

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 11 日現在

機関番号： 17501
 研究種目： 基盤研究（C）
 研究期間： 平成 21 年～平成 23 年
 課題番号： 21540393
 研究課題名（和文） 液晶系散逸構造のレオロジーとトポロジカル欠陥
 研究課題名（英文） Rheology and topological defects in dissipative structures in liquid crystals
 研究代表者 長屋 智之 (Nagaya Tomoyuki)
 大分大学・工学部・教授
 研究者番号： 00228058

研究成果の概要（和文）：液晶電気対流が存在する下で液晶の粘性を実験的に研究した。液晶電気対流が存在すると、電圧の増加に伴って粘性が増加し、ある電圧以上で粘性が減少する。粘性が最大の電圧は、位相幾何学的欠陥の有無に関する転移とは関係が無く、欠陥が多数生じる乱流状態で粘度が減少する。エリクセン・レスリー理論に基づいて考察したところ、剪断場が乱流に異方性を与え、電場による剪断応力が負になり、その結果粘性が減少すると推察できる。

研究成果の概要（英文）：The apparent viscosity of nematic liquid crystals under the electro-hydrodynamic convection (EHC) has been investigated experimentally. When the EHC is induced, the apparent viscosity increases and then decreases as the increase of applied voltage. The peak voltage of viscosity does not depend on the transition voltage at which many topological defects appear and the decrease of viscosity happens in the second type of turbulent state. By adopting the Ericksen-Leslie theory, it is speculated that the anisotropy of turbulent state created by the shear field makes the shear stress relevant to the electric field negative, which reduces the apparent viscosity of the liquid crystal.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
21 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
22 年度	700,000	210,000	910,000
23 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：物理学

科研費の分科・細目：数理物理・物性基礎

キーワード：散逸構造,トポロジカル欠陥,レオロジー

1. 研究開始当初の背景

(1)負の誘電異方性を持つ液晶に電場を印加すると、ある閾値以上の電圧でロール状の対流が出現し、電圧の増加と共に、揺らぎを伴うロール状対流→格子状パターン→動的散乱モード I(DSM1)→動的散乱モード II(DSM2)、とより複雑な対流へと逐次分岐していく。これらの対流は、電気流体力学的対

流 (EHC) と呼ばれ、非平衡散逸系における散逸構造として非線形科学の分野で盛んに研究されてきた。しかし、液晶電気対流の存在が液晶全体のレオロジー的性質とどの様に関わるかは非線形科学の分野ではあまり研究されていなかった。複雑な対流では、対流ロールの欠陥や、液晶の配向欠陥などのトポロジカルな欠陥が存在し、これらが粘性率

にどの様に影響するかは良く理解されていない。配向欠陥近傍では、液晶の弾性エネルギーが非常に高いため、欠陥の密度と粘性率には関連があると予想された。

(2)一方、レオロジーの分野では、電場印加による粘性の可逆変化の現象（電気粘性効果）が注目を浴び、様々な液晶についての電気粘性効果が調べられてきた。しかし、負の誘電異方性を持つ液晶については、正の場合に比べて効果が期待できないためにあまり研究が行われていなかった。1978年に、T. Hondaらは、EHCを示す負のネマチック液晶である *p*-methoxybenzilidene-*p*'-*n*-butylaniline (MBBA)のDSM状態では、激しい対流によって粘性が増大すると予測し、透明なTsuda型粘度計を用いて粘性変化と液晶状態の関連を調べ、予測どおりの粘性増加を観測した。彼らは、参照物質として、液晶では無いモノクロロベンゼンの電場下での粘性を調べた。その結果、両者の粘性の印加電場&周波数特性は類似しており、電場によって引き起こされる流れの運動量移動によって粘性の増大が起きると結論した。しかし、この研究では、MBBAの粘性が高電圧領域で減少する事実を観測していながら、それについて見過ごしていた。

(3)1995年に、K. NegitaらはT. Hondaら実験の追試を行ったが、周波数100Hzでの粘性は、電圧の増加に従って単調に減少し、一定の値に近づくと全く異なる結果を得た。しかし、K. Negitaらの実験では、液晶対流が起きていない可能性がある。MBBAは不安定な物質であり、加水分解によって不純物イオンが発生する。このイオン濃度がEHCの発生に関係する。従って、両者の研究で用いられた試料の不純物濃度が違うと予測される。

2. 研究の目的

本研究では、液晶対流の構造観測とレオロジー測定を同時に行い、液晶対流の構造およびトポロジカル欠陥がマクロな粘性率に及ぼす影響を解明することを目的とする。

MBBA液晶の対流は不純物濃度に依存するために、適当な量の導電性イオンをドーピングする必要がある。本研究では、

tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB)を一定量MBBAにドーピングして研究を行う。また、液晶対流と粘性の関係をMBBA以外の液晶を用いて実験し、MBBAで知られて粘性変化が負の誘電異方性液晶に共通するもので有るか否かを調べる。

3. 研究の方法

(1)液晶対流の構造と粘性の変化を調べるためには、試料の状態を観測できる粘度計を用いる必要がある。そこで、透明電極がつい

た2枚のガラス板を粘度計のセンサーとして使用した(図1)。上部の円形ガラス板の全面に透明電極が蒸着してある。また、下部のガラス板の上部にも透明電極が蒸着してある。上部透明電極の上には、塩水を溜めるカップがある。高圧アンプの出力端子の一端から金属線を経てカップ中の塩水に接続されている。

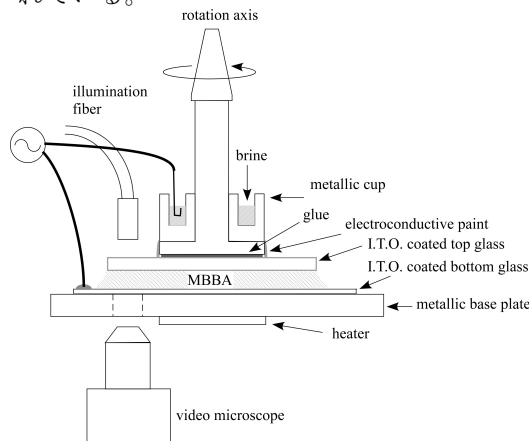


図1 透明電極付きガラス付き粘度計

光ファイバー照明で平行ガラス板センサーを照らし、試料台の下部に取り付けたビデオマイクロスコープと高速カメラで観測を行った。本研究で最も工夫した実験系がこの透明電極付き平行ガラスセンサーである。

(2)液晶電気対流は、ドーピングするTBABの濃度に依存して閾値電圧 V_c と臨界周波数 f_c が変化する。用いた高圧アンプは1kHz以上の周波数を発生させられないので、 f_c が900Hz程度になるTBAB濃度を探索し、MBBAに対して0.00063wt%の割合でTBABを混合した。

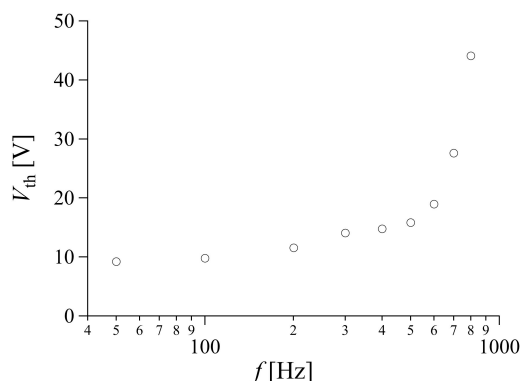


図2 閾値電圧 V_c の周波数特性

この試料の V_c の周波数特性を図2に示す。この結果から、粘度測定を行う周波数は、60Hz, 300Hz, 500Hz, 600Hz, 700Hz, 1kHzとした。

4. 研究成果

(1)まず始めに、印加電場の周波数を60Hzに固定し、剪断速度を変化させて粘性を測定した。粘性は増加し、そして減少した。

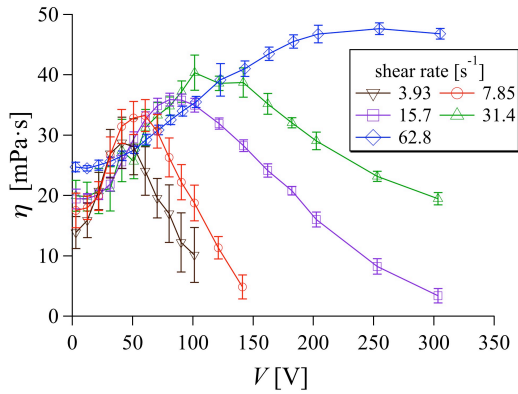


図3 粘度の剪断速度，電圧依存性

剪断速度が 3.93s^{-1} , 7.85s^{-1} , 15.7s^{-1} の場合，高電圧下のミーソビッツ粘度の最低値よりも小さくなる。

(2)次に，剪断速度を 7.85s^{-1} に固定して，周波数を変化させて粘度の電圧依存性を測定した。60Hz, 300Hz の場合，約 60V, 80V で粘性は最大となった。

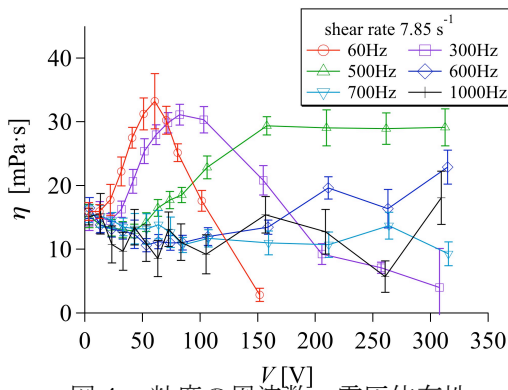


図4 粘度の周波数，電圧依存性

500Hz の場合，粘性の減少は観測されなかったが，仮に 310V 以上の観測が行えたならば粘性が減少すると考えられる 500Hz, 600Hz の場合は，粘性の最大まで観測できなかったが，310V 以上観測すれば粘性の最大と減少が観測できると考えられる。

(3)図5に各周波数，電圧での観測画像を示す。*は EHC の存在を示す。細い黒い線はトポロジカル欠陥の一種である配向欠陥 (disclination) である。液晶対流が激しくなるにつれて disclination の数が多くなり，画像の濃度は下がっていく。

流動場が存在しない通常の平行配向液晶セルでは，DSM 状態には disclination が存在しない DSM1 状態と，disclination が多数存在する DSM2 状態があり，29.7V で DSM1-DSM2 の転移が起こる。DSM1 は平行配向の影響が残るため異方的な対流であるが，DSM2 は活発な対流によって異方性は消滅している。

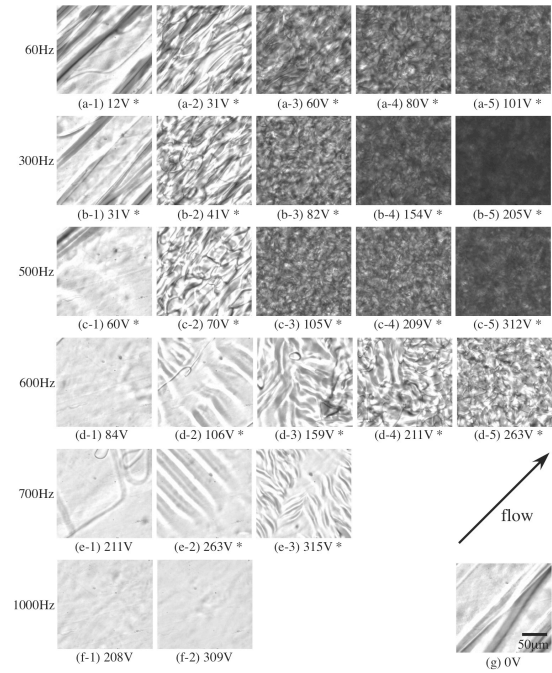


図5 電場下での液晶構造

これに対して，本実験系の場合，剪断を掛けずに転移電圧を調べたところ，60Hz の場合は 31V であった。剪断を掛けて転移電圧を調べたところ，流れによって disclination が生成するために，転移電圧は観測することができなかった。しかし，60Hz の場合，約 40V, 300Hz の場合は約 60V で DSM2 状態であることがわかった。従って，粘性が最大となる電圧と DSM1-DSM2 の転移電圧は無関係であることが変わった。さらに，DSM2 状態の電圧よりも高電圧側に新しい対流状態が存在しないことがわかった。従って，粘性の現象が観測される電圧領域では DSM2 状態であることが明らかになった。

(4)60Hz20V の off, on に伴う粘性変化を図6に示す。約 110s の時刻で電圧を切り，約 120s の時刻で電圧を入れている。

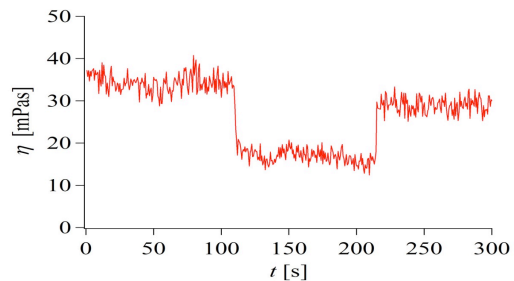


図6 電圧の off, on に伴う粘性変化

電圧の変化に対して，粘性は 1 秒以内で追従する。対流構造も同じ時間で変化することから，電圧の変化に伴う粘性変化は，対流構造に起因することが明らかになった。

(5) 観測した画像の平均構造を調べるために、2次元時間平均相関関数 $C(\mathbf{r})$ を計算した。

$$C(\mathbf{r}) = \left\langle \frac{\langle I(\mathbf{r}, t) I(0, t) \rangle_r}{\langle I(\mathbf{r}, t)^2 \rangle_r} \right\rangle_t$$

ここで、 $I(\mathbf{r}, t)$ は観測画像の濃淡を表す。計算結果を図 7 に示す。

剪断流の影響により、流れ方向に引き延ばされた楕円型の相関関数となっている。ただし、図 6 の (d-2), (e-2), (e-3) は流れに垂直な方向に相関が伸ばされ、かつ縞状になっている。これは、図 5 の (d-2), (e-2), (e-3) に写っている流動配向によって規則正しい縞状の対流が出現しているためである。これ以外の電圧では、EHC が存在すると対流が激しくなるにつれて中央のピークは円形に近づいていく。

この対流の異方性を定量的に求めるために、楕円の流れ方向とその垂直方向に対して相関値が $1/e$ になる値の差 Δl を fitting によって求めた。この結果を図 8 に示す。図 7 の相関関数がほぼ丸い形であっても、わずかな異方性が存在することがわかる。この異方性は、剪断によってもたらされている。従って、剪断によって流れ方向に引き延ばされた異方的な DSM2 領域で粘性の現象が観測されたことになる。

研究を計画した当初、高電圧で未知の対流構造が存在する、トポロジカル欠陥の disclination が特殊な形状に変化する、という可能性を想定したが、どちらも出現しなかった。また、光散乱実験を行ったが、直接観測以上の情報は得られなかった。

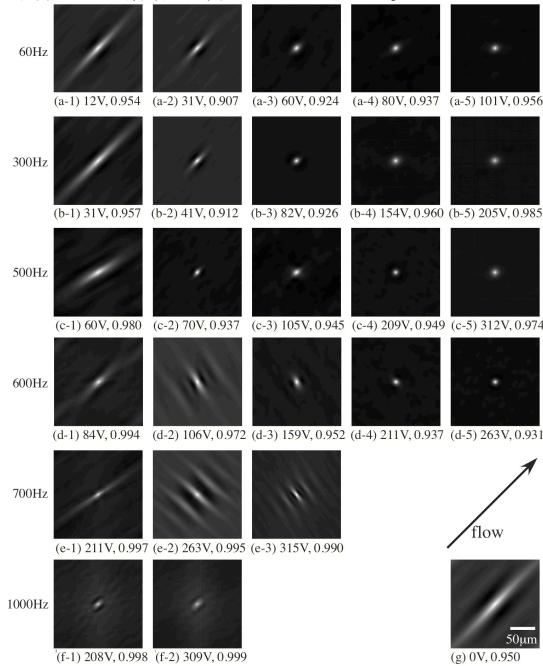


図 7 2次元時間平均相関関数 $C(\mathbf{r})$

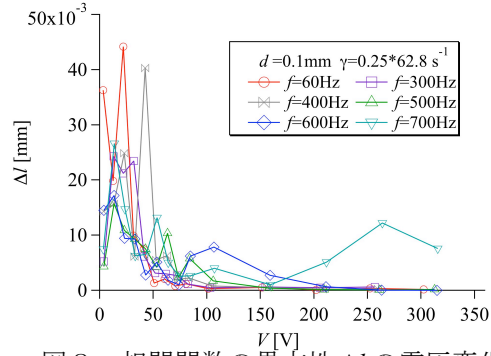


図 8 相関関数の異方性 Δl の電圧変化

(6) 図 9 に示すように、2枚のプレートに挟まれた液晶があり、上部のプレートが一定速度で x 方向に動いている場合を考える。 z 軸方向に速度勾配がある (図 9 (a))。図 9 (b) は 3 次元的な配置を示す。

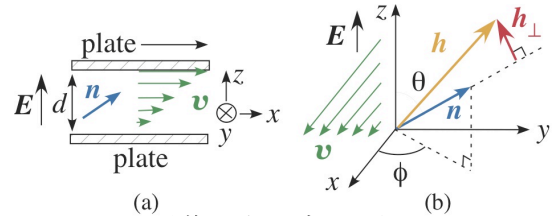


図 9 一様剪断流モデルの液晶の配置

この配置での粘性率 $\eta(\theta, \phi)$ は次式で表される。

$$\eta(\theta, \phi) = \frac{1}{2} \left\{ (2\alpha_1 \cos^2 \theta + \alpha_3 + \alpha_6) \sin^2 \theta \cos^2 \phi + (\alpha_5 - \alpha_2) \cos^2 \theta + \alpha_4 \right\}$$

ここで α_i はレスリー係数である。 $\eta(\theta, \phi)$ の最小値は、 $\theta=90^\circ$, $\phi=0^\circ$ の場合、最大値が $\theta=0^\circ$, $\phi=0^\circ$ の場合である。MBBA は流動方向に傾く性質があるので、EHC が発生しない場合は、ほぼ $\theta \approx 83^\circ$, $\phi \approx 0^\circ$ 方向を向いている。この状態を流動配向状態という。電場の周波数 f が f_c より低い場合、EHC が発生する直前まで粘性はわずかに下がっている。これは、電圧が z 方向に掛けられると、MBBA の誘電異方性により、分子が電場に垂直になろうとする力が働き、 θ が 90° に近づく為と考えられる。

電場が存在する場合に粘度計が感知する剪断応力 σ_{zx} を計算して以下の結果を得た。

$$\sigma_{zx} = \sigma_{zx}^{(v)} + \sigma_{zx}^{(E)}$$

$$\sigma_{zx}^{(v)} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \left\{ \alpha_4 + 2\alpha_1 n_x^2 n_z^2 + \alpha_5 n_z^2 + \alpha_6 n_x^2 - \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{\alpha_3 - \alpha_2} (\alpha_2 n_z^2 + \alpha_3 n_x^2) \right\}$$

$$\sigma_{zx}^{(E)} = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 n_x n_z \frac{\alpha_3 - (\alpha_2 + \alpha_3) n_z^2}{\alpha_3 - \alpha_2}$$

$$n_x = \sin \theta \cos \phi$$

$$n_z = \cos \theta$$

ここで、 $\dot{\gamma}$ は剪断速度、 ε_0 は真空の誘電率、 $\Delta \varepsilon$ は MBBA の誘電率異方性である。レスリー係数と誘電異方性の実験温度での値を代入して上式を計算した結果を図 10 に示す。図 10 (a) は粘性のみからの寄与 $\sigma_{zx}^{(v)}$ 、図 10 (b)

は電場からの寄与 $\sigma_{zx}^{(E)}$ 、図 10(c) はそれらの和 σ_{zx} である。ここで注意すべき点は、 $\theta \approx 30^\circ$ 、 $\phi = 0^\circ$ で電場からの剪断応力が負の大きな値をとることである。

EHC が存在しない場合、ほぼ流動配向状態 ($\theta \approx 90^\circ$ 、 $\phi \approx 0^\circ$) と考えられる。この場合、電場からの剪断応力 $\sigma_{zx}^{(E)}$ は無視できるほど小さいであろう。従って、EHC の閾値以下、あるいは EHC の臨界周波数以上の 1kHz の場合は、電場からの剪断応力は働かないと考えられる。

一方、DSM2 の場合は、対流構造が非常に複雑なので、単純なモデルでは剪断応力を求めることはできない。しかし、高電圧領域で、電場からの剪断応力が全体の剪断応力に大きな影響を及ぼすと考えられる。直感的には、 $\sigma_{zx}^{(E)}$ の空間平均でそのおよその値を見積もれるであろう。

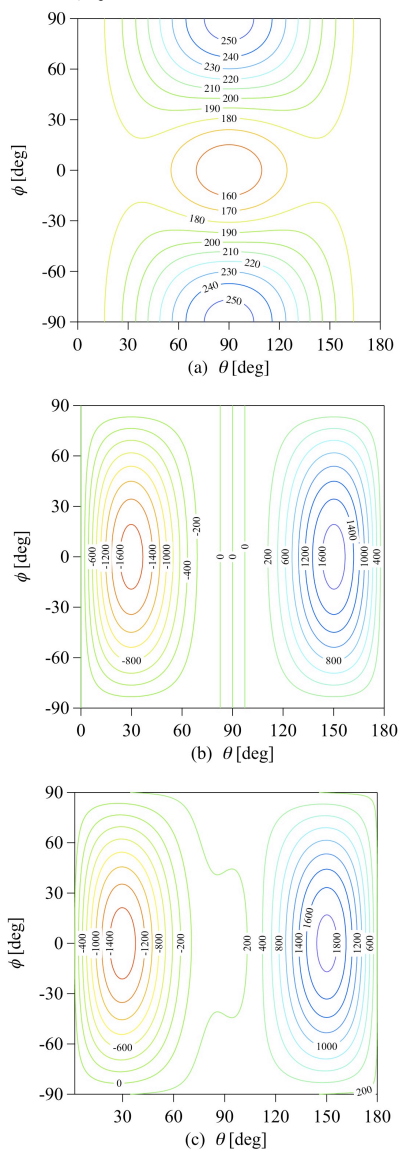


図 10 剪断応力の方位角依存性 (a) $\sigma_{zx}^{(v)}$ 、(b) $\sigma_{zx}^{(E)}$ (c) 両者の和

僅かな異方性によって $\sigma_{zx}^{(E)}$ が負になり、その結果、見かけの粘性が減少すると予想できる。前述したように、剪断下での DSM2 は異方性を持っているので、 $\sigma_{zx}^{(E)}$ の空間平均は 0 にならないと予測できる。

(7) メルク社の液晶 MLC2038 を用いて同じ実験を試みた。この場合の導電性不純物の濃度は 0.01wt% とした。図 11 に剪断速度 $7.85s^{-1}$ での粘性の電圧、周波数依存性を示す。低周波数で特徴的な粘性の増加と減少が観測された。

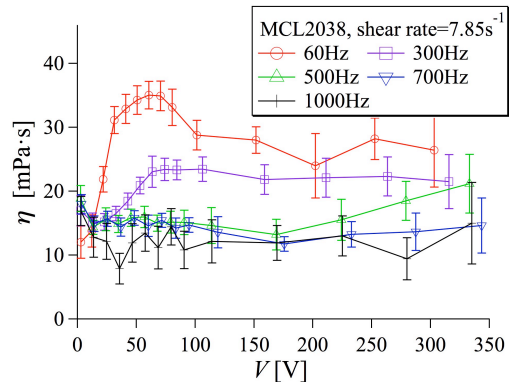


図 11 MLC2038 での粘度特性

(8) 液晶対流下での粘性の高電圧領域での減少が、電場の剪断応力への寄与であるとする、誘電異方性の値が重要な物理量となると、誘電異方性がわずかに正であっても発生することがわかっている。MBBA に正の誘電異方性液晶である EBCA を微量混合して誘電異方性を変えながら粘性測定を行った。図 12 に周波数 60Hz、剪断速度 $7.85s^{-1}$ での粘度特性を示す。

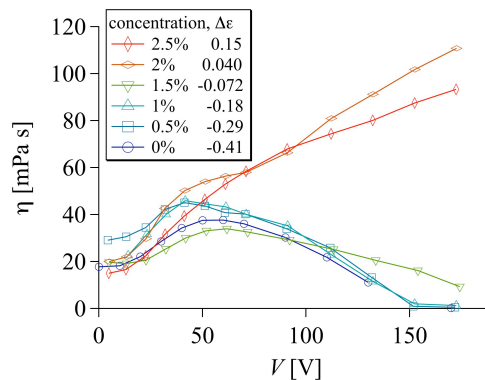


図 12 粘度特性の誘電異方性依存性

誘電異方性の符号によって 50V 以上の粘度特性は大きく変わることがわかる。この実験結果は、DSM2 での粘性減少は、剪断によってディレクター配置に異方性が生じ、電場による剪断応力の項が負になるためという推測を裏付けるものと考えている。従って、目的と

していた液晶対流下での粘性に関する理解に関しては、ほぼ達成できたといえる。

DSM2 での剪断応力を定量的に解析するためには、複雑な対流の詳細なディレクター配置を測定する必要がある。現時点でこれは困難で有り、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① H. Orihara, Y. Nishimoto, K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya and S. Ujiie, Morphology and rheology of an immiscible polymer blend subjected to a step, *J. Phys.: Condens. Matter*, 査読有, vol. 23, 2011, pp284106-284111.
- ② K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya and H. Orihara, Storage shear modulus of columnar structure formed in an immiscible polymer blend under electric fields, *Phys. Rev. E*, 査読有, vol. 80, 2010, pp031805-1-7.
- ③ 折原 宏, 長屋智之, 液晶のゆらぎ, 液晶, 査読有り, vol. 14, 2010, pp151-168.
- ④ K. Aida, Y. H. Na, T. Nagaya, and H. Orihara, Storage shear modulus of columnar structure formed in an immiscible polymer blend under electric fields, *Phys. Rev. E*, 査読有り, vol. 80, 2009, 041807-1-041807-5
- ⑤ T. Nagaya, S. Nara, and S. Residori, Dynamics of the Petal-like Patterns in a Liquid Crystal Light Valve with Rotational Optical Feedback, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 査読有, vol. 511, 2009, 1495-1505.
- ⑥ T. Nagaya, S. Nara, S. Residori, Image analysis for the destabilization process of the petal pattern in a liquid crystal light valve with rotational optical feedback, *Physica D*, 査読有, vol. 238, 2009, 2078-2087

[学会発表] (計 9 件)

- ① 長屋智之, 丹生幹康, 小野澤晃, 羅亮皓, 折原宏, 奈良重俊, 電気対流下の MBBA の粘度特性 IV, 2012 年日本物理学会第 67 回年次大会, 2012. 3. 27, 関西学院大学上ヶ原キャンパス
- ② 長屋智之, 丹生幹康, 小野澤晃, 羅亮皓, 折原宏, 奈良重俊, 電気対流下の MBBA の粘度特性 III, 2011 年日本物理学会秋季大会, 2011. 9. 23, 富山大学五福キャンパス
- ③ 丹生幹康, 長屋智之, 羅亮皓, 折原宏, 奈良重俊, 電気対流下の MBBA の粘性 II, 2011 年日本液晶学会討論会, 2011. 9. 11, 東京都大学世田谷キャンパス

- ④ T. Nagaya, Y. H. Na, H. Orihara and S. Nara, Viscosity of MBBA in the Presence of Electro-hydrodynamic Convection under an Electric Field, International symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2010. 8. 18, 奈良県新公会堂
- ⑤ 長屋 智之, 池永 暁弘, 丹生 幹康, 羅 亮皓, 折原 宏, 奈良 重俊, 電気対流下の MBBA の粘性, 2010 年液晶学会討論会, 2010. 9. 6, 九州大学医学部百年講堂
- ⑥ 長屋智之, 電気対流下の MBBA の粘度特性, 2010 年日本物理学会 第 65 回年次大会, 2010. 3. 20, 岡山大学津島キャンパス
- ⑦ 長屋智之, 電気対流に起因する液晶の粘性変化, ソフトマター物理 第 3 回公開シンポジウム, 2009. 11. 19, 京都大学桂キャンパス
- ⑧ 池永暁大, 長屋智之, ネマチック液晶の電気対流下における粘度特性, 2009 年日本物理学会九州支部会例会, 2009. 12. 5, 宮崎大学
- ⑨ 長屋智之, Karhunen-Loeve 展開による液晶自己組織化構造の解析, 2009 年日本液晶学会討論会, 2009. 9. 15, 東京農工大学小金井キャンパス

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長屋 智之 (Nagaya Tomoyuki)
大分大学・工学部・教授
研究者番号: 00228058

(2) 研究分担者

折原 宏 (Orihara Hiroshi)
北海道大学・工学研究科・教授
研究者番号: 30177307

(3) 研究分担者

羅 亮皓 (Na Yang-Ho)
北海道大学・工学研究科・助教
研究者番号: 00421991

(4) 連携研究者

奈良 重俊 (Nara Shigetoshi)
岡山大学・自然科学研究科・教授
研究者番号: 60231495