力を考慮した場合には、このようにして決まった構造より扁長率の小さい構造となる。

また、式 (C.5), (C.12), (C.15) は、ネマティックドロップレットの大きさ R_0 にも依存する。Frank 弾性エネルギーは R_0 、アンカリング効果と界面エネルギーは R_0^2 に比例して増大することから、ドロップレットが小さい場合には Frank 弾性エネルギーの寄与が、また大きい場合にはアンカリング効果と界面エネルギーが重要になってくる。

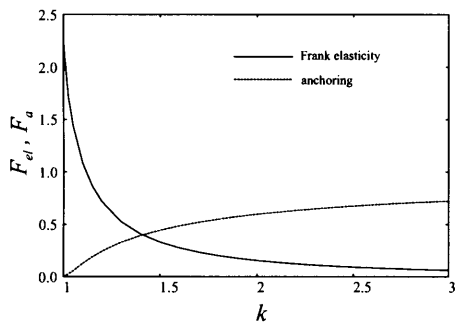


図 C.5: $e_{el}(k)$, $e_a(k)$ を代入したときの Frank 弾性エネルギー $F_{el}(k, e_{el})$ とアンカリングに関するエネルギー $F_a(k, e_a(k))$ の k 依存性.