



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液晶の電場誘起乱流による負の粘性
Author(s)	小林, 史明
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14301号
Issue Date	2020-12-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14301
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/80244
Type	doctoral thesis
File Information	Fumiaki_Kobayashi.pdf



令和2年度博士論文

液晶の電場誘起乱流による負の粘性

Negative viscosity of liquid crystals in the presence
of turbulence induced by an electric field

北海道大学大学院工学院 応用物理学専攻

凝縮系物理工学講座 ソフトマター工学研究室

小林 史明

目次

第1章 序論

1.1 負の粘性.....	1
1.2 本研究の目的.....	4
1.3 本論文の構成.....	4

参考文献

第2章 液晶

2.1 液晶とは.....	7
2.2 Frank の弾性自由エネルギー	8
2.3 誘電異方性	9
2.4 屈折率異方性.....	11
2.5 Fredericks 転移.....	13
2.6 液晶における欠陥.....	15
2.7 液晶の流体力学.....	20
2.8 連続体理論(基礎方程式).....	20
2.9 分子場	23
2.10 角運動量保存則.....	24
2.11 粘性応力テンソル.....	27
2.12 Ericksen の応力.....	30
2.13 Ericksen-Leslie 理論のまとめ.....	32
2.14 せん断流とずり粘性.....	32
2.15 散逸構造.....	36
2.16 液晶電気対流.....	37
2.17 Dynamic scattering mode.....	40
2.18 レオロジー	45

参考文献

第3章 液晶サンプルと測定系

3.1 液晶サンプルとその物性値.....	49
3.2 レオメーターならびに電気測定系.....	50

参考文献

第4章 液晶乱流における負の粘性

4.1 負のせん断応力と自発せん断流れ.....	53
4.2 電場誘起の液晶乱流の画像.....	54
4.3 S字曲線, 履歴曲線及びスケーリング則.....	55
4.4 S字曲線の温度依存と印加周波数依存性.....	57
4.5 外部バネ導入により発生する負の粘性起源の自励振動.....	60
4.6 負の粘性の理論的考察.....	63
4.7 応力の実験的分離.....	67
4.8 S字曲線の理論的再現.....	68
4.9 補足.....	71
4.10 本章のまとめ.....	72

参考文献

第5章 液晶 EBBA における負の粘性と導電率依存性

5.1 EBBA における負のせん断応力.....	74
5.2 乱流の顕微鏡画像.....	75
5.3 N字曲線とスケーリング則.....	75
5.4 $E_0 - f$ 相図と導電率依存性.....	78
5.5 自励振動のモデル化.....	82
5.6 N字曲線と状態相図.....	83
5.7 自励振動の解析.....	86
5.8 得られた G_M の評価.....	89
5.9 本章のまとめ.....	91

参考文献

第6章 結論

6.1 本論文のまとめ展望.....	93
--------------------	----

謝辞.....	95
---------	----

1. 序論

1.1 負の粘性

粘度とは流体の持つ流れに対する抵抗を表す量であり、一般に正の値を持つ。流れは外力が働かなければ、この抵抗力のため減衰してやがて静止する。一方、外部からエネルギーが供給される非平衡開放系では流れが増幅することがある。このとき、粘度が負になったと見なすことができる。このような、見かけの負性粘度は種々の流体において、1990年代から活発に探索が行われるようになった。本研究は液晶において負性粘度の研究を行ったものである。以下では本研究の位置づけを示すために負の粘性の研究背景を述べる。

1995年に Bacri らは水に磁性粒子を分散した系で磁場の印加により見かけの粘度が減少することを実験的に示した[1]。磁性粒子は磁化されているので、交流電場下では磁場の变化に合わせて磁化の向きが変化する。ある条件の下では多数の粒子が同期し、一定方向に回転するようになり、マクロな流れの発生、つまり負性粘度の発現が期待されていた。実際、Fig. 1.1 に示すように十分に周波数の大きい交流磁場を系に印加すると見かけの粘度が減少させることが報告されている。後に、同じく磁性粒

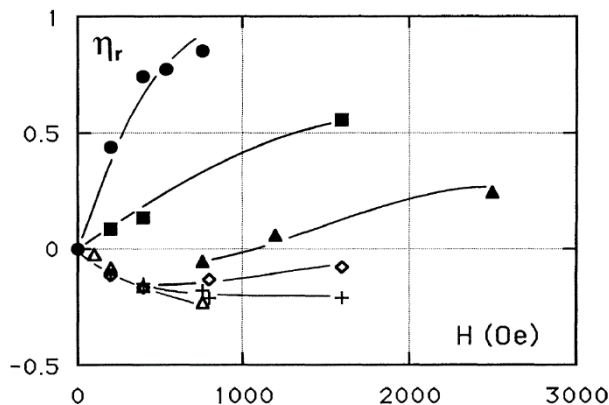


Fig. 1.1. 水に磁性粒子が分散された系での粘度の磁場依存性。プロットにおいて、横軸は交流磁場の周波数 f 、縦軸は H を磁場の強度としたとき、粘度の減少分で $\eta_r = (\eta(H, f) - \eta(0, 0)) / \eta(0, 0)$ である。[1]

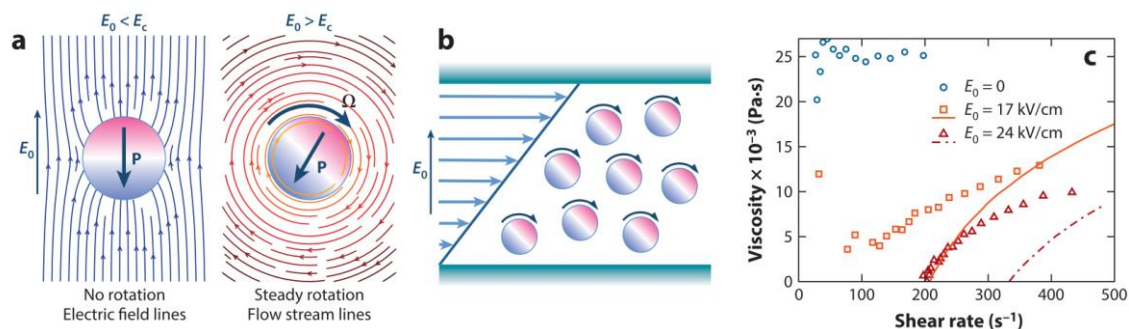


Fig.1.2. Quincke 回転の模式図。(a)電場印加時に生じる双極子モーメント P 。しきい値未満の電場では粒子は回転しないが、しきい値以上で回転をする。(b)せん断流下での Quincke 回転の模式図。(c)各電場強度に対する粘度のせん断速度依存性[7]。

子を用いて Zeuner らはより詳細に実験を行っている[2]. しかし、これらの実験では見かけの粘度は負には至らなかった.

一方、電場によっても同様な効果が得られている. この場合、誘電性の粒子を導電性の流体中に分散させたサンプルが用いられており、あるしきい値以上の電場を印加すると粒子は自発的に回転を始める. この現象は Quincke 電気回転と呼ばれている[3-7]. Quincke 電気回転に関して、分散された粒子に電場が印加されると、粒子表面に Fig. 1.2(a)に示すような電荷分布が発生し、その電荷分布により電場と逆向きの双極子モーメ

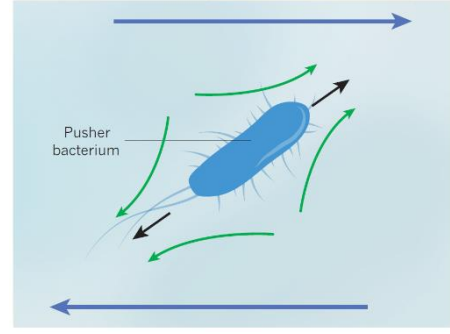


Fig.1.3. 大腸菌の模式図. 後部の鞭毛を使って泳ぐ. [8]

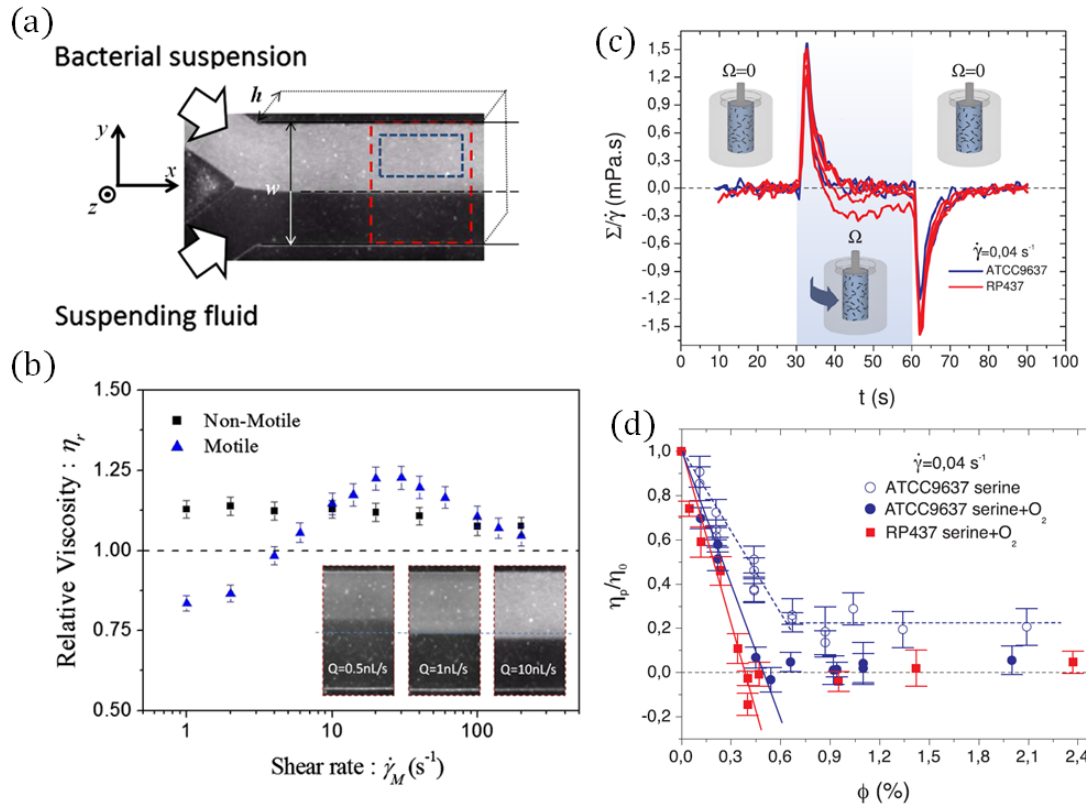


Fig.1.4. (a) Gachelin らによる Y 字 Hele-shaw セルでの実験で Y 字上方より大腸菌の懸濁液を、下方より溶媒のみを注入している. 粘度の比により2液の界面の位置が変化することを利用して精度良く粘度比を測定している. (b) 2つの流体の粘度を η_1, η_2 としたとき、粘度比 $\eta_r = \eta_1/\eta_2$ のせん断速度依存性. 低せん断側において、バクテリアのアクティビティによる粘度の減少が実験的に測定された[11]. (c) López らにより行われた低粘度用にカスタマイズされたレオメータでの実験. 大腸菌の懸濁液で負の見かけの粘度が観測された. (d) 種々のサンプルで濃度を変化させて行った結果[12].

ントが誘起される. このときの双極子モーメントは不安定であり, その向きを反転させようとして粒子は回転を始める. この系でも 1999 年に Lobry らによって Fig. 1.2 に示すように実際に粘度の減少が実験的に確かめられた[3]. Fig. 1.2 で 24 kV/cm のカーブにおいて, せん断速度が 200 s^{-1} のとき見かけの粘度がゼロになっているように見え, 自発的な流れの存在が示唆されるが自発流れの存在は報告されていない.

生物系においては鞭毛などの駆動部位を持つバクテリア(Fig. 1.3)が分散された系において実験および理論[7-21]の両面から, 負の粘度の研究がされてきた. 大腸菌やクラミドモナスに代表されるアクティブマターはその内部に貯蔵もしくは外部の化学エネルギーを消費して鞭毛を動かして流体中を泳ぐ. Pusher と呼ばれるタイプのアクティブマターはその分散された流体の見かけの粘度を減少させる(逆は Puller). 2009 年に Sokolov らは枯草菌を準二次元系に閉じ込めた系で粘度の減少を実験的に確かめた[9]. 2013 年に Gachelin らは大腸菌の分散系で Y 字型の Hele-Shaw セルを用いて純粋な分散液と大腸菌の懸濁液の界面の位置を測定して精度よく粘度のせん断速度依存性を測定した(Fig. 1.4)[11]. これにより, 運動性を有する大腸菌と運動性を失ったものを比較して低せん断領域において大腸菌の運動性による粘度の減少を示した.

しかし, 上記の多くの実験では粘度の減少は観測されたが, 負の粘性は観測されなかった. しかしながら, 2015 年に López らは $10^{-3} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の精度を有する低粘度用にカスタマイズされたレオメーターを用いて, 大腸菌のアクティブ分散系において, その絶対値は小さいが流体が負の見かけの粘度 ($-0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) を持つことを示した(Fig. 1.4)[12]. また近年, 注目されているのは高濃度において液晶性を示すバクテリアのアクティブ粒子分散系である(Fig. 1.5)[16]. このようなアクティブ液晶は理論的に負の見かけの粘度や超流動性, 降伏応力性, 履歴性などの非線形レオロジー特性を示すことが予測されている[17].



Fig. 1.5. 高濃度の大腸菌分散系の画像. [15]

最後に, 共同研究者の Nagaya らが液晶で行った研究を紹介する[23]. 液晶は棒状の分子からなる流体であり, 分子の平均の配向方向はダイレクターによって表される(後述). このダイレクターと流れは結合しており, 流れはダイレクターの変化を誘起し, 逆にダイレクターの変化は流れを誘起する. 液晶はその配向方向によりその粘度を変化させる. 液晶は電場によっても, そのダイレクターを変化させるため, 電場によりその流体の粘度を変化させることが可能であ

る。液晶においても電場印加による見かけの粘度の減少は報告されている[24]。最近 Nagaya らはネマチック液晶の MBBA (*p*-methoxybenzylidene-*p*'-*n*-butylaniline) における粘度 η の電圧 V 依存性を測定した (Fig. 1.6)。ここで、データ曲線が複数あるのは誘電異方性 $\Delta\epsilon$ (2章で説明)が異なるからである。誘電異方性 $\Delta\epsilon$ が負のデータに着目すると、60 V 程度まで電圧と共に粘度が一旦上昇するが、その後、減少に転じて 0 V のときよりも粘度が小さくなっている。約 160 V において最小の見かけの粘度が得られた。この最小の粘度は、ダイレクターが空間的に一定方向を向いた状態に

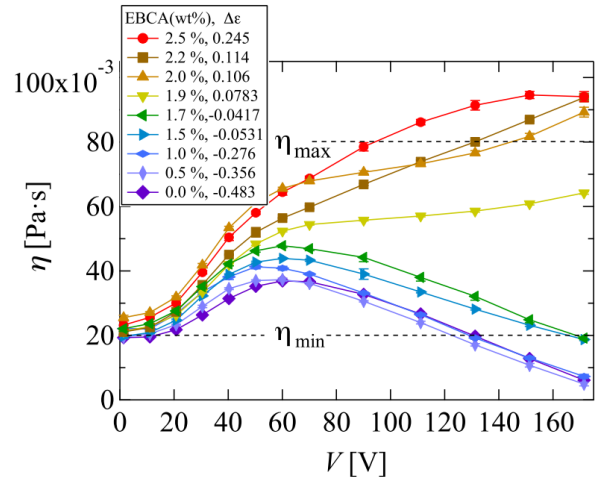


Fig.1.6. Nagaya らによる MBBA と EBCA の混晶系での粘度の電圧依存性[23].

における最小の粘度 (Fig. 1.6 において $\eta_{\min}$ の破線)を下回っている。この結果は液晶においても負の粘性が観測される可能性を示唆している。本研究はこれに触発されて行ったものである。

1.2 本研究の目的

これまでに述べてきたように、負の粘性は様々な流体系で研究されてきた。本論文では Nagaya らの研究結果を踏まえ、液晶における負性粘度の探索を第一の目的とした。結果として、今まで報告例のない極めて大きな負の粘性の観測に成功した。この巨大負性粘度は、今まで観測されたことのない負の粘性を起源とする非平衡非線形現象を通常の(特別に設計された超高感度ではない)レオメーターにより観測することを可能とする。本研究の第二の目的は、自発流れ、せん断速度とせん断応力における非線形関係、自励振動等の負性粘度に特有な現象を観測することである。また、せん断応力の電場振幅依存性や自発せん断速度の電場振幅および周波数依存性の詳細な測定、MBBA 以外液晶での負の粘性の探求、負の粘性の理論的考察も目的として掲げる。

1.3 本論文の構成

以下の本論文の構成を述べる。

第2章では、液晶の異方性、連続体力学、乱流等に関して本研究において必要な基礎的な事項を紹介する。特に、液晶の流体力学については詳しく説明する。また、レオロジーについても簡単に紹介する。

第3章においては実際に用いた液晶サンプルと実験系に関して述べる。サンプルについては

用いた液晶の構造式, 物性値, ドープしたイオン性物質の構造式を述べる. 実験系に関しては, サンプルの観察とレオロジー測定を同時に行える装置に関して説明を行う.

第4章では液晶 MBBA のみを用いた種々の結果に関して述べる. ここでは, 負のせん断応力の発見から始まり, 自発せん断速度の電場振幅依存性, サンプルの顕微鏡観察, S 字曲線及び履歴曲線, そのスケーリング則を示し, 液晶で観測されたこれらの現象と平衡系の強誘電性相転移に伴う現象との類似性に言及する. また, コイルバネを取り付けたことによって発生した自励振動を紹介する. さらに, Ericksen-Leslie 理論を用いた負の粘性の起源の考察, 実験結果の再現を行う.

第5章では主に MBBA と同族の液晶 EBBA (*p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline)を用いた結果に関して述べる. ここでは, EBBA にドープするイオン性物質の濃度を変化させ3つのサンプルを作成する. これら3つに加え比較用の MBBA のサンプルを用いて S 字曲線の電場振幅と周波数依存性の測定, 自発せん断速度の電場振幅と周波数依存性の2次元相図の作成を行う. さらに, この研究で見出された新しいタイプの自励振動を紹介し, 負の粘性由来の非線形レオロジー要素と粘弾性要素を組み合わせたモデルによりこの自励振動のメカニズムの解明及び再現を行う.

第6章では本研究で得られた知見をまとめるとともに, 今後の展望について述べる.

参考文献

- [1] J.-C. Bacri, R. Perzynski, M. I. Shliomis, and G. I. Burde, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2128 (1995).
- [2] A. Zeuner, R. Richter, and I. Rehberg, *Phys. Rev. E* **58**, 6287 (1998).
- [3] L. Lobry and E. Lemaire, *J. Electrostat.* **47**, 61 (1999).
- [4] E. Lemaire, L. Lobry, N. Pannacci, and F. Peters, *J. Rheol.* **52**, 769 (2008).
- [5] H. F. Huang, M. Zahn, and E. Lemaire, *J. Electrostat.* **68**, 345 (2010).
- [6] H. F. Huang, M. Zahn, and E. Lemaire, *J. Electrostat.* **69**, 442 (2011).
- [7] D. Saintillan, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **50**, 563 (2018).
- [8] M. C. Marchetti, *Nature* **525**, 37 (2015).
- [9] A. Sokolov and I. S. Aranson, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 148101 (2009).
- [10] S. Rafaï, L. Jibuti, and P. Peyla, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 098102 (2010).
- [11] J. Gachelin, G. Miño, H. Berthet, A. Lindner, A. Rousselet, and E. Clément, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 268103 (2013).
- [12] H. M. López, J. Gachelin, C. Douarche, H. Auradou, and E. Clément, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 028301 (2015).
- [13] Y. Hatwalne, S. Ramaswamy, M. Rao, and R. A. Simha, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 118101 (2004).
- [14] B. M. Haines, A. Sokolov, I. S. Aranson, L. Berlyand, and D. A. Karpeev, *Phys. Rev. E* **80**, 041922 (2009).
- [15] D. Saintillan, *Exp. Mech.* **50**, 1275 (2010).
- [16] M. C. Marchetti, J. F. Joanny, S. Ramaswamy, T. B. Liverpool, J. Prost, Madan Rao, and R. Aditi Simha, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1143 (2013).
- [17] L. Giomi, T. B. Liverpool, and M. C. Marchetti, *Phys. Rev. E* **81**, 051908 (2010).
- [18] S. D. Ryan, B. M. Haines, L. Berlyand, F. Ziebert, and I. S. Aranson, *Phys. Rev. E* **83**, 050904(R) (2011).
- [19] A. Loisy, J. Eggers, and T. B. Liverpool, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 018001 (2018).
- [20] H. Gruler, U. Dewald, and M. Eberhardt, *Eur. Phys. J. B* **11**, 187 (1999).
- [21] S. Ramaswamy, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 323 (2010).
- [22] M. C. Marchetti, J. F. Joanny, S. Ramaswamy, T. B. Liverpool, J. Prost, M. Rao, and R. A. Simha, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1143 (2013).
- [23] T. Nagaya, Y. Satou, Y. Goto, Y. Hidaka, and H. Orihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 074002 (2016).
- [24] K. Negita, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 353 (1995).

2. 液晶

2.1 液晶とは

以下に説明する液晶に関する基本的な事柄は参考文献[1-14]をもとに説明する。液晶とは一般に棒状分子(Fig. 2.1)からなる物質で、液体と結晶の中間状態にあり、液体の流動性と結晶の異方性を持つ。一般に液晶は低温から高温側への温度上昇に伴い結晶相、液晶相、液体相と変化する。例外的に、昇温過程では液晶相をとらず、降温過程においてのみ液晶相をとるモノトロピック液晶も存在する。昇温と降温の両方で液晶相を示す液晶は特にエナントロピック液晶と呼ばれている。棒状分子からなる液晶は長軸と単軸方向で異なった誘電率、導電率、屈折率を有し、電場や磁場に応答するとともに光学的变化を示す。この性質を活かし、液晶はディスプレイなどの表示素子に利用されている。

MBBA (*p*-methoxybenzylidene-*p*'-*n*-butylaniline)

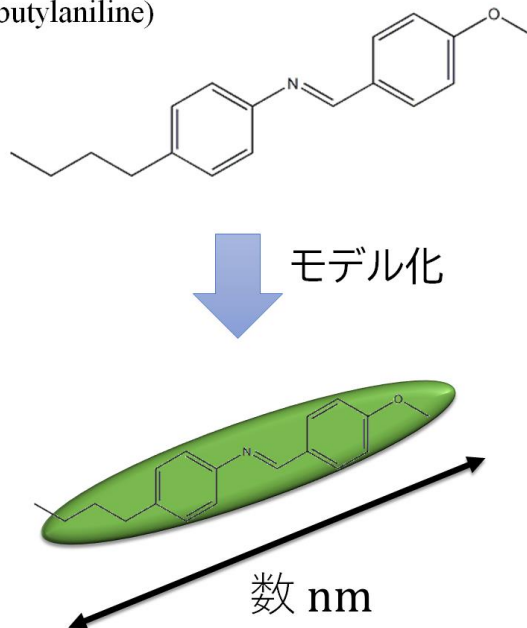


Fig. 2.1. 液晶分子の例。棒状分子は電気、磁気、光学的異方性を持つ。

以下では、分子の重心と配向(分子の長軸の平均の向き)に着目し、もう少し詳しく液晶状態(相)について説明する。Fig. 2.2 の(c)に示す液体状態(等方相)では分子の位置に加えて、配向の秩序もない。一方、結晶状態(a)では分子は規則正しく配置されており、位置と配向の秩序が両方ある。液晶状態は、この液体状態と結晶状態の中間にあり(Fig. 2.2(b)), 位置の秩序はないが、配向の秩序はある状態である。特に、ここで示したように長距離的な配向の秩序を有する

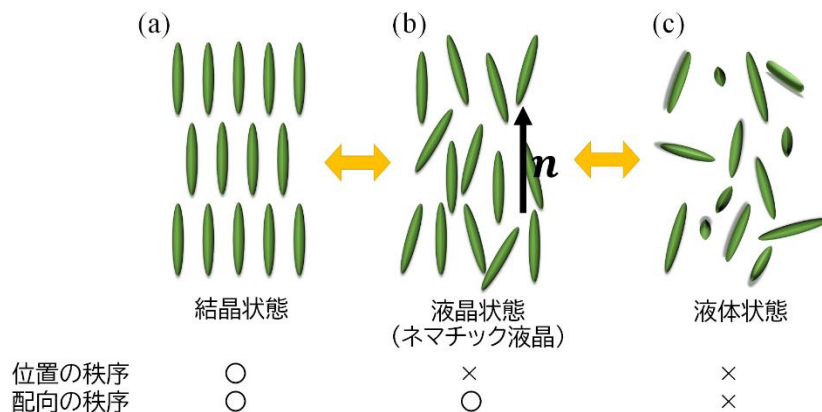


Fig. 2.2. 棒状分子が示す3つの状態。

が位置の秩序を有さない液晶をネマチック液晶という。Fig. 2.2(b)でも分かるように、液晶分子は平均の配向方向のまわりで空間的、時間的にゆらいていることに注意せよ。図でベクトル $\mathbf{n}$ はこの平均の配向方向に平行な単位ベクトルであり、ダイレクターもしくは配向ベクトルと呼ばれる（一般に液晶では極性がないので、 $\mathbf{n}$ と $-\mathbf{n}$ は同じ状態を表している）。

ネマチック相の液晶分子は平均的には方向が揃っているが、前述したように、微視的には空間的にゆらいている。そこで、ネマチック相における配向の程度を示すための量として配向秩序パラメータ S を定義する。今、平均の配向方向を z 軸方向とし、液晶中の微小ではあるが十分に液晶分子が含まれる領域 δV の中に N 個の液晶分子が含まれているとする。ここで i 番目の液晶分子の向きを単位ベクトル $\mathbf{a}_i$ で表せるとして、これらの液晶分子の z 軸方向の成分の平均 $\langle a_z \rangle$ は、

$$\langle a_z \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_{iz} \quad (2.1.1)$$

と表されるだろう。しかしながら、ネマチック液晶では反対方向を向く分子がそれぞれ同数ずつ存在しているため、液晶分子の頭と尾を区別している場合にこの値は0になってしまう。また、頭尾の区別のない分子では $\mathbf{a}_i$ の向きをランダムにとることにすれば同様に0である。そこで、 $\langle a_z \rangle$ の二乗平均 $\langle a_z^2 \rangle$ を考えると、

$$\langle a_z^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_{iz}^2 \quad (2.1.2)$$

と書くことができ、この場合は先ほどのように和は0になることがなくなる。Fig.2.2(a)の完全配向では、 $\langle a_z^2 \rangle = 1$ となることが明らかであり、Fig.2.2(c)の等方相では $\langle a_x^2 \rangle = \langle a_y^2 \rangle = \langle a_z^2 \rangle$ 、 $\langle a_x^2 \rangle + \langle a_y^2 \rangle + \langle a_z^2 \rangle = 1$ 、であるため、 $\langle a_z^2 \rangle = 1/3$ となる。Fig.2.2(b)の液晶状態では $\langle a_z^2 \rangle$ がこれらの間の値をとるため、 $\langle a_z^2 \rangle$ が配向秩序を表現するのに適した量であると考えられる。これを用いて等方相において0、完全配向において1になるように秩序パラメータとして S を定義すると、秩序パラメータ S は、

$$S = \frac{1}{2} (3\langle a_z^2 \rangle - 1) \quad (2.1.3)$$

と書くことができる。

2.2 Frank の弾性自由エネルギー

ネマチック液晶の状態は S と $\mathbf{n}$ で記述され、これらは一般に場所の関数となる。しかし、温度一定の下では、 S は場所によらずほぼ一定として扱うことができるので、以下では $\mathbf{n}$ の空間変化だけを考える。 $\mathbf{n}$ が空間変化すると弾性エネルギーが現れる。ここでは、系の配向変化に伴う自由エネルギー変化をダイレクター $\mathbf{n}$ を用いて表した Frank の弾性自由エネルギーを紹介する[1, 3, 9, 10]。配向ひずみが存在するとき(Fig. 2.3)自由エネルギーが蓄えられるが、このときのエネルギー F はエネルギー密度 f を用いて、

$$F = \int f_d d\mathbf{r} \quad (2.2.1)$$

と書ける。ネマチック液晶に対しては、この弾性自由エネルギーはダイレクターが一様に揃って

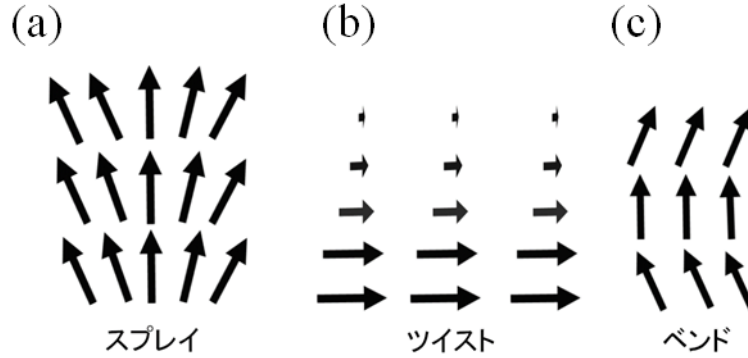


Fig. 2.3. 各変形モード.

いるときに極小値をとる. さて, 詳しい導出は省略するが, f を配向場 $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ で表わすと, 以下のようになる.

$$f_d = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 \quad (2.2.2)$$

(2.2.2)式において各項は, Fig. 2.3(a-c)に示すように, 第 1 項はスプレイ(a), 第 2 項はツイスト(b), 第 3 項はベンド(c)の配向変形に対応している. これに対応して弾性定数 K_1, K_2, K_3 はそれぞれ, スプレイ, ツイスト, ベンドの Frank 弾性定数と呼ばれている. 変形状態でエネルギーが増大するためには, これらの定数は正でなくてはならない. これらの値は液晶によって異なるが, ネマチック液晶の MBBA ではいずれも $\sim 10^{-11}$ N 程度の値をとる.

2.3 誘電異方性

液晶のもつ異方性として, 誘電異方性 [1, 3, 9, 10] は重要である. 誘電率はテンソル量であるが, ネマチック相は一軸性であるから対角化した誘電率テンソルの対角 3 成分のうち 2 成分は等しく, 異方性パラメータとしてダイレクターに平行

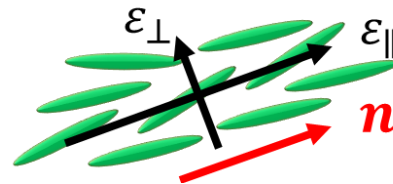


Fig. 2.4. 液晶分子のもつ誘電異方性の概念図.

な誘電率 $\epsilon_{||}$ と垂直な誘電率 $\epsilon_{\perp}$ の差, すなわち誘電異方性 $\Delta\epsilon$ を用いる. (Fig. 2.4)

液晶分子は分子形状の異方性により分極のしやすさが方向によって異なり, 電気および磁氣的異方性をもつことになる. このため外部から電場をかけると, 液晶分子は電場または磁場と相互作用し, その配向方向を変える. 配向方向は液晶分子の誘電異方性によって決まる. 液晶は磁気異方性も持つので, 磁場に対しても同様な効果を示す.

電場との相互作用による自由エネルギー密度 f_{el} は,

$$f_{el} = -\frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{\alpha\beta} E_{\beta} E_{\alpha} \quad (2.3.1)$$

で与えられる. ただし, $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \epsilon_0, \epsilon_{\alpha\beta}$ はそれぞれ電場, 電束密度, 真空の誘電率, 比誘電率テンソルである.

ダイレクター $\mathbf{n}$ と電場 $\mathbf{E}$ が Fig. 2.5 に示されるような方向を向いているとき, 電束密度 $\mathbf{D}$ は以

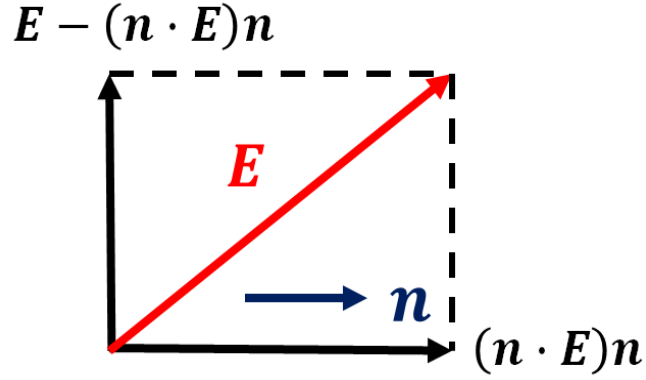


Fig. 2.5. ディレクター $\mathbf{n}$ に垂直・平行な電場 $\mathbf{E}$ の成分.

下のように計算できる.

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon_0 \varepsilon_{||} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} + \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} (\mathbf{E} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}) \\ &= \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} \mathbf{E} + \varepsilon_0 (\varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} \end{aligned}$$

成分で表せば,

$$\begin{aligned} D_{\alpha} &= \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} E_{\alpha} + \varepsilon_0 \Delta \varepsilon n_{\beta} E_{\beta} n_{\alpha} \\ &= \varepsilon_0 (\varepsilon_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \varepsilon n_{\beta} n_{\alpha}) E_{\beta} \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

よって, 比誘電率テンソルは

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + \Delta \varepsilon n_{\alpha} n_{\beta} \quad (2.3.3)$$

となる. これを式(2.3.1)へ代入すれば

$$f_{el} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_{\perp} \mathbf{E}^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (2.3.4)$$

が得られる. ディレクターが関係するのは右辺第2項のみである. $\Delta \varepsilon$ が正の場合はディレクターが電場の方向, 負の場合は電場と垂直な方向を向こうとすることがわかる.

2.4 屈折率異方性

水のような一様な(光学的異方性のない等方的な)物質中を進む光の速さは偏光方向に依存しない。しかし、液晶のような光学的に異方性のある物質では、偏光方向によって異なる屈折率を持つ。そのためサンプルに入射した光は液晶の配向によってその状態が変化する。光軸方向に偏光した光に対する屈折率を n_e 、垂直方向に偏光した光に対する屈折率を n_o で表すと、屈折率楕円体($x^2/n_o^2 + y^2/n_o^2 + z^2/n_e^2 = 1$)は Fig. 2.6 のようになる。入射光方向に垂直で原点を通る断面を考える。この断面は一般的に楕円となり、長軸と短軸の長さがこの方向に進む光の2つの固有偏光に対する屈折率となる。光軸方向(z 軸)に進む光に対しては断面が円となるため屈折率の異方性は現れない。一方、光軸と垂直方向に進む光に対しては断面が楕円となり、屈折率は n_e と n_o である。この2つの屈折率の差 $\Delta n = n_e - n_o$ は屈折率異方性(複屈折)[3, 8, 9, 13]と呼ばれている。光軸に対して任意の角度 θ で進む光に対して $n(\theta)$ は

$$n(\theta) = \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}} \quad (2.4.1)$$

で与えられる。ネマチック液晶は $n_e > n_o$ で正の複屈折を示す。また、ダイレクターに平行、垂直方向の光に対する屈折率という意味で $n_{||}, n_{\perp}$ を用いると、 $n_e = n_{||}, n_o = n_{\perp}$ である。

このような屈折率異方性を持つ物質を観察する上で、もっともよく使われているのが偏光顕微鏡である。偏光顕微鏡の概略図を Fig. 2.7 に示す。偏光子と検光子が直交している状態をクロスニコルという。

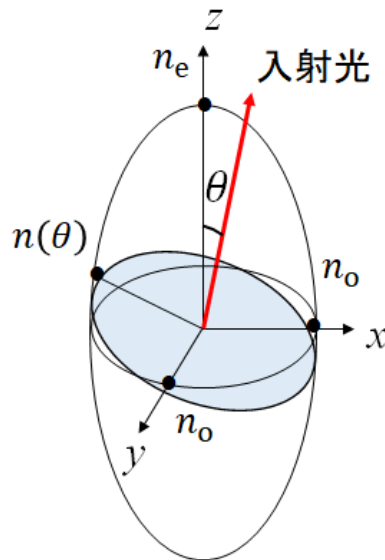


Fig. 2.6. 屈折率楕円体の模式図.

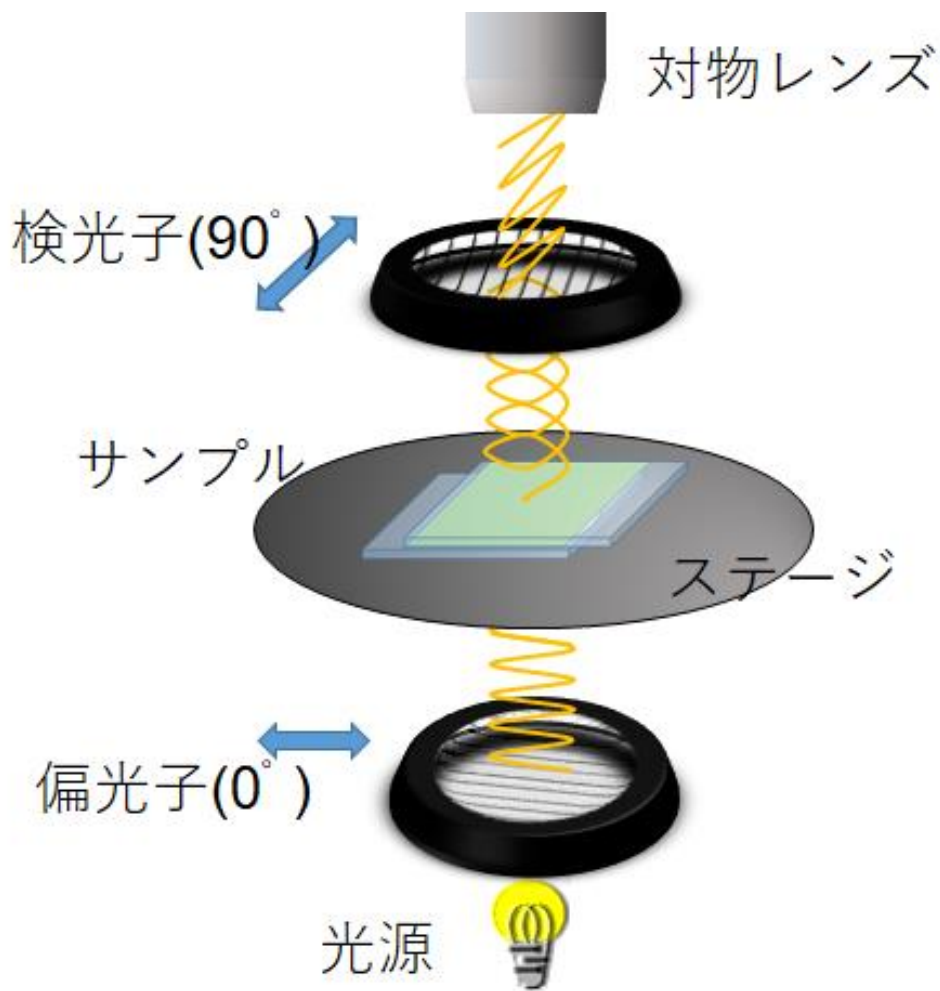


Fig. 2.7. 偏光顕微鏡の概略図.

クロスニコルのとき, 透過光強度 I は液晶の厚みを d として,

$$I = I_0 \sin^2 2\phi \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n d}{\lambda} \right) \quad (2.4.2)$$

と表される. ただし, ϕ はダイレクターと偏光子の方向のなす角度である. (2.4.2)式中の $\Delta n d$ は位相差(リタデーション)と呼ばれている. リタデーションはサンプルの状態に依存する. 光の入射方向に対し平行に配向した液晶や水などの光学的に等方性なリタデーションがゼロの物質を観察するときは, (2.4.2)式より I は ϕ に依存することなくゼロとなるので, 暗く見える. また, ダイレクターが偏光板の偏光方向に平行または垂直なときも $\phi = 0$ または $\phi = 90^\circ$ のため, 暗く見える. 一方, クロスニコル下でダイレクターが偏光子及び検光子に対して $\phi = 45^\circ$ の角度を向いているときが最も明るく見える.

2.5 Fredericks 転移

ここでは液晶セルに外場を印加したときに起こる Fredericks 転移[1, 8, 11]と呼ばれる配向変化に関して説明をする. 一般に液晶セルは Fig. 2.8(a)に見るように, 2枚の透明なガラス基板の間に液晶を挟んだ構造となっている. 電場を印加する場合はガラス表面に ITO(Indium Tin Oxide)などの透明電極が蒸着されている. また, その上にポリイミドの膜などを塗布することでガラス面での境界条件(アンカリング条件)が水平配向や垂直配向などになるように表面処理がなされている場合が多い. このような液晶セルに電場を印加すると, 液晶のもつ配向を一様に保とうとする弾性的性質と外場による配向を変化させようとする効果(誘電異方性もしくは磁気異方性)により, 外場の強度があるしきい値を超えると配向が連続的に変化し始める. この現象を Fredericks 転移と呼ぶ. Fig. 2.8(b)にその例を示す. ここでは, 負の誘電異方性($\Delta\epsilon < 0$)を有する液晶を垂直配向セルに入れた場合を考察する. ガラス界面で配向は理想的に垂直配向していると仮定する(強アンカリング). このとき, 電場がゼロのときは Fig. 2.8(a)に見るようにガラスに対して一様に垂直配向しているが, Fig. 2.8(b)に見るようにしきい値電場を超えると, 界面では配向は垂直であるが, 界面から離れた所では垂直方向から傾き, セルの中央部分で最も大きくなる.

以下に, Fredericks 転移のしきい値電圧を導出する. セルに垂直に電場 $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ が印加されている. 液晶の配向変化は $x - z$ 平面で,

$$\mathbf{n} = (\sin \theta(z), 0, \cos \theta(z)) \quad (2.5.1)$$

と表される. これを(2.2.2)式に代入すると弾性自由エネルギー密度 f_d は,

$$f_d = \frac{1}{2} K_1 \theta'^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{2} K_3 \theta'^2 \sin^2 \theta \quad (2.5.2)$$

となる. 一方で, 電場と配向の相互作用のエネルギー f_{ele} は(2.3.4)式より,

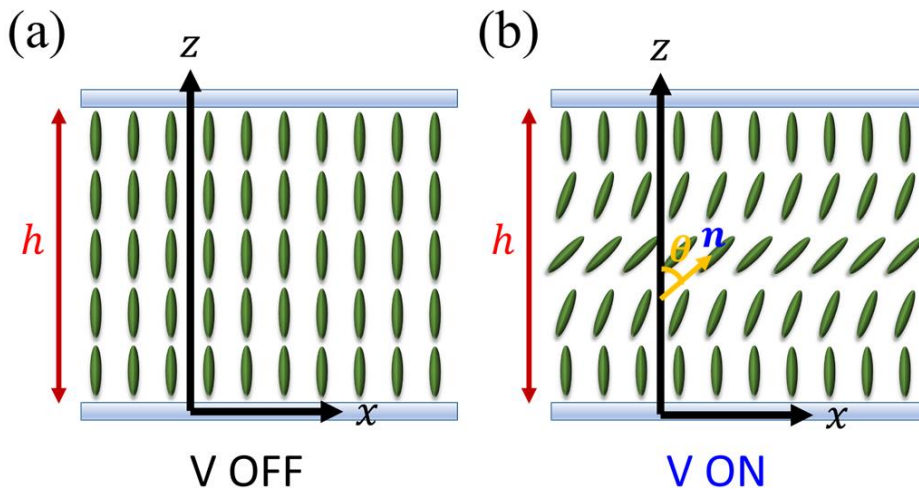


Fig. 2.8. Fredericks 転移の概念図. (a) 垂直配向で電場ゼロの状態. (b) 電場 ON により液晶分子がセルに水平になろうとしている.

$$\begin{aligned}
f_d &= -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2 \\
&= -\frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon E_z^2 \cos^2 \theta
\end{aligned} \tag{2.5.3}$$

と計算される。さて、系全体の自由エネルギー密度 f は、

$$f = f_d + f_{\text{ele}} \tag{2.5.4}$$

と表され、系全体の自由エネルギー F は(2.5.2-2.5.4)式より、

$$F = \int_0^d f dz = \int_0^d \left\{ \frac{1}{2}K_1\theta'^2 \cos^2 \theta + \frac{1}{2}K_3\theta'^2 \sin^2 \theta - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon E_z^2 \cos^2 \theta \right\} dz \tag{2.5.5}$$

となる。ここで、系の自由エネルギーを極小にする Euler-Lagrange 方程式、

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial (\theta')} \right) = 0 \tag{2.5.6}$$

から、

$$(K_3 - K_1)\theta'^2 \cos \theta \sin \theta - \varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 \cos \theta \sin \theta = \{K_1 \cos^2 \theta + K_3 \sin^2 \theta\}\theta'' \tag{2.5.7}$$

となる。転移点近傍では、 $\theta \ll 1$ であるので、 $\sin \theta \approx \theta$, $\cos \theta \approx 1$ と近似し、 θ に関して二次以上の項を無視すると、(2.5.7)式は、

$$K_1 \frac{d^2 \theta}{dz^2} = -\varepsilon_0\Delta\varepsilon E^2 \theta \tag{2.5.8}$$

と変形される。(2.5.8)式は線形の二階の線形微分方程式なのでその解は、 A, B を定数として、

$$\theta = A \sin \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|E^2}{K_3}} z \right) + B \cos \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|E^2}{K_3}} z \right) \tag{2.5.9}$$

と与えられる。ここで、界面で強アンカリング条件を課せば、 θ は界面で

$\theta(z=0) = \theta(z=h) = 0$ なので、

$$\theta(0) = B = 0, \theta(h) = A \sin \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|E^2}{K_3}} h \right) = 0 \tag{2.5.10}$$

となる。(2.5.10)の2番目の式から

$$\sqrt{\frac{\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|E^2}{K_3}} h = m\pi \quad (m = 1, 2, 3, \dots) \tag{2.5.11}$$

が得られる。上式で $m = 1$ が最も小さなしきい値電場を与えるので、しきい値電場強度 E_c は、

$$E_c = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_3}{\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|}} \tag{2.5.12}$$

となり、対応するしきい値電圧 $V_c = E_c h$ は以下ようになる。

$$V_c = E_c h = \pi \sqrt{\frac{K_3}{\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|}} \tag{2.5.13}$$

ここで、しきい値電圧はセルの厚さに依存しないことに注意せよ。式中でしきい値電圧はバンド変形に対応する K_3 のみに依存しているが、これは Fig. 2.8(b)の変形がバンド変形であることによるものである。

2.6 液晶における欠陥

結晶では原子・分子の位置に関する不整合に起因する転位が存在するが、ネマチック液晶においても配向秩序に関する転傾(disclination)[1, 6, 7, 9, 10]と呼ばれる欠陥が存在する。以下

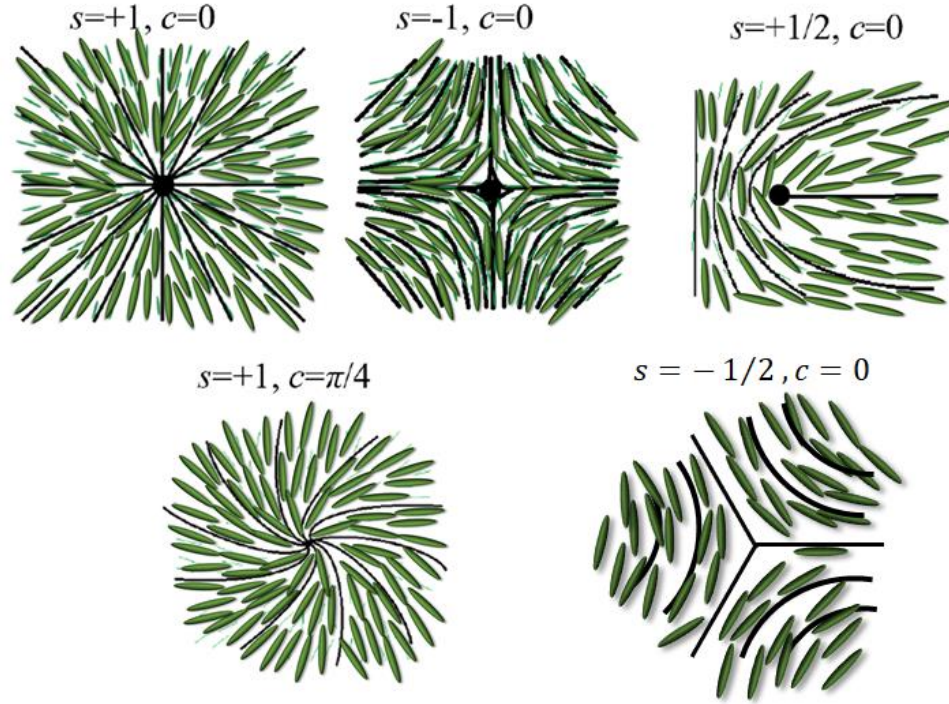


Fig. 2.9.くさび転傾の例.

では典型的な欠陥である、くさび転傾とねじれ転傾について説明する。Fig. 2.9にくさび転傾を示す。欠陥は線状であり、紙面に垂直である。実線の接線がダイレクターに平行になっている。同中の s は転傾のまわりで反時計まわりに一周したときのダイレクターの回転数に等しい($s = 1/2$ で 180° , $s = 1$ で 360°)。即ち, s は転傾のまわりのひずみの大きさを表し, 強度と呼ばれている。 c については後述する。

くさび転傾を Frank の弾性自由エネルギーを用いて考察する。ダイレクターが $x - y$ 平面内にあるとして z 軸依存性がないとする。このとき, ダイレクターが x 軸となす角を $\theta(x, y)$ とすると,

$$\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0) = (\cos \theta, \sin \theta, 0) \quad (2.6.1)$$

と表せる。一定数近似($K_1 = K_2 = K_3 = K$)をおこなうと Frank の弾性自由エネルギー密度(2.2.2)式は,

$$\begin{aligned} f_d &= \frac{1}{2} K \{ (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 \} \\ &= \frac{1}{2} K \left\{ \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \right\} = \frac{1}{2} K |\nabla \theta|^2 \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

と簡略化される。従って, 前章と同様に全自由エネルギー $F = \int f_d d\mathbf{r}$ を最小化する Euler-

Lagrange 方程式,

$$\frac{\partial f_d}{\partial \theta} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f_d}{\partial (\nabla \theta)} \right) = 0 \quad (2.6.3)$$

より,

$$K \Delta \theta = 0 \quad (2.6.4)$$

が得られる. (2.6.4)式は境界条件により色々な解を持つが, 転傾に対応する解は,

$$\theta = s \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) + c \quad (2.6.5)$$

と与えられる. ここで, s は先に説明した転傾の強度であり, 整数及び半整数値をとる. また, c は任意の定数である. この解を(2.6.2)式に代入し, 積分すると, 単位長さ当たりの転傾線の配向ひずみエネルギー W は,

$$W = \int_a^{\rho_{\max}} \frac{1}{2} K |\nabla \theta|^2 d\mathbf{r} = \pi K s^2 \ln \left(\frac{\rho_{\max}}{a} \right) \quad (2.6.6)$$

と求められる. ただし, $\rho_{\max}$ はセルの壁面までの距離である. 一方, a は転傾のコアの大きさに依存する. しかし, 積分の結果 $\ln(\rho_{\max}/a)$ は対数で寄与するため, $\rho_{\max}$ の正確な見積もりは必要なく, $\ln(\rho_{\max}/a) \sim 10$ 程度である[7, 10]. (2.6.6)式を見るとエネルギー W は強度 s の2乗に比例しており, s の大きい転傾は発生しにくいことがわかる.

実際の転傾の画像を Fig. 2.10 に示す. Fig. 2.10 はクロスニコル下で撮影された画像である. 2本または4本の明るい帯(ブラシ)が転傾から放射状に出ている. これらはそれぞれ $s = \pm 1/2, \pm 1$ の転傾である. このように転傾は偏光顕微鏡によって容易に観察することが可能で

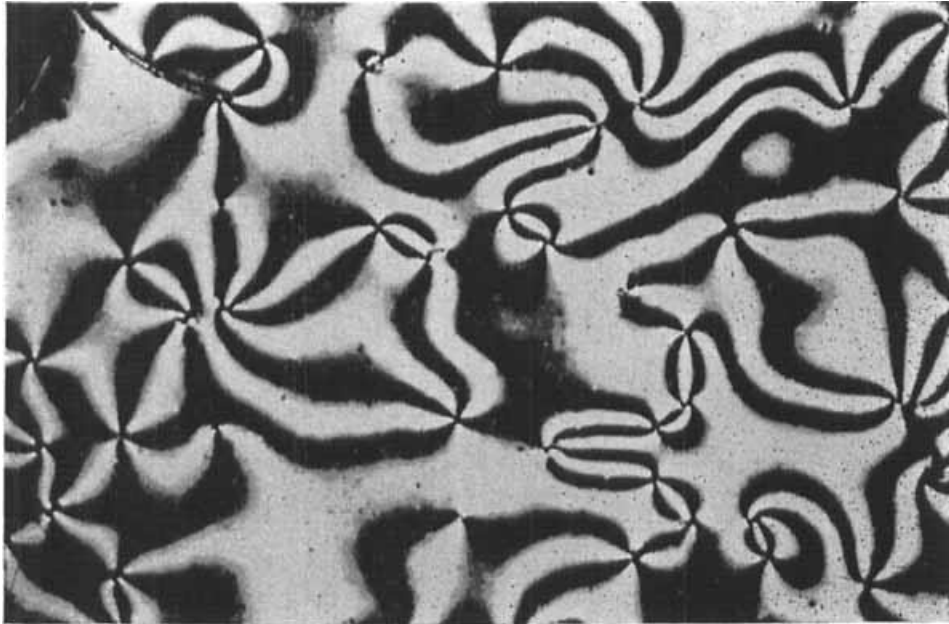


Fig. 2.10. クロスニコル下で観察された, シュリーレン組織の写真 [15].

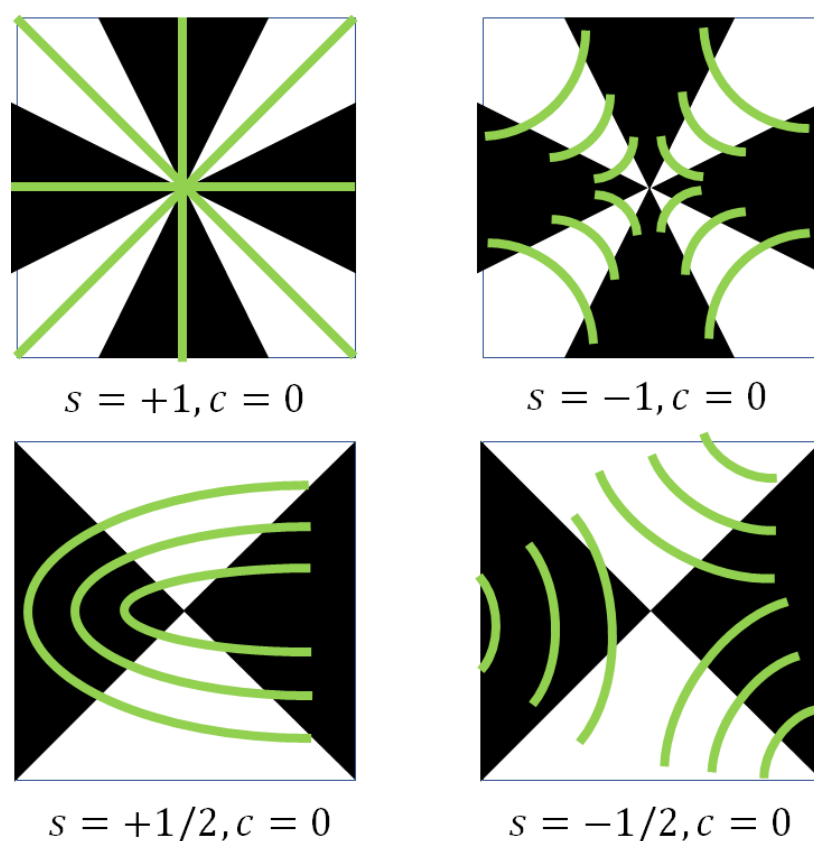


Fig. 2.11. クロスニコル下での各くさび転傾の見え方. 図では強度が2階調で示されているが実際は連続的に変化していることに注意.

あり, このパターンは特にシュリーレン組織と呼ばれている. 転傾のクロスニコル下での見え方に関して, 2.4 章での議論を使って説明する. ダイレクターが偏光板に関して平行もしくは垂直なときに暗く見え, それ以外の角度では液晶のもつ複屈折により入射した直線偏光は一般に楕円偏光になり, 明るく見える. このことに基づいてクロスニコル下における強度が $s = \pm 1/2, \pm 1$ の場合の模式図を Fig. 2.11 に示す. ただし, Fig. 2.11 では強度が2階調で示されているが実際は連続的に変化していることに注意せよ. 図を見ると転傾の強度がブラシの数で判別できる. 次に, 強度の符号の判別に関して述べる. Fig. 2.11 の各 s に対してクロスニコルのまま, サンプルを回転 (Fig. 2.7 でステージを回転させることに相当) させることを考える. まず最初に, $s = +1$ のときはその構造からブラシは回転しないことがわかる. 次に, $s = -1$ のときはサンプルを 45° 回転させるとブラシはサンプルの回転方向と同じ向きに 90° 回転する. 同じく, サンプルが 90° のときはブラシは 180° 回転し, 結局, サンプルを1回転 (360°) させるとブラシは同じ向きに2回転することが分かる. 次に, $s = +1/2$ のときを考える. このときはサンプルの回転方向と逆向きにブラシは回転し, ブラシの回転速度はサンプルの回転速度の絶対値と等しい. 結局, $s = +1/2$ の場合はサンプルを1回転させると逆向きにブラシは1回転する. 最後に,

$s = -1/2$ のときを考える. このときはサンプルを 30° 回転させるとブラシは同じ向きに 90° 回転する. 同様にして, サンプルが 60° でブラシは 180° , サンプルが 120° でブラシは 360° ...と結局, サンプルが1回転するとブラシは同じ向きに3回転することが分かる. 一方, サンプルを固定して偏光子と検光子を同時に回転させた場合は, 転傾の黒いブラシはその場所で s が正のときは同じ向きに, 負の場合は逆向きに回転する. このようにして, 各転傾を判別することが可能である. また, ブラシをたどると符号の異なる転傾は隣接しており, 符号の異なる転傾は互いに引き合う. 転傾同士が合体すると強度がその2つの転傾の強度の和になり, 異符号で絶対値が同じ強度の転傾は合体すると消滅する.

次に, ねじれ転傾に関して説明を行う. ねじれ転傾は2.17章で説明する乱流状態でよく生成

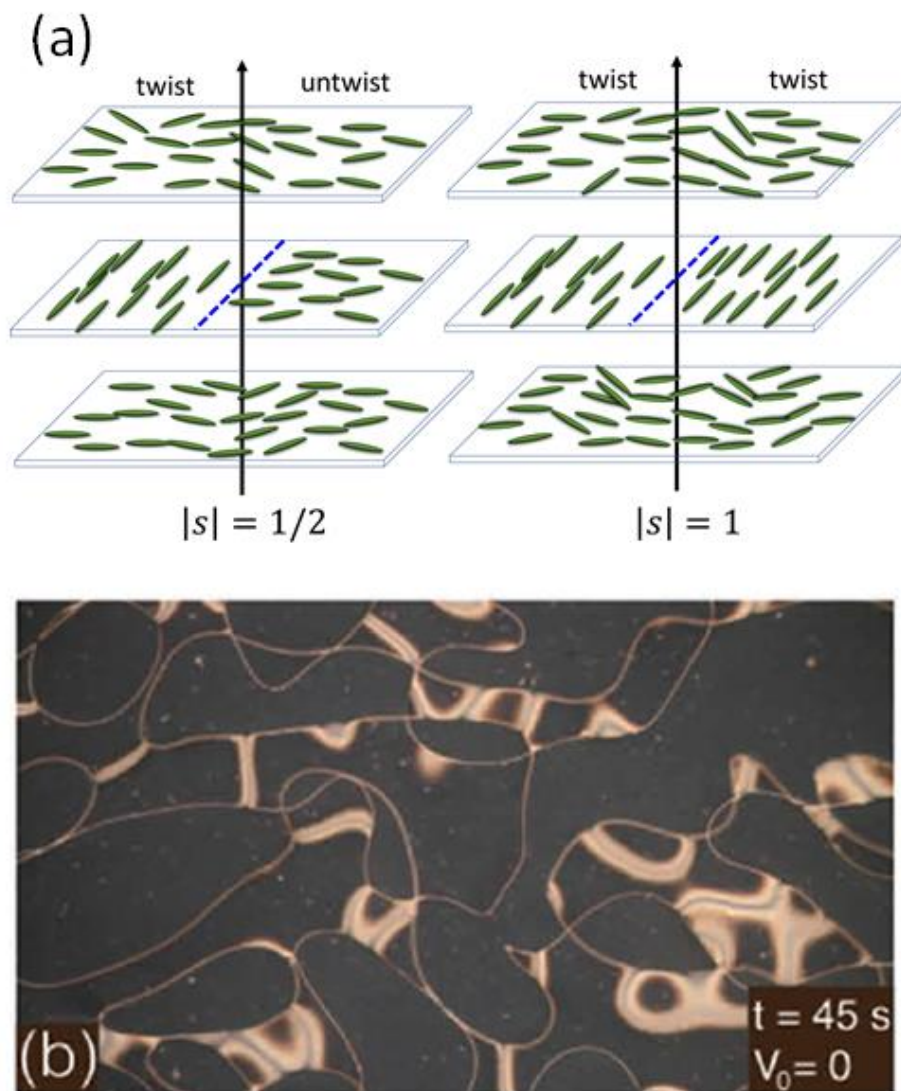


Fig. 2.12. (a)ねじれ転傾の模式図と(b)実際の写真[16]. 細い線が $|s| = 1/2$ に対応し, 太い線が $|s| = 1$ に対応している.

され, 3 次元的なねじれ構造を有する. 実際に生成されたねじれ転傾を Fig. 2.12 (b)に示す. Fig. 2.12 (b)において明るい細い線と太い線が観測されるが, 細い線が強度 $|s| = 1/2$ のねじれ転傾で, $|s| = 1/2$ のねじれ転傾は非ねじれ—ねじれ構造を分ける. 一方, 太い線は $|s| = 1$ のねじれ転傾で, この配向の模式図を Fig. 2.12 (a)右に示す. $|s| = 1$ のねじれ転傾はねじれ—ねじれ構造を分ける. TN 型セルにおいても $|s| = 1/2$ のねじれ転傾はしばしば観測される. 強度 s に関して, くさび転傾と同様に $s = 1/2$ のときは, Fig. 2.12(a)で青い点線の周りを一回転するようにダイレクターを見ると 180° 回転しており, 同じく $s = 1$ のときは, 360° 回転している. ここで, 各パターンに対応する s, c の符号に関して, (s, c) と $(-s, -c)$ は互いに鏡像の関係にあることにも注意.

次に, 前述のとおり転傾は一様配向に比べて余分に自由エネルギーを持つ. そのため, 張力を有すると考えられ, 転傾線の長さを l としたとき, その単位長さ当たりの張力 σ_{line} は,

$$\sigma_{\text{line}} = \frac{\partial w}{\partial l} \quad (2.6.7)$$

と表される[7, 10]. この張力のため, ねじれ転傾は時間と共に収縮して, 最終的には消滅する. その様子を Fig. 2.13 に示す. Fig. 2.13 において(a)は $|s| = 1/2$, (b)は $|s| = 1$ に対応する. 各画像では 2 本のループが見られるがこれは, 2 回露光したためである. 実際に, ねじれ転傾が時間と共に収縮していく様子が見られる.

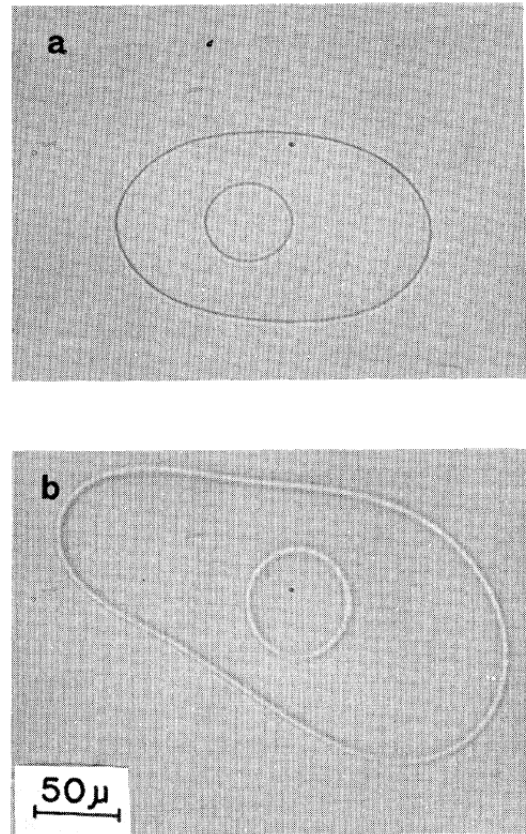


Fig. 2.13. 2 回露光で撮影した転傾の収縮の様子. (a)は $s = \pm 1/2$, (b)は $s = \pm 1$ に対応する[17].

2.7 液晶の流体力学

ネマチック液晶も等方性液体と同じように流動性を持つ。しかし、液晶は異方性を持つため、流れを支配する方程式は等方性流体に対する Navier-Stokes 方程式とは異なる。液晶では配向場と流れ場が相互作用をするため議論は複雑になる。さらに、液晶及び液晶サンプル中に含まれる不純物イオンは電場によって影響を受け、電場誘起の流動が発生する。この章で扱う液晶電気対流(Electrohydrodynamic Convection)はその最たる例である。これら液晶の配向と流れに関する運動方程式は Ericksen と Leslie らによってまとめられている(Ericksen-Leslie 理論)[6, 7, 10, 14]。

2.8 連続体理論(基礎方程式)

この章では、まず等方性流体の流体力学を簡単に説明する。等方性の流体の流れの状態は時刻を t 、位置を $\mathbf{r}$ として流速 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 、圧力 $p(\mathbf{r}, t)$ 、そして密度 $\rho(\mathbf{r}, t)$ で決定される。まず、以下の質量保存の法則が成立する。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (2.8.1)$$

右辺は質量の流れ密度 $\rho \mathbf{v}$ の発散にマイナスの符号が付いているので、単位時間に単位体積に流れ込む質量を表している。これは、質量が不滅であれば、左辺の単位体積、単位時間当たりの質量の増分に等しい。非圧縮性、

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \text{Const.} \quad (2.8.2)$$

を仮定すると連続方程式(2.8.1)は以下の様になる。

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (2.8.3)$$

次に、Newton の運動方程式に相当する速度に関する方程式を導出する。単位体積あたりにはたらく力を $\mathbf{f}$ とすれば、微小体積 δV に対する Newton の運動方程式は

$$\rho \delta V \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \delta V \mathbf{f} \quad (2.8.4)$$

となる。ただし、左辺 $d\mathbf{v}/dt$ は Fig. 2.14 に示すように、流れに沿った時間変化を表し、Lagrange 微分もしくは物質微分と呼ばれ(文献によっては D/Dt と表記するものもある)以下のように定義される、

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} \equiv \frac{\mathbf{v}(\mathbf{r}', t+dt) - \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \quad (2.8.5)$$

(2.8.5)式を(2.8.4)式に代入すると

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = \mathbf{f} \quad (2.8.6)$$

が得られる。ここで、 $\mathbf{f}$ は2種類の力から成る。1つは重力や電場・磁場など直接微小体積に作用する体積力と、もう一つは応力テンソルによって表される面積力である。

以下、応力テンソルについて説明する。流体内に Fig.2.15(a)のような領域を考える。この領域の外側にある流体から表面を通してこの領域に作用する単位面積当たりの力 $\mathbf{f}^{(s)}$ は応力

テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ で表すことができる(文献により $\sigma_{\alpha\beta}$ の定義は異なるが本論文では1番目の添え字 α で面を指定し、2番目の添え字 β で力の方向を指定する)。表面上の外向き単位法線ベクトル $\mathbf{n}$ を使って $\mathbf{f}^{(s)}$ の α 成分は $\sigma_{\beta\alpha}n_\beta$ と表すことができる。例えば、Fig. 2.15(b)のように $\mathbf{n} = (1,0,0)$ とするとこの式から

$\sigma_{x\alpha}$ となる。この応力テンソル $\sigma_{x\alpha}$ の解釈は Fig. 2.15(b)で左側の領域が x 軸に垂直な面を通して反対側から受ける単位面積当たりの α 成分である。

今、微小体積を考える。この表面(微小面積)には応力テンソルによって表される力が働く。これを表面全体で足し合わせれば微小体積全体に働く正味の力が求められる。従って、微小体積に働く力の α 成分は

$$\int_{\delta S} \sigma_{\beta\alpha} n_\beta dS \quad (2.8.9)$$

と書ける。ここで、 dS は面素、 δS は微小体積の表面を表す。(2.8.9)式に対して Gauss の定理を用いると

$$\int_{\delta S} \sigma_{\beta\alpha} n_\beta dS = \int_{\delta V} \frac{\partial \sigma_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} dV \cong \frac{\partial \sigma_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} \int_{\delta V} dV = \frac{\partial \sigma_{\beta\alpha}}{\partial x_\beta} \delta V \quad (2.8.10)$$

を得る。(2.8.10)を δV で割れば面積力に対する応力 $\mathbf{f}^{(s)}$ が得られる。

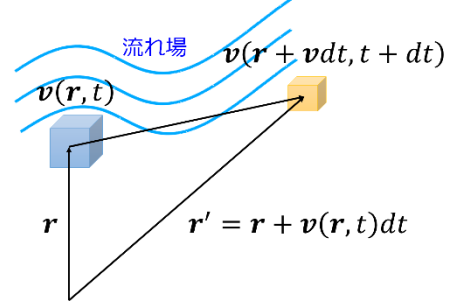


Fig. 2.14. 流れと微小体積の速度の変化

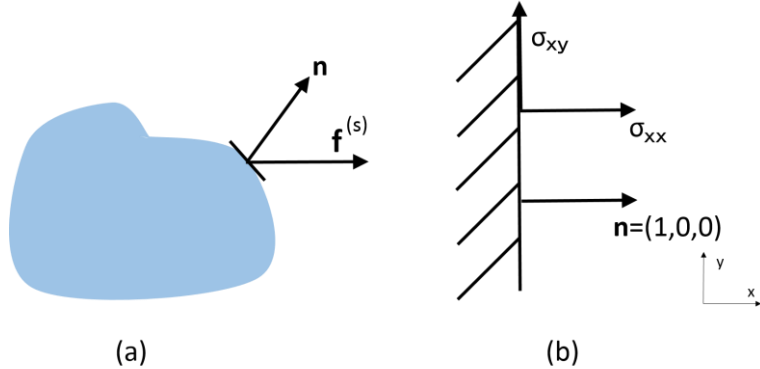


Fig. 2.15. 応力テンソルの模式図. (a)考える領域, (b)応力の定義。

$$f_{\alpha}^{(s)} = \frac{\partial \sigma_{\beta\alpha}}{\partial x_{\beta}} \quad (2.8.11)$$

面積力の場合には応力テンソルの勾配が単位体積当たりの力となる。また、先ほど述べた圧力も応力テンソルに含まれ、圧力が常に面に垂直に働く法線応力であることを考えると、圧力に対応する応力テンソルは $-p\delta_{\alpha\beta}$ と表すことが出来る。ただし、 $\delta_{\alpha\beta}$ は Kronecker のデルタである。体積力はないとして応力テンソル用いて(2.8.6)式を書き直すと

$$\rho \frac{dv_{\alpha}}{dt} \equiv \rho \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial t} + v_{\beta} \frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \right) = \frac{\partial \sigma_{\beta\alpha}}{\partial x_{\beta}} \quad (2.8.12)$$

が得られる。

次に、粘性を起源とする粘性応力テンソルについて説明する。粘性応力は、流体中にある面を考えた場合にある面とその反対側の面での相対的な流速の差によるもの(起源は流体構成する分子同士の摩擦)なので、粘性応力に寄与するのは流速 v_{α} そのものではなく速度勾配の $\partial v_{\alpha}/\partial x_{\beta}$ であることは重要な点である。空間の速度勾配が小さくて粘性応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})}$ が $\partial v_{\alpha}/\partial x_{\beta}$ の線形関数であると近似できるとして、速度勾配テンソル $\partial v_{\alpha}/\partial x_{\beta}$ を対称部分 $A_{\alpha\beta}$ と非対称部分 $W_{\alpha\beta}$ に分ける、

$$\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} = A_{\alpha\beta} + W_{\alpha\beta} \quad (2.8.13)$$

$$A_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (2.8.14)$$

$$W_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} - \frac{\partial v_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (2.8.15)$$

$A_{\alpha\beta}$ は非回転流を、 $W_{\alpha\beta}$ は回転流を表す。本研究で良く扱うせん断流れも Fig. 2.16 に示すように、非回転流 $A_{\alpha\beta}$ と回転流 $W_{\alpha\beta}$ の組み合わせで表すことが出来る。 $W_{\alpha\beta}$ が表す回転流に対して粘性応力は発生しない。したがって、粘性応力は非回転流 $A_{\alpha\beta}$ の関数であると考えられる。流体の等方性から等方性流体の粘性応力は、

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})} = 2\eta A_{\alpha\beta} = \eta \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (2.8.16)$$

と表される。このとき、 η は等方性流体の粘性定数(粘度)である。これに圧力項 $-p\delta_{\alpha\beta}$ を加えると全応力は、

$$\sigma_{\alpha\beta} = -p\delta_{\alpha\beta} + \eta \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right) \quad (2.8.17)$$

と表される。(2.8.17)式を(2.8.6)式に代入すると、

$$\rho \left(\frac{\partial v_{\alpha}}{\partial t} + v_{\beta} \frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_{\alpha}} + \eta \Delta v_{\alpha} + (f_{\text{vol}})_{\alpha} \quad (2.8.18)$$

となり、非圧縮性等方性流体の Navier-Stokes 方程式が得られる。ちなみに、流速場の回転(rot)を計算すると、

$$\omega = \frac{1}{2} \nabla \times \mathbf{v} = \begin{pmatrix} \partial v_z / \partial y - \partial v_y / \partial z \\ \partial v_x / \partial z - \partial v_z / \partial x \\ \partial v_y / \partial x - \partial v_x / \partial y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} W_{yz} \\ W_{zx} \\ W_{xy} \end{pmatrix} \quad (2.8.19)$$

となり, $W_{\alpha\beta}$ は回転を表していることが確かめられる.

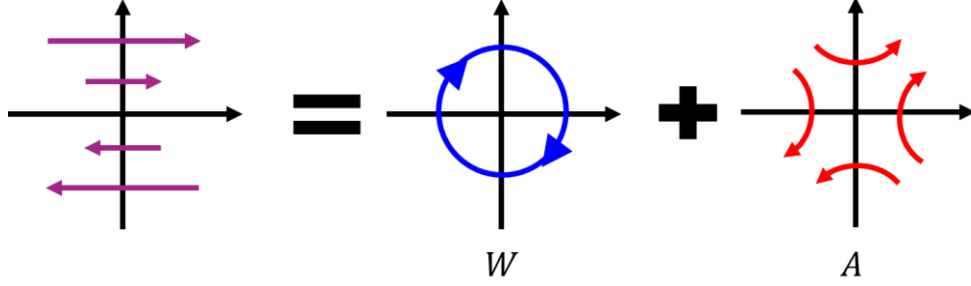


Fig. 2.16. 単純せん断流れは非回転流と回転流の重ね合わせで表すことができる.

2.9 分子場

ここからは, 液晶のダイレクター場と速度場に関する方程式を導出する. まず最初に, 弾性自由エネルギーを起源とするダイレクターに作用する分子場と呼ばれる力を求める. 自由エネルギー密度は以下のように与えられる[10].

$$f = f_d(\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}) + f_{\text{ext}}(\mathbf{n}) \quad (2.9.1)$$

Frank の弾性自由エネルギー密度 f_d は $\mathbf{n}, \nabla \mathbf{n}$ の関数である. ここでは, 液晶と外場の相互作用による自由エネルギー f_{ext} も加えた. $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ の汎関数である全自由エネルギー $F[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ に関して $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ が仮想変化して, $\mathbf{n}(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{n}(\mathbf{r})$ になったときの全自由エネルギーの変化 δF ,

$$\delta F = F[\mathbf{n}(\mathbf{r}) + \delta \mathbf{n}(\mathbf{r})] - F[\mathbf{n}(\mathbf{r})] \quad (2.9.2)$$

を考える. $\delta \mathbf{n}$ の一次項までとると, δF は,

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta n_\alpha} \delta n_\alpha dV + (\text{表面積分の項}) \quad (2.9.3)$$

となる. ただし, 汎関数微分 $\delta F / \delta n_\alpha$ は今の場合

$$\frac{\delta F}{\delta n_\alpha(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial n_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\partial f}{\partial (\partial n_\alpha / \partial x_\beta)} \right) \quad (2.9.4)$$

となる. 分子場 $h_\alpha(\mathbf{r})$ はこの汎関数微分にマイナス符号を付けたものとして定義される. これを用いれば,

$$\delta F = - \int h_\alpha(\mathbf{r}) \delta n_\alpha dV = - \int \mathbf{h}(\mathbf{r}) \cdot \delta \mathbf{n} dV \quad (2.9.5)$$

となる. 古典力学のアナロジーで, δF をポテンシャルエネルギーの微小変位とみなすと, $h_\alpha(\mathbf{r}) dV$ は $n_\alpha(\mathbf{r})$ に作用する力に相当するので, $h_\alpha(\mathbf{r})$ は単位体積当たりのダイレクターに作用する力と考えることができる. 先ほどの, (2.9.1) 式を (2.9.4) 式に代入すると

$$h_\alpha(\mathbf{r}) = -\frac{\partial f_d}{\partial n_\alpha} + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\partial f_d}{\partial (\partial n_\alpha / \partial x_\beta)} \right) - \frac{\partial f_{\text{ext}}}{\partial n_\alpha} \quad (2.9.6)$$

を得る。(2.9.6)式で第1項及び第2項はダイレクターに作用する Frank の弾性による力で、第3項は外場による力を表す。

ここで、平衡状態においてダイレクターが満たす方程式を導出しておく。このために Lagrange の未定乗数法を用いて、束縛条件 $n^2 = 1$ の下で F を極小化する。未定乗数を $\lambda(\mathbf{r})$ とし、

$$\begin{aligned} F_\lambda[\mathbf{n}(\mathbf{r})] &\equiv F[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + \int \frac{1}{2} \lambda(\mathbf{r}) (n^2(\mathbf{r}) - 1) dV \\ &= \int \left[f + \frac{1}{2} \lambda(\mathbf{r}) (n^2(\mathbf{r}) - 1) \right] dV \end{aligned} \quad (2.9.7)$$

を汎関数微分し、ゼロと置くと、

$$\begin{aligned} \frac{\delta F_\lambda}{\delta n_\alpha(\mathbf{r})} &= \frac{\partial f_\lambda}{\partial n_\alpha} - \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\partial f_\lambda}{\partial (\partial n_\alpha / \partial x_\beta)} \right) \\ &= -\frac{\partial f}{\partial n_\alpha} + \frac{\partial}{\partial n_\alpha} \left[\frac{1}{2} \lambda(\mathbf{r}) (n^2(\mathbf{r}) - 1) \right] + \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\partial f}{\partial (\partial n_\alpha / \partial x_\beta)} \right) \\ &= -h_\alpha(\mathbf{r}) + \lambda(\mathbf{r}) n_\alpha(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (2.9.8)$$

が得られる。これを書き直すと、以下の平衡条件が得られる。

$$\mathbf{h}(\mathbf{r}) = \lambda(\mathbf{r}) \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (2.9.9)$$

(2.9.9)式はすべての場所 $\mathbf{r}$ で分子場がダイレクターに平行であることを意味している。もし、分子場がダイレクターに平行でないならば、ダイレクターを回転させる。一方、平行の場合はダイレクターの大きさを変えようとするが、束縛条件 $n^2 = 1$ があるので長さは変わらず安定である。

2.10 角運動量保存則

角運動量保存則からダイレクターの運動方程式を導出する[10]。まずは流体中の場所 $\mathbf{r}$ にある微小体積 δV を考える。今、流れがないとして、Fig. 2.17 に示すように微小時間 dt の間にダイレクター $\mathbf{n}$ が $d\mathbf{n}$ だけ変化したとする。このような微小時間での変化は微小回転とみなすことが出来て $\mathbf{n} \perp d\mathbf{n}$ が成り立つ。角速度ベクトルを $\boldsymbol{\Omega}$ と置くと、角速度ベクトル $\boldsymbol{\Omega}$ に関して、

$$d\mathbf{n} = \boldsymbol{\Omega} dt \times \mathbf{n}$$

(2.10.1) 速度。

が成り立つ。角速度ベクトル $\boldsymbol{\Omega}$ に関して、 $\mathbf{n} \perp \boldsymbol{\Omega}$ が成り立つことに注意して、(2.10.1)式に左から $\mathbf{n} \times$ を掛けてベクトル解析の公式 $(\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})) = (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})\mathbf{b} - (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\mathbf{c}$ を用いると、

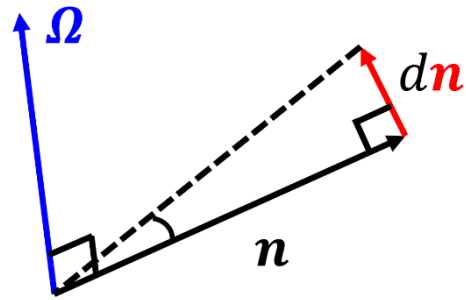


Fig. 2.17. ダイレクターの回転運動とその角速度。

$$\mathbf{n} \times \frac{d\mathbf{n}}{dt} = \mathbf{n} \times (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{n}) = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n})\boldsymbol{\Omega} - (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\Omega})\mathbf{n}$$

から,

$$\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{n} \times \frac{d\mathbf{n}}{dt} \quad (2.10.2)$$

を得る. これで角速度の表式が得られたので, ダイレクターの回転の運動方程式を考える. 単位体積当たりの慣性モーメントを I , ダイレクターに作用する単位体積当たりのトルクを $\boldsymbol{\Gamma}$ と置くと, 角加速度 $d\boldsymbol{\Omega}/dt$ を用いて, 回転の運動方程式は,

$$I\delta V \frac{d\boldsymbol{\Omega}}{dt} = \boldsymbol{\Gamma}\delta V \quad (2.10.3)$$

と表される. (2.10.3)式までの導出で流れがないことを仮定したが, 流れがある場合は(2.10.3)式で時間微分 d/dt を Lagrange 微分とみなせばよい. (2.10.2)式を(2.10.3)式に代入するとダイレクターの回転の運動方程式を得られるが, 液晶では多くの場合, 慣性項に比べて粘性項が大きいので(2.10.3)式で左辺はゼロと置くことが出来る. 従って, 今後は重要となる右辺のトルクに関して考える.

まず, 自由エネルギーを起源とする(単位体積当たりの)トルク $\boldsymbol{\Gamma}^{(F)}$ を考える. これは, 先ほどの(2.10.3)式の分子場 $\mathbf{h}$ を用いて,

$$\boldsymbol{\Gamma}^{(F)}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}(\mathbf{r}) \times \mathbf{h}(\mathbf{r}) \quad (2.10.4)$$

と表される. 次に, 流れを起源とする粘性トルクを考える. この粘性トルク $\boldsymbol{\Gamma}^{(\text{visc})}$ は回転流によるものと非回転流によるものに分けることが出来る. 最初は回転流によるトルクから考えて行く. このトルクはダイレクターが回転するときに発生する抵抗によるものである. しかし, ダイレクターの回転と流れが一致しているときは抵抗が働かないことを考慮すると, Fig. 2.18 に示すようにダイレクターの回転と流れの回転の相対的回転が粘性に関係していると考えられる. 従って, 流体の角速度を $\boldsymbol{\omega}$ とおき, 流れに対するダイレクターの相対的角速度を $\boldsymbol{\Omega}_0$ とすると,

$$\boldsymbol{\Omega}_0 = \boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega} \quad (2.10.5)$$

が成立する. この相対的角速度 $\boldsymbol{\Omega}_0$ を用いて, 流れに対するダイレクターの相対的な変化速度を $\mathbf{N}$ と書くと,

$$\mathbf{N} = \boldsymbol{\Omega}_0 \times \mathbf{n} = (\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n} \quad (2.10.6)$$

と表せ, (2.10.6)式に(2.10.5)式を代入すると,

$$\mathbf{N} = \left(\mathbf{n} \times \frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \right) \times \mathbf{n} \quad (2.10.7)$$

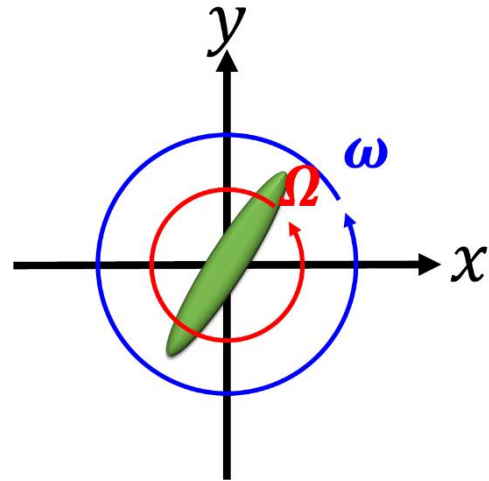


Fig. 2.18. 粘性トルクはダイレクターの回転と流れの回転の相対的回転に依存する.

となる。(2.10.2)式の導出の際と同様に、ベクトル解析の公式より(2.10.7)式は、

$$\begin{aligned} \mathbf{N} &= \left(\mathbf{n} \times \frac{d\mathbf{n}}{dt} \right) \times \mathbf{n} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}) \frac{d\mathbf{n}}{dt} - \left(\mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{n}}{dt} \right) \mathbf{n} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \\ &= \frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \end{aligned} \quad (2.10.8)$$

と変形できる。ただし、導出の際に $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1$ 及び $\mathbf{n} \perp d\mathbf{n}/dt$ を用いた。ここで、回転に対する粘性係数 $\gamma_1 (> 0)$ を導入すると、回転流による粘性トルク $\mathbf{\Gamma}_1^{(\text{visc})}$ は、

$$\mathbf{\Gamma}_1^{(\text{visc})} = -\gamma_1 \mathbf{n} \times \mathbf{N} = -\gamma_1 \mathbf{n} \times \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) \quad (2.10.9)$$

と表せる。(2.10.4)式との対比でダイレクターに作用する回転流起源の単位体積当たりの粘性力は、

$$\mathbf{h}_1^{(\text{visc})} = -\gamma_1 \mathbf{N} = -\gamma_1 \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) \quad (2.10.10)$$

と表せる。(2.10.10)式で回転流があると($\boldsymbol{\omega} \neq \mathbf{0}$)、ダイレクターが静止時($d\mathbf{n}/dt = \mathbf{0}$)でもトルクは存在する。

以上、回転流によるトルクを導いたが、今度は非回転流による単位体積当たりのトルク $\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})}$ を考える。 A が2階のテンソル、 $\mathbf{n}$ がベクトルであるから、これから作られる A に線形な極性ベクトルは $A\mathbf{n}$ である。したがって、非回転流による単位体積当たりの粘性力 $\mathbf{h}_2^{(\text{visc})}$ は

$$\mathbf{h}_2^{(\text{visc})} = -\gamma_2 A\mathbf{n} \quad (2.10.11)$$

と表されると考えられる。これに対応するトルク $\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})}$ は、

$$\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})} = -\gamma_2 \mathbf{n} \times A\mathbf{n} \quad (2.10.12)$$

となるが、詳しい導出は[7]に譲る。ここでは、(2.10.12)式で表される、粘性トルクのイメージを説明する。簡単のため z 成分に関する項をゼロと置き、 $x-y$ 平面内で Fig. 2.21 の矢印に示すような非回転流を考える。このとき、 $A_{\alpha\beta}$ の成分は、 $A_{xx} = 1, A_{yy} = -1$ 、その他の成分はゼロとなる。また、ダイレクターに関しても $x-y$ 平面内に限定し $\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0)$ と書く。即ち、 $\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})}$ は、

$$\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})} = -\gamma_2 \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix} = -\gamma_2 \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} n_x \\ -n_y \\ 0 \end{pmatrix} = -2\gamma_2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ n_x n_y \end{pmatrix} \quad (2.10.13)$$

と計算できる。粘性係数 γ_2 は通常負の値であることに注意せよ。例として、Fig. 2.19(a)に示すようにダイレクターが x 方向を向いているとき($\mathbf{n} = (1, 0, 0)$)、(2.10.13)式で $\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})} = \mathbf{0}$ となり、トルクは働かない。同様にダイレクターが y 方向を向いているとき($\mathbf{n} = (0, 1, 0)$)も $\mathbf{\Gamma}_2^{(\text{visc})} = \mathbf{0}$ となり、トルクは働かない。一方、Fig. 2.19(c)に示すように、ダイレクターが $x-y$ 平面に関して斜

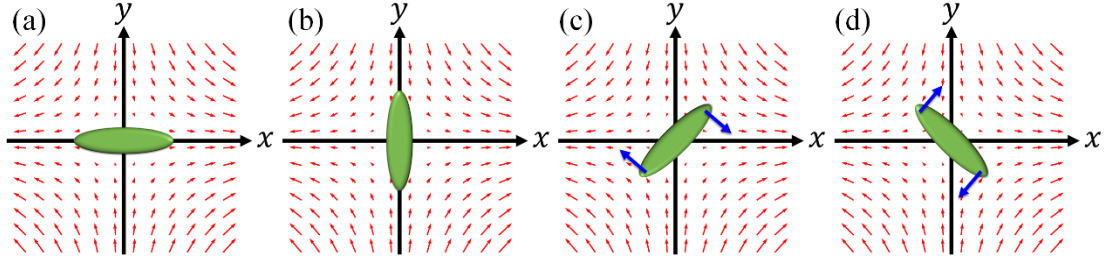


Fig. 2.19. 非回転流によりダイレクターに作用するトルク. ただし, $\gamma_2 < 0$ とした. (a)-(b) ダイレクターが x もしくは y 軸に平行なときはダイレクターにトルクが作用しない. (c)-(d) x もしくは y 軸に対してダイレクターが 45° (135°)を向いているときはダイレクターにトルクが働く. 45° と 135° ではトルクの働く向きが逆であることに注意.

め 45° を向いているときは($\mathbf{n} = (1, 1, 0)/\sqrt{2}$), $\mathbf{r}_2^{(\text{visc})} = -2\gamma_2 \mathbf{e}_z$ となり, z 成分がゼロでなくなりトルクが働く. 同様にダイレクターが斜め 135° を向いているときもトルクが働くが, 45° のときとは逆方向にトルクが働いていることに注意.

以上, (2.10.10)式の $\mathbf{h}_1^{(\text{visc})}$ と(2.10.11)式の $\mathbf{h}_2^{(\text{visc})}$ を足し合わせると, 流れによるダイレクターに作用する単位体積当たりの粘性力 $\mathbf{h}^{(\text{visc})}$ は,

$$\mathbf{h}^{(\text{visc})} = \mathbf{h}_1^{(\text{visc})} + \mathbf{h}_2^{(\text{visc})} = -\gamma_1 \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) - \gamma_2 A \mathbf{n} \quad (2.10.14)$$

と表される. さらに, 粘性トルクは(2.10.14)式に左から $\mathbf{n} \times$ を掛けることで,

$$\mathbf{\Gamma}^{(\text{visc})} = -\gamma_1 \mathbf{n} \times \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) - \gamma_2 \mathbf{n} \times A \mathbf{n} \quad (2.10.15)$$

と表すことが出来る. 回転の運動方程式(2.10.3)式で慣性項を無視すると,

$$I \frac{d\boldsymbol{\Omega}}{dt} = \mathbf{0} = \mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}^{(F)} + \mathbf{\Gamma}^{(\text{visc})} = \mathbf{n} \times \mathbf{h} - \gamma_1 \mathbf{n} \times \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) - \gamma_2 \mathbf{n} \times A \mathbf{n}$$

$$\mathbf{n} \times \mathbf{h} = \gamma_1 \mathbf{n} \times \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) + \gamma_2 \mathbf{n} \times A \mathbf{n} \quad (2.10.16)$$

を得る. 以上, ダイレクターの回転の運動方程式を得た.

2.11 粘性応力テンソル

以下では, 速度場の方程式を導出する. 液晶の場合も基本的には等方性流体に対して導出した(2.8.12)式が成立する. ただし, 応力テンソルの表式が異なる. 粘性応力は速度勾配が小さいときには速度勾配に比例すると考えられる. さらに, 速度勾配を非回転と回転部分に分けたとき, 回転部分に関しては, ダイレクターの回転を差し引いた N が応力に寄与すると考えられる. したがって, 粘性応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})}$ は $A_{\alpha\beta}$ と $W_{\alpha\beta}$ の線形関数であり, その係数は n_α を含んでよい. このような要請を満たす表式が以下のように求められている[2, 6, 7, 10, 14].

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})} = \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} + \alpha_2 n_\alpha N_\beta + \alpha_3 n_\beta N_\alpha \quad (2.11.1)$$

上式で係数 α_i は Leslie 係数と呼ばれている. 右辺第 1 項(α_4 を係数に持つ項)はダイレクター $\mathbf{n}$ を含まないことからわかるが, ダイレクターと無関係で等方性流体と同様に非回転流に対する粘性応力を表す. 第 2 から第 4 項はダイレクターの非回転流による粘性応力を表し, 第 5, 6 項はダイレクターと流体の相対的回転による粘性応力を表す.

(2.11.1)式を見ると複雑な形をしているが, 具体的なダイレクターと流れ場を与えつつ, その意味を説明していく. まず, Fig. 2.19 に示したように $x - y$ 平面に平行な 2 次元非回転流($A_{xx} = 1, A_{yy} = -1$ として, その他の成分はゼロとする)があると考え. この流れは z 軸に垂直で高さに依存しない. 第 1 項はダイレクターの方向に依存せず, 通常の等方性流体と同様である. 第 2 項は上の設定の下では,

$$\alpha_1(n_x^2 - n_y^2) \begin{pmatrix} n_x n_x & n_x n_y & 0 \\ n_y n_x & n_y n_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.2)$$

と表される. この行列はダイレクターが $\mathbf{n} = (1, 0, 0), (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0), (0, 1, 0)$ の場合, それぞれ

$$(\text{第 2 項}) = \alpha_1 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, 0 (\text{ゼロ行列}), \alpha_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.3)$$

と計算される. $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ のときは x 軸に垂直な面に x 軸方向に伸張応力(Fig. 2.20(a)左)が作用する. $\mathbf{n} = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$ のとき, ダイレクターは斜め 45° を向いており, 応力は作用しない((a)中). $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$ のときは y 軸方向に圧縮応力が作用する((c)右). このように第 2 項ではダイレクターと非回転流の相対的關係で応力が変化する. 第 3 項に関しても同様に,

$$\alpha_5 \begin{pmatrix} n_x^2 & -n_x n_y & 0 \\ n_y n_x & -n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.4)$$

となる. $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ および $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$ のときは第 2 項と同様の応力が作用する. 一方, $\mathbf{n} = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$ のとき(2.11.4)式は,

$$\alpha_5 \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.5)$$

と計算され, Fig. 2.20(b)に示す応力となるが, 応力の作用する面を Fig. 2.20(b')の様にダイレクターに垂直・平行な面に取り直すと, ダイレクターに回転を与えるせん断応力であることがわかる. 第 4 項でも同じように流れ場とダイレクターを $x - y$ 平面に仮定して計算すると,

$$\alpha_6 \begin{pmatrix} n_x^2 & n_x n_y & 0 \\ -n_y n_x & -n_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.6)$$

が得られる. 第4項でも $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ および $\mathbf{n} = (0, 1, 0)$ のときは第2, 3項と同様の応力が作用する. また, 第3項と同様に $\mathbf{n} = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$ のときの応力と応力の作用する面を取り直した図を Fig. 2.20(c-c')に示す. Fig. 2.20(c')を見ると第3項の場合とは逆方向へダイレクター回転させるせん断応力が作用しているのがわかる. 以上のように, 粘性係数 α_5, α_6 を係数に持つ第3, 4項は非回転流を起源に持つが, ダイレクターを回転させる応力を発生させ得ることが分かった. 粘性トルクの(2.10.15)式の右辺第2項の起源はこの応力である.

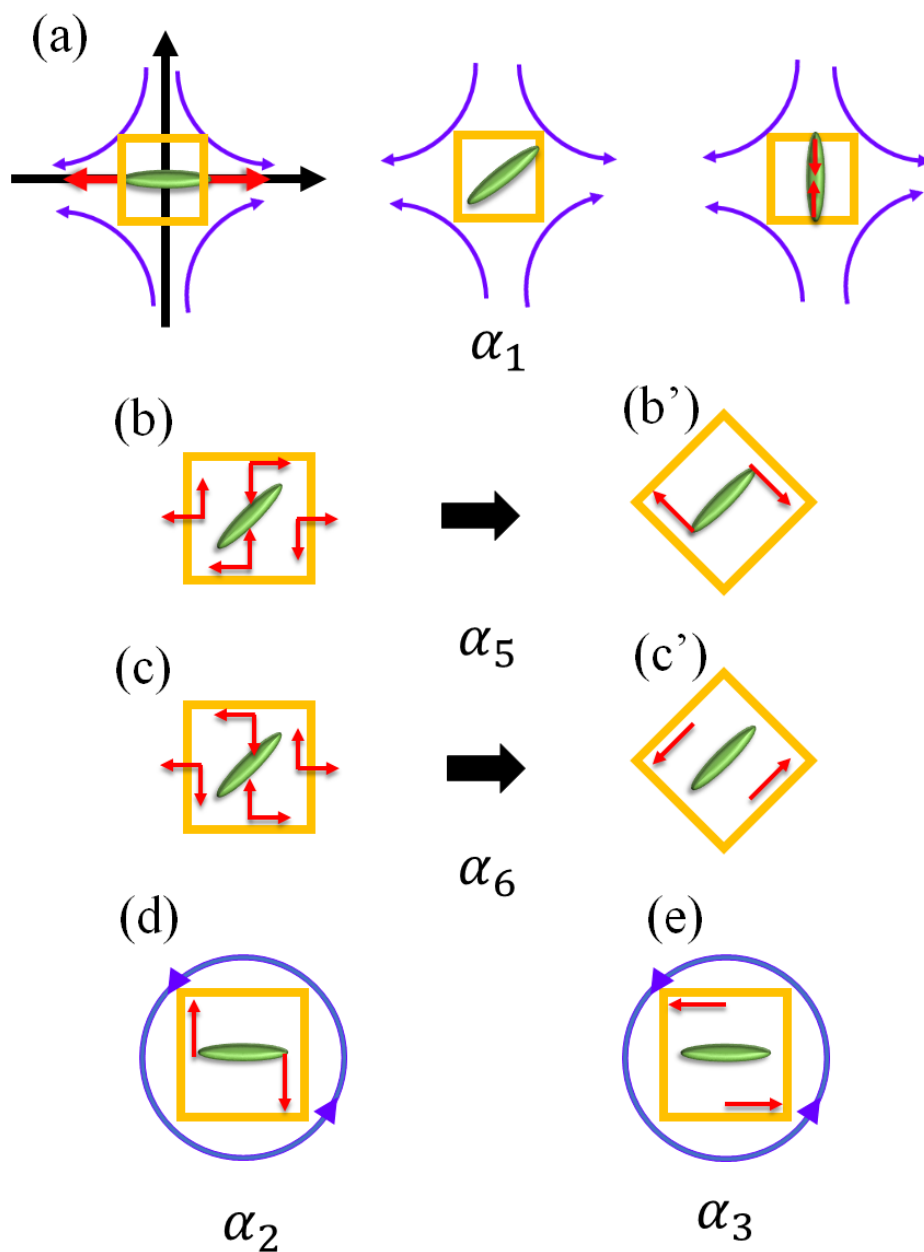


Fig. 2.20. ネマチック液晶の粘性応力を表す(2.11.1)式の各項に対する概念図.

次に、回転流による粘性応力を与える第 5, 6 項を考える。今、 z 軸周りの一定の角速度を有する回転流を考える。このとき、流体の角速度は $\boldsymbol{\omega} = (0, 0, 1)$ と表すことが出来る。第 5, 6 項はダイレクターと流れの相対的な回転による応力なので、ダイレクターの向きを固定しても一般性を失わない ($d\mathbf{n}/dt = \mathbf{0}$)。従って、ダイレクターを $x - y$ 平面内のある方向 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, 0)$ に固定すると(2.10.8)式より、

$$\mathbf{N} = \frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} = (n_y, -n_x, 0) \quad (2.11.7)$$

となる。(2.11.7)式を第5項に代入すると、

$$\alpha_2 \{n_\alpha N_\beta\} = \alpha_2 \begin{pmatrix} n_x n_y & -n_x^2 & 0 \\ n_y^2 & -n_x n_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.8)$$

を得る。ダイレクターが $\mathbf{n} = (1, 0, 0)$ に固定されていると(2.11.8)式は、

$$\alpha_2 \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.9)$$

となり、この応力を図示すると Fig. 2.20(d)の様になり、ダイレクターを回転させる応力が作用する。先ほども述べたが回転流起因の粘性トルクの場合は非回転流と違いダイレクターと流れの相対的關係に依存しない。図では回転流の回転方向とダイレクターに作用するトルクの向きは逆になっているが(図では $\alpha_2 > 0$ とした)、この向きは α_2 の符号に依存することに注意が必要である。同様にして、第 6 項でも計算を行うと、

$$\alpha_3 \begin{pmatrix} n_x n_y & n_x^2 & 0 \\ -n_y^2 & -n_x n_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.11.10)$$

となり、上式で与えられる応力を Fig. 2.20(e)に図示する。(d)と(e)を比較するとどちらもダイレクターに回転を与えるが、作用する面が異なっている。

2.12 Ericksen の応力

最後に Ericksen の応力と呼ばれる、Frank 弾性に起因する応力を求める[7, 10]。この応力は Fig. 2.21 に示すように、配向ひずみを小さくするために発生する応力である。これを以下に導出を示す。ある位置 $\mathbf{r}$ にある微小体積が仮想的な微小変位 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ で $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})$ に移ったとする。この際に、非圧縮性のため微小体積 dV は体積を変えず、かつダイレクターの変化はないとする。仮想変位後のダイレクター場を $\mathbf{n}'(\mathbf{r}')$ とすると、

$$\mathbf{n}'(\mathbf{r}') = \mathbf{n}'(\mathbf{r} + \mathbf{u}(\mathbf{r})) = \mathbf{n}(\mathbf{r}) \quad (2.12.1)$$

が成り立つ。変位に伴う微小体積の弾性自由エネルギーの変化を求める。場所 $\mathbf{r}'$ における $\mathbf{n}'$ の勾配は以下のように表される。

$$\frac{\partial n'_\gamma(\mathbf{r}')}{\partial x'_\beta} = \frac{\partial n_\gamma(\mathbf{r}(\mathbf{r}'))}{\partial x'_\beta} = \frac{\partial x_\alpha}{\partial x'_\beta} \frac{\partial n_\gamma(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} \quad (2.12.2)$$

ここで、 $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \mathbf{u}(\mathbf{r})$ より $\partial x_\alpha / \partial x'_\beta$ は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_\alpha}{\partial x'_\beta} &= \frac{\partial}{\partial x'_\beta} (x'_\alpha - u_\alpha) = \frac{\partial x'_\alpha}{\partial x'_\beta} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial x'_\beta} \\ &= \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial u_\alpha(\mathbf{r})}{\partial x'_\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial x_\gamma}{\partial x'_\beta} \frac{\partial u_\alpha(\mathbf{r})}{\partial x_\gamma} \end{aligned} \quad (2.12.3)$$

となる。 $\partial x_\gamma / \partial x'_\beta$ に更に(2.12.3)式を代入して u_α の1次までで近似をすると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_\alpha}{\partial x'_\beta} &= \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial x_\gamma}{\partial x'_\beta} \frac{\partial u_\alpha(\mathbf{r})}{\partial x_\gamma} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial x_\gamma}{\partial x'_\beta} \left\{ \delta_{\gamma\delta} - \frac{\partial x_\delta}{\partial x'_\beta} \frac{\partial u_\gamma(\mathbf{r})}{\partial x_\delta} \right\} \\ &\cong \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial u_\alpha(\mathbf{r})}{\partial x_\beta} \end{aligned} \quad (2.12.4)$$

を得る。(2.12.4)式を(2.12.2)式に代入すると、

$$\frac{\partial n'_\gamma(\mathbf{r}')}{\partial x'_\beta} = \left\{ \delta_{\alpha\beta} - \frac{\partial u_\alpha(\mathbf{r})}{\partial x_\beta} \right\} \frac{\partial n_\gamma(\mathbf{r})}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} \quad (2.12.5)$$

となり、 $\partial n'_\gamma(\mathbf{r}') / \partial x'_\beta$ を $\mathbf{n}$ と $\mathbf{r}$ で表すことが出来る。これを用いて、場所 $\mathbf{r}'$ と $\mathbf{r}$ での微小体積の自由エネルギーの差は以下のように計算される。

$$\begin{aligned} \delta f_d dV &= f_d \left(n'_\alpha(\mathbf{r}'), \frac{\partial n'_\gamma}{\partial x'_\beta} \right) dV - f_d \left(n_\alpha(\mathbf{r}), \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} \right) dV \\ &= f_d \left(n'_\alpha(\mathbf{r}'), \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} \right) dV - f_d \left(n_\alpha(\mathbf{r}), \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} \right) dV \\ &\cong - \frac{\partial f_d}{\partial (\partial n_\gamma / \partial x_\beta)} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} dV \end{aligned} \quad (2.12.6)$$

上式を液晶全体にわたって積分すると、

$$\delta F = - \int \frac{\partial f_d}{\partial (\partial n_\gamma / \partial x_\beta)} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} dV \quad (2.12.7)$$

この式が変位 u_α による自由エネルギーの変化分を与えるので、 $\partial u_\alpha / \partial x_\beta$ の係数部分

$$\sigma_{\beta\alpha}^{(d)} = - \frac{\partial f_d}{\partial (\partial n_\gamma / \partial x_\beta)} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} \quad (2.12.8)$$

がネマチック液晶の弾性由来の応力になることが

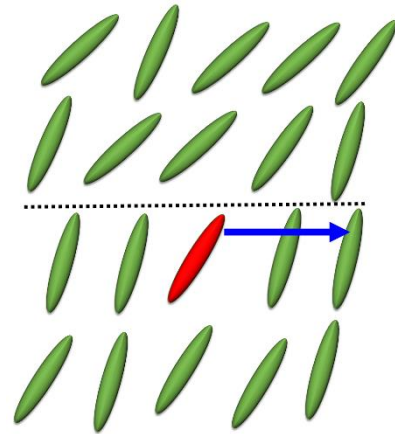


Fig. 2.21. Ericksen の応力の起源の概念

わかる. $\sigma_{\beta\alpha}^{(d)}$ に圧力を加えた

$$\sigma_{\beta\alpha}^{(e)} = \sigma_{\beta\alpha}^{(d)} - p\delta_{\alpha\beta} \quad (2.12.9)$$

は, Ericksen の応力と呼ばれている. $\sigma_{\beta\alpha}^{(e)}$ は一般には非対称テンソルであることに注意せよ.

2.13 Ericksen-Leslie 理論のまとめ

ここで, Ericksen と Leslie によって導かれた(非圧縮性の)ネマチック液晶の基礎方程式をまとめる. 式番号は改めて振り直した.

$$\rho \frac{dv_\alpha}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\sigma_{\beta\alpha}^{(e)} + \sigma_{\beta\alpha}^{(\text{visc})} \right) + f_\alpha^{(\text{vol})} \quad (2.13.1 \text{ a})$$

$$I \frac{d\mathbf{n}}{dt} = \mathbf{n} \times \mathbf{h} - \gamma_1 \mathbf{n} \times \left(\frac{d\mathbf{n}}{dt} - \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n} \right) - \gamma_2 \mathbf{n} \times A\mathbf{n} \quad (2.13.1 \text{ b})$$

$$\partial v_\alpha / \partial x_\alpha = 0 \quad (2.13.1 \text{ c})$$

で((2.13.1 c)式は, 非圧縮の条件である), $\sigma_{\beta\alpha}^{(e)}$ や $\mathbf{h}$ の中身に関しては

$$\sigma_{\beta\alpha}^{(e)} = - \frac{\partial f}{\partial (\partial n_\alpha / \partial x_\beta)} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} - p\delta_{\alpha\beta} \quad (2.13.2)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\beta\alpha}^{(\text{visc})} = & \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} \\ & + \alpha_2 n_\alpha N_\beta + \alpha_3 n_\beta N_\alpha \end{aligned} \quad (2.13.3 \text{ a})$$

$$h_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{\partial f}{\partial (\partial n_\alpha / \partial x_\beta)} \right) - \frac{\partial f}{\partial n_\alpha} \quad (2.13.3 \text{ b})$$

$$N_\alpha = \frac{dn_\alpha}{dt} - (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{n})_\alpha = \frac{dn_\alpha}{dt} - W_{\alpha\beta} n_\beta \quad (2.13.3 \text{ c})$$

方程式群中で変数は $\mathbf{v}, \mathbf{n}, p$ の 6 つとなっている. 一方, 方程式の数に関して, (2.13.1 a) は 3 成分のベクトルなので 3 つの方程式からなり, (2.13.1 b) はトルクに関する式なので, $\mathbf{n}$ に平行な成分は考えないので, 2 つの方程式からなり, (2.13.1 c) は 1 つになり, 計 6 つの方程式となっている. 従って, これら方程式群は閉じており適当な初期条件及び境界条件により解くことが可能である. また, 導出は省略するが, 各粘性係数の間に以下の関係があることを補足する,

$$\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2 \quad (2.13.4)$$

$$\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5 \quad (2.13.5)$$

$$\alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3 \quad (2.13.6)$$

特に, (2.13.6) は Parodi の関係式と呼ばれている[6, 7, 10, 14]. この Parodi の関係式により独立な粘性係数は 5 個になる.

2.14 せん断流とずり粘性

ここでは, (2.13.3 a) 式で表される粘性応力 $\sigma_{\beta\alpha}^{(\text{visc})}$ のダイレクター依存性を簡単なずり流れ中で考える. 今, Fig. 2.22(a) に示すような x 軸に垂直な面に置いた 2 枚の平行な板を考える. 板の間のギャップは h とする. 下の板を固定して, 上の板を z 軸方向に速度 v_z でスライドさせると Fig.

2.22(a)に示されるようなずり流れ(せん断流れ)が形成される. このとき, 流れの方向は z 軸方向で速度勾配は x 方向にあり, 速度場 $\mathbf{v}$ は

$$\mathbf{v} = (0, 0, \dot{\gamma}x) \quad (2.14.1)$$

と表される. この流れ中での粘性応力はダイレクター $\mathbf{n}$ の方向に依存する. ダイレクターの方向を Fig. 2.22(b)に示すように角度 θ, ϕ で指定する. この方向は強い磁場によって固定されている

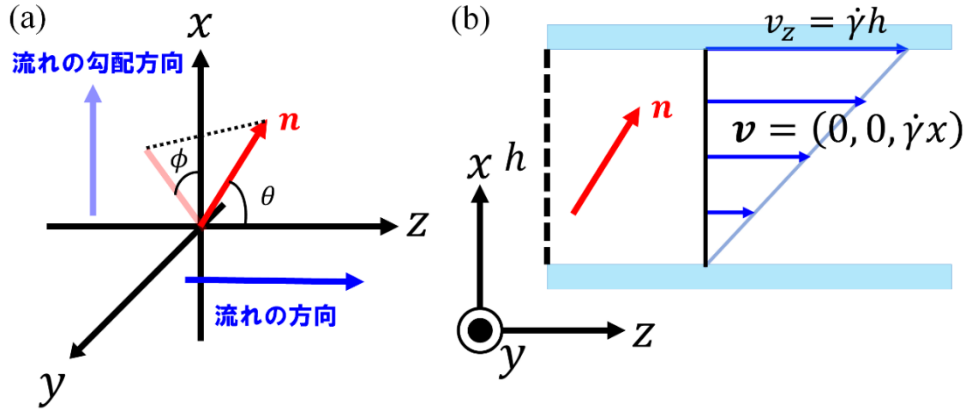


Fig. 2.22. (a) ダイレクターを表す座標 θ と ϕ の定義. ダイレクターはこの方向に固定されている. (b) ずり流れの模式図.

と仮定する. 即ち, $\mathbf{n}$ は場所に依らず,

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (2.14.2)$$

とする. (2.8.14-15)式より $A_{xz} = W_{zx} = \dot{\gamma}/2$, その他の成分はゼロである. また, $N_z = -\dot{\gamma}n_x/2$, $N_x = -\dot{\gamma}n_z/2$ となる. (2.13.3 a)式の粘性応力 $\sigma_{\beta\alpha}^{(\text{visc})}$ に上式を代入すると,

$$\sigma_{\beta\alpha}^{(\text{visc})} = \{(2\alpha_1 \cos^2 \theta - \alpha_2 + \alpha_5) \sin^2 \theta \cos^2 \phi + (\alpha_3 + \alpha_6) \cos^2 \theta + \alpha_4\} \dot{\gamma}/2 \quad (2.14.3 \text{ a})$$

$$= \eta(\theta, \phi) \dot{\gamma} \quad (2.14.3 \text{ b})$$

となる. (2.14.3 b)式で η は有効粘性率と呼ばれている[2, 10].

ダイレクター $\mathbf{n}$ の方向に関して Fig. 2.23(a), (b), (c)に示す 3 つの特別な配置が考えられ, そのときの有効粘性率が Miesowicz により精密に測定されている.

(a) ダイレクターが流れに垂直な場合($\theta = 90^\circ, \phi = 0^\circ$),

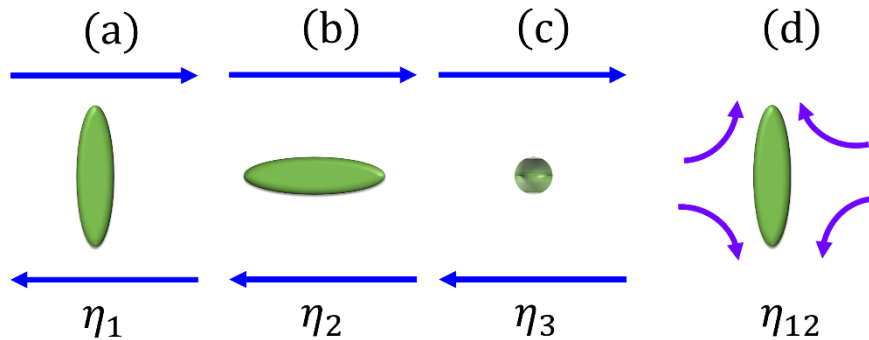


Fig. 2.23. Miesowicz の粘性係数とダイレクターの方向.

$$\eta_1(90^\circ, 0^\circ) = \frac{1}{2}(-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5) \quad (2.14.4 \text{ a})$$

(b) ダイレクターが流れに平行な場合($\theta = 0^\circ, \phi = 0^\circ$),

$$\eta_2(0^\circ, 0^\circ) = \frac{1}{2}(\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6) \quad (2.14.4 \text{ b})$$

(a) ダイレクターがずり面に垂直な場合($\theta = 90^\circ, \phi = 90^\circ$),

$$\eta_3(90^\circ, 90^\circ) = \frac{1}{2}\alpha_4 \quad (2.14.4 \text{ c})$$

これら, η_i は Miesowicz の粘性係数と呼ばれており, Table1 に Miesowicz により実際に測定された, *p*-Azoxyanisole と *p*-Azoxyphenetole の粘性係数を示す. Table1 を見ると直感

Table1 Miesowicz により測定された, *p*-Azoxyanisole と *p*-Azoxyphenetole の粘性係数[18].

	η_2	η_1	η_3
<i>p</i> -Azoxyanisole 122 °C	2.4 mPa s	9.2	3.4
<i>p</i> -Azoxyphenetole 144.4 °C	1.3	8.3	2.5

的にも想像できるが, 流れに平行な方向にダイレクターが向いていると, 粘度が低く, 流れに対して垂直な方向を向くと, 粘度が大きくなることが見て取れる. ネマチック相では $\eta_1 > \eta_3 > \eta_2$ である. これら, ずり流れ以外にも Fig. 2.23(d)に示すような伸張・圧縮変形に伴う粘性率 η_{12} もある. 有効粘性率は Miesowicz の粘性率を用いて,

$$\eta(\theta, \phi) = (\eta_1 + \eta_{12} \cos^2 \theta) \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \eta_2 \cos^2 \theta + \eta_3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \quad (2.14.5)$$

とも与えられる[2]. (2.14.3 a)式と(2.14.5)式を比較すると $\eta_{12} = \alpha_1$ であることがわかる. 実際に Gähwiler によって測定された *p*'-methoxybenzylidene-*p*-*n*-butylaniline (MBBA)と *p*-*n*-hexyl-

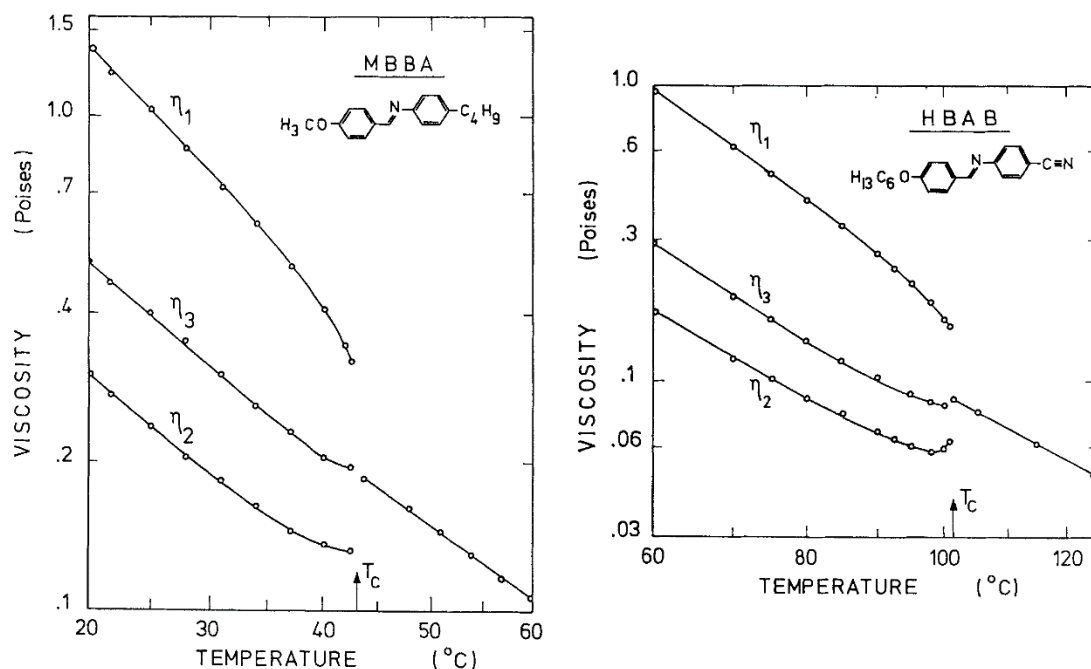


Fig. 2.24. η_i の温度依存性[19]. (a) MBBA の $\eta_i(T)$. (b) HBAB の $\eta_i(T)$. T_c はネマチック相—等方相の転移温度を表す. 注: 1×10^{-2} Poises = 1 mPa · s.

oxybenzylidene-*p*'-aminobenzonitrile (HBAB)の η_i の温度依存性を Fig. 2.26 に示す. ネマチック相—等方相の転移点で η_3 , 即ち, $\alpha_4/2$ が連続的につながっていることが見て取れる.

次に, 今までの議論では磁場によりダイレクターの方向が固定されていると仮定したが, このような制約を外した場合を考える. 先ほどと同様にずり流れを仮定する. Fig. 2.23(c) ($\theta = 90^\circ, \phi = 90^\circ$)に示す場合では対称性からも分かるが, 粘性トルクの式の(2.10.13)式と(2.14.1), (2.14.2)式より $\mathbf{r}^{(\text{visc})} = \mathbf{0}$ となる. 即ち, ダイレクターにトルクが作用しないため, 配向状態は変化しない. 一方, ダイレクターがずり面内($\phi = 0$)のとき, 即ち, $\mathbf{n} = (\sin \theta, 0, \cos \theta)$ のとき, 粘性トルクは,

$$\Gamma_y^{(\text{visc})} = -\gamma_1(n_z N_x - n_x N_z) - \gamma_2(n_z n_\mu A_{\mu x} - n_x n_\mu A_{\mu z}) = -\frac{1}{2}\dot{\gamma}(\gamma_1 + \gamma_2 \cos 2\theta) \quad (2.14.6)$$

と表される. ダイレクターが回転しない(静止している)ためには上式でトルクがゼロであることが要請されるため, その解は

$$\cos 2\theta_0 = -\gamma_1/\gamma_2 \quad (2.14.7)$$

となる. この角度 θ_0 は流動配向角[2, 7, 10]と呼ばれており $\dot{\gamma}$ に依存しない. ただし, $|\gamma_1/\gamma_2| > 1$ のときには(2.14.7)式をみたす解が存在せず, せん断流下で静止したダイレクターは存在できない(tumbling 状態). Fig. 2.25 に流動配向角の模式図を示す. ただし, 壁面の影響(壁面での垂直配向を仮定)も概念的に示している.

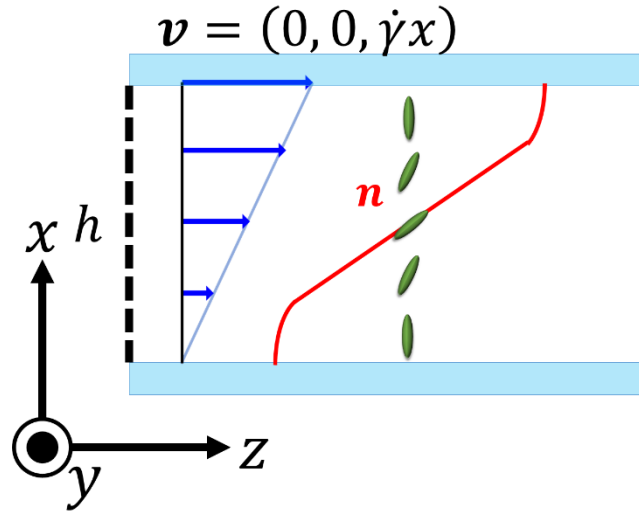


Fig. 2.25. 流動配向角とダイレクター場の模式図. 壁面から離れた位置で流動配向角をとる.

2.15 散逸構造

すでに液晶は相によって特有なパターンやテクスチャを示すことを述べたが、電場や磁場などの外場によっても様々なパターンやテクスチャを示す。1963 年に R. Williams によって発見された[20], Fig. 2.26 に示すような、電場下におけるロール状の対流パターンはその最たる例である。このストライプパターンは R. Williams にちなんで Williams domain(以下, WD)と呼ばれている。WD とそれに関する対流パターンの説明は後に行うが、これらのパターンは液晶の異方性と液晶中の不純物イオンによる Carr-Helfrich 効果(E. F. Carr と W. Helfrich)により生じた電気対流構造であり、その構造が液晶の光学的異方性により可視化されたものであることが分かっている。WD のような対流パターンは非平衡開放系における散逸構造の一種であり、その研究は古くから行われている。熱い味噌汁などに見られる, Rayleigh-Benard 対流(以下, RB 対流)は典型例である。

RB 対流は, Fig. 2.27 に示すように鍋に張った水などのように静止した水平な流体を下から熱して重力と反対の方向に温度勾配を与えて非平衡状態にさせたときに生じる。このとき下側で熱せられた流体は熱膨張により密度が小さくなるため、重力に逆らい温度が低い側へ移動して温度勾配を解消しようとする。しかし、温度勾配が十分に小さいときは流体の持つ粘性抵抗によりこの流体の運動は妨げられ、熱伝導により温度勾配は解消される。一方、温度勾配があるしきい値を超えると流体の運動は粘性抵抗に打ち勝つようになり流体中に流れが発生する。下側で熱せられた流体は上側へと移動し、そこで冷まされて下側へ移動し、循環的な運動が発生し、結果流体中に様々な熱対流とそのパターンが形成される。

Fig. 2.28 はその熱対流をアルミニウムの粉末等を用いて可視化した例であり、特に細胞状に見えることから対流セルと呼ばれている。ここで上下の温度勾配は流体の運動を決める重要なパラメーターであり、制御パラメーターと呼ばれる。WD では電場や磁場がこれに相当する。これまでに見てきた RB 対

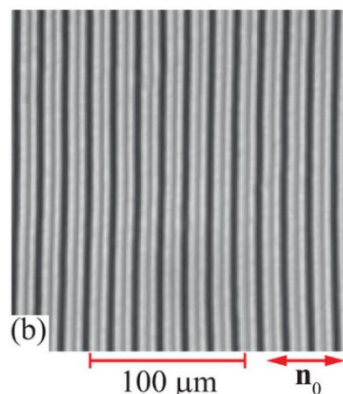


Fig. 2.26. Williams domain のロール状の対流によるパターン. [21]より.

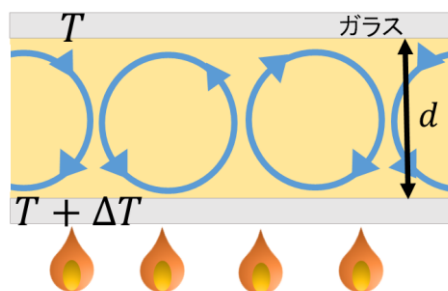


Fig. 2.27. Rayleigh-Benard 対流の発生の模式図.

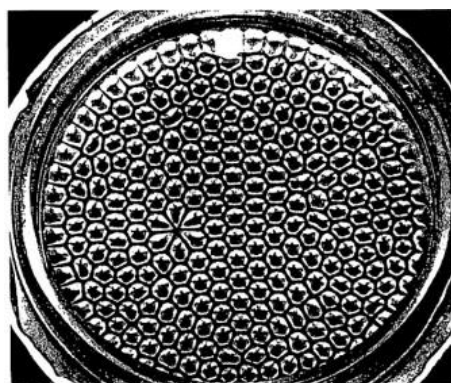


Fig. 2.28. Rayleigh-Benard 対流の六角形状の対流パターン[22].

流は時間的にも空間的にも定常的なパターンであったが、制御パラメータを大きくしていくと系はより強い非平衡状態に遷移して最終的に系は時空間的に激しく乱れた乱流状態へと変化する (Fig. 2.29). 対流や乱流は本質的に非平衡状態であり、生命や大気の循環などの地球環境も非平衡開放系と考えられることから、このような基礎的な研究は重要である。また、自己組織化としての散逸構造の研究は物質工学への応用の観点からも重要である。本研究では特に、液晶の乱流状態に注目する。

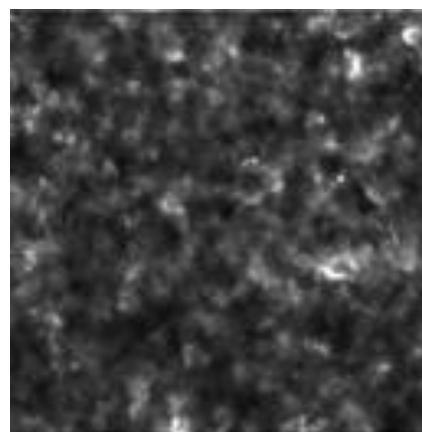


Fig. 2.29. 液晶乱流の典型的な画像。

2.16 液晶電気対流

ここでは、前章で紹介した WD を詳しく説明する[4, 6, 7, 12, 21]. 十分なイオン性不純物を含む MBBA や *p*-azoxyanisole (PAA)などの負の誘電異方性($\Delta\epsilon < 0$)と正の導電異方性($\Delta\sigma > 0$)を有する液晶を2枚の水平配向処理された平行な透明電極付きガラスに挟んで低い周波数の交流電場を印加すると、電場強度があるしきい値を超えたところで Fig. 2.26 に見るような流れを伴う周期的パターンが形成される。このとき、ダイレクターが面内方向に周期的かつロールに対して垂直な方向に変調され、光の集光・発散が起き、このような明暗の周期的なパターンが顕微鏡下において観測される。更に電場強度を増加させると次章で述べる乱流状態になる。一方、ある臨界周波数 f_c より高い周波数では Fig. 2.30 に見るような細いストライプ状のパターンが形成される。電場強度によってはシェブロンと呼ばれる杉綾状のパターンも観測される。これらのパターン形成は Carr-Helfrich 効果によって理解されている。以下に Carr-Helfrich 効果に関して説明を行う。

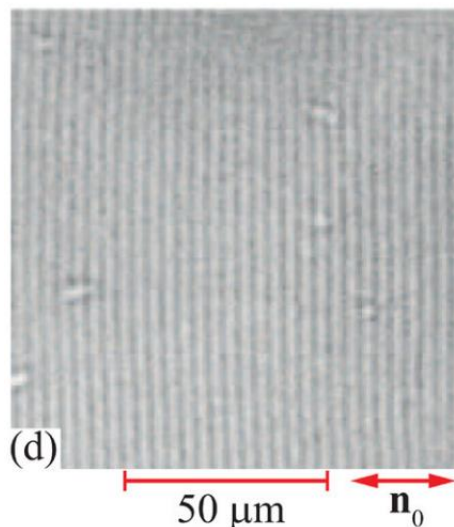


Fig. 2.31(a)に示すように、水平に配向された液晶セルを考える。このとき、配向ベクトルはガラス面に平行に並んでいるが、Fig. 2.31(b)に示すように熱ゆらぎのために配向ベクトルは常にゆらいでいる。このゆらぎは液晶の弾性により緩和している。今、この液晶セルに z 軸方向に交流電場が印加されたとする。電場は以下に述べる機構によって一様な配向を不安定化しようとする。しかし、印加電場がしきい値より低いと液晶のもつ弾性により緩和してしまう。しきい値を超えると、セルのギャップ程度の大きさの波長をもったゆらぎが不安定化し、WD が形成される。

Fig. 2.30. 典型的な誘電ロールの画像で[21].

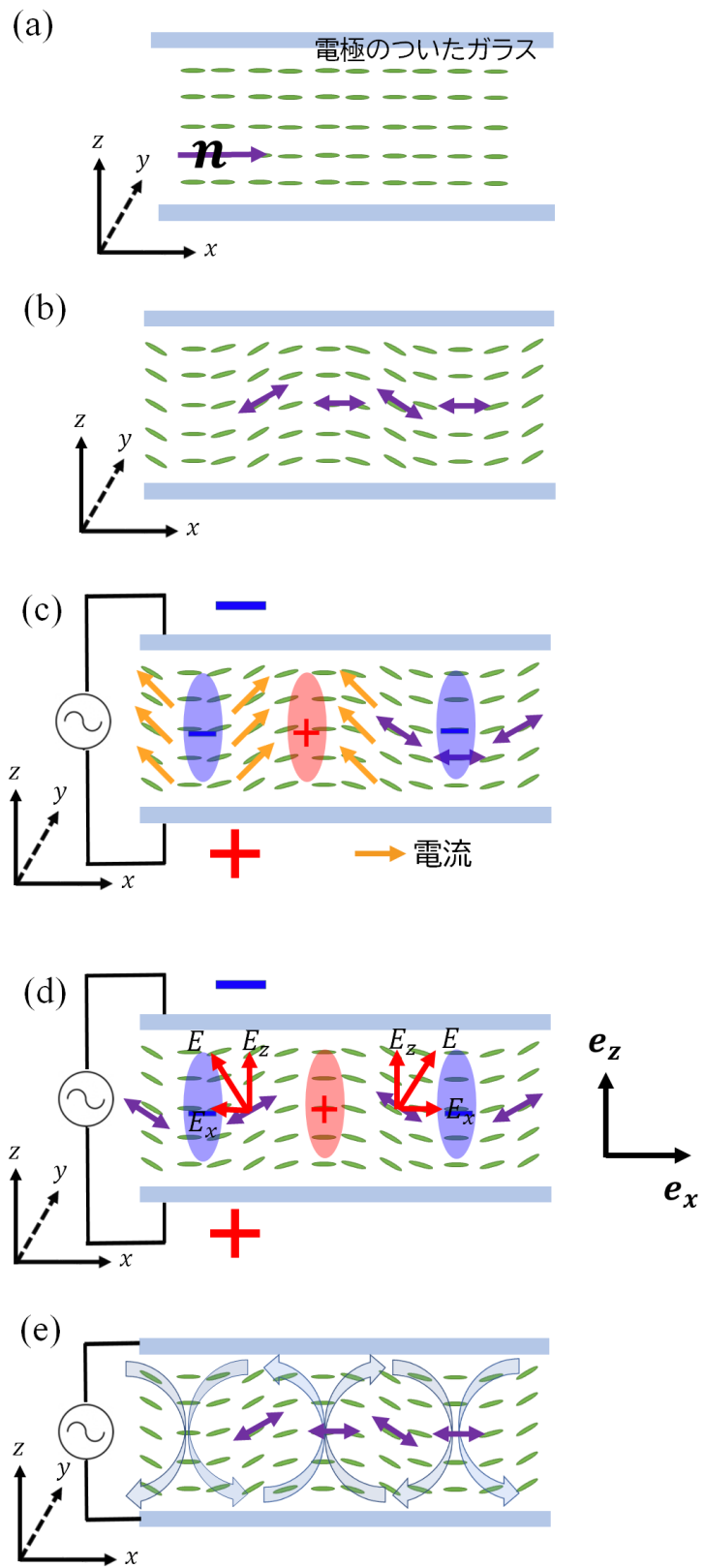


Fig. 2.31. 液晶電気対流のメカニズム.

電場下では, Fig. 2.31(c)に示すような配向ベクトルの空間的変調に対して, 液晶のもつ正の導電率異方性($\Delta\sigma > 0$)により配向ベクトルに沿って電荷が移動し, 周期的な空間電荷分布が発生する. この空間電荷分布により, x 方向に電場 E_x が発生し, 印加電場 E_z と合わせて, 合成電場 $E = E_z e_z + E_x e_x$ が生み出される(Fig. 2.31(d)). このとき, 液晶の持つ負の誘電率異方性($\Delta\epsilon < 0$)により, 配向ベクトルはこの合成電場に垂直な方向を向こうとし, ゆらぎが増幅される. また, 空間電荷に対しては電場 E_z による Coulomb 力が働くため, 流れが発生する(Fig. 2.31(e)). この流れはダイレクターの回転を引き起こし, 変調を更に大きくするように作用する. このような正のフィードバックの機構はしきい値以下の電圧では液晶の持つ弾性により緩和されてしまうが, しきい値を超える電圧ではゆらぎを増幅し, 定常的な周期パターンを形成する. 交流電場に対しても周波数が低い場合には WD が形成される. 電場の周波数が低い場合では電場の向きが逆転した場合でも電場の周期よりも速く空間電荷分布が緩和するために, 空間電荷分布の符号は逆転し, 電場の向きの逆転前後で対流の向きとダイレクターの向きは変わらない. この周波数の領域は伝導領域(conduction regime)と呼ばれている. 一方, 周波数が高い場合では空間電荷分布は電場に追従できず残る. このため合成電場 E は E_z の向きと共に変化し, 巨視的な対流は発生せず, ダイレクターを印加電場の周波数 f で振動させる. この周波数の領域は誘電領域(dielectric regime)と呼ばれており, Fig. 2.30 にみるようなパターンが形成される. 伝導と誘電領域を分ける周波数を臨界周波数 f_c と呼んでいる. この他にもジグザグなパターンが形成されるが本論文では述べない. Fig. 2.32 にこれらのパターンの周波数-電圧相図を示す.

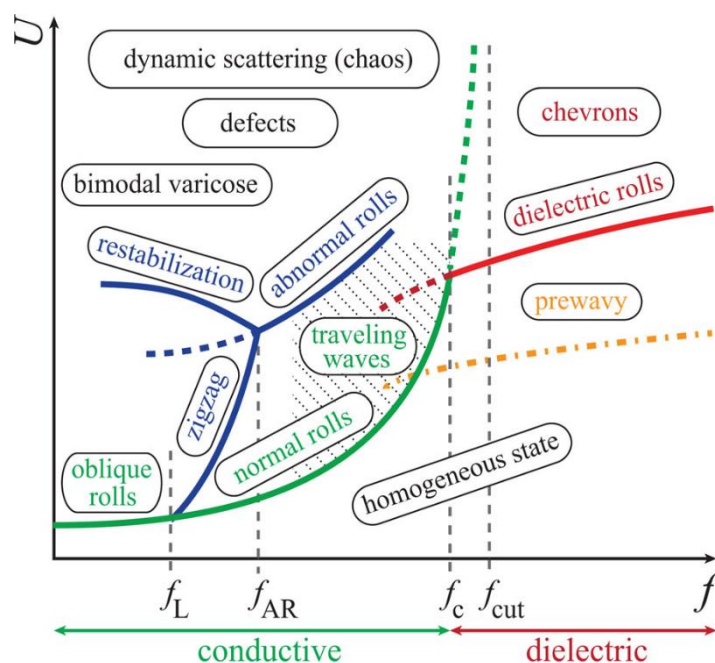


Fig. 2.32. パターンの相図. 横軸 f は電場の周波数, 縦軸 U は電圧を表す[21].

2. 17 Dynamic scattering mode

本章では, Fig. 2.32 の高電場側の乱流の領域での現象に注目する. 前章で紹介したロール状の対流構造が存在しているとき, 更に電圧振幅を大きくすると欠陥乱流という状態を経て流速場が時空間的に激しく乱れた Fig. 2.33 に見るような液晶乱流状態に転移する (Fig. 2.33 (i) の明るい部分). 水などの等方性流体では乱流状態が最も系が乱れた状態であるが, 液晶の場合では十分大きい電場下において液晶の異方性に起源を有する2つの異なった乱流状態へと転移することが 1968 年に G. H. Heilmeyer らによって初めて報告された[23]. その乱流状態はそれぞれ dynamic scattering mode1, 2(以下, DSM1, 2)と呼ばれている. Fig. 2.33 で明るい部分は DSM1 に, 暗い部分は DSM2 に対応する. 当初後述の通り, DSM は激しく光を散乱するため, ディスプレイへの応用が期待されたが, その消費電力の大きさのため普及しなかった. しかし, 近年スマート調光ガラスへの応用が提案されている[24].

DSM1-DSM2 のしきい値電圧を V_2 とおいたとき, $\varepsilon_2 = (V^2 - V_2^2)/V_2^2$ と定義すると, [27]においてしきい値電圧は $V_2 = 31$ V で, Fig. 2.35(i)は $\varepsilon_2 = 1.04$ のときの画像である. Fig. 2.33 において DSM2 の領域は, (ii), (iii) のように時間と共に成長し, (iv) ではほぼ画像の全面に達している. DSM1 と DSM2 領域における明るさの違いは線欠陥の密度の違いによるもので, DSM2 の方が線欠陥の密度が高く光が強く散乱されるため暗く見える. 実際に, DSM1 と DSM2 が共存している状態で印加している電場を切ると, Fig. 2.34 に見るように DSM2 の領域に多数の線欠

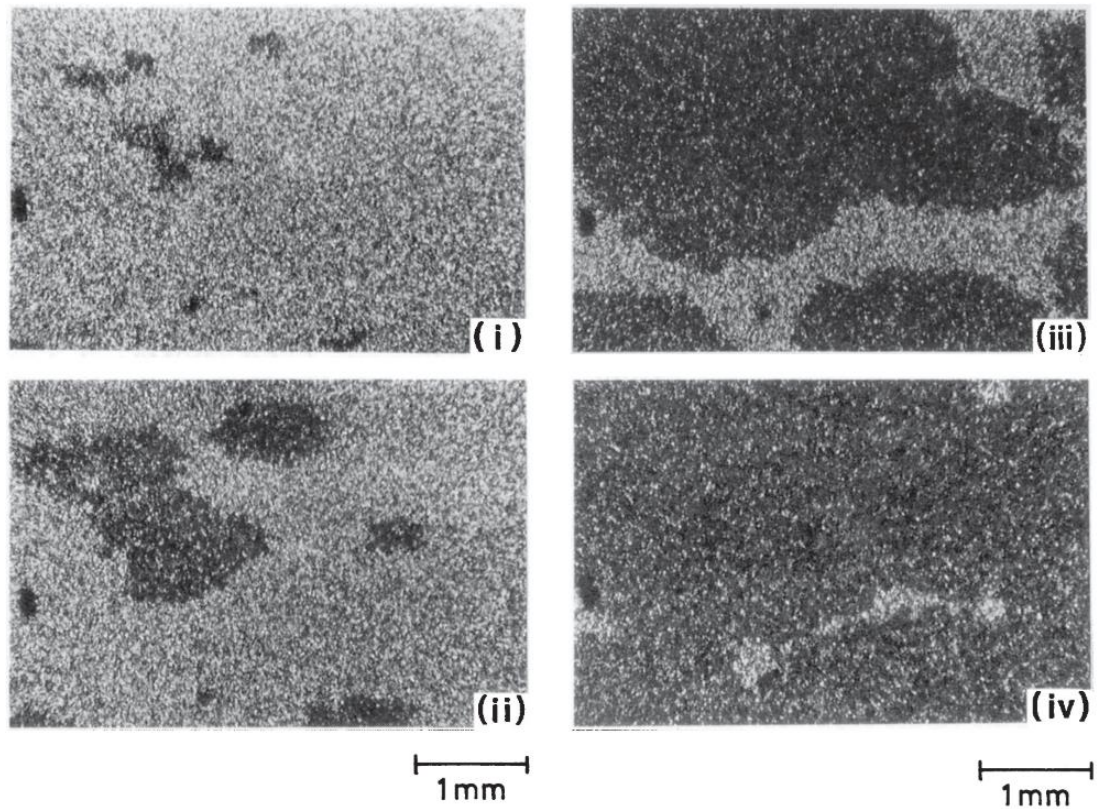


Fig. 2.33. MBBA を用いた液晶乱流の典型的な画像[25]. $V = 44.3$ Vの下で (i) 15 s, (ii) 35 s, (iii) 65 s, (iv) 100 s のときに対応している.

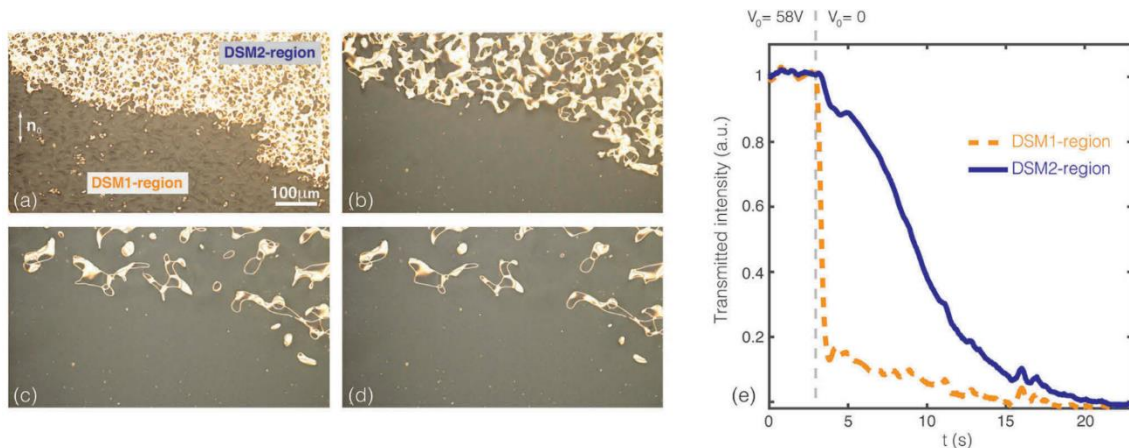


Fig. 2.34. Pucchi らによる MBBA を用いた実験結果[16]. 左の画像は振幅 58.0 V, 周波数 70 Hz の電圧を印加して DSM2 の領域が成長している途中で電圧を OFF にしてその時間経過を撮影したものである. 電圧 OFF を $t = 0$ としたとき, (a) は 1 s, (b) は 6 s, (c) は 12 s, (d) は 15 s 後の画像である. 右のグラフは左の画像で $124 \times 330 \mu\text{m}$ の領域における強度の時間変化であり, DSM2 の方が DSM1 に比べてゆっくりと緩和していることが見て取れる. なお, 線欠陥が存在している状態で再度, 同じ電圧を印加すると線欠陥を核として DSM2 の領域が生成されることが報告されている[25].

陥 ($|s| = 1, 1/2$) が存在しているのが見て取れる. ただし, Fig. 2.34 では直交ニコル下で観測しているため, DSM1 と DSM2 で強度が Fig. 2.33 に比べて逆転している. このような DSM1, DSM2 における線欠陥密度の違いは平衡系における秩序変数に相当する. Pucchi らは電場 OFF 後の DSM1 と DSM2 の領域における画像強度の時間変化を調べており[16], Fig. 2.34 のグラフより DSM1 の強度の緩和時間は $\tau_1 = 0.25 \text{ s}$, 同様に DSM2 では $\tau_1 = 10 \text{ s}$ であり, 水平配向セルにおける液晶電気対流との比較の結果[26], DSM1 における緩和は液晶の粘弾性によるもので, 一方, DSM2 の長い緩和は長い線欠陥によることを報告している.

DSM の研究に関しては, 大別すると乱流に伴う画像の強度変化に関する研究と電流測定による研究の2種類が存在するが, 以下では前者を中心に DSM の性質に関してこれまでの研究をまとめる. Fig. 2.35(a) に DSM1-DSM2 転移点近傍で電圧振幅を昇降レート r (mV/s) でゆっくり変化させて透過光強度比 I/I_0 を測定した結果を示す. Fig. 2.35(a) を見ると, 昇圧過程において電圧 V_j でスロープが急激に変化している. V_j は昇降レート r に強く依存しており, 逆に降圧過程において V_K は r に対して鈍感である. スロープに見る I/I_0 のヒステリシスギャップを $\Delta V, \Delta V^* = V_j - V_K$ とおくと, ギャップは r が小さくなると幅が狭まり, Fig. 2.35(a) に見るように $r = 0.14 \text{ mV/s}$ ではギャップはほぼゼロに近づく. ここで, ギャップを r の関数としてプロットすると Fig. 2.35(b) に見るように, $\Delta V, \Delta V^*$ は $r^{1/2}$ に比例していることがわかる. Fig. 2.35(b) において実

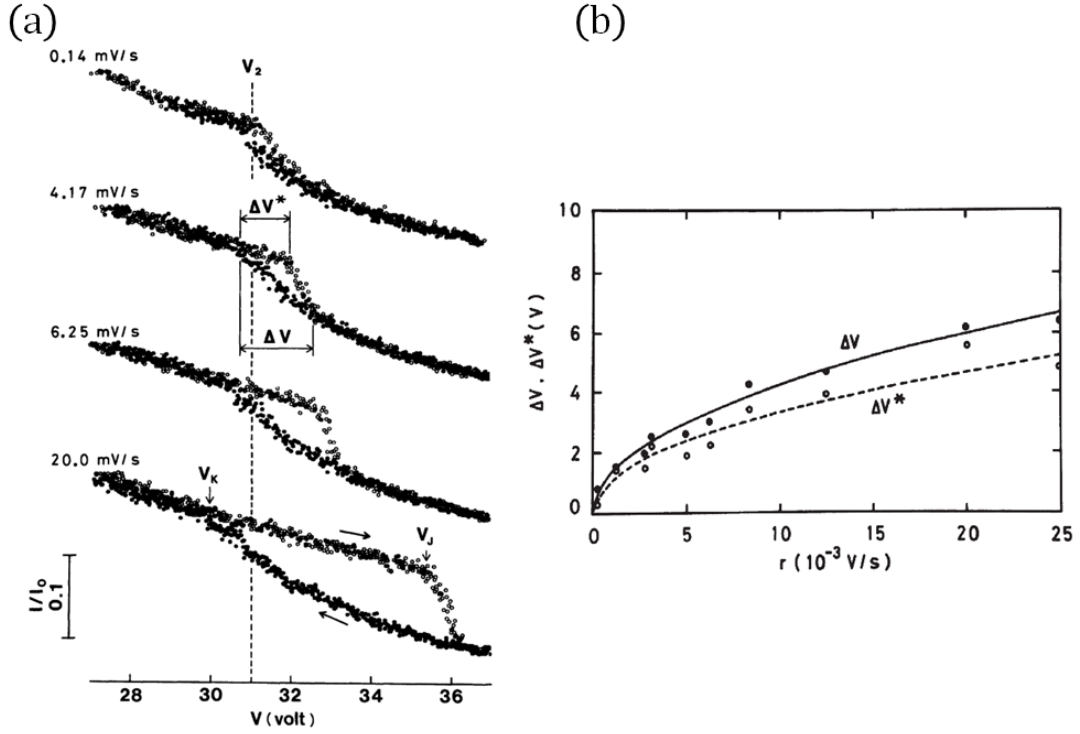


Fig. 2.35. (a) DSM1-DSM2 近傍での透過光強度 I/I_0 の昇降レート r (mV/s) 依存性. ヒステリシスギャップの存在が見て取れ, ギャップは r に依存している. 白抜きのシンボルは昇圧過程, 黒丸は降圧過程での結果である. (b) ヒステリシスギャップ $\Delta V, \Delta V^*$ の r 依存性. 実線(点線)は定数 $t_h = 1.78 \times 10^3$ V s (1.09×10^3 V s) での計算結果である[27].

線(点線)は $\Delta V(\Delta V^*) = t_h r^{1/2}$ (t_h : 比例定数) のフィッティング結果で, 定数は $t_h = 1.78 \times 10^3$ V s (1.09×10^3 V s) である. 以上の透過光強度のヒステリシスより DSM1-DSM2 は一次転移的であることが示唆される.

次に, $\varepsilon_2 = 8.0$ のときの DSM2 の成長の様子を Fig. 2.36 に示す. Fig. 2.36(i-iii) はそれぞれ電圧印加後 $t = 1, 3, 6$ s のときに撮影された画像で, Fig. 2.35 ($\varepsilon_2 = 1.04$) に比べて多くの DSM2 の核が生成されていることが見て取れる. 生成されたドメインをみると楕円形で他のドメインに衝突するまで成長を続ける. この楕円の長軸は水平配向セルの場合, 基板のラビング方向に一致する. 垂直配向セルの場合では DSM2 は円形であることが報告されている[28]. 単位面積当たりの核の生成レート J の ε_2 依存性を Fig. 2.36(iv) に示す. Fig. 2.36(iv) において, 白丸は 27 °C, 黒丸は 32 °C の結果で, ε_2 と共に大きくなっている. 実線(点線)は,

$$J = J_\infty \exp(-A/(1 + \varepsilon_2)) + B \quad (2.17.1)$$

式[25, 29]より得られた曲線であり, 各定数は $J_\infty = 920$ mm $^{-2}$, $A = 50$, $B = 1.4$ mm $^{-2}$ at 27 °C, ($J_\infty = 800$ mm $^{-2}$, $A = 25$, $B = 0.9$ mm $^{-2}$ at 32 °C) である. ここで, A は DSM1-DSM2 間の活性化

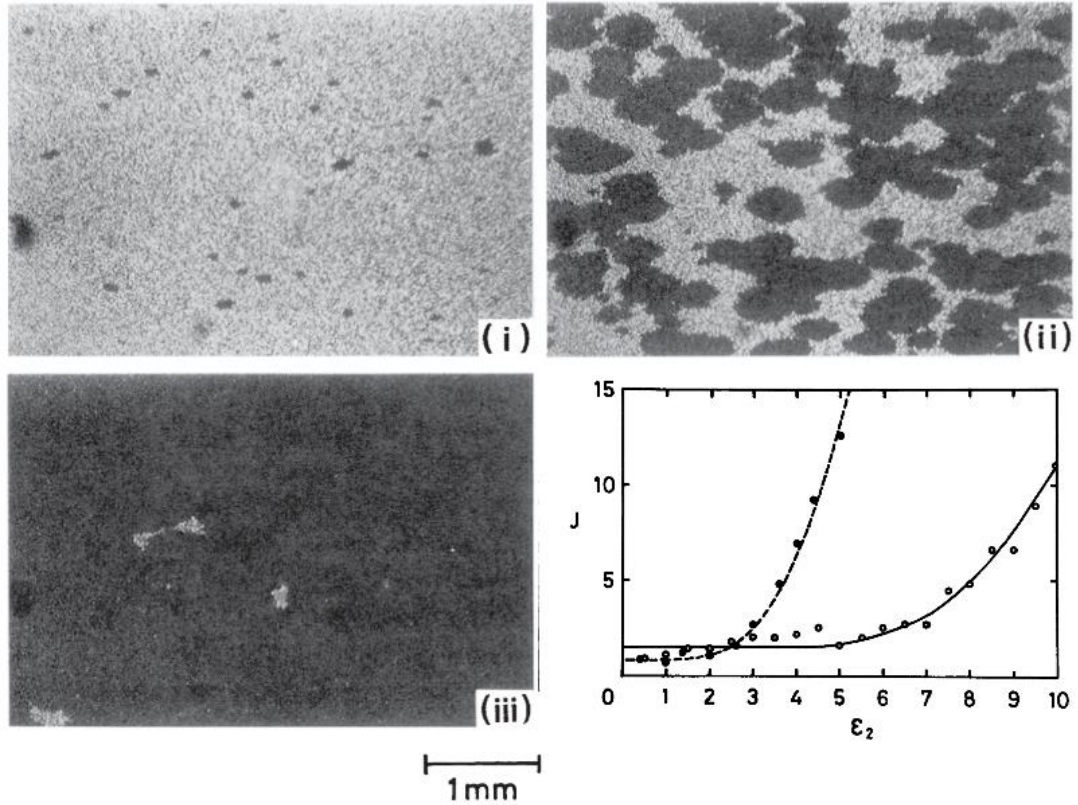


Fig. 2.36. (i-iii) $\epsilon_2 = 8.0$ のときの DSM2 の成長の様子で, (i-iii)はそれぞれ電圧印加後 $t = 1, 3, 6$ sのときに撮影された画像. (iv) DSM2 の核生成レート J の ϵ_2 依存性で白丸は 27°C , 黒丸は 32°C の結果で ϵ_2 と共に大きくなることが見て取れる. 逆に, 生成された核の最小サイズは ϵ_2 と共に小さくなる. 実線(点線)は(2.17.1)式より得られた曲線. 各定数は $J_\infty = 920 \text{ mm}^{-2}$, $A = 50$, $B = 1.4 \text{ mm}^{-2}$ at 27°C , $J_\infty = 800 \text{ mm}^{-2}$, $A = 25$, $B = 0.9 \text{ mm}^{-2}$ at 32°C である[25, 29].

エネルギー, B は電極の傷や表面の付着物などによる不均一性による核生成レートである. また, DSM2 には臨界核が存在して $J_\infty = 920 \text{ mm}^{-2}$ のときその面積は $33 \times 33 \mu\text{m}^2$ であり, そのサイズ $33 \mu\text{m}$ はセルギャップ d の $d/\sqrt{2}$ に一致する.

DSM2 の面積の時間発展に関して, S を DSM2 の総面積, S_{max} を観測面積として, Fig. 2.37 に異なる ϵ_2 での S/S_{max} の時間発展を示す. ただし, 横軸は DSM2 が観測面積の半分となる規格化時間 $t/(2t_{1/2})$ である. Fig. 2.37 を見ると, 各曲線は ϵ_2 に依存せず一致しており, スケーリング則が成立していることがわかる. 実線は Kolmogorov-Avrami 理論[30]による曲線で,

$$S/S_{\text{max}} = 1 - \exp\left(-K(t/t_{1/2})^{2.5}\right) \quad (2.17.2)$$

で与えられる. t の指数の 2.5 は核の生成が時間に対して一定ではなく時間と共に減少することを示している.

次に, DSM2-DSM1 の界面の成長速度に関して述べる. 前述の通り, 水平配向セルで DSM2 は楕円状であるが, ラビング方向に平行な方向(楕円の長軸方向)の成長速度を $v_{\parallel}$, ラビング方向に垂直な方向(楕円の短軸方向)の成長速度を $v_{\perp}$ とおく. Fig. 2.38 に 27, 32 °C での $v_{\parallel}$ と $v_{\perp}$ の ε_2 依存性を示す. $v_{\parallel}$ と $v_{\perp}$ は ε_2 とともに大きくなるのがわかる.

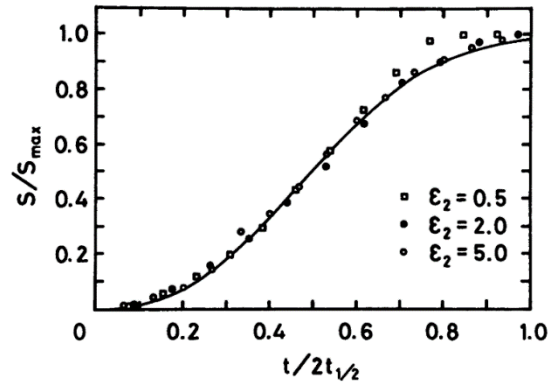


Fig. 2.37. 異なる ε_2 での DSM2 の面積の時間依存性. 実線は Kolmogorov -Avrami 理論による[29].

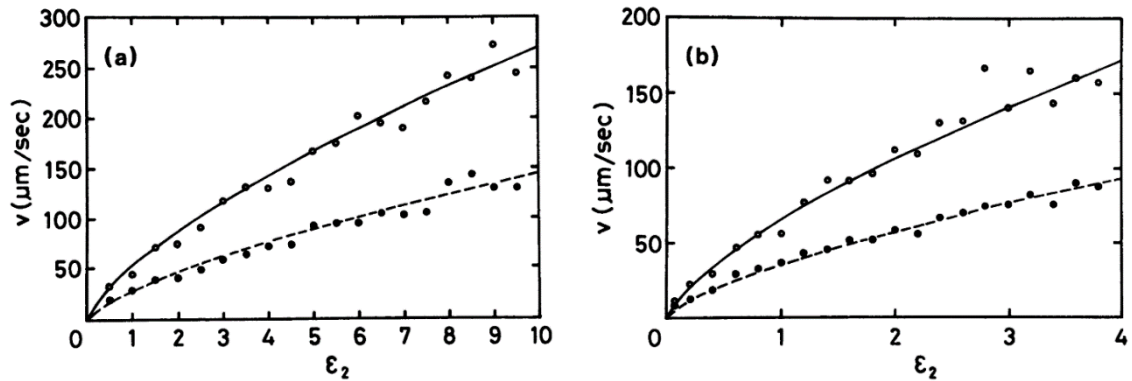


Fig. 2.38. ラビング方向に対して水平および垂直方向に対する界面の成長速度の ε_2 依存性. (a) $v_{\parallel}$, (b) $v_{\perp}$ に対応しており, 共に実線は 32 °C, 点線は 27 °C に対応している[29].

2.18 レオロジー

液晶や高分子などのソフトマターは水などの流体と異なり、複雑な流動特性を有し、機能性流体として利用されている。その一つが、Electro-rheological (ER)流体である。ER 流体は電圧を印加するとその見かけの粘度が変化する流体でダンパーやクラッチとしての応用が期待されている。ER 流体の種類として以下の微粒子懸濁液、エマルジョン、そして本研究で扱う液晶がある。液晶は前章で述べたように、外場によりその配向状態を変化させて見かけの粘度を変化させる。これら、機能性流体の評価にはレオロジー測定が必要である。以下では本論文で用いられているレオロジーの基本事項を説明する[5, 9]。

まず、ここでは Fig. 2.39 に見るような単純なせん断変形を考える。間隔が h の2枚の板で流体を挟み、下の板は固定し、上の板を水平方向に移動させる。上の板が x だけ移動したときのせん断ひずみ γ は

$$\gamma = x/h \quad (2.18.1)$$

と表される。一方、せん断応力 σ は板の面積を A として、作用している力を F とすると、

$$\sigma = F/A \quad (2.18.2) \quad \text{Fig. 2.39. せん断変形の概念図.}$$

と表される。上面の移動量 x が、移動速度を v として $x = vt$ と表されるとき、流体中には速度勾配 v/h が発生する。この場合の速度勾配はせん断速度 $\dot{\gamma}$ と呼ばれる。

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{v}{h} \quad (2.18.3)$$

以下では、理想的な粘性流体である Newton 流体と理想的な弾性体である Hook 弾性体を説明する。まず、Newton 流体では物体にせん断応力 σ を加えると、瞬間的にせん断速度 $\dot{\gamma}$ を生じ、そのとき、Fig. 2.40(a)に見るようにせん断応力 σ とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の間に以下の比例関係が成り立つ。

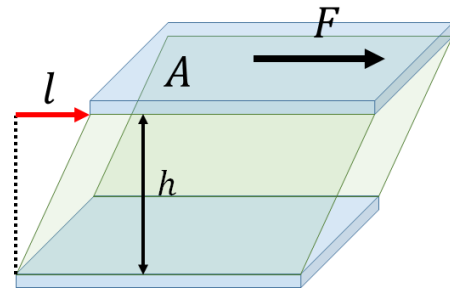
$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.18.4)$$

このときの比例定数 η はせん断粘度もしくは粘性率と呼ばれている。Newton 流体では Fig. 2.40(b)に示すようにせん断粘度はせん断速度に依存せず一定である。

次に、Hook 弾性体であるが、こちらでは物体にせん断応力 σ を加えると、瞬間的にせん断ひずみ γ を生じ、そのとき、Fig. 2.41 に見るようにせん断応力 σ とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の間に以下の比例関係が成り立つ。

$$\sigma = G \gamma \quad (2.18.5)$$

このときの比例定数 G はせん断弾性率もしくは剛性率と呼ばれている。



最後に、高分子液体の様に粘性と弾性の両方の性質を有する粘弾性体のダイナミクスを紹介する. 先ほどの Newton 流体をダッシュポット, Hook 弾性を理想的なばねで表して Fig. 2.42 に見るように直列に接続した Maxwell 要素(a), 並列に接続した Voigt 要素(b)を考える. これは、粘弾性体のもっとも単純な力学模型である. さて, Maxwell 要素におけるひずみ γ と応力 σ の関係を求めてみる. 直列接続の場合, ばねのひずみを γ_1 , ダッシュポットのひずみを γ_2 とすると同じ応力 σ に対して(2.18.4)及び(2.18.5)式より,

$$\sigma = G\gamma_1 = \eta\dot{\gamma}_2 \quad (2.18.6)$$

が成り立つ. 直列の場合は系全体のひずみを γ とすると,

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2.18.7)$$

が成り立つ. 従って, (2.18.7)式に(2.18.6)式を代入すると,

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2.18.8)$$

を得る. (2.18.8)式を, Fig. 2.43(a)の内挿されたグラフの様にステップ状のひずみが($t < 0$ で $\gamma = 0$ かつ $0 \leq t$ で $\gamma = \gamma_0$)掛かったとして解く. このとき解は $\tau = \eta/G$ として,

$$\sigma(t) = G\gamma_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.18.9)$$

と表される. Maxwell 要素を急に引っ張るとばねの方は瞬間的に伸びることが出来るが, ダッシュポットの方は伸びることが出来ない.

したがって, 時間が経過すると, ダッシュポットの方が徐々に伸びてきて応力を指数関数的に緩和させる. この現象は応力緩和と呼ばれている. このとき, τ は緩和時間と呼ばれている.

次に, Voigt 要素を説明する. Voigt 要素のようにばねとダッシュポットが並列に接続された系の場合, ばねにかかる応力を σ_1 , ダッシュポットにかかる応力を σ_2 とすると同じひずみ γ にたいして(2.18.5)及び(2.18.6)式より, 系全体の応力を σ として,

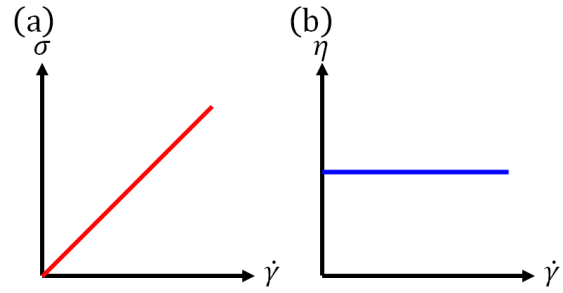


Fig. 2.40. Newton 流体における $\sigma - \dot{\gamma}, \eta - \dot{\gamma}$ 関係.

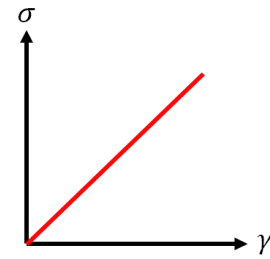


Fig. 2.41. Hook 弾性体における $\sigma - \gamma$ 関係.

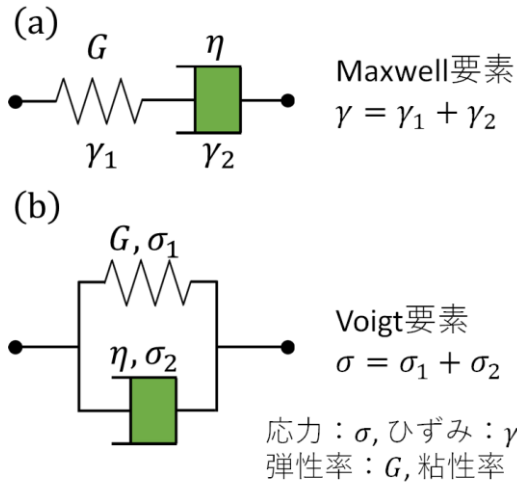


Fig. 2.42. Maxwell 要素と Voigt 要素.

$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.18.10)$$

を得る. を今度は Fig. 2.43(b)の内挿されたグラフの様にステップ状の応力が作用したとすると, (2.18.10)式の解は,

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} \quad (2.18.11)$$

となる. これはステップ状の応力を Voigt 要素に加えても, ダッシュポッドのせいで急には伸びることが出来ず, 時間をかけてひずみが生じることを意味している. このような変化をクリープと呼ばれており, このときの τ は遅延時間と呼ばれている.

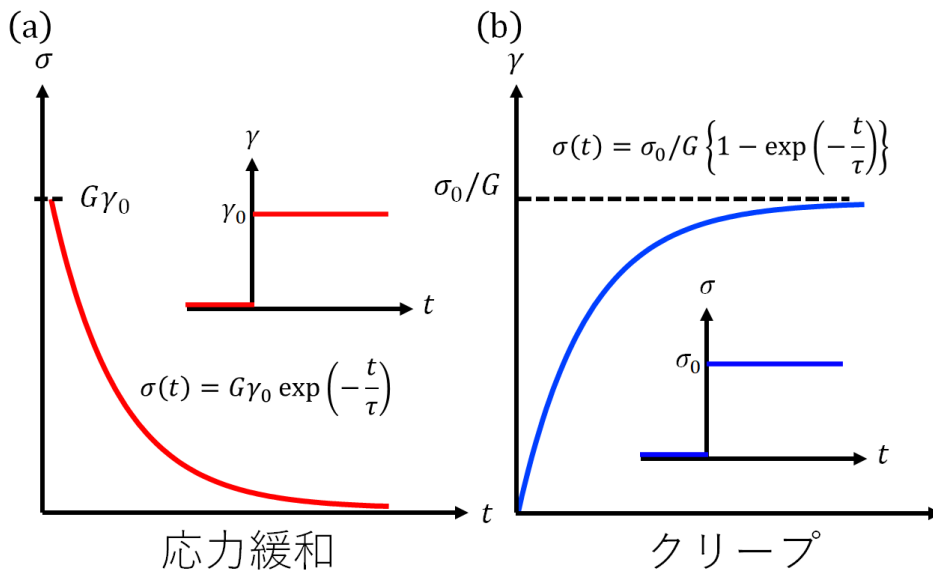


Fig. 2.43. (a) Maxwell 要素における応力緩和, (b) Voigt 要素におけるクリープ.

参考文献

- [1] 岡野光治, 小林駿介 『液晶 基礎編』 培風館 (1985).
- [2] W. H. de Jeu 『液晶の物性』 共立出版株式会社 (1991).
- [3] 松本正一, 角田市良 『液晶の基礎と応用』 工業調査会 (1991).
- [4] 蔵本由紀, 川崎恭治, 山田道夫, 甲斐昌一, 篠本滋 『パターン形成』 朝倉書店 (1991).
- [5] 日本レオロジー学会(編) 『講座・レオロジー』 高分子刊行会 (1992).
- [6] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [7] P. G. de Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals, 2nd ed. (Oxford Science, New York, 1993).
- [8] 吉野勝美, 尾崎雅則 『液晶とディスプレイ応用の基礎』 コロナ社 (1994).
- [9] 竹添秀男, 渡辺順次 『液晶・高分子入門』 裳華房 (2004).
- [10] 折原宏 『液晶の物理』 内田老鶴園 (2004).
- [11] D. -K. Yang and S. -T. Wu, Fundamentals of Liquid Crystal Devices, (John Wiley & Sons, 2006).
- [12] 日高芳樹, 甲斐昌一, 松川宏 『液晶のパターンダイナミクス/滑りと摩擦の科学』 培風館 (2009).
- [13] 小野浩司 『偏光伝搬解析の基礎と応用 ジョーンズ計算法の基礎と偏光干渉, 偏光回折, 液晶の光学』 内田老鶴園 (2015).
- [14] 一般社団法人日本液晶学会編 『液晶科学実験入門 一基礎と計測一』 国際文献社 (2017).
- [15] H. Sackmann, and D. Demus, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **260**, 241 (1973).
- [16] G. Pucci, F. Carbone, G. Lombardo, C. Versace, and R.Barberi, Liq. Cryst. **46**, 649 (2018).
- [17] J. Nehring, Phys. Rev. A **7**, 1737 (1973).
- [18] M. Miesowicz, Nature (London) **158**, 27 (1946).
- [19] Ch. Gachwiller, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **20**, 301 (1973)
- [20] R. Williams, J. Chem. Phys. **39**, 384 (1963)
- [21] N. Éber, P. Salamon, and Á Buka, Liq. Cryst. Rev. **4**, 101 (2016).
- [22] M. Van Dyke, An album of fluid motion (The Parabolic Press,1982).
- [23] G. Heilmeyer, L. Zanoni, L. Barton, App. Phys. Lett. **13**, 46 (1968).
- [24] Y. Zhan, A. P. Schenning, D. J. Broer, G. Zhou, and D. Liu, Adv. Funct. Mater. **28**, 1707436 (2018).
- [25] S. Kai, W. Zimmermann, M. Andoh, and N. Chizumi, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, 3449 (1989).
- [26] L. Kramer, W. Pesch, Ann. Rev. Fluid Mech. **27**, 515 (1995).
- [27] S. Kai, W. Zimmermann, M. Andoh, and N. Chizumi, Phys. Rev. Lett. **64**, 1111 (1990).
- [28] D. E. Lucchetta, N. Scaramuzza, G. Strangi, and C. Versace, Phys. Rev. E **60**, 610 (1999).
- [29] S. Kai and W. Zimmermann, Prog. Theor. Phys. Suppl. **99**, 458 (1989).
- [30] H. Orihara and Y. Ishibashi, Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 1274 (1984).

第3章 液晶サンプルと測定系

この章では, 本研究で用いた液晶サンプルとその物性値ならびに応力・自発せん断速度の測定に用いた測定系を紹介する.

3.1 液晶サンプルとその物性値

本研究ではサンプルとしてネマチック液晶の MBBA (*p*-methoxybenzylidene-*p*'-*n*-butylaniline) (東京化成工業)と EBBA (*p*-ethoxybenzylidene-*p*'-*n*-butylaniline) (東京化成工業)を用いた. 分子構造を Fig. 3.1(a)に示す. MBBA はおよそ室温(21~47 °C)でネマチック相を示し, 負の誘電異方性($\epsilon_{||} = 4.7, \epsilon_{\perp} = 5.2, \Delta\epsilon = -0.5$ at 25 °C)を有する. 一方, EBBA では末端基が MBBA ではメチル基だったものがエチル基に置き換わっており, 分子の長さが MBBA に比べて若干長くなっている(Fig. 3.1(b)). EBBA は36.5~79.8 °Cの間でネマチック相を示し, 負の誘電異方性($\Delta\epsilon = -0.26$ at 50 °C)を有する. EBBA にドーピングしたイオン性物質は TBABE (tetrabutylammonium benzoate) (Sigma-Aldrich)である(Fig. 3.1(c)). 実験では EBBA にドーピングする TBABE の量を変えて導電率の異なるサンプルを3つ作成した. Fig. 3.1(d)に作成した EBBA 液晶サンプル並びに比較用に用いた MBBA の導電率を示す. 棒グラフはそれぞれ左か

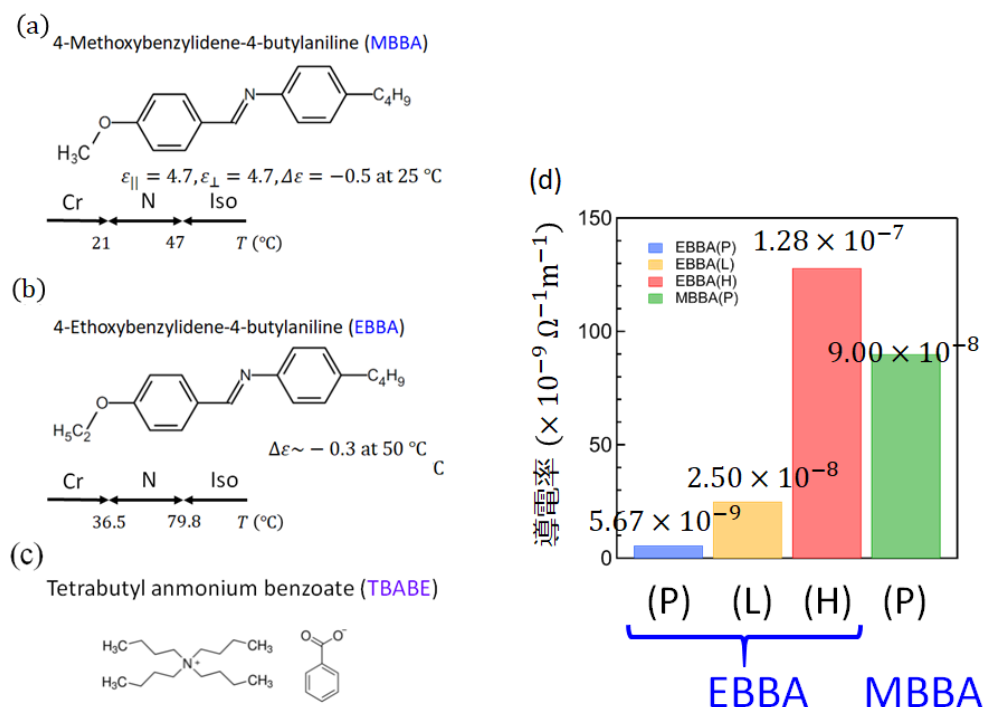


Fig. 3.1. 研究で用いた液晶とドーピングしたイオンならびに作成した液晶サンプルの導電率. (a) ネマチック液晶 MBBA, (b) ネマチック液晶 EBBA, (c) EBBA にドーピングしたイオン性物質の TBABE, (d) 作成した液晶サンプルの 1 kHz での導電率.

ら, TBABE イオンをドーピングしていないピュアな EBBA(P)(青色の棒グラフ), 少量ドーピングした EBBA(L)(黄色の棒グラフ), 多めにドーピングした EBBA(H)(赤色の棒グラフ), イオンをドーピングしていない MBBA(緑色の棒グラフ)となっている. これらのサンプルの導電率は, 周波数 1 kHz で配向処理をしていないセルを用いて測定したところ. それぞれ 5.67×10^{-9} , 2.50×10^{-8} , 1.28×10^{-7} および $0.90 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ であった.

3.2 レオメーターならびに電気測定系

本研究で用いたレオメーターならびに電気測定系の概略図を Fig. 3.2 に示す. 粘弾性測定にはレオメーター MCR302 (Anton Paar) を用いた. 液晶サンプルは 2 枚の導電性の ITO(indium tin oxide) が蒸着されたガラス板の間に挟み, 下のガラスは固定し, 上のガラス円板をレオメーター治具に接着し回転させた. 従って, 電場をサンプルに印加した状態で, 粘弾性測定と同時に顕微鏡観察が可能になっている. 本実験で採用した平行プレート系ではせん断速度は中心からの半径に依存するので, せん断速度はガラス円盤の外側のエッジで定義した. また, せん断応力に関しては, サンプルを Newton 流体と仮定して, 測定したトルクからエッジでの応力を算出した.

ガラス表面は ITO が蒸着されているが, さらなる表面処理ならびに配向処理は行っていない(ITO の面と液晶が直に接触). 上部ガラス円盤の半径 r は 25 mm でガラス間のギャップ d は $100 \mu\text{m}$ である. 電場は液晶サンプルに垂直に印加されるが, 銅線と治具間の摩擦を防ぐために, シリコン製の容器を治具に接着して, そこにイオン性液体 1-ethyl-3-

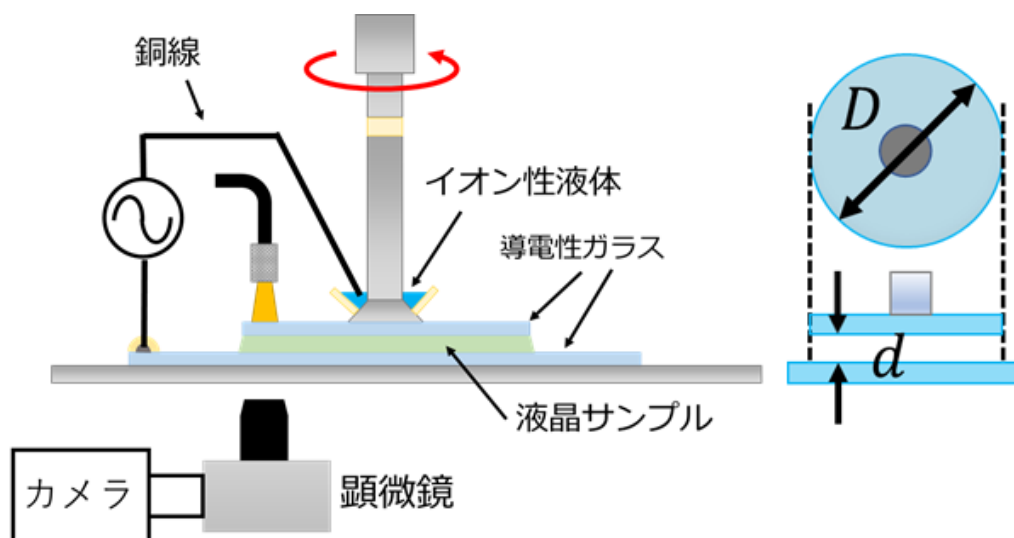


Fig. 3.2. 実験系の模式図. 装置下部にカメラが取り付けられており, サンプルの状態を観察することが可能になっている.

methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide (東京化成工業)(Fig. 3.3 に分子構造を示す)を満たし, 銅線を浸すことで摩擦を最小限に抑えた. 温度制御に関しては, 下のガラス板を温度コントローラー TDC-1600 (Cell System)を用いて一定に保った.

交流電場 $E = V/d = E_0 \cos(2\pi ft)$ はファンクションジェネレータ WF1974(NF)を用いて発生させた. ただし, V は電圧, E_0 は電場振幅, f は周波数である. また, 電圧は高電圧増幅器 T-HVA02(Turtle)を用いて 30 倍に増幅し, サンプルに印加した. GND 側の端子はエポキシで表面を保護した銀ペーストを介して下側の ITO ガラスに接触している. また, 4章において電場振幅と周波数を変化させて相図を作成する際には E_0 と f は pyvisa[1]を用いてパソコンで自動制御している. 顕微鏡による観察の際は, 液晶サンプルを上から白色 LED ライト(の SLA-100A(Sigma 光機))で照らし, 下から顕微鏡 IX73(Olympus)を介して, 高速白黒カメラ ORCA-Flash4.0(浜松ホトニクス)を用いて観察・撮影を行った.

次の章で詳しい結果に関して述べるが, レオロジー測定の際, 本研究では主に3つの方式で測定を行った. 1つは上部円盤を一定の回転速度, 即ち, 一定のせん断速度を印加しながら, そのとき流体から受けるせん断応力を測定する“せん断速度制御方式”である. 2つ目はサンプルに一定のせん断応力を印加しながら, せん断速度を測定する“せん断応力制御方式”である. 最後はせん断応力をゼロに設定, 即ち, 円盤が応力ゼロで自由に回転できるようにして, せん断速度を測定する“無制御方式”である. 通常の流体に対してはこの方式では常にせん断速度はゼロであるが, 負の粘性を示す流体では自発的な流れが発生するので, ゼロでない自発せん断速度が測定できる.

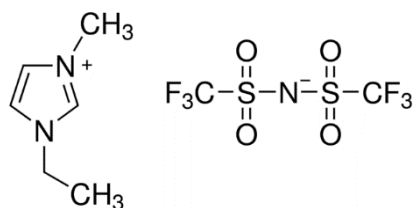


Fig. 3.3. イオン性液体の 1-ethyl-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide の構造式.

参考文献

- [1] <https://pyvisa.readthedocs.io/en/latest/>

第4章 液晶乱流における負の粘性

この章では、液晶の電場によって誘起された乱流状態における負の粘性の発見及びそれに起因する諸現象の研究結果を紹介する。ネマチック液晶 MBBA において、測定されたせん断応力及び自発せん断速度の電場振幅依存性、S 字曲線($\sigma - \dot{\gamma}$)、履歴曲線、外部ばね導入による負の粘性誘起の自励振動、そして、負の粘性の理論的考察及びそれに付随する実験、S 字曲線の理論的再現について述べる。

4.1 負のせん断応力と自発せん断流れ

まず、せん断速度制御によって得られた MBBA のせん断応力 σ の電場振幅 E_0 依存性を Fig. 4.1(a)に示す。印加電場の周波数 f は 50 Hz に固定し、測定は25 °Cのネマチック相において、異なるせん断速度($\dot{\gamma} = 1, 3, 5 \text{ s}^{-1}$)の下で行った。各々のせん断速度でせん断応力 σ は電場振幅の上昇とともに一旦、最大値をとった後に単調に減少する。特に、せん断速度が $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ のとき高電場側($E_0 > 0.85 \text{ V}/\mu\text{m}$)でせん断応力はゼロの値を通過したのちに負の応力、即ち、負の粘度を示すことが観測された。このときの粘度は $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ で $-44 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度を有しており、先行研究[1]のバクテリア懸濁液の負の粘度($-0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)に比べると極めて大きい。このような負の粘度は3章で述べたようにレオメーターの上部円盤が自由に回転($\sigma = 0 \text{ Pa}$)できるとき(無制御方式)、液晶の自発的な流れを誘起して上部円盤を回転させる。ただし、回転の向きは系の対称性からランダムであり、もし、外部からある方向へ力を加えるとそちらの方向へ流れを変える(4.9 章で補足する)。実際に、レオメーターで応力をゼロに設定して自発せん断速度を測定した結果を Fig. 4.1(b)に示す。Fig. 4.1(b)は典型的な自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の時間依存性を測

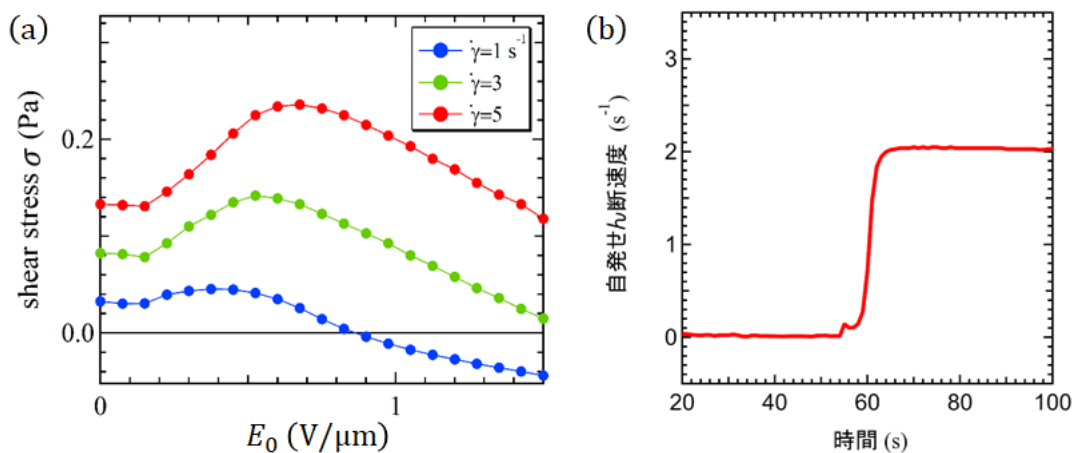


Fig. 4.1. (a) せん断速度 $\dot{\gamma} = 1, 3, 5 \text{ s}^{-1}$ に対する、せん断応力 σ の電場振幅 E_0 依存性. (b) 自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の時間依存性. 55 s で電場を ON にしている。

定した結果である。55 s で電場を液晶サンプルに印加しており、実際に負の粘性誘起の自発せん断流れが発生している。当然このような自発せん断速度は電場を切るとゼロになる。ここで測定された自発せん断速度は印加電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ かつ周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ の下で 10 時間経過後も 1 % 程度の低下しかなかった。

次に、無制御方式により得られた周波数 50 Hz での自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の電場振幅依存性を Fig. 4.2 に示す。自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ は電場振幅の自乗 E_0^2 に比例している。系にキラリティはないので、この現象は電場の向きに依存しない。したがって、自発せん断速度は電場の偶関数になると期待される。実験では最低次の E_0^2 の項が観測されたと考えられる。

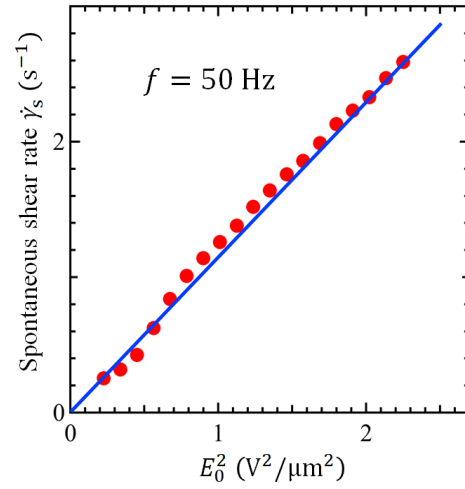


Fig. 4.2. せん断応力がゼロの下で測定された自発せん断速度の電場振幅の自乗依存性で印加周波数は 50 Hz に固定されている。

4.2 電場誘起の液晶乱流の画像

Fig. 4.1 で示した負の粘度は 2 章で述べた DSM2[2-11]の状態が発生している。低電場側の DSM1 では負の粘度は現れない。今回、DSM1 から DSM2 への分岐のしきい値電場は、周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ において電場振幅で $E_c = 0.16 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった。Fig. 4.3 に典型的な液晶乱流の画像を示す。Fig. 4.3(a) は電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ で撮影した乱流で、十分に時間が経ち DSM2 で液晶全体が満たされたときの画像である。乱流状態では液晶の配向状態が時空間的に激しく変化するため、それに伴い屈折率と異方性も時空間的に変化し、これに対応して動画では明暗が時空間的に激しく変化している。一方、Fig. 4.3(b) は同じ周波数で電場振幅 $E_0 = 0.3 \text{ V}/\mu\text{m} > E_c$ の下で撮影された画像でちょうど DSM1 (明るい領域) と DSM2 (暗い領域) が共存した状態である。DSM2 の領域ではねじれ転傾が多く生成しており、強く光を散乱するため、DSM1 より暗く見えている。

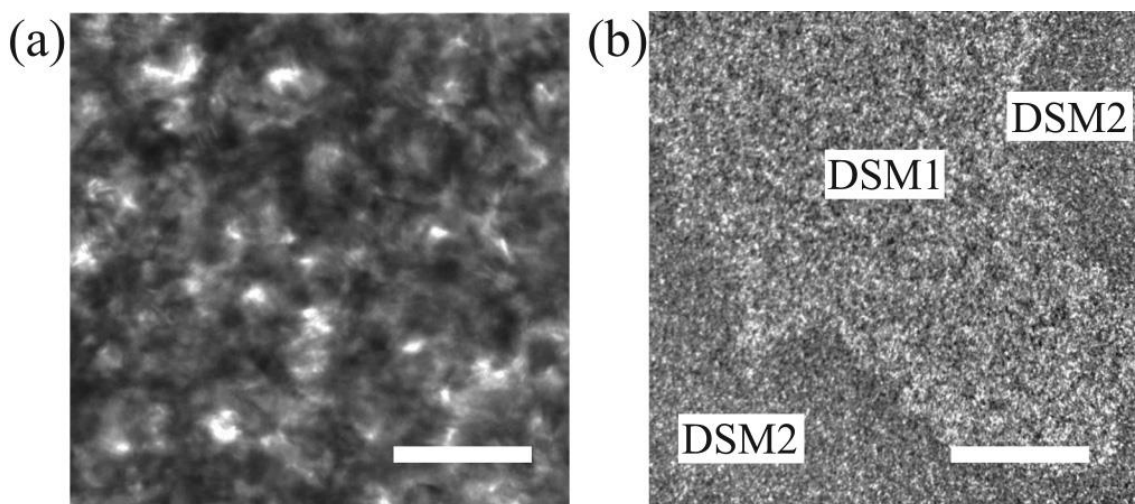


Fig. 4.3. (a) 電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$, 周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ の下で撮影された典型的な乱流の画像. 動画では画像左から右へマクロな流れが存在している. スケールバーは $50 \mu\text{m}$ である. (b) 電場振幅 $E_0 = 0.3 \text{ V}/\mu\text{m}$, 周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ の下で撮影された DSM1 と DSM2 が共存した状態. 画像で明るい領域が DSM1, 暗い領域が DSM2 である. 動画では DSM1 の領域に DSM2 の領域が侵出している状態が見て取れる. スケールバーは 1 mm である.

4.3 S 字曲線, 履歴曲線及びスケーリング則

せん断速度制御とせん断応力制御によって得られた $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線を Fig. 4.4 に示す. これらの測定では, 先ずせん断速度またはせん断応力をマイナス側からプラス側へ増加させ, 次にプラス側からマイナス側へ減少させ, 元に戻している. この一連の操作は MCR302 付属のソフトウェアの「レオプラス(日本語版)」を用いて行った. この行き帰りで電場振幅及び周波数は一定に保たれている. このような測定を周波数は一定 (50 Hz) にし, 電場振幅だけを変えながら繰り返し行った. この際, 電場振幅の増加分が $\Delta E_0^2 = 0.45 (\text{V}/\mu\text{m})^2$ となるように振幅を変化させている. 各電場振幅毎に測定時間は 1000 s となっている.

せん断速度制御に対する Fig. 4.4(a)を見ると, 無電場を除き, せん断速度 $\dot{\gamma}$ をマイナス側からプラス側(逆も)へ変化させていくと, せん断応力 σ は S 字の曲線を描いている. この S 字は電場が強くなると, 形を一定に保ちつつ大きくなっている. つまり, 異なる電場に対する S 字は相似になっている. この相似性については後に詳しく解析する. 傾きが正の直線を与える Newton 流体に対して, S 字状態は強い非線形性を示していることが分かる. 特に, S 字曲線の原点近傍

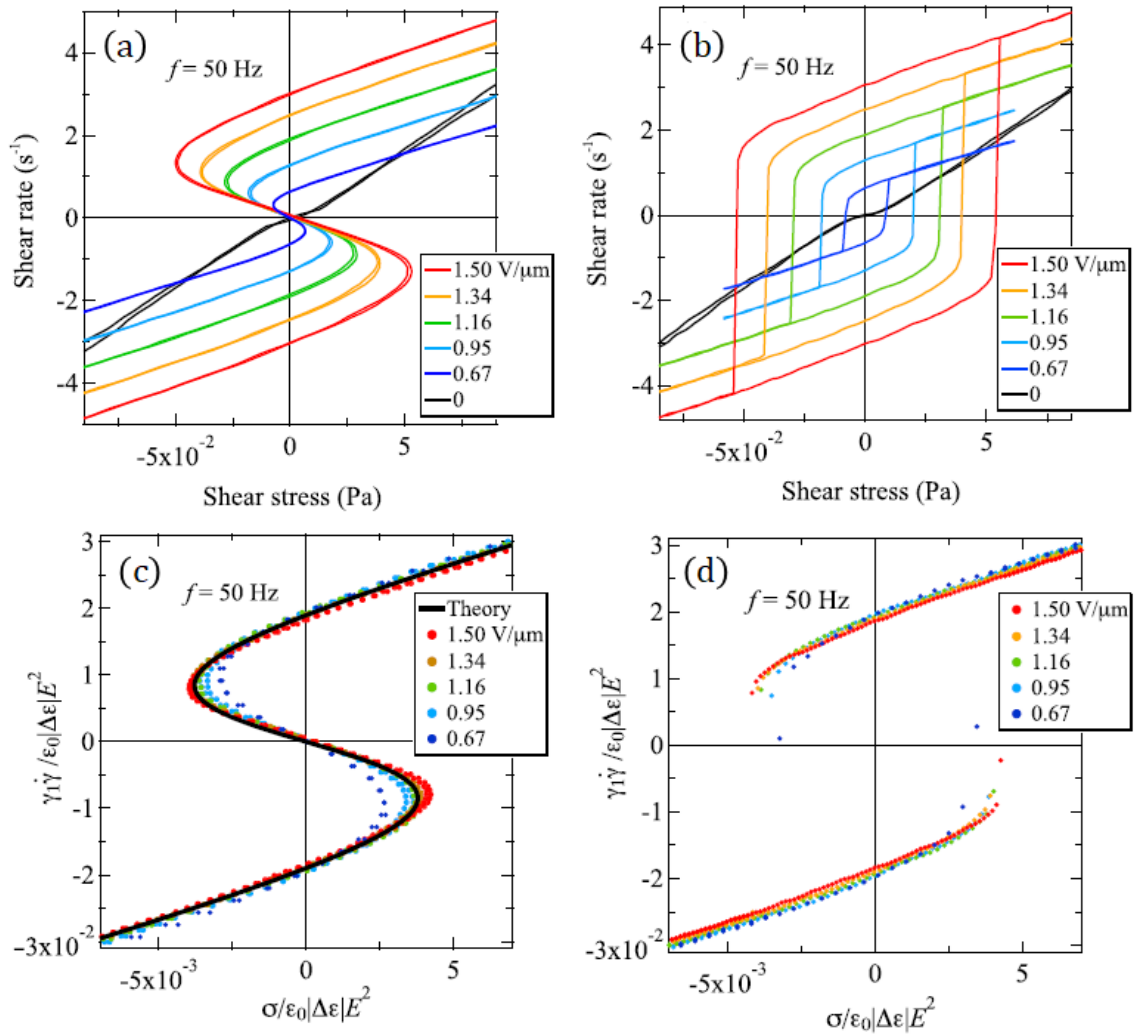


Fig. 4.4 (a) せん断速度制御により測定した S 字曲線. 色は電場振幅の大きさの違いを表し, 周波数は 50 Hz に固定してある. (b) せん断応力制御により測定した履歴曲線. こちらも(a)と同様に周波数が 50 Hz 固定で電場強度を変化させている. (c), (d) それぞれ(4.1)式を用いてスケールした(a), (b)のプロット. (c)で黒い実線はのちの 4.8 章で理論的に再現した曲線である.

に注目すると傾きが負になっている. 傾き $d\dot{\gamma}/d\sigma$ は粘度の逆数を与えるので, この結果は粘度が負あることを直接的に示している. 力学的には, S 字曲線上で傾きが負の点は不安定である. 図ではせん断応力を独立変数, せん断速度を従属変数とすると, 原点の周りでは3価の関数となっているが, 安定なのは原点の上下の2状態である. したがって, $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線を測定すれば, 履歴が観測されることが期待できる.

Fig. 4.4(b)にせん断応力制御により測定された $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線を示す. 期待された履歴曲線を見ることができる. 印加電場が強くなると S 字曲線と同様に履歴曲線も形を保ちながら大きくなっている. この履歴曲線は強誘電体における $E - P$ 曲線に類似している. そこで, 強誘電体や強

磁性体にちなみ, 以下ではこの流体を強粘性流体(ferroviscous fluid)と呼ぶことにする. さらに, 強誘電相に対応する粘度が負の状態(相)を強粘性相(ferroviscous phase), 常誘電相に対応する粘度が正の状態(相)を常粘性相(paravisous phase)と呼ぶ. 強誘電体や強磁性体では履歴曲線は観測されるが, S字曲線の観測例はないようである. これは, これらの結晶では分極等の秩序変数を制御するのが難しく, さらに, 分域構造が形成されるためと考えられる. S字曲線及び履歴曲線が両方とも実験的に比較的容易に測定できる本系は稀であり, 非常に興味深い. なお, 大腸菌の分散系において, この様な S字曲線が現れることは理論的に予測されている[12].

Fig. 4.4(a)と(b)の電場振幅の異なる各曲線の相似性はスケーリング則の存在を示唆している. 本系においては, せん断速度 $\dot{\gamma}$ とせん断応力 σ を含む2つの無次元量 $\gamma_1 \dot{\gamma} / \varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| E_0^2$ と $\sigma / \varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| E_0^2$ を作ることが出来る. ここで, γ_1 は回転粘性係数[13, 14], ε_0 は真空の誘電率, $\Delta\varepsilon$ は液晶の誘電異方性, E_0 は電場振幅である. これにより, 以下のスケーリング関係が期待できる.

$$\frac{\gamma_1 \dot{\gamma}}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| E_0^2} = f\left(\frac{\sigma}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| E_0^2}\right) \quad (4.1)$$

これらの無次元量を用いて, Fig. 4.4(a)と(b)を再度プロットすると Fig. 4.4(c)と(d)になる. Fig. 4.4(c)と(d)を見ると, ともに異なる電場振幅でも良く1本の同じユニバーサルな曲線に乗っており, (4.1)式のスケーリング則が成立していることが見て取れる.

4.4 S字曲線の温度依存と印加周波数依存性

前述の負の粘性が液晶性由来, すなわち, ネマチック相のみで発現することを確認するため, 温度を変化させて S字曲線を測定した結果を Fig. 4.5(a)に示す. 周波数を $f = 50$ Hz, 電場振幅を $E_0 = 1.5$ V/ μ mに固定して, せん断速度制御で各温度毎に測定した. 原点での傾きの逆数, つ

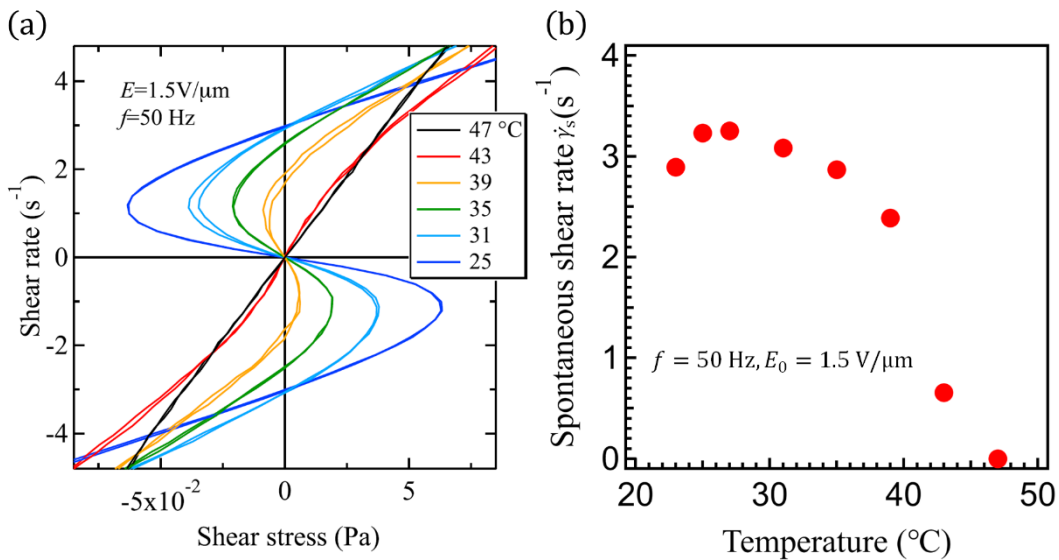


Fig. 4.5. (a) 周波数 50 Hz, 電場振幅1.5 V/ μ mで測定した, S字曲線の温度依存性. (b) 周波数 50 Hz, 電場振幅1.5 V/ μ mで測定した, 自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の温度依存性.

まり粘度 η_0 は温度の上昇とともに増加する。43 °Cでは傾きは正であり、曲線が若干歪んでいるのは、43 °Cでは MBBA はまだネマチック相にあるからと考えられる。第3章で述べた通り MBBA はおよそ 47 °Cで等方相へと転移する。それに、伴い負の粘性も消失すると考えられる。実際、47 °Cでの曲線を見ると、せん断速度に対してせん断応力は直線的になっており、等方相で負の粘性が消えていることがわかる。この場合、Fig. 4.4(a)の電場振幅依存性の場合と違い、各曲線間で相似性を持たないのでスケージング則は成立しない。次に、Fig. 4.5(b)に応力ゼロ、つまり無制御方式で測定した自発せん断速度の温度依存性を示す。ただし、電場の印加条件は Fig. 4.5(a)と同じである。Fig. 4.5(b)を見ると、温度の上昇とともに自発せん断速度が低下する。これは先ほど述べた、 η_0 の温度の上昇に伴う負から正への変化を反映している。47 °Cで自発せん断速度はゼロになる。これらの結果は負の粘性がネマチック相のみで発現し、液晶性由来ものであることを示唆している。

第2章で述べたが、液晶電気対流は電場の周波数によってその様子を変える。従って、負の粘性及び S 字曲線も周波数依存性を示すことが予想される。実際に、温度25 °Cにおいて電場振幅を $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ に固定して、周波数 f を変化させた結果を Fig. 4.6(a)に示す。Fig. 4.6(a)を見ると、Fig. 4.5(a)で温度を変化させたときのように、周波数の上昇に伴い S 字曲線が直線に近づく。すなわち、周波数の上昇に伴い粘度 η_0 が負から正へと変わり、強粘性相から常粘性相への転移が起こる。この周波数の上昇に伴い S 字性を失うことは強誘電体もしくは強磁性体が高温度で常誘電体もしくは常磁性相へ転移することを連想させる。したがって、液晶では周波数が結晶の温度に対応していることがわかる。先ほどの温度による強粘性相から常粘性相への転移はネマチック相から等方相への転移によるものであることに注意せよ。今の場合はネマチック相において周波数変化により強粘性相転移が起こっている。

次に、Fig. 4.6(a)で各曲線がせん断応力ゼロ($\sigma = 0$)を切るときの自発せん断速度を周波数ごとにプロットした結果を Fig. 4.6(b)に示す。Fig. 4.6(b)を見ると周波数の増加に伴い自発せん断速度が減少し、およそ周波数が $f = 433 \text{ Hz}$ でゼロになる。このような変化は強誘電体の自発分極(強磁性体では磁化)の温度依存性と類似している。従って、この自発せん断速度が秩序変数であり、それがゼロになる周波数は強粘性相から常粘性相への転移する臨界周波数 f_c と考えられる。

Fig. 4.6(c)に Fig. 4.6(a)からせん断応力がゼロ($\sigma = 0$)のときの微分粘度 $d\sigma/d\dot{\gamma}$ の周波数依存性をプロットする。ただし、このとき Fig. 4.6(a)に示すように η_+ 、 η_- 、 η_0 の3つが存在し、図では η_+ 、 η_- の相加平均 $(\eta_+ + \eta_-)/2$ をプロットしている。Fig. 4.6(c)を見ると臨界周波数 $f_c = 433 \text{ Hz}$ 以下では $(\eta_+ + \eta_-)/2$ が、一方、臨界周波数 f_c 以上で η_0 が典型的な Curie-Weiss 則を満たしている。Curie-Weiss 則のアナロジーでは上記の $(\eta_+ + \eta_-)/2$ と η_0 は電気感受率の逆数 χ^{-1} に相当する。また、臨界周波数 f_c 前後でスロープの傾きを比較すると赤色(強粘性相)の方が黒色(常粘性相)に比べておよそ 1.8 倍程度大きく、Landau 理論[15](傾きの比が 2 倍)に良い一致を示す。また、 f_c 以下で負の η_0 が観測されているが、これは S 字が観測できる液晶の特徴であり、結晶では負の感受率は観測できない。

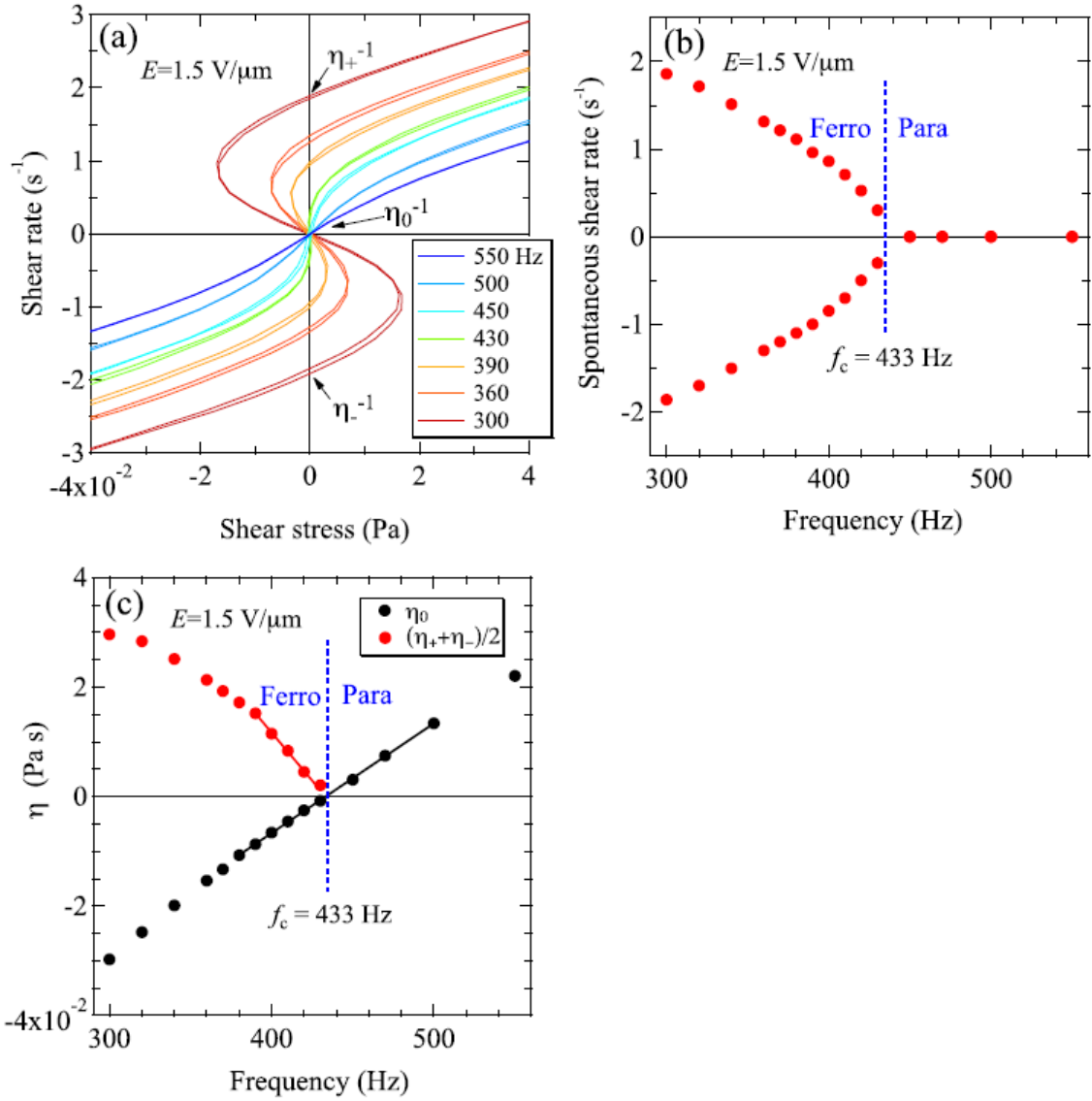


Fig. 4.6. (a) 電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ で測定された S 字曲線の周波数 f 依存性. 図で η_+, η_-, η_0 は矢印の点 (せん断応力 $\sigma = 0$) での傾き, 即ち, 微分粘度 $d\sigma/d\dot{\gamma}$ を表す. (b) (a) で $\sigma = 0$ の点より求めた自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の周波数依存性. おおよそ周波数 $f = 433 \text{ Hz}$ で $\dot{\gamma}_s$ はゼロになる. (c) $(\eta_+ + \eta_-)/2, \eta_0$ の周波数依存性. 臨界周波数 $f_c = 433 \text{ Hz}$ で η_0 はゼロになる.

4.5 外部バネ導入により発生する負の粘性起源の自励振動

レオメーターの回転盤を回転させるほどの負の粘性は本研究で初めて見いだされたものであり、発見当初はその存在そのものに疑いがもたれた。ここでは、負の粘性に起因する別の現象の観測を試みた。抵抗が負になる現象としては、トンネルダイオード[16]を含む電子回路における負性抵抗による自励発振がよく知られている。本研究では、これに対応する機械的な自励振動が観測出来ると予想した。レオメーターの円盤に復元力を持たせるために、Fig. 4.7 に示すようにレオメーターの治具にセロハンテープ(Nitto)によりコイルばねを取り付けた。この系に関して、運動方程式は回転角 ϕ を用いて以下のように表される。

$$I\ddot{\phi} = -K\phi - \Gamma\dot{\phi} - M(\phi) \quad (4.2)$$

ただし、 I はレオメーターの上部円盤を含む治具の慣性である。 K はコイルばねのばね定数、 Γ はコイルばねの粘性抵抗である。また、 $M(\phi)$ は液晶の負の粘性由来のトルクで角速度 $\dot{\phi}$ の関数である。この $M(\phi)$ は Fig. 4.4(a)の S 字曲線より得られる。Fig. 4.4(a)において、横軸はせん断応力 σ で縦軸はせん断速度 $\dot{\gamma}$ であるが、第3章で述べたように、せん断速度 $\dot{\gamma}$ と角速度 $\dot{\phi}$ の間には $\dot{\phi} = (h/r)\dot{\gamma}$ の関係があり、トルク M とせん断応力 σ に関しても、 $M = (\pi r^3/2)\sigma$ の関係がある。ただし、 r は上部ガラス円盤の半径で 25 mm、 h はガラス間のギャップで100 μm である。(2)式に関して、 $\Gamma\dot{\phi} + M(\phi)$ の項が $\dot{\phi}$ の奇数次のべき(3 次まで)であらわされるとき、すなわち、 $\Gamma\dot{\phi} + M(\phi) = a_1\dot{\phi} + a_3\dot{\phi}^3$ と書けると、(2)式は Rayleigh の方程式[17]になる。更に、(2)式の両辺を時間 t で微分して $\dot{\phi} = \phi$ とおくと以下の(3)式の van der Pol[18]の方程式になる。

$$I\ddot{\phi} = -K\phi - (a_1 + 3a_3\phi^2)\dot{\phi} \quad (4.3)$$

いずれの式でも、 $a_1 < 0$ のとき、静止解は不安定になりリミットサイクルが現れる。

Fig. 4.8(a)に実験結果を示す。電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ で測定した角速度 $\dot{\phi}$ の時間依存性である。Fig. 4.8(a)を見ると実際に自励振動が発生していることが確認できる。その周期はおおよそ 8.2 s 程度で、振幅はおおよそ $1.5 \times 10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$ 程度である。ここで、(4.2)式を数値的に解くため、実験的に K 、 Γ 及び M を求めた。まず、Fig. 4.8(a)の測定終了後にコイルばねを取り外し、S 字曲線を測定した。その結果を Fig. 4.9(a)に示す。ただし、S 字は電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、周波数 $f = 50 \text{ Hz}$ で測定されており、 $M - \dot{\phi}$ 平面でプロットしてある。最初は M を $\dot{\phi}$ の多項式でフィッティングしたが、あまり良い一致が得られなかった。フィッティングに用いる関数形を試行錯誤的に変えた結果、以下の(4.4)式をフィッティング関数として採用した。

$$M(x) = -ax + bx|x|^{1.5}/(|x|^{1.5} + c^{1.5}) \quad (4.4)$$

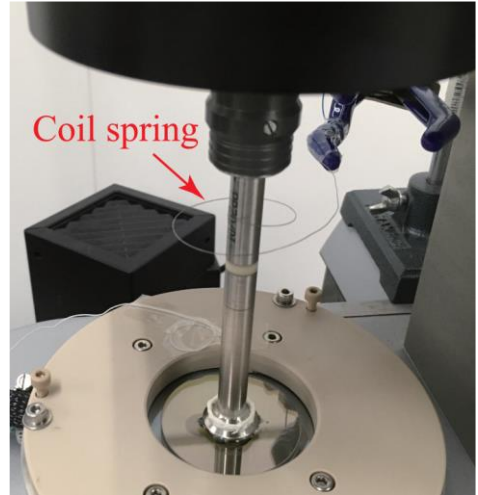


Fig. 4.7. コイルばねを取り付けて自励振動を発生させた系。ばねは粘着テープで回転盤の軸に張り付けられている。

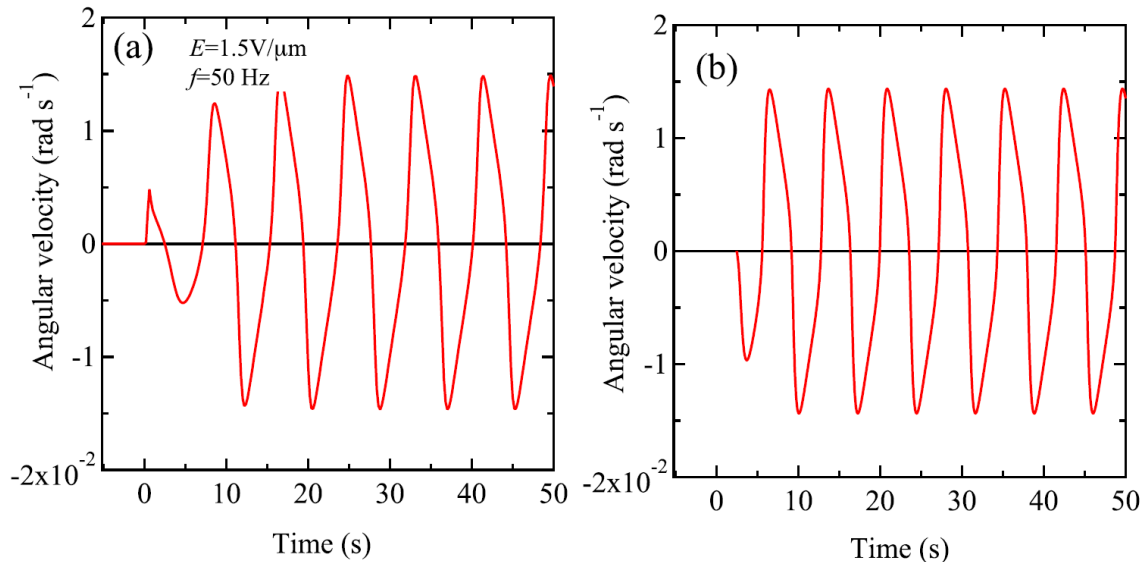


Fig.4.8. (a) 周波数 50 Hz, 電場振幅 $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ で測定された, 自励振動の時間依存性. 周期は 8.2 s , 自励振動の振幅は $1.5 \times 10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$ 程度である. (b) 理論的に再現された自励振動で周期は 7.2 s , 振幅は $1.5 \times 10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$ である.

(4.4)式中で a, b, c はフィッティングパラメーターで最小二乗法により Fig. 4.9(a)から決定した. Fig. 4.9(a)で赤い点は実験結果, 黒い実線は(4.4)式によるフィッティング結果である. フィッティングの範囲は Fig. 4.8(a)の振動の幅より大きい幅でフィッティングを行っている. 慣性モーメント I はレオメーターの機能を用いて求めた. K と Γ を求めるために, 液晶サンプルを入れない状態で, バネを平衡の角度から少しずらして, 減衰振動を起こさせた(Fig. 4.9(b)). この減衰振動時の角度 ϕ を測定して以下の(4.5)式でフィッティングを行うことでこれらの値を決定した.

$$\phi(t) = A_0 \exp(-t/\tau) \cos(\omega t + \delta) \quad (4.5)$$

ただし, $K = I(\omega^2 + \tau^{-2})$, $\Gamma = 2I\tau^{-1}$ の関係を用いた. 以上のように得られたパラメータを用いて(4.2)式を数値的に解いた結果を Fig. 4.8(b)に示す. Fig. 4.8(b)を見ると, 実験結果が数値計算によって良く再現されていることが見て取れる. 実際, 振幅は $1.4 \times 10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$, 周期は 7.2 s で先ほどの実験結果($1.5 \times 10^{-2} \text{ rad s}^{-1}$, 8.2 s)と良い一致を示す. この実験では, レオメーターの円盤は無制御, つまりフリーな状態にあるので, 観測された自励振動は液晶に起因するものである. 従って, 自励振動が負の粘性を起源に持つことが示された.

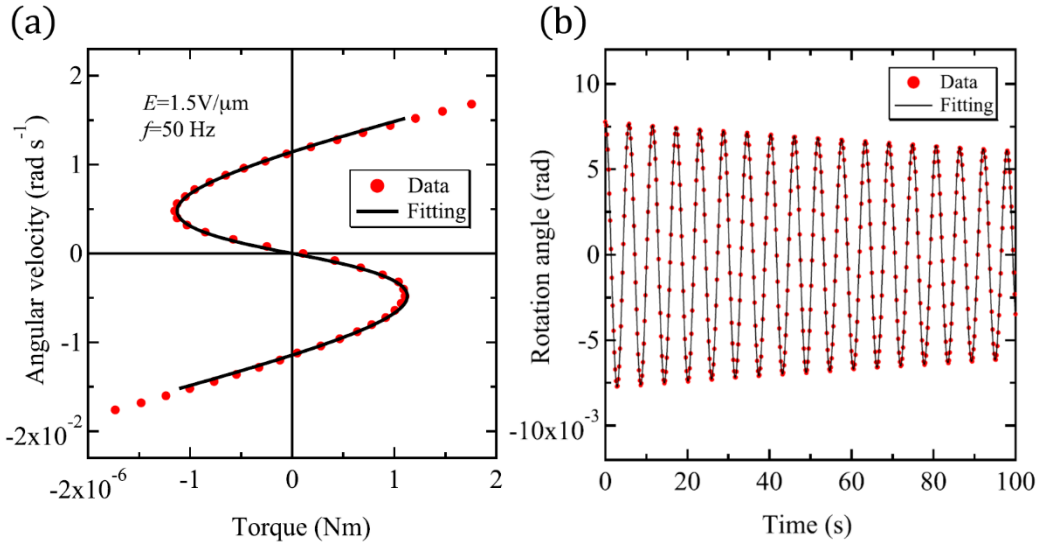


Fig. 4.9. (a) 赤い点は実験値で, Fig. 4.8(a)の自励振動の測定終了後に電場振幅 $E_0 = 1.5\text{ V}/\mu\text{m}$, 周波数 $f = 50\text{ Hz}$ の下で測定した S 字曲線. プロットではせん断速度を上昇のち下降させて測定した曲線を平均している. 黒い実線は, (4.5)式によるフィッティング結果で, $a = 4.58 \times 10^{-4}\text{ Nms rad}^{-1}$, $b = 7.56 \times 10^{-4}\text{ Nms rad}^{-1}$, $c = 7.97 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ と得た. (b) 赤色の点は実験値で, 液晶サンプルを入れない状態で, 角度 ϕ を自然長の位置から $7.8 \times 10^{-3}\text{ rad}$ だけずらして離して起こした減衰振動の時間依存性. 黒い実線は(5)式を用いてフィッティングを行った結果で, それぞれ $K = 1.15 \times 10^{-4}\text{ Nm rad}^{-1}$, $\Gamma = 4.6 \times 10^{-7}\text{ Nms rad}^{-1}$ を得た. ただし, $I = 9.70 \times 10^{-5}\text{ Nms}^2\text{ rad}^{-1}$ を用いた.

ここで, 本実験系(コイルばねは付いていない状態)をモーターとして見なしたとき一定速度の回転下でどれくらいの効率があるのかを示す. 液晶がレオメーターの上部円盤にする仕事率 P は $P = -M\dot{\phi}$ と与えられる. 従って, Fig. 4.9(a)を $\dot{\phi} - (-M\dot{\phi})$ 平面で再プロットすると, Fig. 4.10 となる. Fig. 4.10 より最大のパワーは角速度が $\dot{\phi} \cong \pm 7.2 \times 10^{-3}\text{ rad s}^{-1}$ のときに $P_{\text{max}} = 6.7 \times 10^{-9}\text{ W}$ となる. この値は, 電源から液晶に与えられるパワー $P_{\text{sup}} = R/V^2 = 20\text{ mW}$ (典型値)と比べると非常に小さい. 電源からのエネルギーはほとんどジュール熱になっていると考えられる.

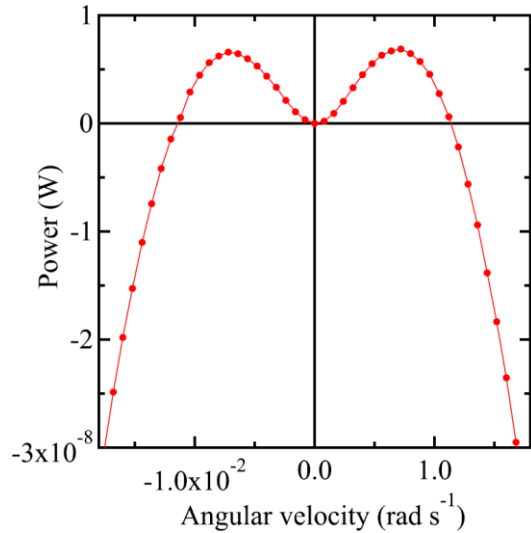


Fig. 4.10. Fig. 4.9(a)を $\dot{\phi} - (-M\dot{\phi})$ 平面でプロットし直した. 最大のパワーは $\dot{\phi} \cong \pm 7.2 \times 10^{-3}\text{ rad s}^{-1}$ のときに $P_{\text{Max}} = 6.7 \times 10^{-9}\text{ W}$ で与えられる.

4.6 負の粘性の理論的考察

この章では第2章で述べた EL 理論を用いて、負の粘性(応力)の理論的考察を行う。さて、理論的考察を行う前に負の応力の発生メカニズムを概念的に説明する(Fig. 4.11)。まず、最初、液晶分子は Fig. 4.11 の1に示すように垂直方向を向いているとする。ここで、本研究で扱う MBBA のような負の誘電異方性を有する液晶は2章でも述べたが、電場が印加されると、Fig.

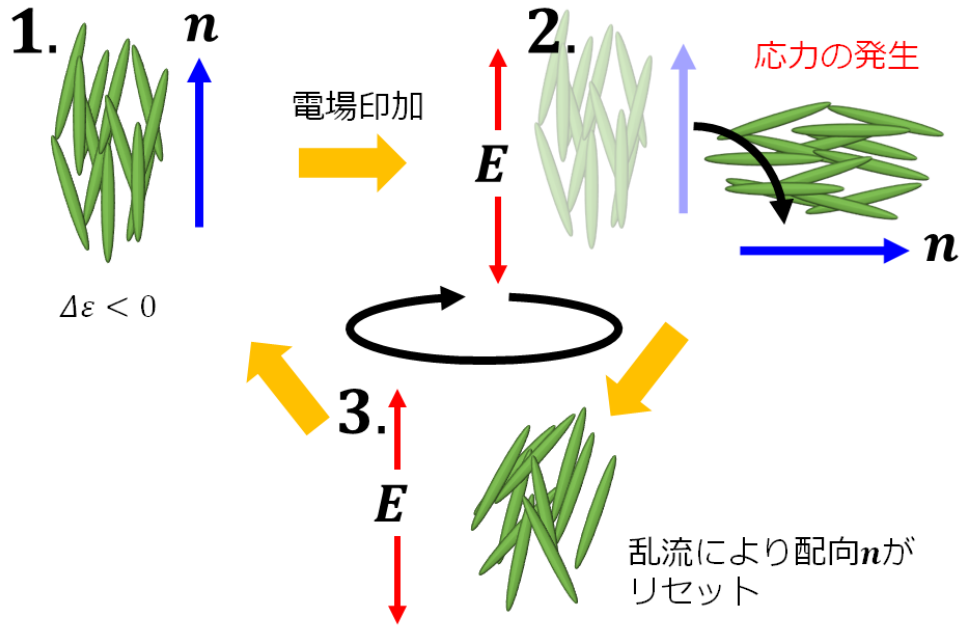


Fig. 4.11. 負の応力の発生メカニズムの概念図.

4.11 の2に見るようにダイレクターが電場に垂直な方向に倒れる。このダイレクターの回転により局所的な回転流が生じる。すでに述べたように、液晶においては磁性粒子のような交流電場の周波数に同期した回転は見られず、したがって連続的にかつ一方向に回転流が生み出されるとは考えられない。しかし、実際にはこれまでに見てきたように連続的な自発流れが発生している。この理由に関して、“液晶乱流”が一つの鍵を握っているのではないかと考えられる。この液晶乱流は第2章で説明したが、液晶中に含まれるイオン性の不純物が強い電場に引きずられて発生する。この乱流によって Fig. 4.11 の3に示すように液晶の配向が1の状態に戻ると考えられる。ただし、どのようなプロセスを経て戻るのかはまだ分かっていない。その結果、ダイレクターの回転による局所的な流れが、液晶サンプル全体で同期して、今まで見てきたような全体的な自発流れを生んでいるのではないかと推測される。以下の議論では第2章で述べた EL 理論を用いて上記のメカニズムの定式化を試みて、負の応力の理論的考察を行う。

EL 理論では第2章で説明したが、応力テンソル $\sigma_{\alpha\beta}$ ならびにトルクの釣り合いの式はダイレクター場 $\mathbf{n}(\mathbf{r}, t)$ と流速場 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ を用いて以下の様にあらわされる(式番号は本章で振り直す)。

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\beta}^{(\text{Ericksen})} + \sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})} \quad (4.6)$$

$$\mathbf{n} \times \mathbf{h} = \gamma_1 \mathbf{n} \times \mathbf{N} + \gamma_2 \mathbf{n} \times \mathbf{A}\mathbf{n} \quad (4.7)$$

ここで、液晶の弾性起源の Ericksen 応力 $\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{Ericksen})}$ と液晶の粘性由来の粘性応力 $\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})}$ は以下の通りである。

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{Ericksen})} = - \frac{\partial f_d}{\partial \left(\frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\beta} \right)} \frac{\partial n_\gamma}{\partial x_\alpha} - p \delta_{\alpha\beta} \quad (4.8)$$

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})} = \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} + \alpha_2 n_\alpha N_\beta + \alpha_3 n_\beta N_\alpha \quad (4.9)$$

ただし、 f_d は弾性自由エネルギー密度、 $\mathbf{h}$ は分子場で、 γ_1, γ_2 はそれぞれ $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2, \gamma_2 = \alpha_3 + \alpha_2$ 、 p は圧力である。 $\alpha_i (i = 1, 2, \dots, 6)$ は Leslie の粘性係数、 $A_{\alpha\beta} = (\partial v_\alpha / \partial x_\beta + \partial v_\beta / \partial x_\alpha) / 2$ は速度勾配テンソル $\partial v_\alpha / \partial x_\beta$ の対称部分で非回転流を表す。 $N_\alpha = dn_\alpha / dt - W_{\alpha\beta} n_\beta$ は回転流に対する相対的なダイレクターの変化を表す。ただし、 $W_{\alpha\beta} = (\partial v_\alpha / \partial x_\beta - \partial v_\beta / \partial x_\alpha) / 2$ は速度勾配テンソル $\partial v_\alpha / \partial x_\beta$ の反対称部分で回転流を表す。まず、Ericksen 応力の弾性部分(式(4.8)の右辺第1項)の大きさを見積もってみる。 f_d は以下のように与えられる。

$$f_d = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}))^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n}))^2 \quad (4.10)$$

K_i は Frank の弾性定数であるが、文献[13]より MBBA の典型的な弾性定数 K は $K \cong 5 \text{ pN}$ 程度である。セルギャップ d は今回 $d = 100 \text{ }\mu\text{m}$ なので、弾性的な応力は $K d^{-2} \cong 5 \times 10^{-14} \text{ Pa}$ 程度と見積もれる。この値は Fig. 4.4(a)における $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線で得られた典型的な応力値 $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ と比べると非常に小さいので、無視することが出来る。また、圧力は今考えているせん断応力へは寄与しないので、粘性応力 $\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})}$ に絞って議論を進めていく。この $f_d = f_d(\nabla \cdot \mathbf{n}, \mathbf{n})$ を無視したため、分子場 $\mathbf{h}$ は液晶と電場の相互作用の自由エネルギー密度 $f_{\text{el}}(\mathbf{n})$ の微分で表される。

さて、粘性応力の表式 (4.9)には N_α が含まれているが、(4.7)式を用いて、 N_α を消去し、 n_α のみで記述することを考える。まずは弾性エネルギーを無視して(4.7)式の左辺を計算する。

$$\mathbf{h} = - \frac{\partial f_{\text{el}}}{\partial \mathbf{n}} \quad (4.11)$$

ここで、 $f_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \varepsilon_\perp \mathbf{E}^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2$ であるので((2.3.4)式より)、(4.11)式は以下の様に計算される。

$$\mathbf{h} = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} \quad (4.12)$$

次に、(4.7)式の左から $\mathbf{n}$ を外積として掛けると、

$$\mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{h}) = \gamma_1 \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{N}) + \gamma_2 \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \mathbf{A}\mathbf{n}). \quad (4.13)$$

ここで、 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$ ((2.10.5)式より)とベクトル解析の公式 $(\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c})) = (\mathbf{c} \cdot \mathbf{a})\mathbf{b} - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})\mathbf{c}$ を用いると

$$\gamma_1 \mathbf{N} = (\mathbf{h} - (\mathbf{h} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}) + \gamma_2 (([\mathbf{A}\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}]\mathbf{n}) - \mathbf{A}\mathbf{n}) \quad (4.14)$$

を得る。(4.12)式を(4.14)式に代入すると、最終的な $\mathbf{N}$ の表式が得られる。

$$\mathbf{N} = -\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \{\mathbf{A}\mathbf{n} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{A}\mathbf{n})\mathbf{n}\} + \frac{1}{\gamma_1} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \{\mathbf{E} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})\mathbf{n}\} \quad (4.15)$$

(4.15)式の α 成分を書き下すと,

$$N_\alpha = \frac{1}{\gamma_1} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon [E_\alpha E_\mu n_\mu - E_\mu E_\rho n_\alpha n_\mu n_\rho] - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} [A_{\alpha\mu} n_\mu - A_{\mu\rho} n_\alpha n_\mu n_\rho] \quad (4.16)$$

となり, この(4.16)式を(4.9)式の $\sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})}$ に代入すると,

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})} &= \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_1 n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} [\alpha_2 (A_{\beta\mu} n_\alpha n_\mu - \\ &A_{\mu\rho} n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho) + \alpha_3 (A_{\alpha\mu} n_\beta n_\mu - A_{\mu\rho} n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho)] + \frac{1}{\gamma_1} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon [\alpha_2 (E_\beta E_\mu n_\alpha n_\mu - E_\mu E_\rho n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho) + \\ &\alpha_3 (E_\alpha E_\mu n_\beta n_\mu - E_\mu E_\rho n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho)] \\ &= \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \left(\alpha_1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} (\alpha_2 + \alpha_3) \right) n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \left(\alpha_5 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_2 \right) n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \left(\alpha_6 - \right. \\ &\left. \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_3 \right) n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} + \frac{1}{\gamma_1} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\alpha_2 n_\alpha n_\mu E_\beta E_\mu + \alpha_3 n_\beta n_\mu E_\alpha E_\mu - (\alpha_2 + \alpha_3) n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho E_\mu E_\rho) \quad (4.17) \end{aligned}$$

を得る. ここで, サンプルの液晶は乱流状態にあるため, (4.17)式の時空間平均 $\langle \rangle$ をとることにする.

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{\alpha\beta}^{(\text{visc})} \rangle &= \alpha_4 \langle A_{\alpha\beta} \rangle + \left(\alpha_1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} (\alpha_2 + \alpha_3) \right) \langle n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho \rangle \langle A_{\mu\rho} \rangle + \left(\alpha_5 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_2 \right) \langle n_\alpha n_\mu \rangle \langle A_{\mu\beta} \rangle + \\ &\left(\alpha_6 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_3 \right) \langle n_\beta n_\mu \rangle \langle A_{\mu\alpha} \rangle + \frac{1}{\gamma_1} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\alpha_2 \langle n_\alpha n_\mu \rangle \langle E_\beta E_\mu \rangle + \alpha_3 \langle n_\beta n_\mu \rangle \langle E_\alpha E_\mu \rangle - (\alpha_2 + \\ &\alpha_3) \langle n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho \rangle \langle E_\mu E_\rho \rangle) \quad (4.18) \end{aligned}$$

ただし, (4.18)式で切断近似 $\langle n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} \rangle = \langle n_\alpha n_\beta n_\mu n_\rho \rangle \langle A_{\mu\rho} \rangle$ を用いた. ここで, マクロな流れ場がせん断流 $\mathbf{v} = (\dot{\gamma}z, 0, 0)$ と仮定する. このとき, 非回転流を表す $\langle A_{\alpha\beta} \rangle$ は,

$$\langle A_{\alpha\beta} \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right) = \frac{\dot{\gamma}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

と表せる. 一方, 電場は z 方向に印加されているので, $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ と表せる. このとき, 本実験で測定されるせん断応力 σ は $\sigma = \langle \sigma_{zx}^{(\text{visc})} \rangle$ となり,

$$\begin{aligned} \sigma = \langle \sigma_{zx}^{(\text{visc})} \rangle &= \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[\alpha_4 + 2 \left(\alpha_1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} (\alpha_2 + \alpha_3) \right) \langle n_x^2 n_z^2 \rangle + \left(\alpha_5 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_2 \right) \langle n_z^2 \rangle + \left(\alpha_6 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_3 \right) \langle n_x^2 \rangle \right] + \\ &\varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \frac{1}{\gamma_1} (\alpha_3 \langle n_x n_z \rangle - 3(\alpha_2 + \alpha_3) \langle n_x n_z^3 \rangle) \quad (4.20) \end{aligned}$$

が得られる. (4.20)式に関して, $[\]$ で囲われた第 1 項はせん断速度 $\dot{\gamma}$ に比例し, もう一方の項は電場の自乗 E^2 に比例している. それぞれの項を改めて σ_v 及び σ_e と書く.

$$\sigma = \sigma_v + \sigma_e \quad (4.21a)$$

$$\sigma_v = \frac{\dot{\gamma}}{2} \left[\alpha_4 + 2 \left(\alpha_1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} (\alpha_2 + \alpha_3) \right) (\langle n_x^2 n_z^2 \rangle + 2 \langle n_x n_z \rangle^2) + \left(\alpha_5 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_2 \right) \langle n_z^2 \rangle + \right.$$

$$\left(\alpha_6 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \alpha_3 \right) \langle n_x^2 \rangle \right] \quad (4.21b)$$

$$\sigma_e = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \frac{1}{\gamma_1} (\alpha_3 \langle n_x n_z \rangle - 3(\alpha_2 + \alpha_3) \langle n_x n_z^3 \rangle) \quad (4.21c)$$

(4.21b)式を見ると, σ_v は液晶サンプル本来の粘性を表している項であると考えられ, 常に $\sigma_v > 0$ である. 一方, (4.21c)を見ると電場が含まれているので, この項が電場によりダイレクターに生じたトルクによりダイレクターが回転することに起因する応力を表していると考えられる. したがって, 以下では σ_e を電氣的応力と呼ぶ. これら2つの応力に関して, 注意すべき点は各項は n_α の積の時間平均のみで表されており, ダイレクターの時間微分を含まないという点である. これがこの表式の利点である. $x - z$ 平面内において, せん断流が存在しないとき乱流下のダイレクターの配向分布関数は z 軸に関して回転対称性を持つ. すなわち, $\langle n_x n_z \rangle = \langle n_x n_z^3 \rangle = 0$ となり, その結果, $\sigma_e = 0$ となる(4.21(c)式より). しかし, せん断流の影響によりダイレクター配向分布関数の z 軸対称性の破れが生じるとゼロでなくなり($\langle n_x n_z \rangle, \langle n_x n_z^3 \rangle \neq 0$), もし, 電氣的応力 σ_e が $\sigma_e < 0$ ならば, 粘度は減少する. さらに, もし, $-\sigma_e > \sigma_v$ であれば, 粘度は負になる.

4.7 応力の実験的分離

次に、電場を OFF にすると σ_e がゼロになる点に注目して、実験的に電場の ON/OFF を行い σ_v, σ_e の分離を行った結果について述べる。測定手順として、ある一定のせん断速度かつ一定の電場(周波数 $f = 50$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 1.5$ V/ μ m)を印加する。十分時間が経過し、せん断応力が定常状態に達した後に電場を瞬時に ON から OFF にする。実際に、上記の測定手順によりせん断応力の変化を測定した結果を Fig. 4.12(a)に示す。縦軸は測定されたせん断応力、横軸は時刻を表す。プロットでは時刻 $t < 0$ のとき電場は ON の状態で、時刻 $t = 0$ のときに瞬間的に電場を OFF にし、即ち、 $t \geq 0$ で電場 OFF となっている。時刻 $t = 0$ の周りでの応力の変化に着目すると、電場を OFF にするとせん断応力が急激に負から正へと増加していることが見て取れる。この応力の増分は電氣的応力 σ_e 由来の部分と考えられ、今回は σ_e は負であることがわかる。一方、 $t < 0$ で電場 ON の状態に注目すると、このときの応力 σ は電氣的応力 σ_e と粘性応力 σ_v を含む全応力であり、Fig. 4.12(a)にも示すように $\sigma - \sigma_e = \sigma_v$ と計算することで、 σ_v, σ_e を分離することが可能である。次に、上記の測定を、せん断速度 $\dot{\gamma}$ を変えつつ $\sigma, \sigma_v, \sigma_e$ の測定を繰り返して得られた結果を Fig. 4.12(b)に示す。Fig. 4.12(b)で、粘性応力 σ_v (青丸)を見るとせん断速度 $\dot{\gamma}$ に比例して大きくなっている。一方、電氣的応力 σ_e (赤丸)の方はせん断速度が大きくなると

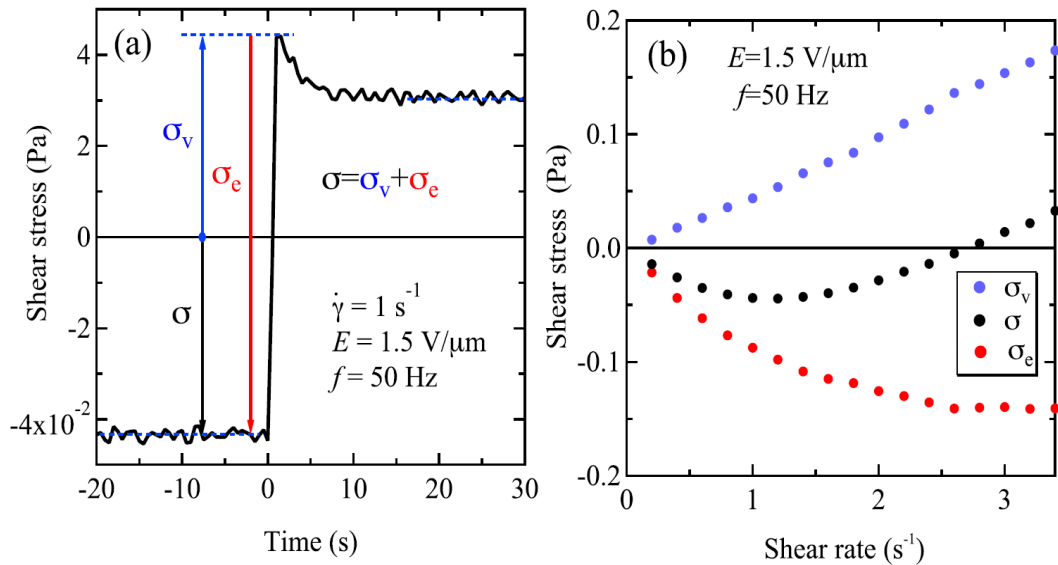


Fig. 4.12. 電場の ON/OFF によるせん断応力の分離の結果. (a) せん断速度 $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ で測定した電場の ON から OFF に伴うせん断応力の過渡変化. 印加電場(周波数 $f = 50$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$)を $t = 0$ s で OFF にしている. 電場を OFF にすることで急激にせん断応力が増加しており、電場 ON と OFF 前後の応力の差から電氣的な応力 σ_e と粘性的な応力 σ_v を分離することが可能である. (b) (a)の測定でせん断速度を変えつつ得られた σ_v と σ_e . σ_v (青丸)はせん断速度に対して線形的に増加し、 σ_e (赤丸)の方はせん断速度が大きくなると小さくなり負の値で飽和している. 黒の実線は $\sigma = \sigma_v + \sigma_e$ を表し、この結果は Fig. 4.4(a)で測定した S 字曲線における $\dot{\gamma} > 0$ の部分に対応する。

小さくなり、負の値で飽和している。そのため、全応力 σ はせん断速度が小さいところでは σ_e の方が σ_v より支配的で負となり、せん断速度が大きくなると逆に正の応力をとるようになる。全応力 σ の曲線は Fig. 4.4(a)で示した S 字曲線の $\dot{\gamma} > 0$ の部分に対応している。これらの振る舞いは 4.21(b)と 4.21(c)式と矛盾しない、4.21(b)式において n_α の積の平均は電場なしの状態においてもゼロではないので、4.21(b)式はほとんど電場に依存しない。一方で、4.21(c)式の方は電場がない状態のときはゼロであり、電場が印加されたとき増加することが期待される。したがって、電場誘起のせん断応力は、本液晶系において、負の粘性の起源であることが明確に示された。

4.8 S 字曲線の理論的再現

この章では、第 4.3 章で観測された S 字曲線の理論的再現を行う。具体的にはダイレクターの配向分布関数 $P(\mathbf{n})$ を仮定して、(4.21b)及び(4.21c)式に出てくる $\langle n_x^2 n_z^2 \rangle$ 等のダイレクターの積の時空間平均を計算する。さて、本系は序論等で述べたように平衡から遠く離れた非平衡系であるが、乱流を熱浴とみなし配向分布関数が平衡系の Boltzmann 分布で表すことが出来るとする。このとき、電場と液晶の相互作用エネルギー密度は(2.3.1)式で与えられるので、配向分布関数 $P(\mathbf{n})$ は以下の様になると考えられる。

$$P(\mathbf{n}) \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T_{\text{neq}}} \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 l^3 \right] \quad (4.22)$$

ただし、 k_B は Boltzmann 定数、 T_{neq} は乱流の非平衡温度、 l は乱流の特徴的なサイズである。更に、上式に配向分布関数の一軸対称性(今の場合 z 軸)を破る巨視的なせん断流 $\dot{\gamma}$ の効果を取り入れると、(4.22)式は、電場を $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ として、以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} P(\mathbf{n}) &\propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T_{\text{neq}}} \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 l^3 - b \gamma_1 \dot{\gamma} n_x n_z l^3 \right\} \right] \\ &= \exp \left[-\frac{1}{k_B T_{\text{neq}}} \left\{ \frac{1}{2} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon n_z^2 E^2 l^3 - b \gamma_1 \dot{\gamma} n_x n_z l^3 \right\} \right] \\ &= \exp \left[\frac{\varepsilon_0 |\Delta \varepsilon| E^2 l^3}{k_B T_{\text{neq}}} \left\{ \frac{1}{2} n_z^2 + \frac{b \gamma_1 \dot{\gamma} n_x n_z}{\varepsilon_0 |\Delta \varepsilon| E^2} \right\} \right]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

ただし、 b は定数で、負の誘電異方性($\Delta \varepsilon = -|\Delta \varepsilon|$)を考慮した。ここで、4.3 章で見たスケーリング則から分布関数はせん断速度 $\dot{\gamma}$ ではなく、スケールされたせん断速度 $\tilde{\gamma} = \gamma_1 \dot{\gamma} / \varepsilon_0 |\Delta \varepsilon| E^2$ のみの関数であることを要請する。すなわち、(4.23)式中で $\varepsilon_0 |\Delta \varepsilon| E^2 l^3 / k_B T_{\text{neq}}$ の部分は定数($-a$)となる。スケールされたせん断速度 $\tilde{\gamma}$ と定数 a を用いて(4.23)式を書き直すと、(4.24)式を得る。

$$P(\mathbf{n}) = P_0 \exp \left(-a \frac{1}{2} n_z^2 + \frac{b \tilde{\gamma} \tilde{\gamma}_0}{\sqrt{\tilde{\gamma}^2 + \tilde{\gamma}_0^2}} n_x n_z \right). \quad (4.24)$$

ここで, $\tilde{\gamma}$ を $\tilde{\gamma}\tilde{\gamma}_0/\sqrt{\tilde{\gamma}^2 + \tilde{\gamma}_0^2}$ で置き換えたのは, $\tilde{\gamma}$ の大きいところ ($\tilde{\gamma} > \tilde{\gamma}_0$) で, せん断流の効果を抑えるためである. これにより, 後に示すフィッティングの結果が改善される. この項は n_x と n_z の高次項の効果を考慮していると考えることが出来る. (4.24)式で指数関数の引数の第1項はせん断流がないときの一軸対称性を表し, 第2項はせん断流があるときの一軸対称性の破れを表している. (4.24)式を用いて, $\langle n_x^2 n_z^2 \rangle$ 等のダイレクターの積の時空間平均を計算する. 具体例を $\langle n_z^2 \rangle$ の例で説明する.

$\langle n_z^2 \rangle$ は n_z^2 に配向分布関数 $P(\mathbf{n})$ を掛けて, Fig. 4.13 に示すように単位球面上 ($0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$) で積分を行う. この単位球面上 Ω の積分範囲 (動径方向の変位を考慮しない) は $|\mathbf{n}| = 1$ から来る要請である. ダイレクター $\mathbf{n}$ は $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ で, $d\mathbf{n} = \sin \theta d\theta d\phi$ と書けるため, 積分は以下の(4.25)式の様に表せる.

$$\begin{aligned} \langle n_z^2 \rangle &= \int_{\Omega} n_z^2 P(\mathbf{n}) d\mathbf{n} \\ &= \iint \cos^2 \theta P(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi. \end{aligned} \quad (4.25)$$

他の $\langle n_x^2 n_z^2 \rangle$ 等の計算に関しても同様に配向分布関数 $P(\mathbf{n})$ を掛けて同様の積分範囲で積分を行う. 次に, これら $\langle n_x^2 n_z^2 \rangle$ 等を(4.21b, c)に代入し, $\sigma = c(\sigma_v + \sigma_e)$ として, Fig. 4.6(a)で測定された S 字曲線に対してフィッティングを行い, 定数 $b, c, \tilde{\gamma}_0$ を決定した. ただし, 実験では交流電場を用いているので実効値として電場 E を $E/\sqrt{2}$ として扱った. (4.21a)式と違いフィッティング関数として定数 c が(4.21a)式に掛けられているのはフィッティング結果の改善のためである. ここで, 計算された σ は定数 a に対して敏感でないので, 今回は定数 a をゼロとして扱った. その他, Leslie 係数 α_i , 誘電異方性 $\Delta\epsilon$ などの MBBA の物性値は以下の値を採用した. $\alpha_1 = 6 \text{ mPa s}, \alpha_2 = -77.4 \text{ mPa s}, \alpha_3 = -0.868 \text{ mPa s}, \alpha_4 = -81.8 \text{ mPa s}, \alpha_5 = 57.2 \text{ mPa s}, \alpha_6 = -32.5 \text{ mPa s}, \Delta\epsilon =$

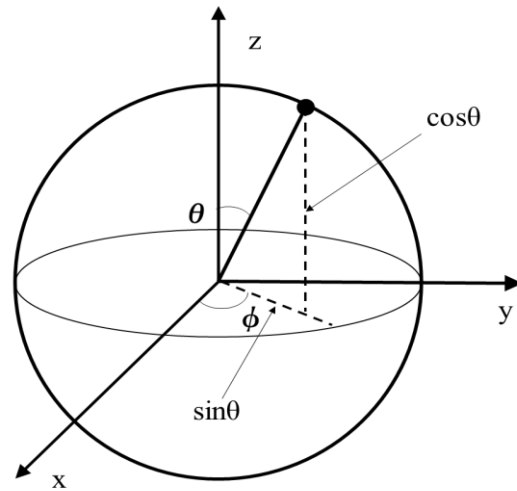


Fig. 4.13. (4.25)式で表される積分の範囲.

-0.631 at 25°C . 電場振幅 $E_0 = 1.34 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下で最小二乗法によるフィッティングの結果, $b = 0.76, c = 1.6, \tilde{\gamma}_0 = 0.011$ が得られた. フィッティングの結果 (Fig. 4.4(d)の黒の実線) は実験結果と良く一致しており, (4.22)式の分布関数により S 字曲線を再現することができた. このときの, 配向分布 $P(\mathbf{n})$ の表面を $\tilde{\gamma}$ の関数としてプロットした結果を Fig. 4.14 に示す. ただし, $a = 0$ として, $b, \tilde{\gamma}_0$ は先ほどのフィッティングの結果で得られた値を用いた. Fig. 4.14 を見ると, $\tilde{\gamma}$ がゼロのときは配向分布は球状をしており等方的で

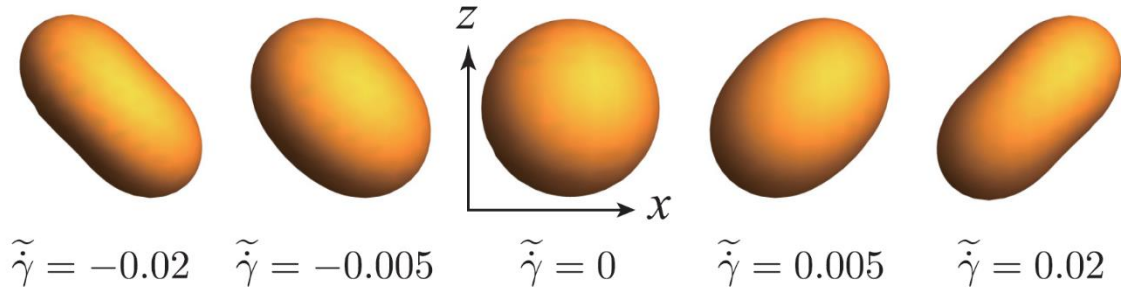


Fig. 4.14. $P(\mathbf{n})\mathbf{n}$ の表面を $\tilde{\gamma}$ の関数としてプロットした結果. ただし, パラメータ $a = 0, b = 0.76, \tilde{\gamma}_0 = 0.011$ は $E_0 = 1.34 \text{ V}/\mu\text{m}$ のときのフィッティングの結果を用いた.

ある. 一方, $\tilde{\gamma}$ が有限の値を持つときは配向分布はじゃがいも型をしており, かつせん断流方向に傾いており z 軸方向の一軸対称性が破れている.

最後に, S 字曲線の周波数依存性(Fig. 4.6(a))に対して先ほどと同様にフィッティングを行った. フィッティングより得られた $b, c, \tilde{\gamma}_0$ の周波数依存性を Fig. 4.15(a)と(b)に示す. Fig. 4.15(a)を見ると, 周波数に対して b は線形的に減少する. 第 4.4 章で強粘性相から常粘性相への転移が臨界周波数 $f_c = 433 \text{ Hz}$ で起こることを示したが, f_c 前後でも b は線形的な周波数依存性を示しており, 異常は示さなかった. b と Fig. 4.6(c)の η_0 を比べるとどちらも周波数に線形に依存している. 理論的にも b と η_0 の密接な関係を示すことができる. η_0 は原点における微分粘度 $d\sigma/d\dot{\gamma}|_{\dot{\gamma}=0}$ なので(4.24)式を $\tilde{\gamma}/\tilde{\gamma}_0 \ll 1$ として1次までで近似して, 積分を計算すると以下の式を得る.

$$\eta_0 = \left(\frac{\alpha_4}{2} + \frac{\alpha_5}{6} + \frac{\alpha_6}{6} + \frac{\alpha_1}{15} - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{10} \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) + \frac{3\alpha_2 - 4\alpha_3}{210} b. \quad (4.26)$$

b と η_0 の間に線形関係があることが分かる. なお, (4.26)式に関して, スケーリング関係から予

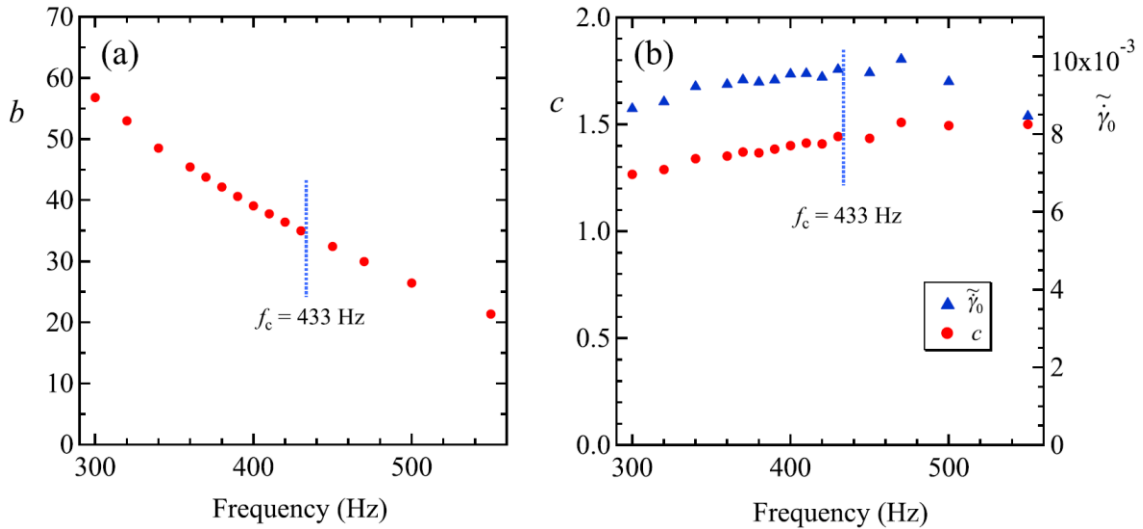


Fig. 4.15. (a) パラメータ b の周波数 f 依存性で, b は f に対して線形的に減少している. 加えて, 臨界周波数 f_c 前後でも線形な関係である. (b) パラメータ $c, \tilde{\gamma}_0$ の周波数 f 依存性で, 共に印加周波数に対してほぼ依存していない.

測される通り、電場に非依存である。一方で、 $c, \tilde{\gamma}_0$ は Fig. 4.15.にみるように、周波数に対して非依存である。すなわち、(4.22)式は実際の配向分布関数をよく表現していると考えられる。

4.9 補足

系の対称性より、自発流れが発生しているときの、レオメーターの上部円盤の回転方向はどちらでも良い。特にデータでは示していないが、静的な状態では電場印加後にどちらに回りだすかはランダムに決定される。しかし、Fig. 4.16 に示すように、一定のせん断速度で回転をしているときに、外部から十分な強度の撃力がレオメーターの治具に加わると、その回転方向を撃力の加わった方向へと変える。

本研究で見出された負の応力は珍しい現象なので、実験装置由来の可能性も拭えなかった。本研究では本質的に応力制御型のレオメーター MCR302 を用いている。そこで、負の応力が実験装置由来のものであることを否定するために、制御方式が異なる、TA Instruments 製のひずみ制御型のレオメーター ARES-G2 を用いて S 字曲線の測定を行った。電場振幅 $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、周波数 50 Hz 、温度 27.1°C での測定結果を Fig. 4.17 に示す。加えて、電場が OFF のときの結果も併せて示す。Fig. 4.17 を見ると、ARES-G2 においても S 字曲線が測定されているのが見て取れる（赤い線）。測定結果が Fig. 4.4 等の S 字曲線と比較してばらついているのは、測定精度上の問題である。測定時間をより長くすればこのばらつきは、より小さくなると推測される。この結果により、今回、見いだされた負の応力は、レオメーターの制御方式に依存しない液晶固有の性質であることが示された。

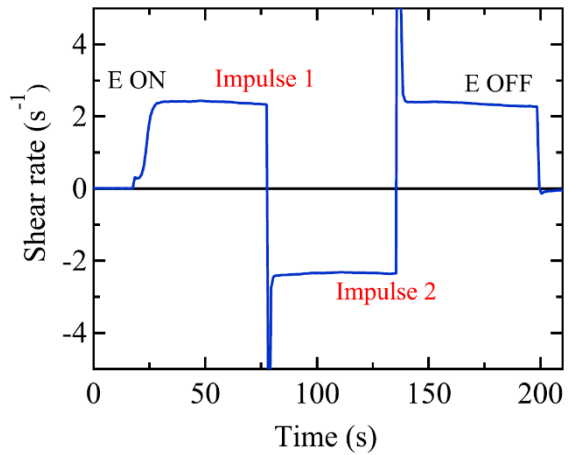


Fig. 4.16. 電場振幅が $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、周波数が 50 Hz のときの、自発せん断速度の時間依存性のグラフで、 $\sim 75, 130 \text{ s}$ 当たりで撃力が加えられており、その向きへ回転方向を変えている。

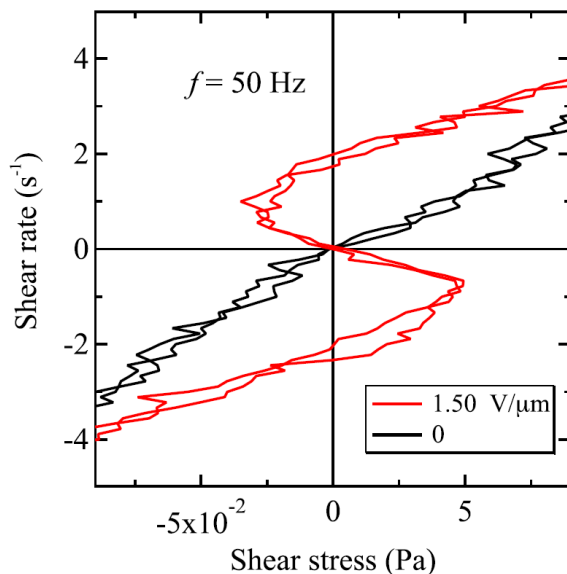


Fig. 4.17. ひずみ制御型レオメーターの ARES-G2 を用いて S 字曲線を測定した結果。赤色の線は電場振幅 $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、周波数 50 Hz 、温度 27.1°C での測定結果。黒は電場 OFF での測定結果である。Fig. 4.4 等の結果に比べて、データがばらついているのは、測定精度上の問題である。

4.10 本章のまとめ

本章では, 液晶 MBBA における電場誘起乱流状態において, 巨大な負の粘性 (-44 mPa s) を発見した. さらに, 巨大な負の粘性を利用して, 通常のレオメーターにより負の粘性由来の現象の観測に初めて成功した. まず, せん断応力がゼロの下での自発流れを観測するとともに, 外力による流れの向きの反転も確認した. 次に, せん断速度制御の下で S 字曲線, せん断応力制御の下で履歴曲線の観測に成功した. また, S 字曲線と履歴曲線においては電場振幅に関するスケールリング則が確認された. さらに, コイルばねをレオメーターのシャフトに取り付けることにより, 自励振動を観測するとともに, レオメーターの回転角の運動方程式を立て, 数値的に解くことでその再現に成功した. 最後に, Ericksen-Leslie 理論に基づいた考察と応力分離実験により, 負の粘性が電氣的応力を起源とすることを明らかにした. また, 分布関数を仮定することで, S 字曲線の再現にも成功した.

参考文献

- [1] H. M. López, J. Gachelin, C. Douarche, H. Auradou, and E. Clément, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 028301 (2015).
- [2] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, and L. A. Barton, *Proc. IEEE* **56**, 1162 (1968).
- [3] K. Hirakawa and S. Kai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 261 (1977).
- [4] S. Kai and W. Zimmermann, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **99**, 458 (1989).
- [5] S. Kai, W. Zimmermann, M. Andoh, and N. Chizumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3449 (1989).
- [6] S. Kai, W. Zimmermann, M. Andoh, and N. Chizumi, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1111 (1990).
- [7] S. Kai, M. Andoh, and S. Yamaguchi, *Phys. Rev. A* **46**, R7375 (1992).
- [8] S. Nasuno, O. Sasaki, S. Kai, and W. Zimmermann, *Phys. Rev. A* **46**, 4954 (1992).
- [9] T. Nagaya, T. Takeda, and H. Orihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3848 (1999).
- [10] V. S. U. Fazio, F. Nannelli, and L. Komitov, *Phys. Rev. E* **63**, 061712 (2001).
- [11] T. Tóth-Katona and J. T. Gleeson, *Phys. Rev. E* **69**, 016302 (2004).
- [12] A. Loisy, J. Eggers, and T. B. Liverpool, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 018001 (2018).
- [13] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [14] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford Science, New York, 1993).
- [15] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, 3rd ed. (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- [16] D. K. Roy, *Tunnelling and Negative Resistance Phenomena in Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford, 1977).
- [17] J. W. Strutt, *Scientific Papers* (Macmillan, New York, 1943).
- [18] B. van der Pol Jun, *Philos. Mag.* **2**, 978 (1926).

第5章 液晶 EBBA における負の粘性と導電率依存性

ネマチック液晶 MBBA において負の粘性が発見されたが, MBBA 以外の液晶でも負の粘性が出現する可能性は十分に考えられる. そこで, 我々は他の液晶で負の粘性が発現するか調べることにした. 手始めに MBBA に分子構造が良く似た EBBA (分子構造並びに物性値は第3章) で同様のレオロジー測定を行ってみたが, 購入時のままでは負の粘性は発生しないことが判明した. ここで, 液晶電気対流の発生に液晶中のイオン性の不純物の存在が重要であることに注目し, 購入時の EBBA と MBBA の導電率を比較すると EBBA の導電率は MBBA のものと比較して 16 分の 1 も導電率が低いことが判明した. そこで, 我々は EBBA にイオン性物質をドーピングして導電率を向上させることで, EBBA でも負の粘性及び自発流れを発生させることに成功した. 導電率の変化が負の粘性及び自発流れに与える影響を調べるために, EBBA に対するイオン性物質のドーピング量を変化させて導電率の異なるサンプル(EBBA(P), (L), (H))及び, 比較用にイオン性物質をドーピングしていない MBBA(P)を用意した. これらの4つのサンプルに対して, 前章と比較してより広い電場振幅と周波数でせん断応力及び自発せん断速度の測定を行った. また, 自発せん断速度を測定した際に, 特徴的な自励振動を発見したのでこれに関して Maxwell モデルを適用して解析を行った結果も示す.

5.1 EBBA における負のせん断応力

まず, 第3章で説明した EBBA(H)と(P)に対するせん断応力の電場振幅依存性を Fig. 5.1 示す. 測定系は第4章と同じであり, 50 °Cにおいてせん断速度が一定の 5 s^{-1} の下で測定した結果である. 周波数は EBBA(P)に関しては 20, 50 Hz, EBBA(H)では 100 Hz である. 一点当たりの測定時間は 200 s である. グラフを見ると, EBBA(P)においては, 電場振幅に対してせん断応力は単調に増加しており, 負の応力を示さなかった. 20 Hz では $1.7 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以降で減少がみられるが, その減少の程度は小さく, 応力は依然正のままである. EBBA(P)に関しては 20 Hz ~ 2 kHz でも測定を行ったが, 負のせん断応力は示さなかった. 一方, EBBA(H)の方は $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ まで上昇して最大値をとり, その後単調な減少に転じた. $1.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 近傍で粘度はゼロになり, それ以降の電場振幅で粘度は負を示す. このせん断応力の電場振幅依存性は Fig. 4.1(a)の MBBA

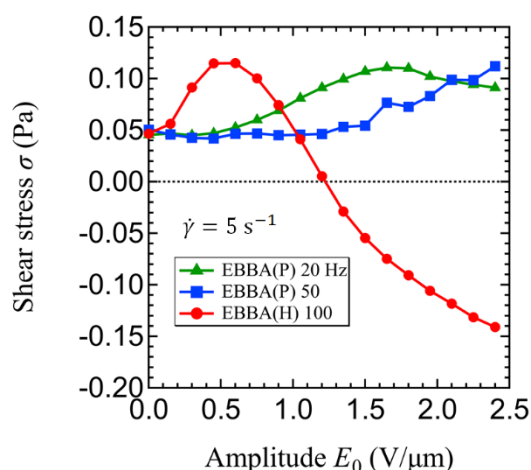


Fig. 5.1. EBBA(H)と(P)におけるせん断応力の電場振幅依存性で, せん断速度は 5 s^{-1} , 周波数は(P)においては 20, 50 Hz, (H)においては 100 Hz である.

と定性的に同じである。

5.2 乱流の顕微鏡画像

前章で EBBA(P)と(H)にレオロジー特性の違いがみられたが、その理由を調べるために、光学顕微鏡で乱流構造を観察した。Fig. 5.2(a)に負の粘性が発生している周波数 $f = 100$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 2.4$ V/ μ m (Fig. 5.1)で撮影した画像を示す。この撮影は乱流が発達した DSM2[1-7]状態にある。Fig. 5.1(b)は EBBA(P)で $f = 20$ Hz, $E_0 = 2.4$ V/ μ mで撮影した画像で、これも乱流状態である。Fig. 5.2(a)と(b)を見比べると、(a)の方が乱流のパターンが細かくなっている。この点から導電率の高い EBBA(H)の方が EBBA(P)に比べると乱流構造がより発達していると考えられ、この乱流構造の違いが負の粘性の発現の鍵を握っているのではないかと推測される。また、EBBA(H)の乱流パターンは、写真の倍率が異なるが、Fig. 4.3(a)の MBBA に似ている。これに対し、EBBA(P)において $f = 50$ Hz, $E_0 = 2.4$ V/ μ mで撮影した画像の Fig. 5.2(c)を見ると、(a)や(b)と違い乱流が見られず、沢山の線欠陥が発生しサンプル内を満たしており、それが時空間的にゆらいでいる。

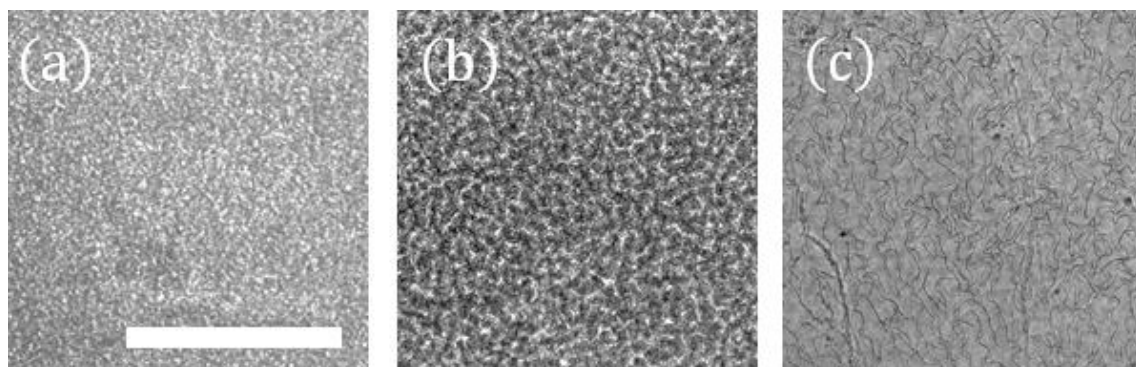


Fig. 5.2. 光学顕微鏡で撮影した画像 (a) 周波数 $f = 100$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 2.4$ V/ μ mで撮影した EBBA(H)の乱流. (b) EBBA(P)において $f = 20$ Hz, $E_0 = 2.4$ V/ μ mで撮影した乱流. (c) EBBA(P)において $f = 50$ Hz, $E_0 = 2.4$ V/ μ mで撮影した画像. (a)と(b)で乱流が見られるが、(a)の方が(b)より乱流のパターンが細かくなっている。(c)では乱流が見られず、時空間的にゆらぐ線欠陥が多数見られる。白のスケールバーは 1 mm である。

5.3 N 字曲線とスケーリング則

第 4.3 章で MBBA の $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線(S 字曲線)を説明したが、EBBA(H)と(L)に関しても同様の S 字曲線を測定され、スケーリング則が成立することを示す。第 4.3 章では縦軸にせん断速度 $\dot{\gamma}$ を、横軸にせん断応力 σ を取ることで、S 字に見えたが、以降の図では、逆に縦軸にせん断応力 σ を、横軸にせん断速度 $\dot{\gamma}$ を取っているため N 字になる。そこで、以降は $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線を N 字曲線と呼ぶ。

Fig. 5.3(a)に EBBA(H)の周波数 $f = 100$ Hzで電場振幅 E_0 を変えつつ測定した N 字曲線を示

す. ここではせん断速度を制御し, せん断応力を測定している. 1 点当たり 10 s 間測定したものを平均している. Fig. 5.3(a)を見ると, 十分に大きい電場振幅($E_0 = 0.9 - 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$)で N 字曲線が観測されている. 従って, EBBA(H)において $f = 100 \text{ Hz}$ では強粘性相は電場振幅が $E_0 = 0.9 - 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ の範囲で, 常粘性相は電場振幅が $E_0 = 0 - 0.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ の範囲で現れる. また, 測定された N 字カーブを見ると強粘性相では原点近傍での傾きが電場振幅に依存せず一定で, その相似性より, 第 4.3 章で説明したスケーリング則が成立することが予想される. (4.1)式に従って, せん断応力とせん断速度をスケールすると, Fig. 5.3(b)に示すようにスケーリング則が成立しているのがわかる. ただし, $\gamma_1 = 0.057 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$, $\Delta\varepsilon = -0.26$ [8, 9]を用いた. Fig. 5.3(b)を見るとスケーリング則は強粘性相が発生する $E_0 = 0.9 - 2.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ でよく成立するが, $E_0 = 2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ 等の電場振幅が強いところでは若干のずれが見受けられる. このことに関しては次の章で議論する. 図には示さないが, 常粘性相の $E_0 = 0 - 0.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ ではスケーリング則は成立しない.

Fig. 5.3(c)に同じく EBBA(L)の周波数 $f = 100 \text{ Hz}$ で電場振幅 E_0 を変えつつ測定した N 字曲線を示す. Fig. 5.3(c)を見ると, (a)に比べると N 字のサイズは小さいが電場振幅が $E_0 = 1.20 - 2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ の間で相似性を有する N 字曲線を示しており, 強粘性相である. こちらでも, 強粘性相では原点近傍の傾きが電場振幅に依存せず一定である. 一方, 電場振幅が $E_0 = 0 - 0.90 \text{ V}/\mu\text{m}$ では常粘性相を示す. 前述の EBBA(H)の場合と同様に, EBBA(L)でも(4.1)式を用いて, 強粘性相を示す時の N 字曲線をスケールした結果を Fig. 5.3(d)に示す. このとき, 定数の $\gamma_1 = 0.057 \text{ (Pa} \cdot \text{s)}$, $\Delta\varepsilon = -0.26$ は同じ液晶かつ温度で実験を行っているため EBBA(H)の場合と同じ値を用いた. Fig. 5.3(d)を見ると EBBA(L)の場合でもスケーリング則が成立しているのが見て取れる. こちらのケースでは EBBA(H)と比較すると $E_0 = 2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ でもスケーリング則からのずれは少ない. MBBA(P)の場合も第 4 章の Fig. 4 で示した S(N)字曲線が観測され, スケーリング則が成立する.

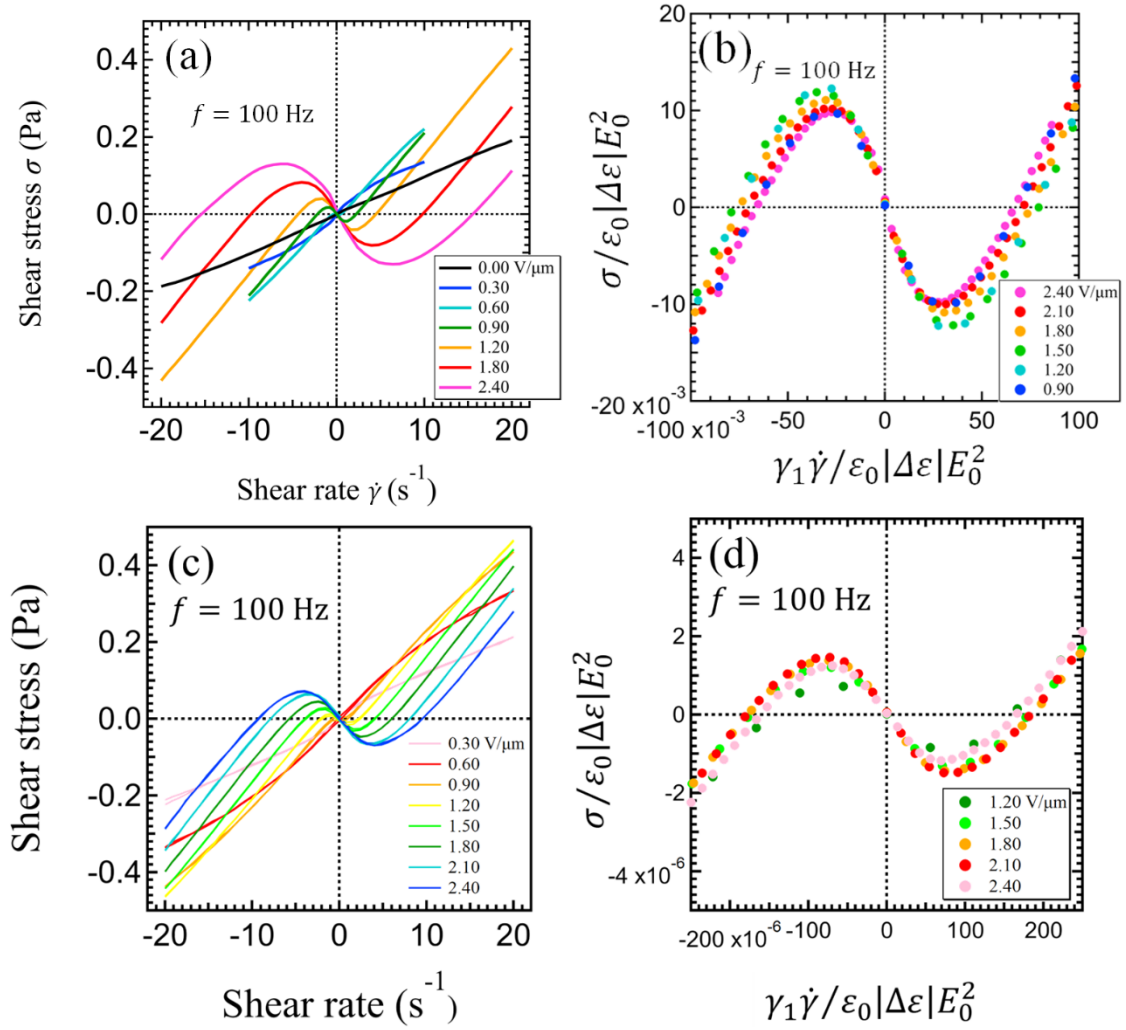


Fig. 5.3. (a)-(b) EBBA(H)での N 字曲線とスケールされた N 字曲線. (a) せん断速度制御で得られた $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線. 周波数 f は 100 Hz に固定して電場振幅 E_0 を変化させて測定した. (b) 強粘性相 ($E_0 > 0.90$ V/ μm)でのスケールされた N 字曲線. 計算では, $\gamma_1 = 0.057$ (Pa $\cdot$ s), $\Delta\epsilon = -0.26$ [8, 9]の値を用いた. (c)-(d) EBBA(L)での N 字曲線とスケールされた N 字曲線. (c) (a)と同様にせん断速度 $\dot{\gamma}$ 制御で得られた $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線. こちらでも周波数 f は 100 Hz に固定して電場振幅 E_0 を変化させて測定した. (d) 強粘性相 ($E_0 > 1.20$ V/ μm)でのスケールされた N 字曲線. EBBA(H)と同じ液晶かつ温度のため定数は(b)と同じ, $\gamma_1 = 0.057$ (Pa $\cdot$ s), $\Delta\epsilon = -0.26$ を用いた.

次に、EBBA(H)におけるN字曲線の周波数 f 依存性を Fig. 5.4 に示す。ただし、電場振幅 E_0 は $2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ に固定してある。Fig. 5.4 を見ると、Fig. 4.6(a)で見たように、周波数 f が低いとき(50 – 1000 Hz)ははっきりとしたN字曲線が見られる。周波数 f の上昇にともない原点近傍の傾きが徐々に減少し、およそ $f = 1100 \text{ Hz}$ で傾きが負から正へ転じる。このときに強粘性相から常粘性相への転移が起こる。次に、EBBA(L)におけるN字曲線の周波数 f 依存性を Fig. 5.5 に示す。こちらでも同様に電場振幅 E_0 は $2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ に固定してある。Fig. 5.5 を見ると、低周波側の $f = 100 - 150 \text{ Hz}$ においては原点近傍の傾きが負のN字曲線が観測され、強粘性を示している。一方、 $f > 200 \text{ Hz}$ のときは原点近傍の傾きが正になり、常粘性相を示している。Fig. 5.3, 5.4, 5.5 より導電率の異なるサンプルにおいては常粘性 – 強粘性相転移をする周波数 f と電場振幅 E_0 が異なることがわかる。

5.4 $E_0 - f$ 相図と導電率依存性

前節においては、電場振幅または周波数の一方を固定し、他方を変化させて得られたN字曲線から強粘性相から常粘性相への転移を調べた。しかし、N字曲線の測定は時間を要するので、電場振幅 E_0 と周波数 f を細かく変えて、例えば $E_0 - f$ 平面上で相図を作るような場合には不向きである。これに対して、強粘性 – 常粘性相転移の秩序変数である自発せん断速度の測定は短時間で済み、それがゼロかゼロでないかで、相の判別が簡単にできる。前節で見出された導電率依存性についても自発せん断速度をもとに詳細な考察が期待できる。そこで、ここでは導電率の異なる液晶サンプル

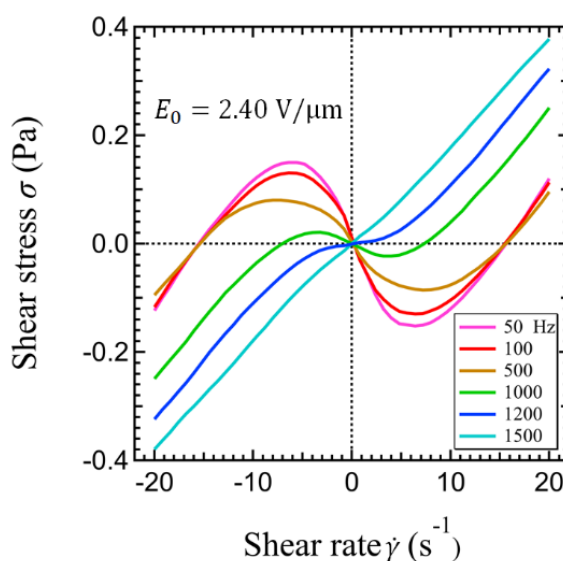


Fig. 5.4. 電場振幅 $E_0 = 2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ が一定の下でのEBBA(H)のN字曲線の周波数依存性。周波数の増加に伴い、原点での傾きが負から正に増加する。

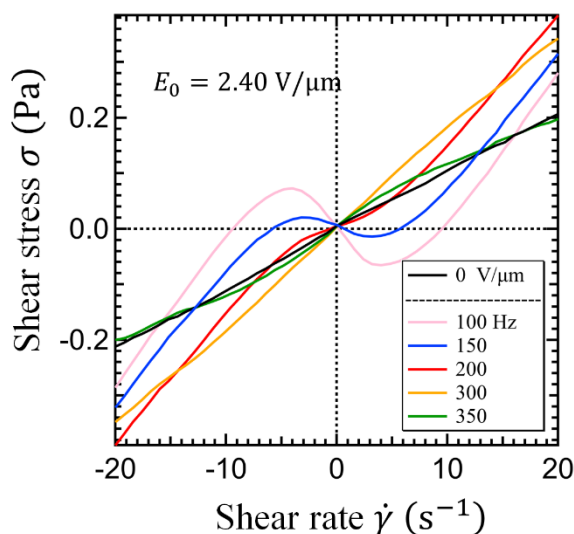


Fig. 5.5. 電場振幅 $E_0 = 2.40 \text{ V}/\mu\text{m}$ が一定の下でのEBBA(L)のN字曲線の周波数依存性。こちらでも、周波数の増加に伴い、原点での傾きが負から正に変わる。

ルで観測された自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の周波数 f と電場振幅 E_0 依存性に注目する。

Fig. 5.6 にレオメーターの応力がゼロの下での自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の電場振幅の自乗 E_0^2 依存性を示す。ただし、周波数 f は 50 Hz に固定されている。各測定点当たり定常状態で 200 s 間に渡り自発せん断速度を平均したものをプロットしている。EBBA(P)ではいずれの電場振幅でも自発せん断速度はゼロであった。データには示さないが、50 Hz 以外の周波数でも同様にゼロであった。これは、Fig. 5.1 に示した通り、EBBA(P)は負の粘性を示さないからである。一方、他のサンプルでは強粘性相から常粘性相へ転移する電場振幅が存在して、転移点より電場振幅が大きいところで、有限の自発せん断速度を示している。また、転移点以上では自発せん断速度は電場振幅と共に大きくなっている。ここで、注目すべき点として、EBBA(H)のみで転移点近傍で自発せん断速度の周期的な振動(以下、自励振動と呼ぶ)が観測された。ただし、図では自励振動の周期に比べて十分に長い時間で平均を取っているため、ほとんどゼロになっている。EBBA(H)のみでこの自励振動が存在することは、EBBA(L)及び MBBA(P)と比べて大きな違いであり、詳細は第 5.5 章で議論する。

EBBA(H)と(L)を比較して、EBBA(H)の方が自発せん断速度が大きいことに関して、次のような理由が考えられる。導電率が EBBA(H)の方が大きいので、イオン性不純物に密接に関連した液晶の乱流が同じ電場振幅でも EBBA(H)の方が EBBA(L)よりも発達したからであると考えられる。次に、EBBA(L)と MBBA(P)を比較する。今、EBBA(H)と(L)を比較して、EBBA(H)の方が自発せん断速度が大きい原因は導電率の差であると推測したが、MBBA(P)($0.90 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)と EBBA(L)($2.50 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)を比較すると、EBBA(L)の方が導電率が小さいにも関わらず、自発せん断速度は大きくなっている。この理由として粘度の差が考えられる。

Fig. 5.7 から分かるように、EBBA と MBBA の粘度を比較すると $\eta_{\text{EBBA}} = 9.79 \text{ mPa s at } 50^\circ\text{C}$, $\eta_{\text{MBBA}} = 23.9 \text{ mPa s at } 25^\circ\text{C}$ となり、EBBA の粘度は MBBA の粘度の 2 分の 1 程度である。MBBA に関しては、自発せん断速度は電場振幅の自乗にほぼ比例している($\dot{\gamma}_s \propto E_0^2$)。この点は、Fig. 4.2 と同じである。一方、EBBA(L), EBBA(H)では自発せん断速度が大きくなるにつれ、電場振幅の自乗に対する線形性からのずれが大きくなっている。そのために高電場振幅側において Fig. 5.3(b), (d)でスケーリング則からのずれが大きくなっていると考えられる。なぜ、このような線形からのずれが発生するのかは不明である。

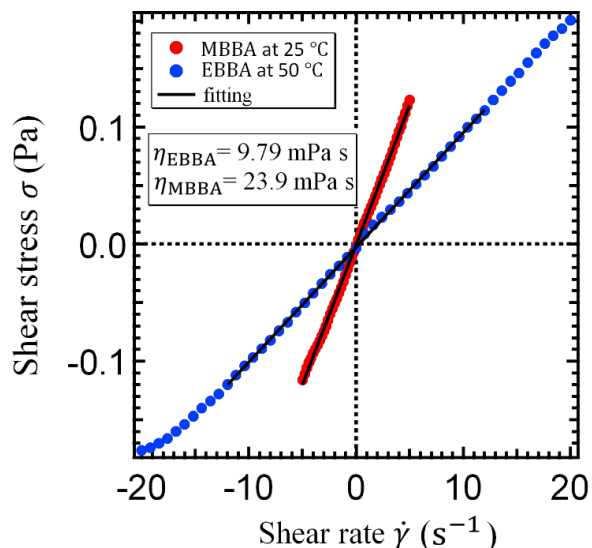


Fig. 5.7. EBBA と MBBA の $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線。傾きが粘度を表す。EBBA は50 °C, MBBA は25 °Cでの測定結果である。傾きを見ると、およそ EBBA は MBBA の 2 分の 1 倍の粘度であることがわかる。

次に, Fig. 5.8(a)に電場振幅 $E_0 = 2.10 \text{ V}/\mu\text{m}$ における EBBA(L), EBBA(H), MBBA(P)の自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の周波数 f 依存性を示す. Fig. 5.8(a)を見ると, すべてのサンプルで自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ は初めに最大値に達したあと, 単調に減少して臨界周波数 f_c でゼロになる. 今回, 臨界周波

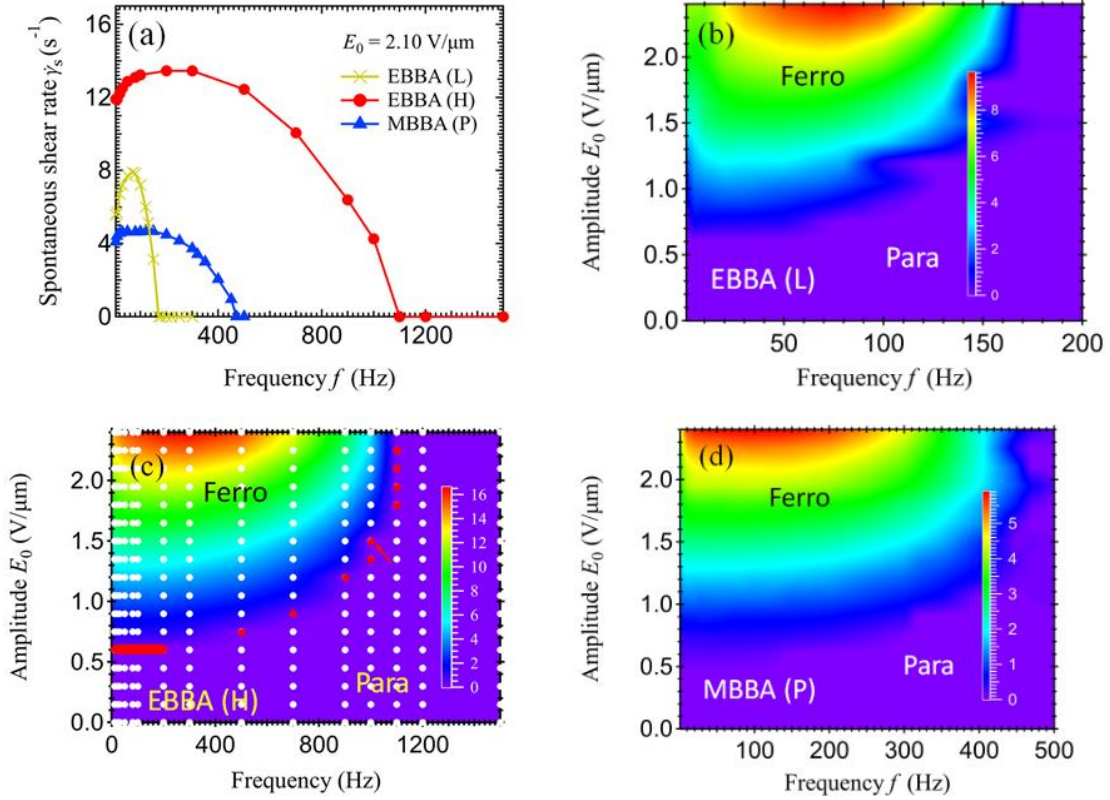


Fig. 5.8. (a) 電場振幅 $E_0 = 2.10 \text{ V}/\mu\text{m}$ における EBBA(L), EBBA(H), MBBA(P)の自発せん断速度の周波数依存性. (b)-(d) EBBA(L), EBBA(H), MBBA(P)における, 自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ の $E_0 - f$ 平面での2次元プロット. Para と Ferro はそれぞれ常粘性相と強粘性相を表す. 2次元プロットで色は自発せん断速度の大きさを表す. (c)の白と赤の点は測定点を表し, 赤色の点で自励振動が発生している. (b)での Para-Ferro の境界での zig-zag は測定点間隔の粗さによるものである.

数 f_c はそれぞれ $f_c(\text{EBBA(L)}) = 160 \text{ Hz}$, $f_c(\text{EBBA(H)}) = 1100 \text{ Hz}$, $f_c(\text{MBBA(P)}) = 470 \text{ Hz}$ であり, 導電率に強く依存していることが分かる. ここでも, f_c 近傍で EBBA(H)では自励振動が発生していることに注意が必要である.

上記のように, 自発せん断速度 $\dot{\gamma}_s$ は周波数 f と電場振幅 E_0 の両方に依存するため, 本実験では $\dot{\gamma}_s(f, E_0)$ の f, E_0 依存性を詳細に測定した. $\dot{\gamma}_s(f, E_0)$ の $E_0 - f$ 平面での2次元プロットを Fig. 5.8(b)-(d)に示す. Fig. 5.8(b)-(d)の測定では(c)の白と赤の点で示すように, 電場振幅に関しては17点, 周波数に関してはおよそ20点分の測定を行い, 一点当たり定常状態に達した自発せん断速度を200 s間にわたって平均し, プロットでは測定した点の間の自発せん断速度を線形で補完した. 自発せん断速度の大きさはカラーチャートの色と対応している. 2次元プロットを

見ると、低周波数側かつ高電場振幅側で自発流れが発生し(強粘性相)、周波数が高くなるもしくは電場振幅が小さくなると、自発せん断速度が徐々に小さくなりゼロに達する(常粘性相への転移)。

ここで、強粘性相を発現する最大の周波数及び最小の電場振幅は EBBA(L)では 160 Hz, 0.68 V/μm, EBBA(H)では 1100 Hz, 0.60 V/μm, MBBA(P)では 470 Hz, 0.53 V/μmで与えられる。EBBA 同士で、最小の電場振幅を比較すると(L)と(H)でほぼ同じであるが、最大の周波数を比較すると 160 Hz と 1100 Hz と大きく異なる。この差に関して、液晶電気対流のアナロジーで考察を行う[10, 11]。液晶電気対流では臨界周波数 f_c は誘電緩和に関係していると考えられ、おおよそ導電率を誘電率で割ったものに等しい。液晶の異方性を平均した導電率を $\bar{\sigma}$ 、同じく誘電率を $\bar{\epsilon}$ としたとき、臨界周波数は $f_c \propto \bar{\sigma}/\bar{\epsilon}$ で与えられると考えられる。EBBA(H)と(L)では誘電率は同じと考えられるので、EBBA(H)と(L)における f_c の比は実質的に導電率 $\bar{\sigma}$ の比となる。実験から得られた、EBBA(H)と(L)の f_c の比は $f_c(H)/f_c(L) = 6.5$ となり、一方、LCR メーターで測定した $\bar{\sigma}$ の比は第 3 章より $\bar{\sigma}(H)/\bar{\sigma}(L) = 5.1$ となる。即ち、上記の 2 つの比は良く一致をしており、 f_c の大きさの違いは誘電緩和によるものであることが示唆された。

自励振動は EBBA(H)のみで、常粘性相→強粘性相の転移点近傍で観測されることを述べた。実際に、Fig. 5.8(c)の矢印で示した点とその両隣の点での自発せん断速度の時間依存性を Fig. 5.9 に示す。Fig. 5.9 で電場振幅は $E_0 = 1.50$ V/μmに固定してある。黄色の実線は $f = 900$ Hzのときのプロットであるが、自発せん断速度は一定(2.5 s⁻¹)である。周波数がちょうど $f = 1000$ Hzになると、赤色の実線で示すように、自発せん断速度が時間に対して正弦波的に振動する(自励振動)。このとき、振動の周期は $T = 16$ sで、振幅は $A = 0.34$ s⁻¹であった。さらに、周波数が $f = 1100$ Hzまで増加すると自発せん断速度はゼロになり円盤の回転は停止する(常粘性相)。次節からこの自励振動の考察を行う。

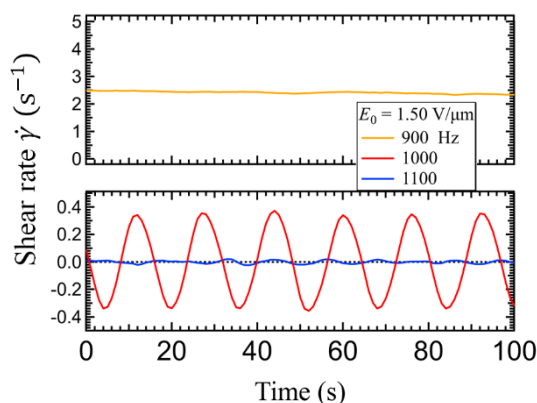


Fig. 5.9. 電場振幅 $E_0 = 1.50$ V/μm一定の下で、周波数が異なるときのせん断速度の時間依存性。周波数が $f = 900$ Hzのときは一定の自発せん断速度(2.5 s⁻¹)を有している。 $f = 1000$ Hzのときはせん断速度の周期的な振動が観測され、その周期は 16 s, 振幅は 0.34 s⁻¹であった。 $f = 1100$ Hzではせん断速度はゼロとなった。

5.5 自励振動のモデル化

この節では EBBA(H)で観測された自励振動のメカニズムに関して議論をする。まず、自励振動は Fig. 5.10 に示すように、レオメーターの上部円盤がある角度を中心にして微小角度 (Fig. 5.9 の場合、角度換算で振幅は $\phi = 0.1^\circ$ であった) で振動することを意味する。当然、 $\dot{\gamma} \propto \dot{\phi}$ のため、Fig. 5.9 で見たように、せん断速度の方も同時に振動する。これと似た自励振動は4章の MBBA でも観測されていた。しかし、これらには顕著な違いがあることに注意せよ。MBBA の自励振動はレオメーターの治具に取り付けたコイルばねの復元力によるものである。従って、ばねの自然長に相当するある角度が存在してその角度の周りで自励振動が発生する。一方、EBBA(H)で観測された自励振動ではそのような外部ばねは存在しないにも関わらず自励振動が発生している。観測によると、ある角度の周りで自励振動をしているときに、外部から強制的にその角度を適当にずらすとその新しい角度の周りで自励振動を始める。即ち、5.4 章の自励振動の場合は自然長に相当する特別な角度は存在しない。また、Fig. 5.8, 5.9 に示したように周波数と電場振幅に依存して、一定速度での回転から、自励振動、静止と異なった状態を取る。これに対して、MBBA の場合では、外部ばねが存在するので自然長から離れれば離れる程、外部バネによる復元力が大きくなり、一定速度での回転を実現することは不可能である。従って、EBBA(H)で観測された自励振動をモデル化するには、ひずみ γ に対して特定な振動の中心を与えないようなモデルを作る必要がある。

本研究では Fig. 5.11 に示すような負の粘性 (N 字曲線) による非線形応力と第 2.18 章で説明した Maxwell 要素を組み合わせたモデルを作った。ばねによる復元力により自励振動が可能であり、さらにダッシュポットがつながっているので、これが際限なく伸びることにより定常

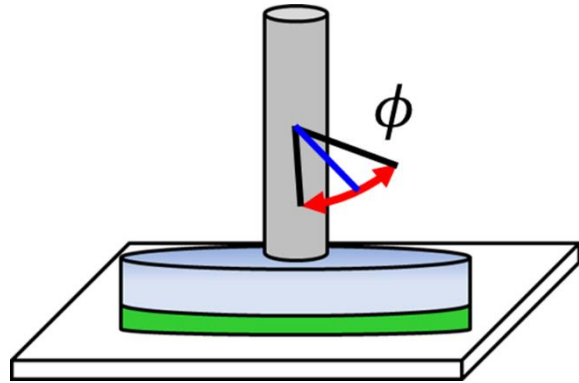


Fig. 5.10. 自励振動の模式図. Fig. 5.9 においては ϕ は 0.1° の振幅で振動している。

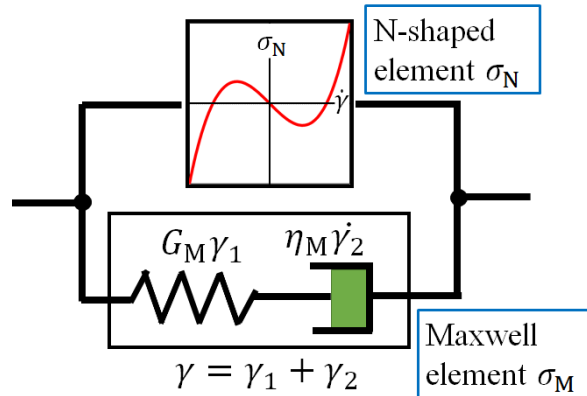


Fig. 5.11. EBBA(H)の自励振動を再現するために考案したモデル. 負の粘性 (N 字曲線) 由来の非線形応力と Maxwell 要素が並列に繋がれている。Maxwell 要素は直列につながれた一対のばねとダッシュポットから成る。 γ は全体のひずみ、 γ_1, γ_2 はそれぞればねとダッシュポットにかかるひずみを表し、 G_M はばねによる弾性定数、 η_M は粘性率を表す。

回転も可能である。このモデルに基づいて、レオメーターの上部円盤の運動方程式を導出する。まず、下部の Maxwell 要素に注目する。理想的なばねに掛かるひずみを γ_1 、理想的なダッシュポットに掛かるひずみを γ_2 とすると、系全体のひずみは

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (5.1)$$

と表すことができる。ばねとダッシュポットは直列につながっているため、両方に同じ大きさの力が掛かっていることに注意すると、Maxwell 要素のせん断応力を σ_M として、以下の関係

$$\sigma_M = G_M \gamma_1 = \eta_M \dot{\gamma}_2 \quad (5.2)$$

が成立する。また、(5.1)式の両辺を時間微分すると

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 \quad (5.3)$$

が得られる。(5.3)式に(5.2)式を代入すると

$$\dot{\sigma}_M = -\frac{1}{\tau} \sigma_M + G_M \dot{\gamma} \quad (5.4)$$

が得られる。ただし、 $\tau = \eta_M / G_M$ は Maxwell 要素の緩和時間を表す。次に、Fig. 5.11 における上部の負の粘性による応力を σ_N とすると、レオメーターの上部円盤の運動方程式は次のように与えられる。

$$I \ddot{\gamma} = -\sigma_N - \sigma_M + \sigma \quad (5.5)$$

ただし、(4.2)式では回転角 ϕ を用いたが、ここではひずみ γ を用いている。 ϕ と γ の間には $\phi = a_\phi \gamma$ の関係がある。ここで $a_\phi = h/r$ であり h はガラス間のギャップ、 r は上部ガラス円盤の半径である。液晶から上部円盤に掛かるトルク M に関しても変換係数 $a_M = \pi r^3 / 2$ を用いて、 $M = a_M (\sigma_N + \sigma_M)$ と表せる。円盤＋治具の慣性 I_p に関しても、 $I = (a_M / a_\phi) I_p$ で表される。(5.5)式における σ はレオメーターが円盤に掛ける応力を表す(例：円盤が自由に回転するとき $\sigma = 0$ Pa)。従って、レオメーターの上部円盤の運動方程式は(5.4)式と(5.5)式の連立微分方程式で表される。

$$\dot{\sigma}_M = -\tau^{-1} \sigma_M + G_M \dot{\gamma} \quad (5.4)$$

$$I \ddot{\gamma} = -\sigma_N - \sigma_M + \sigma \quad (5.5)$$

上の二式に関して、注目すべき点はひずみ γ を陽に含んでおらず、ひずみ γ は先に述べた自然長に相当する特別な値を持たないという点である。

5.6 N 字曲線と状態相図

ここでは、第 5.3 章で見たような、せん断速度制御下で得られる $\dot{\gamma} - \sigma$ 曲線を式(5.4)と(5.5)をもとに考える。定常状態(一定速度での回転)を考えると、(5.5)式で慣性項 $I \ddot{\gamma}$ は無視でき、なおかつ、(5.4)式で $\dot{\sigma}_M = 0$ となるため、(5.5)と(5.4)式は以下の様になる。

$$\sigma = \sigma_N + \sigma_M \quad (5.6)$$

$$\sigma_M = \tau G_M \dot{\gamma} = \eta_M \dot{\gamma} \quad (5.7)$$

従って、せん断速度制御下で測定されるせん断応力 σ は(5.6)式に(5.7)式を代入した以下の式で表される。

$$\sigma = \sigma_N + \eta_M \dot{\gamma} \quad (5.8)$$

(5.8)式で注意すべき点は、第 5.3 章で測定した N 字曲線は Maxwell 要素の粘性による応力 $\eta_M \dot{\gamma}$ を含んでいるということである。定常状態に対して、 $\dot{\gamma}$ が急速に変化する場合もしくは緩和時間 τ が十分に大きい場合は(5.4)式の右边第1項が無視でき、その結果、(5.4)式は $\dot{\sigma}_M = G_M \dot{\gamma}$ となるので、この両辺を時間 t で積分して $\sigma_M = G_M \gamma$ が得られる。このとき、積分定数は系が特別な位置を持たないためゼロに置いた。この $\sigma_M = G_M \gamma$ と $\sigma = 0$ (自由に回転)を(5.5)式に代入すると、

$$I \ddot{\gamma} = -\sigma_N - G_M \gamma \quad (5.9)$$

となり、コイルばねを導入したことによる自励振動を表す(4.2)式に一致する。

以下では式(5.4)および(5.5)の性質を解析的に調べるために、 σ_N を $\dot{\gamma}$ の 3 次関数で近似する。

$$\sigma_N = a \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^3 \quad (5.10)$$

ただし、 $b > 0$ である。(5.10)式を(5.8)式に代入すると、

$$\sigma = (a + \eta_M) \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^3 \quad (5.11)$$

と表せる。先ほども述べたが、この場合、 $\dot{\gamma}$ の 1 次の項の係数が a と η_M の足し算で表されており、N 字曲線は $a + \eta_M < 0$ のときに発現するので、 $a < 0$ であっても $a + \eta_M$ が負でないと N 字曲線は発現しないということに注意が必要である。さて、ここからはせん断応力がゼロ($\sigma = 0$)で観測された自励振動が(5.4)、(5.5)、(5.10)式から再現できることを示す。改めて以下の(5.12)、(5.13)式を出発点にする。

$$I \ddot{\gamma} = -\sigma_N - \sigma_M \quad (5.12)$$

$$\dot{\sigma}_M = -\sigma_M / \tau + G_M \dot{\gamma} \quad (5.13)$$

まず、ひずみ等を以下の式を用いてスケールする

$$\gamma = \Delta \gamma \tilde{\gamma}, \sigma_M = \Delta \sigma_M \tilde{\sigma}_M, t = \Delta t \tilde{t} \quad (5.14)$$

(5.14)式を(5.12)、(5.13)式に代入すると

$$\frac{d^2 \tilde{\gamma}}{d\tilde{t}^2} = -\frac{a \Delta t}{I} \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} - \frac{b (\Delta \gamma)^2}{I \Delta t} \left(\frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} \right)^3 - \frac{\Delta \sigma_M (\Delta t)^2}{I \Delta \gamma} \tilde{\sigma}_M \quad (5.15)$$

$$\frac{d\tilde{\sigma}_M}{d\tilde{t}} = -\frac{\Delta t}{\tau} \tilde{\sigma}_M + \frac{G_M \Delta \gamma}{\Delta \sigma_M} \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} \quad (5.16)$$

が得られる。ここで、 Δt 等を適当に選ぶと、

$$\frac{d^2 \tilde{\gamma}}{d\tilde{t}^2} = -\tilde{a} \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} - \left(\frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} \right)^3 - \tilde{\sigma}_M \quad (5.17)$$

$$\frac{d\tilde{\sigma}_M}{d\tilde{t}} = -\tilde{\sigma}_M + \tilde{G}_M \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} \quad (5.18)$$

となる。このとき、

$$\tilde{t} = \frac{t}{\tau}, \tilde{\gamma} = \sqrt{\frac{b}{I \tau}} \gamma, \tilde{\sigma}_M = \sqrt{\frac{b \tau^3}{I^3}} \sigma_M, \tilde{a} = \frac{a \tau}{I}, \tilde{G}_M = G_M \frac{\tau^2}{I} \quad (5.19)$$

である。(5.17)と(5.18)式においてパラメータは $\tilde{a}$ と $\tilde{G}_M$ の2つだけなので、 $\tilde{a} - \tilde{G}_M$ 平面上で、静止状態($d\tilde{\gamma}/d\tilde{t} = 0$)、自励振動状態、定常回転状態($d\tilde{\gamma}/d\tilde{t} = \text{constant}$)の相図を作成することができる。

まず、静止状態で線形安定性解析を行う。(5.19)式で $d\tilde{\gamma}/d\tilde{t}$ の3次の項を無視して、 $\tilde{\gamma} = \tilde{\gamma}_0 \exp[\tilde{\lambda}\tilde{t}]$ と $\tilde{\sigma}_M = \tilde{\sigma}_{M_0} \exp[\tilde{\lambda}\tilde{t}]$ の解を仮定すると、(5.17)と(5.18)式から

$$\begin{pmatrix} \tilde{\lambda}^2 + \tilde{a}\tilde{\lambda} & 1 \\ -\tilde{G}_M\tilde{\lambda} & \tilde{\lambda} + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\gamma}_0 \\ \tilde{\sigma}_{M_0} \end{pmatrix} = 0 \quad (5.20)$$

が得られる。 $(\tilde{\gamma}_0, \tilde{\sigma}_{M_0}) \neq \mathbf{0}$ の解を求めるために(5.20)式の左辺の行列の行列式をゼロとすると

$$\det \begin{pmatrix} \tilde{\lambda}^2 + \tilde{a}\tilde{\lambda} & 1 \\ -\tilde{G}_M\tilde{\lambda} & \tilde{\lambda} + 1 \end{pmatrix} = \tilde{\lambda}\{\tilde{\lambda}^2 + (\tilde{a} + 1)\tilde{\lambda} + (\tilde{a} + \tilde{G}_M)\} = 0 \quad (5.21)$$

となり、 $\tilde{\lambda} \neq 0$ の解は次のように与えられる。

$$\tilde{\lambda} = \frac{-(\tilde{a}+1) \pm \sqrt{(\tilde{a}+1)^2 - 4(\tilde{a} + \tilde{G}_M)}}{2} \quad (5.22)$$

(5.22)式をもとに、Fig. 5.12に青色で静止状態が安定な領域($\text{Re}[\tilde{\lambda}] < 0$)を示す。 $\tilde{G}_M > 1$ のときは $\tilde{a}$ の減少に伴い静止状態から赤色で示した振動状態($\text{Im}[\tilde{\lambda}] \neq 0$)へと転移する。一方、 $\tilde{G}_M < 1$ のときは $\tilde{a}$ の減少に伴い静止状態から黄色で示した、定常回転状態($\text{Im}[\tilde{\lambda}] = 0$)へと転移する。数值的に式(5.17)と(5.18)を解くと、静止状態から振動状態へ転移した後に、さらに $\tilde{a}$ が減少した場合、定常回転状態へと転移することが分かった。この転移は1次転移的であり、数值的に求めたその転移点を実線で示した。また、Fig. 5.12において破線は定常回転状態において線形安定性解析を行った結果である。以下にその詳細を述べる。

定常回転状態が不安定となり振動状態へ転移する点を求める。まず、定常状態におけるせん断速度を計算する。一定回転の下ではせん断速度が一定($d^2\tilde{\gamma}/d\tilde{t}^2 = 0$)かつせん断応力が一定($d\tilde{\sigma}_M/d\tilde{t} = 0$)なので、(5.17), (5.18)式は以下になる。

$$-\tilde{a} \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} - \left(\frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}}\right)^3 - \tilde{\sigma}_M = 0 \quad (5.23)$$

$$-\tilde{\sigma}_M + \tilde{G}_M \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} = 0 \quad (5.24)$$

(5.23), (5.24)式から $\tilde{\sigma}_M$ を消去する。

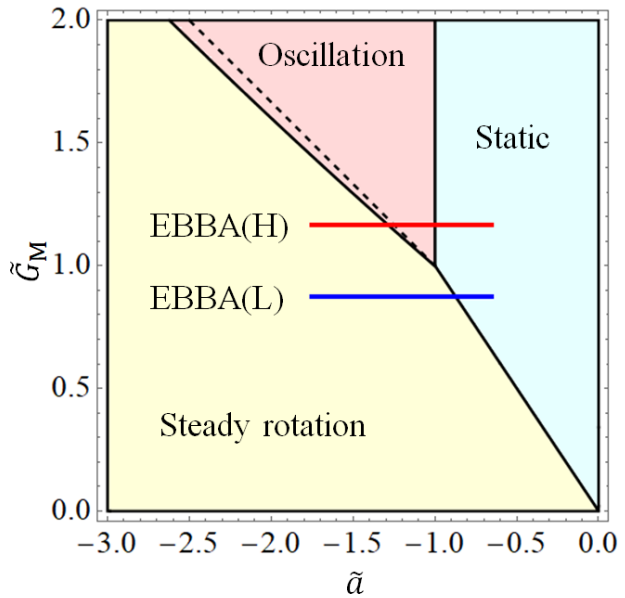


Fig. 5.12. $\tilde{a} - \tilde{G}_M$ 平面で、(5.19), (5.20)式の解の相図で、静止状態(青色)、振動状態(黄色)、定常回転(赤色)。破線は定常回転での安定性解析の結果である。

$$(\tilde{a} + \tilde{G}_M) \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} + \left(\frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} \right)^3 = 0 \quad (5.25)$$

(5.25)式で, $d\tilde{\gamma}/d\tilde{t} \neq 0$ の解は,

$$\dot{\tilde{\gamma}}_s = \sqrt{-(\tilde{a} + \tilde{G}_M)} \quad (5.26)$$

となる. $\dot{\tilde{\gamma}}_s$ に対する $\tilde{\sigma}_M$ を $\tilde{\sigma}_{M_s} = \tilde{G}_M \dot{\tilde{\gamma}}_s$ として, これらからのずれをそれぞれ $\Delta\dot{\tilde{\gamma}}$ および $\Delta\tilde{\sigma}_M$ とする.

$$\dot{\tilde{\gamma}} = \dot{\tilde{\gamma}}_s + \Delta\dot{\tilde{\gamma}}, \tilde{\sigma}_M = \tilde{\sigma}_{M_s} + \Delta\tilde{\sigma}_M \quad (5.27)$$

これらを, (5.17)式に代入し, 線形化をすると

$$\Delta\ddot{\tilde{\gamma}} = (2\tilde{a} + 3\tilde{G}_M)\Delta\dot{\tilde{\gamma}} - \Delta\tilde{\sigma}_M \quad (5.28)$$

が得られる. 同様に, (5.18)は

$$\Delta\ddot{\tilde{\sigma}}_M = -\Delta\tilde{\sigma}_M + \tilde{G}_M \Delta\dot{\tilde{\gamma}} \quad (5.29)$$

となる. 解を $\Delta\dot{\tilde{\gamma}} = \Delta\dot{\tilde{\gamma}}_0 \exp[\tilde{\lambda}\tilde{t}]$, $\Delta\ddot{\tilde{\sigma}}_M = \Delta\ddot{\tilde{\sigma}}_{M_0} \exp[\tilde{\lambda}\tilde{t}]$ と仮定して, 上式へ代入すると,

$$\begin{pmatrix} \tilde{\lambda} - (2\tilde{a} + 3\tilde{G}_M) & 1 \\ -\tilde{G}_M & \tilde{\lambda} + 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\dot{\tilde{\gamma}}_0 \\ \Delta\ddot{\tilde{\sigma}}_{M_0} \end{pmatrix} = 0 \quad (5.30)$$

が得られる. $(\Delta\dot{\tilde{\gamma}}_0, \Delta\ddot{\tilde{\sigma}}_{M_0}) \neq \mathbf{0}$ の解を求めるために(5.30)式の左辺の行列の行列式をゼロとおくと

$$\det \begin{pmatrix} \tilde{\lambda} - (2\tilde{a} + 3\tilde{G}_M) & 1 \\ -\tilde{G}_M & \tilde{\lambda} + 1 \end{pmatrix} = \tilde{\lambda}^2 - (2\tilde{a} + 3\tilde{G}_M - 1)\tilde{\lambda} - 2(\tilde{a} + \tilde{G}_M) = 0 \quad (5.31)$$

となり, $\tilde{\lambda}$ は以下の式で与えられる.

$$\tilde{\lambda} = \frac{(2\tilde{a} + 3\tilde{G}_M - 1) \pm \sqrt{(2\tilde{a} + 3\tilde{G}_M - 1)^2 + 8(\tilde{a} + \tilde{G}_M)}}{2} \quad (5.32)$$

$\text{Im}[\tilde{\lambda}] \neq 0$ かつ $\text{Re}[\tilde{\lambda}] = 0$ を与える曲線を Fig. 5.12 に破線としてプロットした. 振動状態と定常回転状態の間の転移は1次転移のため, 破線と直線はずれている. 実験において, 周波数 f と電場振幅 E_0 を変化させることは主に $\tilde{a}$ の変化に対応していると考えられ, $\tilde{G}_M < 1$ のときは $\tilde{a}$ の減少に伴い静止状態から振動状態を経ずに直接, 定常回転へ転移する. これは, EBBA(L)の場合に対応すると考えられる. 一方, $\tilde{G}_M > 1$ のときは $\tilde{a}$ の減少に伴い静止状態から振動状態を経て, 定常回転へと転移する. この場合は, EBBA(H)に対応していると考えられる. また, MBBA(P)では自励振動が観測されなかったが, この理由に関しては次の章で議論する.

5.7 自励振動の解析

次に, 実験データの解析をするために, 振動状態における(5.17), (5.18)式の近似解を求める. 静止状態(青色)と振動状態(赤色)間の境界線は, (5.22)式から, $\tilde{a} + 1 = 0$ で与えられる. (5.17), (5.18)式で振動解を仮定すると, 振動状態での角周波数が(5.22)式より

$$\tilde{\omega}_0 = \sqrt{(\tilde{a} + 1)^2 - 4(\tilde{a} + \tilde{G}_M)/2i} = \sqrt{\tilde{G}_M - 1} \quad (5.33)$$

と得られる. 一方で(5.18)式の解は以下の式で与えられる.

$$\tilde{\sigma}_M(t) = \tilde{G}_M \int_{-\infty}^{\tilde{t}} \dot{\tilde{\gamma}}(\tilde{t}') e^{-(\tilde{t}-\tilde{t}')} d\tilde{t}' \quad (5.34)$$

ここで, 近似解

$$\tilde{\gamma}(\tilde{t}) = \tilde{A} \cos \tilde{\omega}_0 \tilde{t} \quad (5.35)$$

を仮定する. (5.35)式で $\tilde{A}$ は振動状態の振幅を表す. (5.35)式を(5.34)式に代入して積分を実行するとその値は,

$$\tilde{\sigma}_M(t) = \tilde{A} \tilde{G}_M \tilde{\omega}_0 \frac{\tilde{\omega}_0 \cos \tilde{\omega}_0 \tilde{t} - \sin \tilde{\omega}_0 \tilde{t}}{1 + \tilde{\omega}_0^2} \quad (5.36)$$

と与えられる. 振動の周期を $T = 2\pi/\tilde{\omega}_0$ とすると, $\tilde{\gamma}(t) = \tilde{\gamma}(t + T)$ が成立する. (5.17)式を 1 周期(時間領域では 0 から T)で積分することを考える. まず, (5.17)式の左辺は

$$\phi \ddot{\gamma} d\tilde{\gamma} = \frac{1}{2} \phi d(\dot{\gamma}^2) = 0 \quad (5.37)$$

となる. 一方, 右辺の第3項の積分は,

$$\phi \tilde{\sigma}_M(\tilde{t}) d\tilde{\gamma} = \phi \tilde{\sigma}_M(\tilde{t}) \frac{d\tilde{\gamma}}{d\tilde{t}} d\tilde{t} \quad (5.38)$$

となる. さらに, (5.38)式に(5.35)と(5.36)式を代入して積分を行うと

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi/\tilde{\omega}_0} \tilde{A}^2 \tilde{G}_M \tilde{\omega}_0 \frac{\tilde{\omega}_0 \cos \tilde{\omega}_0 \tilde{t} - \sin \tilde{\omega}_0 \tilde{t}}{1 + \tilde{\omega}_0^2} \cos(\tilde{\omega}_0 \tilde{t}) d\tilde{t} \\ &= \tilde{A}^2 \tilde{G}_M \frac{\pi \tilde{\omega}_0}{1 + \tilde{\omega}_0^2} \end{aligned} \quad (5.39)$$

となる. 同様に第 1, 2 項の積分に関しても,

$$\phi(\tilde{\alpha} \dot{\gamma} + \dot{\gamma}^3) d\tilde{\gamma} = \tilde{A}^2 \pi \tilde{\omega}_0 \left(\tilde{\alpha} + \frac{3}{4} \tilde{A}^2 \tilde{\omega}_0^2 \right) \quad (5.40)$$

と計算される. 従って, (5.37), (5.39), (5.40)式より,

$$0 = \tilde{A}^2 \tilde{c} \frac{\pi \tilde{\omega}_0}{1 + \tilde{\omega}_0^2} + \tilde{A}^2 \pi \tilde{\omega}_0 \left(\tilde{\alpha} + \frac{3}{4} \tilde{A}^2 \tilde{\omega}_0^2 \right) \quad (5.41)$$

が得られる. (5.41)式を $\tilde{A}$ に関して解くと, $\tilde{A}$ は以下のように与えられる.

$$\tilde{A}^2 = -\frac{4}{3\tilde{\omega}_0^2}(\tilde{\alpha} + 1) \quad (5.42)$$

以上, (5.33)及び(5.42)式をスケールの定義式(5.19)を用いて, スケール前の式に書き直すと, 以下の式を得る.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{G_M}{I} - \frac{1}{\tau^2}} \quad (5.43)$$

$$A^2 = \frac{4}{3} \frac{I\tau}{b} \frac{a\tau + I}{I - G_M \tau^2} \quad (5.44)$$

さて、これまでに得られた方程式を用いて、観測された自励振動の再現を行う。自励振動が観測された条件(周波数 $f = 1000$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 1.50$ V/ μ m)と同じ条件で測定された N 字曲線と(5.11)式を用いてフィッティングを行った結果を Fig. 5.13 に示す。×の点は実験結果を示し、青色の実線はフィッティングによる結果を示す。フィッティングは、 $f = 1000$ Hz, $E_0 = 1.50$ V/ μ mでの自励振動の振幅 $A = 0.27$ s⁻¹に比べて十分に広い範囲で行っている。最小二乗法によるフィッティングの結果、 $a + \tau G_M = a + \tau G_M = 3.2 \times 10^{-3}$ Pa, $b = 5.1 \times 10^{-4}$ Pa s²を得た。

次に、 ω_0, A を決定する。上記の周波数、電場振幅で測定された自励振動の時間依存性を正弦波でフィットした結果を Fig. 5.14 に示す。プロットは自励振動が電場 ON の時点から十分に時間が経った定常状態の部分を切り取ったものである。正弦波で良くフィット出来ており、 $\omega_0 = 0.39$ s⁻¹ ($T = 16$ s) と $A = 0.34$ s⁻¹を得た。以上、得られた値を用いて、(5.43)と(5.44)式を数値的に解いて、 $G_M = 1.9 \times 10^{-2}$ Paと $\tau = 0.98$ sを得た。ただし、 I はレオメーターより得られた $I = 9.70 \times 10^{-5}$ Nms² rad⁻¹を用いた。これらの値の妥当性に関しては次の第 5.7 章で議論する。上で得られたパラメータを用いて、(5.4), (5.5), (5.10)式を数値的に解いた結果を Fig. 5.15 に示す。

Fig. 5.16(a)はその数値計算による結果

であり正弦波型をしている。その周期は $T = 16$ sで、一方、振幅は $A = 0.27$ s⁻¹であった。Fig. 5.15(b)は比較用に先ほどの自励振動の時間依存性を再度掲載したもので、周期は $T = 16$ s, 振幅は $A = 0.34$ s⁻¹である。数値計算と実験を比較すると、振幅はそれぞれ0.27, 0.34 s⁻¹で比較的

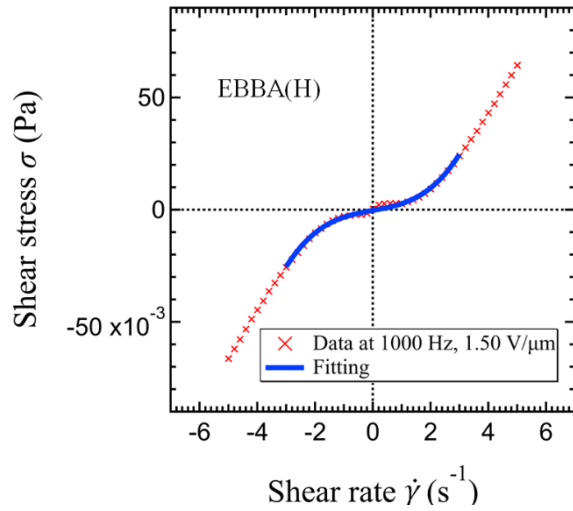


Fig. 5.13. 周波数 $f = 1000$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 1.50$ V/ μ mで測定したN字曲線。×の点は実験値, 青色の実線は(5.11)式によるフィッティング結果で、 $a + \tau G_M = 3.2 \times 10^{-3}$ Pa, $b = 5.1 \times 10^{-4}$ Pa s² となった。

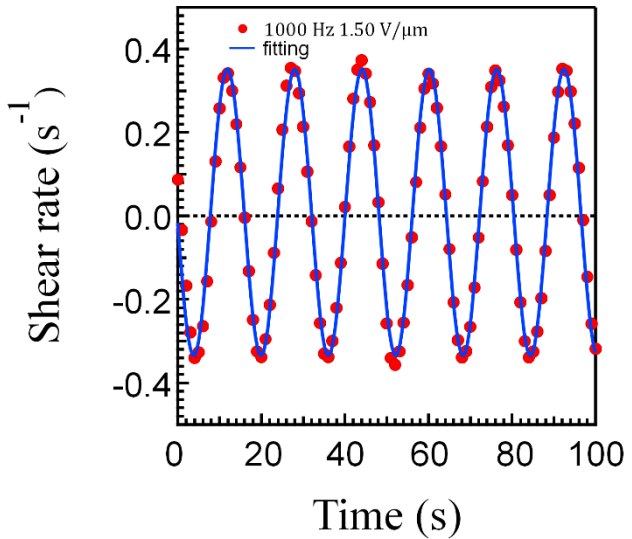


Fig. 5.14. 周波数 $f = 1000$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 1.50$ V/ μ mで測定した定常状態における自励振動の時間依存性。赤の●は実験結果で青色の実線は正弦波でフィッティングした結果である。

良い一致を示している. 一方, 周期の方はともに 16 s で非常に良く一致している. 周期と比較すると振幅の方は若干のずれがあるが, この原因に関しては不明である. しかし, 負の粘性による非線形応力と Maxwell 要素を組み合わせたモデルによって, 自励振動の再現, さらに静止状態, 振動状態, 定常回転の再現およびその相図を作成することができた.

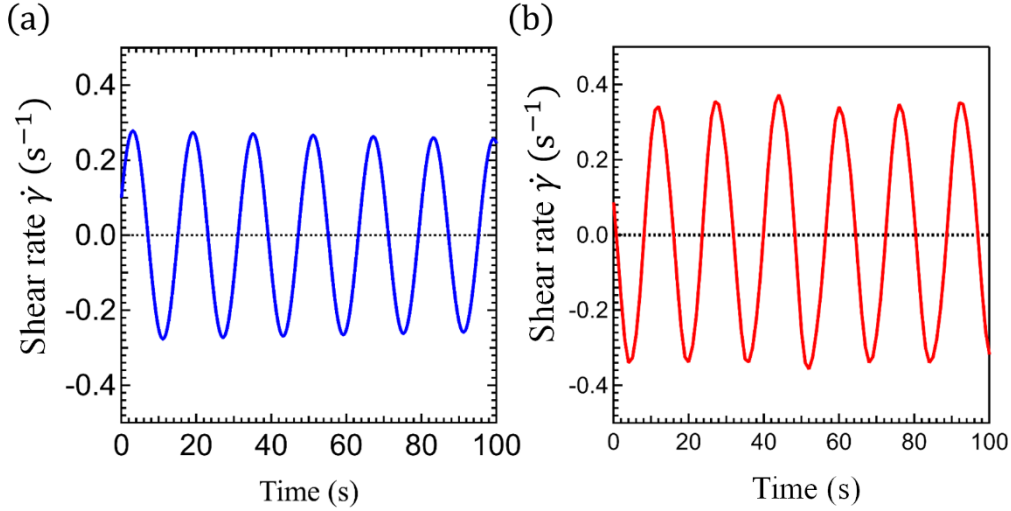


Fig. 5.15. 自励振動の時間依存性. (a) (5.4), (5.5), (5.10)式を数値的に解いた結果で正弦波状をしており, 周期は $T = 16$ s, 振幅は $A = 0.27$ s⁻¹である. (b) 周波数 $f = 1000$ Hz, 電場振幅 $E_0 = 1.50$ V/ μ mで測定した自励振動の時間依存性を再掲したプロットで周期は $T = 16$ s, 自励振動の振幅は $A = 0.34$ s⁻¹である.

5.8 得られた G_M の評価

最後に第 5.6 章で得られた弾性率 G_M の妥当性を評価する. この G_M の起源は主に液晶の線欠陥によるものと考えられる(液晶はバルクとして弾性を有するが, 第 4.6 でも示したが, 非常に小さいためこの寄与はほとんどない). 線欠陥の単位長さ当たりの張力は第 2.6 章で説明したが, 以下の式で与えられる.

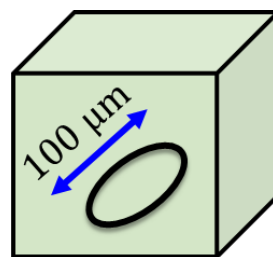
$$\sigma_{\text{line}} = \pi K s^2 \log[R/r_c] \quad (5.45)$$

ここで, K はFrankの弾性定数, s は線欠陥の強度, R は系のサイズ, r_c は欠陥のコアのサイズである[10, 11]. (5.45)式に典型的な値 $K \approx 10^{-11}$ N [12, 13], $s = 1/2$, $R/r_c \approx 10^5$ を代入すると, $\sigma_{\text{line}} \approx 10^2$ pNを得る. 単位体積当たりの線欠陥の密度, 即ち, 単位体積当たりの線欠陥の長さを ρ とすると, 次元解析により弾性率は $\sigma_{\text{line}}\rho$ となることがわかる. 顕微鏡観察の結果によれば, EBBA(H)の高電場下において, ρ は100 μ m/(100 μ m)³以上と推測される. これは, Fig. 5.16 に示すように, 1 辺が100 μ mの立方体の中に長さが100 μ m程度の線欠陥が 1 本存在しているこ

とに相当する。電場印加中の線欠陥は乱流状態によりサンプルが濁っており直接の観察は不可能であるが、参考のため電場 OFF 直後の液晶の画像を Fig. 5.17 に示す。その結果、 $\sigma_{\text{line}}\rho$ は少なくとも 10^{-2} Pa以上はあると推測される。この値は $G_M = 1.9 \times 10^{-2}$ Paとオーダーでは一致を示している。

EBBA(H)では自励振動が観測され、EBBA(L)では観測されなかったのは、EBBA(H)の方が導電率が大きく、乱流がより発達し、線欠陥が EBBA(L)より多数生成され、 G_M の値が大きくなったからではないかと推測される。一方、MBBA(P)の方は EBBA(H)の導電率に近い値

を有するにも関わらず、自励振動が観測されなかった。Fig. 5.12 の相図に示すように、本モデルにおいて自励振動の有無は $\tilde{G}_M$ の大きさによって決まると考えられる。 $\tilde{G}_M$ は $\tilde{G}_M = G_M \tau^2 / I$ と表され、 $\tau = \eta_M / G_M$ の関係があるために G_M も τ と η_M の関数である。 τ は線欠陥が消滅するまでの時間と考えられ、このように考えると τ は Leslie 粘性係数と Frank の弾性定数に依存すると考えられる。従って、EBBA(H)と MBBA(P)の違いは、導電率のみではなくて Leslie 粘性係数と Frank の弾性定数の違いにもよると考えられる。より詳しい議論には乱流中の線欠陥を直接観察する手法の開発が必要であると考えられる。



100 μm $\times$ 100 μm $\times$ 100 μm

Fig. 5.16. ρ の大きさの概念図で1辺が100 μm の立方体中に100 μm 程度の長さの線欠陥が1本存在している。

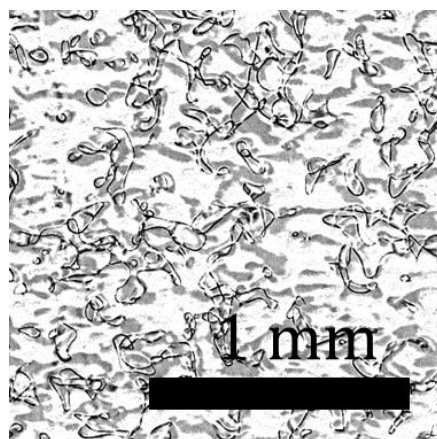


Fig. 5.17. EBBA(H)の電場 OFF 直後の画像。多数の線欠陥が存在しているのが見て取れる。

5.9 本章のまとめ

MBBA の同族液晶である EBBA においても、イオンをドーピングすることで負の粘性の発生に成功し、また、その導電率依存性を調べた。結果、そのレオロジー特性は導電率に強く依存することが判明した。特に、不純物をドーピングしていないサンプル EBBA(P)においては負の粘性は見られず、一方で、イオンをドーピングしたサンプルにおいては負の粘性を示し、その特性は MBBA のものと類似していることが分かった。顕微鏡による観察の結果、負の粘性の発現には乱流の十分な発達が必要であり、その発達には高い導電率が必要であることが判明した。また、EBBA においても MBBA で見られた自発流れや N(S)字曲線が観測され、N 字曲線に対してスケーリング則の成立が確認された。

更に、広い範囲で電場振幅と周波数を変化させて自発せん断速度の詳細な2次元プロットを作成した。このとき、臨界周波数の近傍において、導電率の高いサンプルでは4章のものと比べて新しいタイプの自励振動が見いだされた。線欠陥による粘弾性モデルを作り、運動方程式を解くことで、自励振動を再現することに成功した。今後、さらに本研究を発展させるためには乱流中の線欠陥を可視化する手法の開発が必要である。

参考文献

- [1] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanoni, and L. A. Barton, *Proc. IEEE* **56**, 1162 (1968).
- [2] K. Hirakawa and S. Kai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 261 (1977).
- [3] S. Kai and W. Zimmermann, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **99**, 458 (1989).
- [4] S. Kai, W. Zimmermann, M. Andoh, and N. Chizumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 3449 (1989).
- [5] S. Kai, W. Zimmermann, M. Andoh, and N. Chizumi, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1111 (1990).
- [6] S. Kai, M. Andoh, and S. Yamaguchi, *Phys. Rev. A* **46**, R7375 (1992).
- [7] T. Nagaya, T. Takeda, and H. Orihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3848 (1999).
- [8] H. Kneppel and F. Schneider, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **97**, 219 (1983).
- [9] V. P. Arora and V. K. Agarwal, *J. Phys. Soc. Jpn.* **45**, 1360 (1978).
- [10] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [11] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford Science, New York, 1993).
- [12] M. Greulich, G. Heppke, and F. Schneider, *Z. Naturforsch., A* **30**, 515 (1975).
- [13] P. Sherrel and D. Crellin, *J. Phys., Colloq.* **40**, C3-211 (1979).

第 6 章 結論

6.1 本論文のまとめと展望

負性粘度の探索はこれまで色々な流体において行われているが、レオメーターによって負の粘度が確認されたのは大腸菌の分散系のみであり、しかもその絶対値は極めて小さく(水の粘度の 10 分の 1 程度)、測定には特別に製作された高感度レオメーターを必要とした。本研究では、液晶 MBBA が電場下で電場強度の増大に伴って粘度の減少を示すとの報告に触発され、実験条件を工夫することにより、著しく大きな負の粘度(大腸菌の数 100 倍)を発見した。このように大きな負の粘度を持つ流体は、負性粘度に起因する新規現象の通常のレオメーターによる観測を可能にした。本論文では、その詳細と新たに発見された負の粘性を示す液晶 EBBA の研究結果を述べるとともに、液晶の Ericksen-Leslie 理論に基づく考察を行った。

以下、第3章で構築した実験系で行った第4, 5章での成果をまとめる。

第4章では、液晶 MBBA の電場誘起乱流状態において、巨大な負の粘性(-44 mPa s)を発見した。さらに、その巨大さを生かして、負の粘性由来の一連の新規現象の観測に通常のレオメーターにより初めて成功した。まず、せん断速度とせん断応力の関係において、せん断速度制御の下で S 字曲線、せん断応力制御の下で履歴曲線を観測した。また、S 字曲線と履歴曲線においては電場振幅に関するスケーリング則の成立が確認された。さらに、コイルばねをレオメーターのシャフトに取り付けることにより、自励振動を観測するとともに、レオメーターの回転角の運動方程式を立て、数値的に解くことでその再現に成功した。最後に、Ericksen-Leslie 理論に基づいた考察と応力分離実験により、負の粘性が電氣的応力を起源とすることを明らかにした。また、ダイレクターの配向分布関数を仮定することで、S 字曲線の再現にも成功した。

第5章では、MBBA の同族液晶である EBBA においても、イオンをドーピングすることで負の粘性の発生に成功し、また、その導電率依存性を調べた。結果、そのレオロジー特性は導電率に強く依存することが判明した。特に、不純物をドーピングしていないサンプル EBBA(P)においては負の粘性は見られず、一方で、イオンをドーピングしたサンプルにおいては負の粘性を示し、その特性は MBBA のものと類似していることが分かった。顕微鏡による観察の結果、負の粘性の発現には乱流の十分な発達が必要であり、その発達には高い導電率が必要であることが判明した。また、EBBA においても MBBA で見られた自発流れや N(S)字曲線が観測され、N 字曲線に対してスケーリング則の成立が確認された。さらに、広い範囲で電場振幅と周波数を変化させて自発せん断速度の詳細な2次元プロットを作成した。このとき、臨界周波数の近傍において、導電率の高いサンプルでは4章のものと異なる新しいタイプの自励振動が見いだされた。これは、第4章のようなコイルばねが無くても起こる自励振動であり、条件を変えると単純な一様回転へ転移する。線欠陥による粘弾性モデルを作り、運動方程式を解くことで、自励振動だけでなくこのような転移も再現することに成功した。

今後の展望としては、一部本文中にも述べたが、乱流状態での配向分布関数を求めることや、

負の粘度の大きさやその有無に直接関わる乱流状態でのテクスチャ, 加えて, 第5章で見たような自励振動の復元力の鍵となっている乱流状態で生成されるねじれ転傾に注目していくことが考えられる. すなわち, 乱流構造とレオロジー特性の関係を明らかにすることが考えられる. このような負の粘性の研究は負の粘性が本質的に非線形・非平衡現象であるためにその基礎的理解につながる事が考えられる. 特に, 最近注目されるアクティブ液晶が呈する現象の理解の一助にもつながると考えられる. また, デバイス応用を考えたとき, 本論文で用いた, シッフ塩基系の液晶は劣化しやすいので不適である. そこで, シッフ塩基系以外の液晶で負の粘性を発現する液晶を探索することが考えられる. このような負の粘性の研究は基礎だけでなく応用も含め, さらなる進展が期待される.

謝辞

本研究を進めるにあたり、まず初めに、お世話になりましたすべての方々にこの場を借りて深く感謝申し上げます。北海道大学 教授 折原 宏 先生には指導教員として、4年生での研究室配属から長期にわたり研究だけでなく進路、様々なことに関してご指導を頂いたこと深く感謝申し上げます。北海道大学 准教授 藤井 修治 先生には研究を遂行する上で様々な助言を頂いたり、実験装置を使わせて頂いたこと深く感謝申し上げます。北海道大学 助教 佐々木 裕司 先生には研究を行う上で、サンプルの扱い方や様々な測定装置の扱い方、データのとり方、他にも各種手続きを行うこと...と枚挙にいとまがないほど多くのことで、ご指導頂いたこと深く感謝申し上げます。大分大学 教授 長屋 智之 先生には研究の遂行にあたって様々なご助言、ご指導を頂き、さらに研究の遂行に必須の解析プログラムを提供して頂いたこと深く感謝致します。本研究をまとめるにあたって、お世話になった、別府短期大学 教授 後藤 善友 先生、当研究室の原田 裕子 氏に深く感謝申し上げます。その他、本研究に携わりご支援ご協力いただいたすべての方々に感謝致します、特に株式会社アントンパール・ジャパンと浜松ホトニクス株式会社の方々には筆者の度重なる質問に丁寧にご返信してくださったこと深く感謝申し上げます。最後に、学校生活だけでなく私(筆者)が現世に生まれてから愛し育ててくれている家族にこの場を借りて、深く感謝申し上げます。

令和2年12月
小林史明