

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 4月20日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21540420

研究課題名（和文）ラメラ相とスメクチック相の非線形レオロジー

研究課題名（英文）Non-linear rheology of lamellar and smectic phases

研究代表者

好村 滋行（KOMURA SHIGEYUKI）

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90234715

研究成果の概要（和文）：

本研究ではスメクチック相が示す特徴的なレオロジー挙動が、転位ループの非束縛転移における (i) フォーカルコニックドメインのサイズのスケーリング則、(ii) 降伏応力の温度依存性、(iii) ずり流動誘起スメクチック・ネマチック転移などの相互の関連性を通じて理解できることを明らかにした。特にフォーカルコニックドメインのずり速度依存性と温度依存性を介した弾性特性の整理により、スメクチック相が示す弾性の物理的起源が解明された。

研究成果の概要（英文）：

The unique rheological properties of smectic phase can be understood through the unbinding transition of dislocation loops in connection with (i) the scaling behavior of the focal conic domain size, (ii) the temperature dependence of the yield stress, (iii) shear-induced smectic-nematic transition. In particular, by analyzing the shear rate and temperature dependence of the focal conic domain size, the physical origin of the elasticity of smectic phases.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：ソフトマターの物理

1. 研究開始当初の背景

ソフトマターとは高分子、液晶、両親媒性分子、コロイド、エマルション、生体物質、ガラス、粉流体などの物質群に対する総称である。ソフトマターの構成分子は比較的大きく、分子が自己集合したとき $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ のナノまたはメソスコピックな内部構造が出現する点に最大の特徴がある。ソフトマター

のもう一つの特徴は、力学的に「ソフト」な応答を示し、同時に非常にゆっくりとしたダイナミクスを発現することである。すなわち、ソフトマターは小さな外場で大きな構造変化を示す非線形性と、熱平衡への緩和での著しく遅いダイナミクスを兼ね備えている。これらの性質はソフトマターのもつ多様な内部自由度間の階層的結合に起因する。このよ

うな複雑かつ多彩な構造とダイナミクスを
発現するソフトマターは、基礎および応用の
両面から大きな注目を集めていた。ソフトマ
ターにおける構造形成や構造破壊のメカニ
ズムを解明することは、研究開始当初の物理
学の最も重要な研究課題の一つであった。

2. 研究の目的

ソフトマターの最も顕著な性質は、そのレ
オロジー特性（物質の変形と流動に関する性
質）に表れる。ソフトマターのレオロジーに
関する研究では、高分子メルトの粘弾性挙動
を見事に説明した土井・エドワーズ理論が存
在する。この理論は物質の内部構造が存在し
ない均一な系に対して適用可能であるが、メ
ソスコピックな内部構造を有する不均一な
系に対しては新たな取り扱いが必要である。
ところが、ソフトマターのメソ構造が関与す
るレオロジーを記述する統一的な理論は、ご
く一部の研究例を除いて、物性物理学として
未だに存在しない。そこで、本研究では最も
単純なメソスコピック構造として、一次元的
なラメラ構造（リオトロピック系）またはス
メクチック構造（サーモトロピック系）に着
目し、そこに生じる転位などの欠陥構造の生
成、消滅、運動に着目した理論を構築し、さ
らに理論的予測を実験的に検証することによ
って、メソスコピック構造のレオロジーにお
ける普遍的性質を追求することを目的とし
た。このような研究はソフトマターのレオロ
ジーの一側面に過ぎないが、ソフトマター
の非平衡性に関わる研究の重要な突破口と
なり得る。

3. 研究の方法

具体的な研究テーマとしては、サーモトロ
ピック液晶を用いて、(i) フォーカルコニッ
クドメインの顕微鏡観察、(ii) スメクチック
相の非線形レオロジー、(iii) スメクチック
相の線形粘弾性の三つを行った。それぞれの
研究方法は以下で述べる。

4. 研究成果

(i) フォーカルコニクドメインの顕微鏡観
察：

スメクチック・ネマチック (SN) 相転移に
ともなう転位ループ (欠陥) の成長がフォー
カルコニクドメイン (FCD) サイズにどの
ように影響するのかを調べた。室温から SN
転移点近傍までの様々な温度において、異な
るずり速度の流動を 10 分間与えた直後に撮
影した。各温度における FCD サイズのずり速
度依存性に注目すると、ずり速度の増加にと
もないう FCD サイズは減少した。他方、同じず

り速度での FCD サイズの温度依存性に注目す
ると、SN 転移点に接近するにつれて FCD サ
イズは増大し、特に低ずり速度ほどその傾向が
顕著であることがわかった。

FCD サイズの温度、ずり速度依存性を系統
的にまとめるためには、FCD の平均直径 L
を決定する必要がある。SN 転移点近傍ではゆ
らぎの相関長や転位のサイズが全て同様に振
る舞うと考えられ、特にゆらぎの相関長につ
いては換算温度 $t = (T_{SN} - T) / T_{SN}$ を用いた
スケーリング則が成立することが知られてい
る。我々は L に対して換算温度 t およびず
り速度 $\dot{\gamma}$ を組み合わせたスケーリング解析
を行った。まず L の $\dot{\gamma}$ 依存性が各温度にお
いてべき乗則 $L \sim \dot{\gamma}^{0.2}$ に従うことを確かめ、次
にそれぞれの温度における L が同一直線上
に重なるように t 依存性についてのべき乗則
 $L \sim t^{-0.5}$ を決定した。得られた二つのべき乗
則を組み合わせたスケーリング則 $L \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{-0.5}$
を採用することにより、FCD サ
イズの変化が系統的に整理できることがわ
かった。

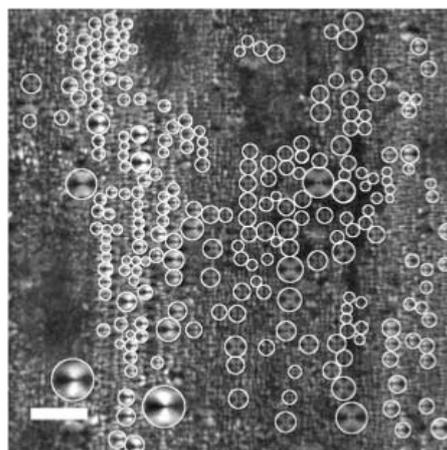


図 1：フォーカルコニクドメインの顕微鏡
写真。バーは 50 μ m。

(ii) スメクチック相の非線形レオロジー：

スメクチック相のレオロジー挙動として、
ずり速度の増加とともに粘度が減少するシ
アニング挙動や降伏応力を示すことが知
られている。これらのレオロジー挙動が欠陥
に影響されることはこれまでにも推測され
てきたが、我々はその欠陥構造の正体が転位
ループの成長により駆動される FCD であるこ
とを確認した。

25 $^{\circ}$ C から 34 $^{\circ}$ C までの SN 転移点
($T_{SN} = 33.4^{\circ}$ C) を挟む広い温度範囲にわたって
流動曲線 (ずり速度とずり応力の関係) を測
定した。高ずり応力から低ずり応力まで様々
な応力を与えたときのずり速度の定常値を
測定して流動曲線を得た。流動曲線の傾き m
が 1 より大きい場合 ($\dot{\gamma} \sim \sigma^m$, $m > 1$) はシ

アシニングに、1 に等しい場合はニュートニアンに対応する。33.4°C以下では、全ての曲線の傾きが1より大きく、スメクチック相がシアニングを示すことがわかった。

しかし、傾き m はずり応力範囲によって徐々に変化するため、単一のべき指数では記述できない。流動曲線を辿ると、ずり速度ゼロの極限で有限の応力値に到達すること、つまり降伏応力 σ_y が存在することがわかった。その他の温度における流動曲線も同様に降伏応力を示すが、その値は温度上昇により減少し、SN 転移点では消滅した。さらに転移点近傍（例えば 33°C）の流動曲線の高ずり応力側に注目すると、あるずり応力値でレオロジー挙動がシアニングからニュートニアンへと変化する現象がみられた。このレオロジー挙動が変化する閾値 σ_t は転移点近傍ほど低ずり応力にシフトした。ネマチック相へ転移するとニュートニアン挙動のみが観察され、降伏応力の存在やシアニングからニュートニアンへのレオロジー変化などのスメクチック相の特徴はすべて消失した。

ここで降伏応力やシアニングのべき乗則の温度変化を抽出するために、スメクチック相について得た流動曲線を、降伏応力を示すシアニング領域 (Regime 0)、べき乗則を示すシアニング領域 (Regime I)、ニュートニアン領域 (Regime II) の三領域に分けて考えた。Regime I と Regime II の境界が σ_t である。Regime 0 における降伏応力値 σ_y を見積もるために、経験則である Herschel-Bulkley (HB) モデル、すなわち $\sigma = \sigma_y + A\dot{\gamma}^n$ を用いた。ここで、 A 、 n は調整パラメーターである。Regime 0 の HB モデルに加え、Regime I はべき乗則 $\sigma = C\dot{\gamma}^{1/m}$ によりフィッティングした。これらの式のある温度の流動曲線に適用した場合を見ると、単純な式の組み合わせではあるが、複雑な流動曲線を三領域に分割できることがわかった。解析の結果、 σ_y と A は SN 転移点近傍において急激に減少して転移点で消失するが、指数 n は明確な温度依存性を示さなかった。一方、 C と m は 32°C 付近まではほぼ一定であったが、転移点に接近するにつれて顕著な増加を示した。低温側で得られたシアニングの指数 $m \approx 1.7$ は、Kleman らにより理論的に予測された指数 $m = 5/3$ にほぼ一致するが、転移点近傍における C と m の急激な増加はゆらぎの成長、つまり転位ループの増大がシアニング挙動に顕著に影響することを意味する。

次にもう一つの特徴であるシアニング (Regime I) からニュートニアン (Regime II) へのレオロジー挙動の変化について、動的相図の観点から考察した。得られた σ_t に加え、一定ずり応力下での粘性率 η の温度依存性を調べることで動的相図を作成した。ず

り応力 10、30、50、100Pa の流動下で測定した粘性率の温度依存性を見ると、(i) 低温側において η は温度上昇とともに減少すること、(ii) ある温度 T_1 以上では η にプラトーが現れること、(iii) さらに転移点 T_{SN} よりわずかに低い温度 T_2 で η にピークが見られることがわかる。この特徴的な二つの温度 T_1 と T_2 はずり応力が増加するにつれてより低温側へとシフトする。これらの結果を動的相図にまとめると、 T_1 のずり応力依存性と σ_t の温度依存性はほぼ一致し、それぞれ T_1 と T_2 はずり応力に対して線形に変化することがわかった。さらに T_1 と T_2 をずり応力ゼロまで外挿すると静止状態における SN 転移点と一致し、動的相図を三つの領域に分類できることがわかった。これを流動曲線および粘性率の温度依存性と比較してみると、 η が顕著な温度依存性を示す低温領域はシアニング領域 (Regime I)、そして、 T_1 と T_2 で挟まれた温度領域はニュートニアン領域 (Regime II) に対応することがわかる。そこでそれぞれの領域を「SmA_I相」および「SmA_{II}相」として区別した。

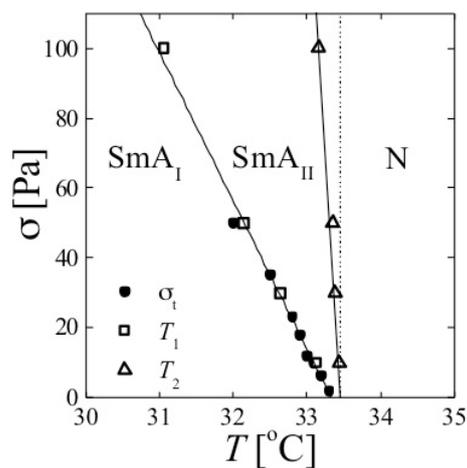


図 2 : スメクチック相の動的相図。

我々が観測したレオロジー挙動から得られた動的相図に対応して、Safinya や Panizza らは流動下における小角 X 線散乱測定 (Rheo-SAXS) を行い、スメクチック相の配向相図を作成している。スメクチック相の配向状態には層面が速度勾配・流動方向面に平行である垂直配向と、層面が速度勾配方向に直交した平行配向の二状態が知られている。我々の動的相図と Rheo-SAXS パターンから作成された配向相図はよく一致していることから、SmA_I相は垂直配向と平行配向の混在（もしくは層がシリンダー状に丸くなったリーク構造）、SmA_{II}相は垂直配向に対応しており、レオロジー挙動と配向状態が密接に関連することがわかった。さらに T_2 のずり応力依存

性を見ると、ずり応力が十分に低い場合 (10Pa) に T_2 が SN 転移点と一致することから、 η のピークは SN 転移におけるモノマーの歳差運動に対応すると考えられる。高ずり応力下における T_2 の低温側へのシフトは、ずり流動により SN 転移が誘起されることを示しており、熱平衡状態における転位ループの増大に加えて、ずり流動が引き起こす非平衡な転位ループ密度の増加により、ずり流動誘起 SN 転移が発現したと考えられる。我々が見出したずり流動誘起 SN 転移は、熱平衡状態における転位ループと、ずり流動による非平衡な転位ループの両方の非束縛転移によって誘起されると考えられる。

(iii) スメクチック相の線形粘弾性：

この研究内容では、ずり速度や温度とともに変化する FCD が線形粘弾性に及ぼす影響を扱い、スメクチック相の弾性特性の物理的起源について考えた。スメクチック相はずり応力と温度を変数として SmA_I 相から SmA_{II} 相へと変化する。垂直配向に対応する SmA_{II} 相はニュートニアン挙動のみを示して粘性流体的であるため、ここでは主に SmA_I 相に関して考察した。

各ずり応力印加後に測定した動的貯蔵弾性率 G と損失弾性率 G' の周波数依存性を測定した。すべての温度において、測定した周波数範囲では常に G が G' よりも大きく、低周波数域ではプラトー領域が見られた。この固体的な粘弾性挙動は欠陥密度と強い相関をもつと考えられてきた。

各温度における G のプラトー値のずり応力依存性をみると、ずり応力が増加するにつれて G も増加した。しかし、31、33°C と SN 転移点に接近するにつれて、高ずり応力では G が減少し始めた。流動曲線や動的相図と比較すると、 G が減少し始めるようなずり応力値は SmA_I 相と SmA_{II} 相の境界近傍にあるため、 G のプラトー値は層の配向状態を反映していることがわかった。また、ずり流動下の SmA_I 相では FCD が空間を満たし、 SmA_{II} 相で FCD は観察されなかった。従って、 SmA_I 相の弾性を支配するのは FCD としての欠陥構造であり、層の配向転移により FCD が消失すると同時に弾性も消失すると考えられる。

次に温度依存性に注目すると、降伏応力の温度依存性と同様に、 G は SN 転移点に接近するにつれて減少する。もし FCD サイズ L が弾性率 G に反映されるのであれば、 L と同様のスケール挙動が G についても期待される。そこで角周波数 0.1 s^{-1} における G の値をプラトー値とし、これをずり速度 $\dot{\gamma}$ と換算温度 t の組み合わせにより整理した。ここで、 G の測定前に与えたずり応力の値は、流動曲線を使ってずり速度 $\dot{\gamma}$ に変換している。 L のスケールプロットを作成した手順と同

様に、まず G のずり速度依存性を決定し ($G \sim \dot{\gamma}^{0.2}$)、その後全データが同一の直線上に重なるように換算温度 t に関するべき則の指数を選び、最終的に $G \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ というスケール関係式を得た。 SmA_{II} 相に対応する高ずり応力領域を除くと、全ての G の値が傾き 1 の直線上で良く重なる。以下では弾性率 G と FCD サイズ L が同様のスケール挙動を示すことの物理的な意味を議論する。

独立した測定により得られた二つのスケール挙動 $G \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ と $L \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.5}$ を比べると、換算温度についての指数がわずかに異なるだけで、 G と L との間には逆比例の関係が成立しそうである。仮に $G \sim 1/L$ という関係式が成立するならば、右辺の比例係数は単位面積あたりのエネルギーである表面張力の次元をもたなければならない。スメクチック相やラメラ相などの層状構造の実効的な表面張力は de Gennes や van der Linden らが提唱しており、曲げ弾性率 K と層圧縮弾性率 B を使って $\gamma_{\text{eff}} = \sqrt{KB}$ で与えられる。 G と L の間に逆比例関係が成立するならば、スメクチック相の弾性率は無次元の比例係数 C を用いて、

$$G' = C' \frac{\sqrt{KB}}{L}$$

と表される。我々が用いた 8CB の場合、 K はほぼ温度に独立な定数 $K = (5.2 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ N}$ であるのに対し、 B はゆらぎの成長とともに二次転移的に減少する。Benzekri らが得た実験結果によると、我々の実験温度範囲における B の温度依存性は関係式 $B = (7.5 \times 10^7) t^{0.4 \pm 0.03} \text{ Pa}$ に従う。(3) 式の妥当性を確認するために、実験結果から得られた二つのスケール則の積 $G'L$ と \sqrt{KB} を比較すると、 $G'L = (4.56 \pm 10^{-3}) t^{0.2} \text{ Nm}^{-1}$ と $\sqrt{KB} = (1.97 \times 10^{-2}) t^{0.2} \text{ Nm}^{-1}$ が得られ、両者の温度依存性に関する指数 (0.2) は一致する。また、無次元の比例係数 C を見積もると $C' = 0.456/1.97 \approx 0.23$ であり、べき乗則の指数だけではなく、絶対値もほぼ対応することがわかる。これらの一致は G と L における t のべき指数の違いが B の温度依存性 $B \sim t^{0.4}$ に起因しており、スメクチック相の弾性の物理的起源が FCD の実効的な表面張力 $\gamma_{\text{eff}} = \sqrt{KB}$ であることを意味している。さらに興味深いことに、上式と同様の関係は、界面活性剤溶液におけるオニオン相でも実験的に見出されている。また、オニオン相において報告された比例係数 C は 0.4~1.2 程度であり、我々がスメクチック相について得た値 $C' \approx 0.23$ とほぼ対応する。比例係数がやや小さな値になっていることは、FCD サイズの多分散性によるものと考えられる。FCD

の微小変形によるエネルギー貯蔵がトポロジーの違いに関係なく弾性を支配することは、スメクチック相のような層状構造をもつ系に共通する普遍的特徴であると言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① 藤井修治, 好村滋行, 石井陽子, スメクチック液晶相の構造レオロジー, 液晶 15(4), 298-307 (2011).

② S. Fujii, S. Komura, Y. Ishii, and C.-Y. D. Lu, Elasticity of smectic liquid crystals with focal conic domains, J. Phys.: Condens. Matter 23, 235105 (7pp) (2011).

doi:10.1088/0953-8984/23/23/235105

③ S. Fujii, Y. Ishii, S. Komura, and C.-Y. D. Lu, Smectic rheology close to the smectic-nematic transition, EPL 90, 64001 (6pp) (2010).

doi: 10.1209/0295-5075/90/64001

[学会発表] (計 9 件)

① 藤井修治, 好村滋行, 五十野善信
スメクチック液晶の非線形レオロジー,
日本レオロジー学会第 36 年会,
京都 2009 年 05 月 15 日

② 藤井修治, 好村滋行
スメクチック液晶の粘弾性: ずり流動による
欠陥生成,
非平衡ソフトマター物理学の創成,
北海道 2009 年 07 月 01 日

③ 藤井修治, 好村滋行, 五十野善信
スメクチック液晶の欠陥構造と粘弾性,
支部合同新潟地方大会,
新潟 2009 年 08 月 27 日

④ 藤井修治, 好村滋行, 五十野善信
スメクチック液晶の粘弾性挙動,
第 58 会高分子討論会,
熊本 2009 年 09 月 16 日

⑤ 藤井修治
二分子膜ラメラ相とスメクチック液晶相の
レオロジー,
第 4 回ソフトマター物理若手勉強会,
大阪 2010 年 11 月 13 日

⑥ 藤井修治
ラメラ液晶相のレオロジー,
平成 22 年度北陸地区高分子若手研究会,
富山 2010 年 11 月 19 日

⑦ 藤井修治
スメクチック液晶相のレオロジー
三重大学川口研セミナー
三重 2011 年 1 月 19 日

⑧ 藤井修治, 好村滋行
サーモトロピックスメクチック液晶相の粘
弾性,
高分子基礎研究会,
群馬 2011 年 01 月 28 日

⑨ 藤井修治, 好村滋行
スメクチック液晶におけるずり流動誘起非
平衡相転移,
日本物理学会 67 年次大会,
兵庫 2012 年 03 月 24 日

[図書] (計 2 件)

1. Edited by S. Komura and T. Ohta, Series
in Soft Condensed Matter Vol.4,
Non-Equilibrium Soft Matter Physics (World
Scientific, 2012).

2. T. W. ウィッテン, P. A. ピンカス著, 好
村滋行, 福田順一訳, ソフトマター物理学,
吉岡書店 (2010).

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://www.comp.tmu.ac.jp/shigekomura/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

好村 滋行 (KOMURA SHIGEYUKI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：90234715

(2) 研究分担者

藤井 修治 (FUJII SHUJI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：40401781