

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13520

研究課題名（和文）変分原理により解き明かす、キラル液晶の回転駆動と動的散逸構造

研究課題名（英文）Clarification of the mechanisms of rotation and dissipative structure in chiral liquid crystals by variational principle

研究代表者

吉岡 潤 (Yoshioka, Jun)

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号：50708542

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：温度勾配、および電場下の液晶滴において、配向変形、回転、および自励振動現象が誘起されることを発見した。上記の非平衡現象が生じているときの液晶滴内部の配向場と流動場を、偏光、共焦点顕微鏡観察および蛍光退色法によって測定した。これらの実験結果に基づいて現象を単純化したモデルを設計し、オンサーガーの変分原理による理論解析を行った。その結果、上記の現象の機構は全て、液晶における配向場と流動場の相互作用によってよく説明されることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶滴における一連の非平衡現象の機構解析において、オンサーガーの変分原理が有効に機能することが示された。具体的な実験事例の解析における有効性が明示されたことで、この理論の妥当性、有用性が支持されたとと言える。本研究のような具体的な事例への適用を重ねていくことで、今後オンサーガーの変分原理は、複雑な非平衡現象一般を解析する有効な手法として、広く普及していくことが期待される。これは、非平衡現象の機構理解という現代物理学が抱える大課題に対して、ブレイクスルーを与え得ると私は確信している。

研究成果の概要（英文）：We found that director deformation, rotation and self-excited oscillation phenomena were induced in liquid crystalline droplets under the existence of temperature gradient or electric field. Under these situations, director and flow fields in the droplets were measured with polarized and confocal microscopy and fluorescence photobleaching method. On the basis of these experimental results, we designed simplified models for the phenomena, and theoretically analyzed them by using the Onsager's variational principle. This analysis indicated that the mechanisms of the above phenomena are well described by the interaction between the director and the flow fields in the liquid crystal.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：液晶 非平衡現象 変分原理

## 1. 研究開始当初の背景

一般に物体が回転するという動作を想定する際、その機構を考慮に入れた上でどのような構造が最適であるかを決定するのは容易ではない。このことは、プロペラ、風車、水車、タービンといった我々の身の回りの回転機械が、多様な形状をしていることを考慮すれば想像に難くないであろう。しかしながら、これらの機械は自由度の低い剛体系であり、最適な構造を設計することは現状の物理学によって十分可能である。その一方で、より自由度の高い系において回転運動をする物体を想定すると問題は格段に複雑になる。その究極例を挙げると、宇宙系における恒星、ガス惑星、銀河、あるいは生物系における ATP 合成酵素やバクテリア鞭毛モーター等が該当する。こういった多自由度かつ非平衡の系において形成される動的な構造（散逸構造）も何らかの最適化によって実現され、ここでは回転運動をしていると考えられるが、その機構を記述する手法はよく確立されておらず現代物理学が抱える大課題の 1 つとなっている。

液晶は、ソフトマターと呼ばれる「柔らかい」物質群の代表例であり、宇宙、生物系と同様に多自由度を有する系である。中でもコレステリック(Ch)液晶は、平衡状態においては分子配向方向（分子の向き）がらせん軸方向に進むにつれて徐々にねじれていく特徴的な構造を示す（図 1(b)）。申請者はこれまでに、この Ch 液晶に対して温度勾配や電場を印加すると、回転運動を伴いつつ新規な散逸構造が形成されることを独自に見出してきた[1-3]

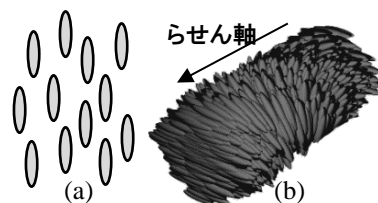


図 1: N 液晶(a)と Ch 液晶(b)

液晶において観測される上記の非平衡現象を解析し、その機構を解明できれば、それは現代物理学の課題である散逸構造全般に関する理解を深めることに、確実に貢献するであろう。しかし、前述の通りこういった多自由度・非平衡系を記述する手法は現状ではよく確立されていない。これを困難にしている一つの要因として、平衡系では普遍的に成立するエネルギー最小の法則のような利便性の高い変分原理が、非平衡系においては存在しなかったことが挙げられる。しかし、このような状況下で近年、非平衡状態にあるソフトマター系を統一的に、かつシンプルに記述する変分原理が提案された[4]。オンサーガーの変分原理と呼ばれるこの理論によると、非平衡系における系の状態変化は、単位時間当たりのエネルギー散逸を表す散逸関数  $W$  と系の自由エネルギー変化  $\dot{F}$  の和である Rayleighian ( $\mathcal{R} = W + \dot{F}$ ) と呼ばれる物理量を最小化することで決定する。これまで用いられてきたソフトマター系における変数の発展方程式はこの原理によって統一的に導かれ、非平衡現象を既存の理論よりも単純化して記述できると言われている。しかし、このオンサーガーの変分原理に基づいて理論構築を行ったという研究はしばしばなされているものの、これを使って新たに実験結果を解析したという報告は現時点でほとんど存在せず、上記変分原理の実験解析における妥当性、有用性の検証が不十分な状況にある。

## 2. 研究の目的

1 で述べた背景を受けて、本研究では非平衡条件下において液晶に誘起される現象を、オンサーガーの変分原理に基づいて解析した。より具体的には、液体溶媒中において液晶が形成する滴（液晶滴）が分散した系に対して温度勾配、あるいは電場を印加した際に誘起される、配向場（液晶分子が並んでいる方向の分布）の平衡状態からの変形現象、温度勾配下における Ch 液晶滴に誘起される回転、振動現象を対象とし、これらの機構解明を目的とした。実験結果の解析にはオンサーガーの変分原理を利用し、その効果的な運用法の模索も同時に行った。以上を通して、上記変分原理の実験解析における妥当性、有用性の検証を試みた。

## 3. 研究の方法

オンサーガーの変分原理において、最小化すべき Rayleighian の液晶系における表式は既に導出されている[4]。ここで Rayleighian を構成する重要な要素は、液晶分子が試料の各所でどの方向を向いているかという（分子）配向場、および流動場である。またこれまでの研究で、申請者は液晶滴内部の配向場に依存して回転現象の性質が大きく変わること、および回転運動時には実際に流動場も誘起されていることを見出しており、これら 2 つの要素が現象を強く支配していることは間違いない。よって実験的にまず明らかにすべきは、詳細な配向場、流動場である。配向場の測定方法としては、(a)偏光顕微鏡観察、(b)共焦点顕微鏡観察を、流動場の測定方法としては(c)蛍光退色法を用いる。これらの手法によって得られた結果から Rayleighian を計算し、これを系を記述する適当な変数に対して最小化することで、誘起されている現象の機構を説明することを試みる。現状に対してはこのプロセスが、最も効果的な変分原理の運用法であろうと現在我々は考えており、現象の解析は全てこれに従って行った。以下に各実験手法を列記する。

(a) 偏光顕微鏡観察 偏光顕微鏡によって液晶を観察すると、試料内の分子配向場を反映した特徴的な組織が観測される。これを解析すれば分子配向場に関する知見が得られる。また、ある程度配向場に関して予想が立てば、その配向場を偏光顕微鏡で観察した際にどのような組織が観測されるかを、Jones 行列法と呼ばれる光学数値計算によってシミュレートすることも可能であ

る。これによって、想定した配向場の妥当性を検証できる。

(b) 共焦点蛍光顕微鏡観察 液晶を蛍光顕微鏡で観察した場合、その蛍光強度は分散させた色素の濃度分布のみならず、液晶分子の配向方向に依存する。よって、ここから液晶の配向に関する知見を得ることができる。さらに、これに共焦点顕微鏡を組み合わせて用いれば、液晶内部の分子配向場を3次的に解析することも可能である。

(c) 蛍光退色法 溶媒中に分散した蛍光色素は、強い光を照射されると退色する。よって、色素が分散した試料に局所的に強い光を照射すれば、照射領域の色素のみ退色して蛍光強度が減少する。退色した色素は時間経過とともに試料全体に拡散していくが、その際系の流動場が0でなければ、拡散は流動の影響を受ける。これを定量的に解析することで、流動場を測定することが可能である。

#### 4. 研究成果

##### (1) 温度勾配下の N 液晶滴における配向変形[5]

図 2 は、液体溶媒中に分散したネマチック(N)液晶 (図 1(a), 流動性を有しつつ、分子配向が一方方向にそろった液晶相) を偏光顕微鏡で観察したものである。温度勾配  $\nabla T$  が印加されていないとき、液晶滴の中央に十字状の組織が観測されたが (図 2(a), これは配向場が滴中央から放射状に分布していることを反映している。一方、温度勾配印加時には十字状組織の中心が滴中央から高温側に移動した状態で静止した。これは、勾配が印加されることで配向場が平衡状態から変形したことを示している。

上記の変形現象の起源を解明すべく、温度勾配印加時の系の流動場を、蛍光退色法によって測定した。その結果、温度勾配印加時には図 3 に示すような対流が滴内部には発生していることが判明し、図 2 で確認された配向場の変形現象はこの流動によって誘起されている、ということが示唆された。

以上の実験事実をもとに、配向場、流動場に関して単純化したモデルを設計し、オンサーガーの変分原理に基づいた理論解析を行うことで、現象の機構を説明することを試みた。その結果配向変形は、流動によって配向分布が流される移流の効果と、対流によって発生するせん断流によって配向が回転する流動配向の 2 つの効果によって生じるということが提示され、上記の流動によって配向変形が生じるという描像が適切であることが示唆された。加えて、配向の変形率と流速の測定結果に対して上記の理論解析の結果を適用すると、実験結果はよく説明されることが示され、理論の妥当性が支持された。

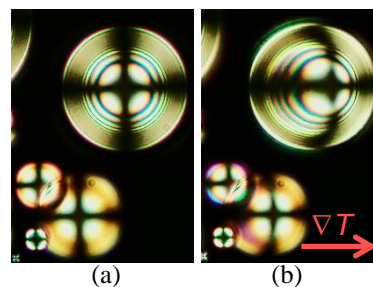


図 2: 温度勾配下の N 液晶滴の偏光顕微鏡観察結果 (a)  $\nabla T = 0$ , (b)  $\nabla T = 14 \text{K/mm}$  図中の矢印は温度勾配の印加方向を表す。[5]より転載。

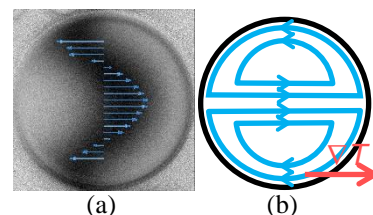


図 3:(a) 温度勾配下の N 液晶滴における流動場測定結果。(b) 推測される対流構造 [5]より転載。

##### (2) 直流電場下の N 液晶滴における配向変形[6]

(1)で示した N 液晶滴に対して、電場を印加しても配向変形が起こることが観察された。交流電場を印加した場合、図 4(b)に示すように十字状組織が歪むように変形することが確認されたが、これは用いた液晶の有する正の誘電異方性によって液晶分子に電場方向に配向しようとするトルクが発生したことに起因する。その際、印加周波数が十分大きければ (~10Hz 以上)、十字状組織が滴中心から移動することは無かった。一方、液晶滴に直流電場を印加した場合、上記の変形に加えて、十字状組織が正極側に移動し、滴中心から離れたところで静止することが判明した (図 4(c))。

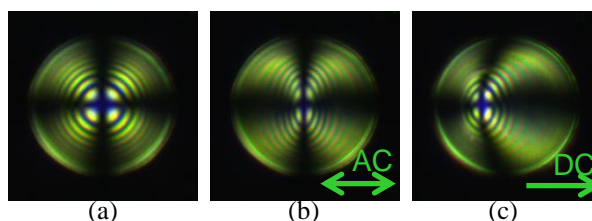


図 4: 電場下の N 液晶滴の偏光顕微鏡観察結果 (a)  $E = 0$  (b) 交流電場  $E = 44 \text{V/mm}$ , 周波数 1kHz (c) 直流電場  $E = 44 \text{V/mm}$  図中の矢印は電場印加方向を表す。 [6]より転載。

上記の十字状組織の移動現象の機構を解明すべく、蛍光退色法による流動場測定を行ったところ、温度勾配を印加したときと同様に直流電場下においても図 3 に示すような対流が滴内部に発生していることが確認された。この流動によって、十字状組織が正極側に移動したものと考えられるが、その際に配向場の変形は上記の誘電率異方性の影響も受ける。すなわち、直流電場下においては流動と誘電率異方性という 2 つの要因によって配向変形が生じている、ということが示唆された。この考えに基づいて、単純化したモデルを設計しオンサーガーの変分原理による理論解析を行ったところ、変形率の印加電場、滴サイズ依存性等の実験結果はよく説明された。すなわち、配向が流動と電場という 2 つの要因によって決定する場合でも、オンサーガーの変分原理による解析は有効に機能することが示された。

### (3) 温度勾配下の Ch 液晶滴における差動回転[7]

Ch 液晶滴に対して温度勾配を印加すると、図 5 に示すように滴内部の組織が一方方向に回転することが観測されることがある。これは、滴内部の配向場が回転していることを意味する（配向回転）。このときの流動場を蛍光退色法によって測定したところ、図 6 に示すように滴内部に回転流が発生していることが観測され、かつそのモードは角速度が動径座標に依存して変化する差動回転を示すことが判明した。この配向回転、および回転流の発生機構を解明すべく、より詳細に流動場を測定した。その結果、温度勾配下においては滴内部に 2 重の対流構造が発現していることが判明し、この流れが回転運動を駆動していることが示唆された。

以上より、配向場、流動場を単純化したモデルを設計し、オンサーガーの変分原理に基づいた理論解析を行った。その結果、配向回転と回転流は両方とも、流動が Ch 液晶特有のらせん状の配向場を通り抜けることで生じること、加えて差動回転が生じる理由は 2 重の対流構造が回転の駆動源であることによってよく説明されることが示された。これによって実験結果は定性的には良く説明されることが分かった。その一方で、回転現象に対して定量的な理解を得るためには、より詳細な配向場、流動場の測定と、現実の系に即したより精密なモデルに基づいた理論解析が必要であり、これらは現状における課題となっている。

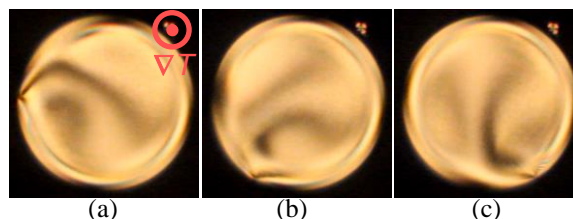


図 5: 温度勾配下の Ch 液晶滴における配向回転 各写真の時間間隔: 20 秒 紙面垂直方向に温度勾配を印加。[7]より転載。

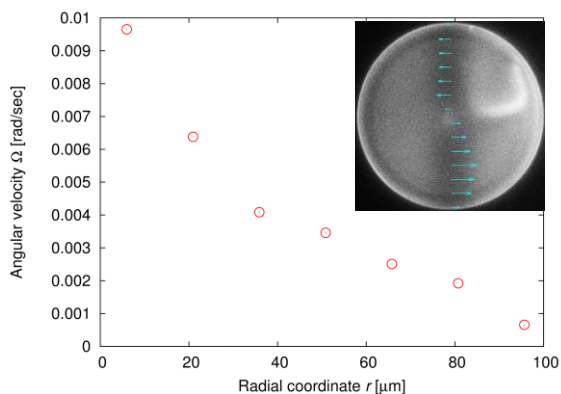


図 6: 温度勾配下の Ch 液晶滴における流動場測定結果。内挿図: 測定の結果得られた流動場。これより回転流が発生していることが分かる。グラフの縦軸: 回転流角速度、横軸: 滴中心を原点とした動径座標。[7]より転載。

### (4) 温度勾配下の Ch 液晶滴における自励振動[8]

Ch 液晶滴に温度勾配を印加した際、(3)で述べた回転運動のみならず、場合によっては配向場に周期的な振動が生じることを見出した (図 7)。その際、振動現象は定常な温度勾配印加によって観測された。このように、非周期的な入力によって駆動される振動現象は、自励振動と呼ばれる。

この自励振動の機構を解明すべく、偏光および共焦点顕微鏡観察による配向場の解析と、蛍光退色法による流動場の解析を行った。その結果、滴内部には点欠陥が存在し、これが配向場の振動と同時に周期的に移動していること、および温度勾配印加時には図 3 に示したものと同様の対流が滴内部に発生していることが判明した。この流動場と、欠陥を含む配向場の相互作用によって、上記の自励振動は駆動されていると考えられる。

以上より、流動場と配向場を単純化したモデルを設計し、これを用いてオンサーガーの変分原理による理論解析を行った。その結果、流動と配向変形の相互作用によって振動が生じ、かつ対流の存在下でそれが安定に持続し得ることが判明した。さらに、この振動が生じている状態の安定性を解析したところ、実験で得られた振動が生じる条件を表す状態図が、少なくとも定性的にはよく説明されることが分かった。このように、非定常、非線形な現象の解析においても、オンサーガーの変分原理は有効に機能することが示された。一方で、振動現象に対するより定量的な解析を行うためには、(3)と同様、流動場、配向場に対するより精密な測定と、より緻密なモデルに基づいた理論解析が必要である。

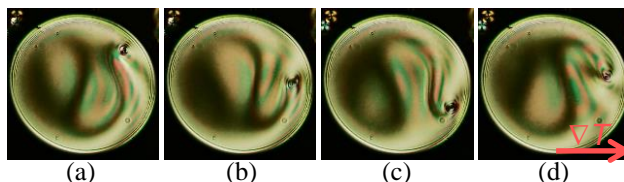


図 7: 温度勾配下の Ch 液晶滴における自励振動 各写真の時間間隔: 4 秒 図中の矢印は温度勾配の印加方向を表す。[8]より転載。

<引用文献>

- [1] J. Yoshioka et al., *Soft Matter* **10**, 5869 (2014)
- [2] J. Yoshioka, F. Ito and Y. Tabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 114601 (2016)
- [3] J. Yoshioka and F. Araoka, *Nat. Commun.* **9**, 432 (2018)
- [4] M. doi, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 284118 (2011)
- [5] J. Yoshioka and K. Fukao, *Phys. Rev. E* **99**, 022702 (2019).
- [6] J. Yoshioka and K. Fukao, *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** 094401 (2020).
- [7] J. Yoshioka and F. Araoka, *Sci. Rep.* **10**, 17226 (2020).
- [8] J. Yoshioka and K. Fukao, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 325102 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshioka Jun, Araoka Fumito	4. 巻 10
2. 論文標題 Differential rotation in cholesteric pillars under a temperature gradient	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 17226
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-73024-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Jun, Fukao Koji	4. 巻 89
2. 論文標題 Horizontal Transportation of a Maltese Cross Pattern in Nematic Liquid Crystalline Droplets under a Direct-Current Electric Field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 94401
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.89.094401	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jun Yoshioka, Koji Fukao	4. 巻 32
2. 論文標題 Self-excited oscillation of the director field in cholesteric liquid crystalline droplets under a temperature gradient	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys.: Condens. Matter	6. 最初と最後の頁 325102 p1-15
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-648X/ab83b1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshioka Jun, Fukao Koji	4. 巻 99
2. 論文標題 Horizontal transportation of a Maltese cross pattern in nematic liquid crystalline droplets under a temperature gradient	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 22702
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.99.022702	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 直流電場下のネマチック液晶滴における対流駆動と構造変形
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 直流電場下の液晶滴におけるマルタ十字組織の変形・輸送現象
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 温度勾配下のコレステリック液晶滴における配向の非線形振動
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 液晶滴内のマランゴニ対流が駆動する配向の自励振動
3. 学会等名 第9回ソフトマター研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 温度勾配下のコレステリック液晶滴におけるリミットサイクル振動
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 水平温度勾配下のネマチック液晶滴における対流駆動と散逸構造
3. 学会等名 2018年液晶学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Yoshioka, Koji Fukao
2. 発表標題 Convective flow and dissipative structure in liquid crystalline droplets under temperature gradient
3. 学会等名 9th Italian-Japanese Workshop on Liquid Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Yoshioka, Koji Fukao
2. 発表標題 Horizontal transportation of a Maltese-cross pattern in liquid crystalline droplets under temperature gradient
3. 学会等名 4th Asian Conference on Liquid Crystals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡 潤、 深尾 浩次
2. 発表標題 温度勾配下の液晶滴におけるマルタ十字組織の水平輸送
3. 学会等名 第74回物理学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------