

ネマティック液晶における電場による粘性変化

祢宜田啓史

(平成15年11月30日受理)

Rheological Changes of Nematic Liquid Crystals under Application of Electric Field

Keishi Negita

(Received November 30, 2003)

Abstract

Liquid crystals have orientational and/or positional orders which are influenced upon application of some field. Of various existing liquid crystalline phases, the nematic (Ne) phase is the simplest one only characterized by the orientational order of the director, the unit vector specifying the orientational order. This orientational order is easily modified if a shear field is applied, and the resultant shear-modified order is furthermore affected if an electric field is applied. These shear and electric field induced structures are sensitively reflected in the rheological properties, showing behaviors strongly depending on the molecular structure, dielectric properties, phase sequence, and so on. In the present article, electric-field induced rheological changes, electrorheological (ER) effects, of some nematic liquid crystalline materials are reviewed.

1. 序

構造を持つ流体や複雑流体と呼ばれる流体では、流体内に構造を持つため、単純な液体とは異なる性質が多く観測される。その一つに、電気粘性 (electrorheological = ER) 効果と呼ばれる現象がある。流体に数 kV/mm の高電場を印加すると粘性が変化する現象で、微粒子分散系や液晶などの構造を持つ流体で観測される [1-3]。この効果を利用すると、電圧を印加することで、短時間で簡単に流体の力学的性質を変化させることがで

きるため、機能性力学素子などへの応用が期待され、科学および応用両面から活発に研究が行われている。微粒子分散系では、電場を印加することで、微粒子と液体の界面に分極が誘起され、微粒子間の分極-分極相互作用でチェーン状の構造が形成され、粘性が増大する [4]。その粘性増大は大きく、応用への期待も大きいため、微粒子分散系の研究は、特に、活発に研究が行われている。一方、液晶の ER 効果は、微粒子分散系に比べて小さく、研究例はそれほど多くない。ネマティック相などで単発的な研究が行われ、液晶の配向変

化で粘性が変化することが指摘されてきたくらいで、これまで系統的な研究は行われてこなかった。

液晶には、ネマティック (Ne) 相, スメクティック (Sm) 相, コレステリック (Ch) 相, など多くの液晶相が存在し, それらは, 分子の配向と位置の秩序で特徴づけられる [5]. これらの液晶相の中で最も単純なものは, 配向秩序のみを持つネマティック相である. このネマティック相については, 分子の配向秩序と様々な物性の関係など多くの物性が研究されてきており, 粘性についても, 液晶の配向と粘性の関係など, 多くの研究がある. 理論では, ネマティック相の粘性について統一的に取り扱った Leslie-Ericksen の理論 [6, 7] があり, 実験では, 液晶を磁場で配向させ, 液晶の配向と粘度の関係を明らかにした研究 [8, 9], 定常ずり変形を与えた場合の液晶の流動配向を明らかにした研究 [10], 定常ずり変形下での液晶の配向状態とその不安定についての研究 [11, 12] など, 優れた研究が多く存在する. しかし, 電場を印加した際の粘性変化についての研究は少なく, その挙動やメカニズムについてはあまり知られていないのが現状である. 我々は, 棒状分子や円盤状分子からなるネマティック液晶について, 電場印加の粘性への影響を研究し, その挙動は, 液晶分子の構造や液晶の誘電異方性によって, また, ネマティック相の低温側の相が結晶相かスメクティック相かによって, 異なることを明らかにしてきた [13-18]. 本稿では, これら, ネマティック液晶における, 電場による粘性変化について我々が行ってきた研究を紹介する. まず, ネマティック液晶の粘性の理論について紹介し, その後, いくつかのネマティック相における ER 効果とその発現メカニズムについて触れる. なお, 実験方法については, 既に掲載されている論文 [19] を参考にさせていただきたい.

2. ネマティック液晶における粘性の理論

(a) 配向角と粘度の関係

流体の粘性は, ずり応力 τ とずり速度 $\dot{\gamma}$ の関係で特徴付けられ, 通常の等方性の液体 (アイソトロピック相 = Is 相) では, ずり応力はずり速度に比例し, その比例係数が粘度となる ($\tau = \eta \dot{\gamma}$). しかし, ネマティック液晶では, 配向秩

序が存在するため, 非等方的となり, ずり応力とずり速度の関係はテンソルで表されることになる. このネマティック相の粘性を理論的に取り扱ったのが Leslie と Ericksen [6, 7] で, ずり応力は (1) 式で表される.

$$\begin{aligned} \tau_{ab} = & \alpha_1 n_a n_\beta n_\mu n_\rho A_{\mu\rho} + \alpha_2 n_\alpha N_\beta + \alpha_3 n_\beta N_\alpha \\ & + \alpha_4 A_{\alpha\beta} + \alpha_5 n_\alpha n_\mu A_{\mu\beta} + \alpha_6 n_\beta n_\mu A_{\mu\alpha} \end{aligned} \quad (1)$$

ここで, $\tau_{\alpha\beta}$ はずり応力テンソル, $\alpha_1 \sim \alpha_6$ は Leslie の粘性係数, n_α は液晶の配向を表すユニットベクトル director \mathbf{n} の α 成分である. $A_{\alpha\beta}$ は, (2) 式のように, 速度勾配テンソル (ずり速度テンソル) の対称部分で, N_α は director の時間変化を表すベクトル \mathbf{N} の α 成分で, 速度勾配テンソル非対称部分 $W_{\alpha\beta}$ [(3) 式] を用いて (4) 式で表される.

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (2)$$

$$W_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \quad (3)$$

$$N_\alpha = \frac{dn_\alpha}{dt} - W_{\alpha\beta} n_\beta \quad (4)$$

(1) 式のように, ネマティック液晶の粘性は 6 つの Leslie 粘性係数で特徴付けられるが, Parodi の関係 ($\alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_6 - \alpha_5$) があるため, 結局は, 5 つの Leslie 粘性係数で特徴付けられる. 上記の (1) 式を使うと, director が Fig. 1 のように配向した場合, 粘度は, その配向角 θ と Leslie の粘性係数を使って, (5) 式で表される [6, 7, 20, 21].

$$\begin{aligned} \eta = & \alpha_1 \cos^2 \theta \sin^2 \theta + \frac{1}{2} \{ (\alpha_3 + \alpha_6) \sin^2 \theta \\ & + (\alpha_5 - \alpha_2) \cos^2 \theta + \alpha_4 \} \end{aligned} \quad (5)$$

また, この式から, Fig. 2 のように, 液晶が速度勾配方向に配向した場合, 流れ方向に配向した場合, 渦方向に配向した場合の粘度, すなわち, Miezowicz 粘度は, それぞれ, $\eta_1 = 1/2 (-\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_3)$, $\eta_2 = 1/2 (\alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6)$, $\eta_3 = 1/2 \alpha_4$ となる.

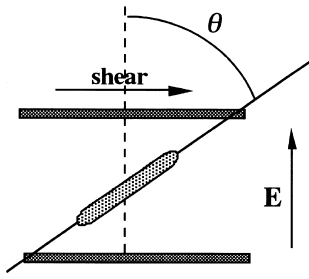


Fig. 1. Schematic representation of the alignment of the director under the shear deformation and the electric field. The orientational angle θ is defined as an angle between the optical axis of the director and the velocity gradient direction.

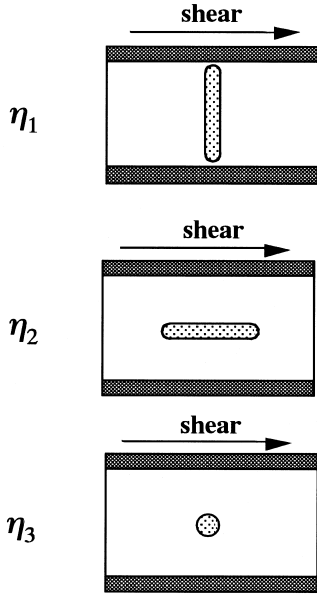


Fig. 2. Miezowicz viscosities η_1 , η_2 , and η_3 , which specify the viscosities with the director aligning along the velocity gradient, the flow, and the vortex directions, respectively.

(b) 定常ずり変形下で電場を印加した場合の配向角
定常ずり変形下でのネマティック液晶の配向角は director に働くトルクのバランスから求められる。そのトルクバランスを表したものが(6)式である。

$$I \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = \Gamma_v + \Gamma_e + \Gamma_d \quad (6)$$

左辺は慣性項であり (I : 慣性モーメント), Γ_v , Γ_e , Γ_{el} は, 粘性トルク, 電氣的トルク, 弾性トルクで, それぞれ, (7)~(9)式で表される [20, 21].

$$\Gamma_v = (\alpha_3 \sin^2 \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta) \dot{\gamma} - \gamma_1 \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (7)$$

$$\Gamma_e = -\frac{1}{2} \Delta \epsilon E_0^2 \sin 2\theta \quad (8)$$

$$\Gamma_d = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} \quad (9)$$

ここで, $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ は誘電異方性, E_0 は電場強度, K は Frank の弾性定数である. (6)式中で, 左辺の慣性項は通常小さく, また, 弾性トルク Γ_{el} は, 我々の実験では, 電極間隔が 1 mm と広く, また, anchoring を行っていないため小さい. このため, これらの二つの項は無視できる. また, 粘性トルク中の右辺第 2 項は, 定常流中で液晶が流動配向をすることを考えると配向角の時間変化はなく, 無視でき, 結局, (6)式は(10)式となる.

$$(\alpha_3 \sin^2 \theta - \alpha_2 \cos^2 \theta) \dot{\gamma} - \frac{1}{2} \Delta \epsilon E_0^2 \sin 2\theta = 0 \quad (10)$$

この(10)式より, 電場を印加していない場合の配向角, および, 電場を印加した場合の配向角が得られ, それぞれ, (11)式および(12)式となる.

$$\theta_0 = \tan^{-1}(\pm) \sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_3}} \quad (11)$$

$$\theta_0 = \tan^{-1} \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta \epsilon E_0^2}{\alpha_3 \dot{\gamma}} (\pm) \sqrt{\left(\frac{\Delta \epsilon E_0^2}{\alpha_3 \dot{\gamma}} \right)^2 + \frac{4\alpha_2}{\alpha_3}} \right) \quad (12)$$

これらの式中の \pm の符号は, 配向角を変化させた場合の解の安定性から, 棒状分子からなる液晶では正, 円盤状分子からなる液晶では負となる [22].

(c) 流動配向とその不安定化

電場を印加しないで定常ずり変形を与えた場合, (11)式のように, director は, $\alpha_2 \alpha_3 > 0$ の場合

には、ある配向角で配向しながら流動する、すなわち、流動配向 (flow alignment) という現象が起きる。一般的には、棒状分子からなる液晶では、 $\alpha_2, \alpha_3 < 0$ 、円盤状分子からなる液晶では、 $\alpha_2, \alpha_3 > 0$ であり [22]、(11)式は解を持ち、director は流動配向して、流れ方向から僅かに傾いた角度に配向しながら流動する。しかし、Ne 相の低温側に SmA 相を持つ棒状分子からなる液晶では、Ne 相中に $\alpha_2 \alpha_3 < 0$ となる温度領域が存在し、その場合は、(11)式は解を持たず、流動配向の不安定化が起こり、director は回転運動 (tumbling) を起こすようになる [11, 12, 23]。

3. ネマティック液晶における ER 効果

ネマティック液晶は、director の配向秩序のみを持つ相であるが、その粘性は、構成分子が棒状か円盤状か、Ne 相の低温側の相が結晶 (K) 相かスメクティック A (SmA) 相かで異なり、また、電場の効果は、(11)式のように、誘電異方性が正か負かで異なる。本節では、まず、棒状分子からなる液晶について、K 相 - Ne 相 - Is 相と相転移し、誘電異方性 $\Delta \epsilon$ が正の 5CB (4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl) と、誘電異方性が負の MBBA [N-(p-mthoxybenzylidene)-p'-butylaniline] の結果を紹介する。その後、K 相 - SmA 相 - Ne 相 - Is 相と相転移し、誘電異方性が正の 8CB (4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl) の結果について触れる。また、円盤状分子からなるネマティック液晶としては、 $(C_{13}H_{27}COO)_6$ -truxene の結果を紹介する。

(a) 棒状分子からなるネマティック液晶

(a)-1 K 相 - Ne 相 - Is 相と相転移する液晶

5CB ($\Delta \epsilon > 0$) の場合 [14]

ずり速度一定の下で、5CB の粘度の温度依存性を測定した結果が Fig. 3 である。Is 相から温度を下げていくと、粘度は、Is 相ではほぼ直線的に増加し、Ne-Is 相転移点で 1 次相転移のために不連続に減少した後、極小値をとり、更に温度を下げると増加する。図中の実線は、Kneppelら [24] が測定した液晶を流れ方向に配向させた場合の Miezovicz 粘度 η_2 で、測定した粘度はこの Kneppel らの結果より大きいことから、director が流れ方向から少し傾いて流動していることを示

している。報告されている Miezovicz 粘度 η_1 、 η_2 [9, 23] と、Fig. 1 の結果から、300 K での配向角を求めると、約 77° である。

Fig. 4 は、Ne 相 (300 K) で、レオロジー (ずり応力 vs. ずり速度) の電場による変化を測定したものである。電場を印加しない場合は、ずり応力がずり速度に比例する Newton 流体であるが、電場を印加すると非 Newton 流体となり、更に電場を高くすると、再び Newton 流体となる。このように、電場印加によるレオロジー変化は複雑な挙動を示すため、いくつかのずり速度で、ずり応力の電場強度依存性を測定した結果が

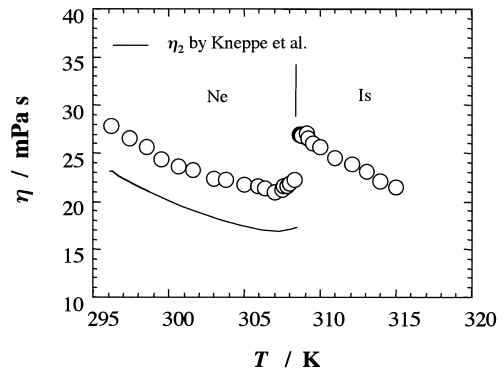


Fig. 3. Temperature dependence of the viscosity, measured at a shear rate of 1318 s^{-1} , in 5CB. The Ne-Is phase transition point is 308.5 K.

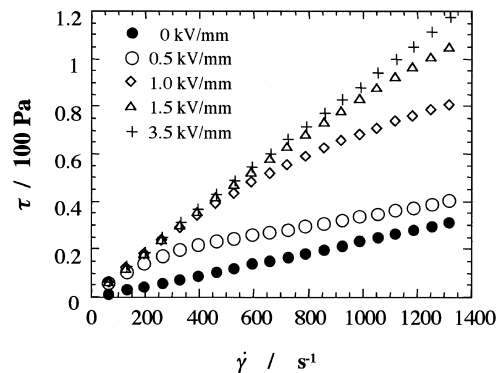


Fig. 4. Electric field dependence of the shear stress vs. shear rate in the Ne phase (300 K) of 5CB. An electric field of 1 kHz is applied.

Fig. 5 である。図のように、電場強度を大きくすると、ずり応力は増大するが、ある電場以上では、ずり応力は飽和し、その飽和はずり速度が低いほど低電場で生じるという結果が得られる。

Fig. 5 のずり応力を、それぞれのずり速度で割ると、粘度の電場強度依存性が得られる。その結果が Fig. 6 である。Fig. 4 で、電場の印加で、Newton 流体→非 Newton 流体→Newton 流体と変化することを示したが、この図からも、電場を印加しない場合および高電場を印加した場合には、粘度はずり速度に依存しない Newton 流体であり、中間の電場強度では、粘度はずり速度に依存する

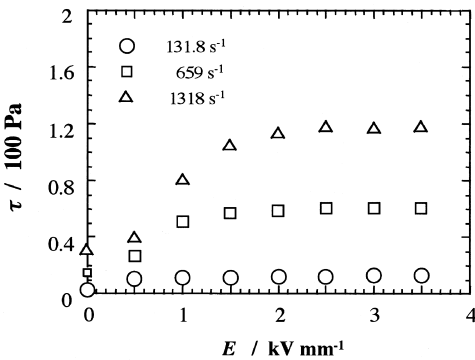


Fig. 5. Electric field dependence of the shear stress measured at some shear rates in the Ne phase (300 K) of 5CB. An electric field of 1 kHz is applied.

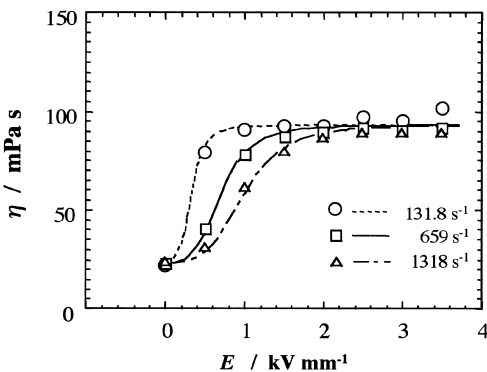


Fig. 6. Viscosity change as a function of the amplitude of the electric field in the Ne phase (300 K) of 5CB. An electric field of 1 kHz is applied. The dotted, dash-dotted, and the solid lines represent calculated viscosity changes.

非 Newton 流体であることが、確認できる。Fig. 6 中の、破線、直線、一点鎖線は、(5)式および(12)式を使って計算した、それぞれのずり速度での、粘度の電場依存性である。この計算には、報告されている300 Kでの、Leslie粘性係数、 $\alpha_2 = -70$, $\alpha_3 = -3.8$, $\alpha_4 = 71$, $\alpha_5 = 52$, $\alpha_6 = -28$ (mPa s) [9, 23], および、誘電異方性 $\Delta\epsilon = 10.8$ [23] の値を用いた。図のように、実験結果と計算はよく一致し、5CBのER効果が、電場を印加しない場合にほぼ流れ方向に配向している director が、電場を印加することで次第に電場方向に配向していくことで生じることを示している (Fig. 7). 因に、等方性液体(Is)相でER効果を測定した結果が Fig. 8 である。高電場の印加によるレ

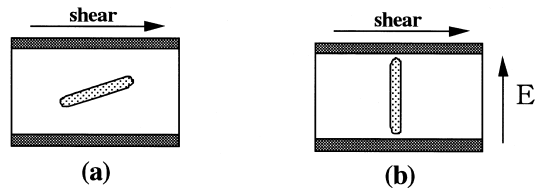


Fig. 7. Schematic representation of the directional change of the director upon application of the electric field in the case of 5CB. In the absence of the electric field, the director aligns near the flow direction, while at high field the director aligns along the electric field (velocity gradient) direction, giving rise to an increase of the viscosity.

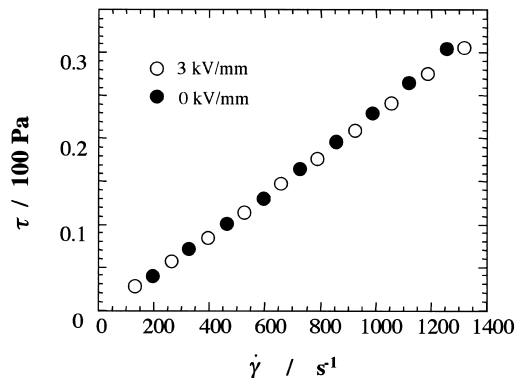


Fig. 8. Shear stress vs. shear rate relationship measured at 0 kV/mm and 3 kV/mm in the Is phase (313 K) of 5CB. No change of the rheological property is obtained under the application of the electric field.

オロジー変化 (ER効果) は観測されず、いずれも Newton 流体である。Is 相で ER 効果が出現しないというこの結果は、Ne 相で存在する配向秩序が ER 効果を発現させていることを裏付けるものである。

MBBA ($\Delta \epsilon < 0$) の場合 [13]

MBBA の粘度の温度依存性を測定した結果が Fig. 9 で、5CB と同様な温度依存性が観測され

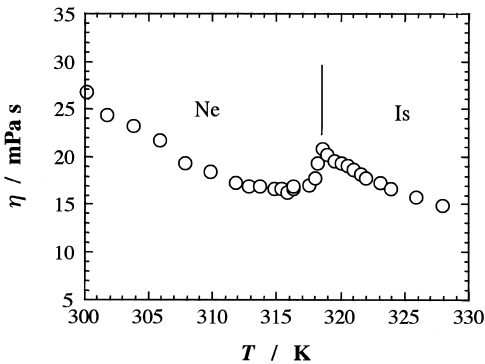


Fig. 9. Temperature dependence of the viscosity, measured at a shear rate of 659 s^{-1} , in MBBA. The behavior is similar to that in 5CB. The Ne-Is phase transition point is 318.3 K .

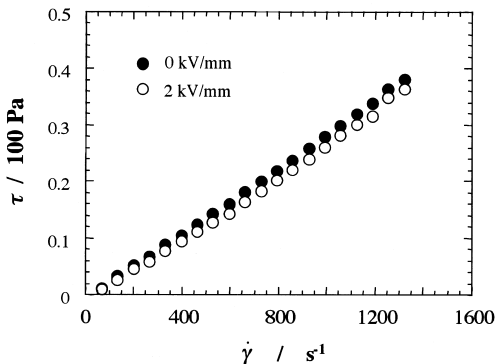


Fig. 10. Change of the shear stress vs. shear rate relationship upon application of the electric field (100 Hz, 2 kV/mm) in the Ne phase (300 K) of MBBA. The electric field induces a slight decrease of the shear stress.

る。他の物質の Ne 相でも、ほぼ同じような温度依存性になり、Fig. 3 および Fig. 9 の結果は、Ne 相における粘度の温度依存性の一般的なものといえる。この MBBA の Ne 相 (300 K) で、ずり応力とずり速度の関係を、電場を印加しない場合と高電場 (2 kV/mm) を印加した場合で測定した結果が Fig. 10 である。5CB では Fig. 4 のように、電場の印加によってずり応力の増大が観測されるが、MBBA では、逆に、電場を印加することによって、ずり応力は減少する。このずり応力の減少は、MBBA の誘電異方性が負 [5] で、電場を印加すると、director が電場とは垂直な方向、すなわち、流れ方向に配向することで生じることが定性的には理解できる。Fig. 11 は、粘度変化の電場強度依存性を Ne 相 (300 K) で測定した結果で、電場強度を大きくすると粘度は減少し、高電場では、ほぼ一定の値に収束する。図中の破線は、報告されている、Leslie の粘性係数、 $\alpha_1 = -14.1$, $\alpha_2 = -80$, $\alpha_3 = -1.5$, $\alpha_4 = 64.4$, $\alpha_5 = 57.2$, $\alpha_6 = -24.4 \text{ (mPa s)}$ [25], および誘電異方性 $\Delta \epsilon = -0.7$ [5] の値を用いて、粘度変化の電場強度依存性を計算した結果で、実験結果とほぼ一致する。なお、配向角は、電場を印加しない場合は 82° 、約 5 kV/mm の電場を印加した場合には約 90° となる。これらの結果より、

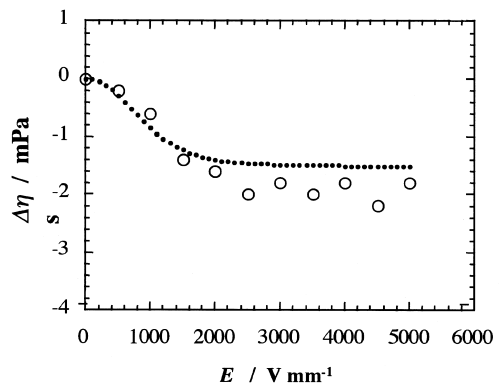


Fig. 11. Change of the viscosity, measured at a shear rate of 988.5 s^{-1} , upon application of the electric field (100 Hz) in the Ne phase (300 K) of MBBA. The dotted curve is a calculated one.

MBBAでは、Fig. 12のように、電場を印加していない場合は、directorは、流れ方向から少し傾いた方向に配向しているが、高電場を印加すると、負の誘電異方性のためにdirectorは流れ方向に配向し、粘度は減少することになる。

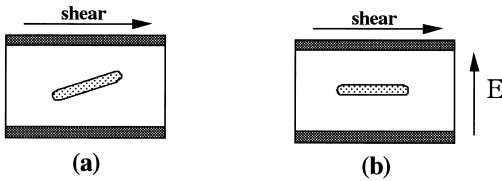


Fig. 12. Schematic representation of the directional change of the director upon application of the electric field in the case of MBBA. In the absence of the electric field, the director aligns near the flow direction, while at high field the director aligns along the electric field (velocity gradient) direction, giving rise to a decrease of the viscosity.

振舞いは異なり、定常ずり変形による才差運動の影響を反映したものとなる。 T_{NI} 直下の温度でレオロジーの電場強度依存性を測定した結果がFig. 14で、5CBの場合と同じような結果となる。一方、温度を下げて、directorが才差運動する温度領域で、ずり応力とずり速度の関係を測定した

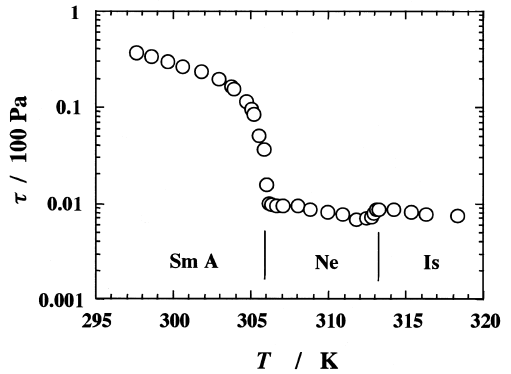


Fig. 13. Temperature dependence of the viscosity, measured at a shear rate of 32.95 s^{-1} , in 8CB. The SmA-Ne and the Ne-Is phase transition points are 306.0 K and 313.2 K , respectively.

(a)-2 K相—SmA相—Ne相—Is相と相転移する液晶

8CB ($\Delta \epsilon > 0$)の場合 [15, 16]

8CBのように、Ne相の低温側の相がK相ではなくSmA相の場合には、Ne相中のSmA相に近い温度領域で、 $\alpha_3 > 0$ となることが知られている [23]。その結果、 $\alpha_2 \alpha_3 < 0$ となり、(11)式の解は存在しなくなり、流動配向ではなく、directorの回転運動が起こることが指摘されている。この回転運動については、X線散乱実験によって詳しく研究され、流れ方向とは垂直の渦方向の周りに、directorの才差運動が起こり、その才差運動は温度とずり速度に依存して変化し、才差運動の方向や振幅が異なったいくつかの動的構造が誘起されることが明らかにされている [26]。このように定常ずり変形下で特異な動的構造が誘起される8CBにおいて、ずり応力の温度依存性を測定した結果がFig. 13である。その温度依存性はNe-Is転移点 (T_{NI})直下では、5CBやMBBAのものと同様な挙動であるが、それより低温側では、

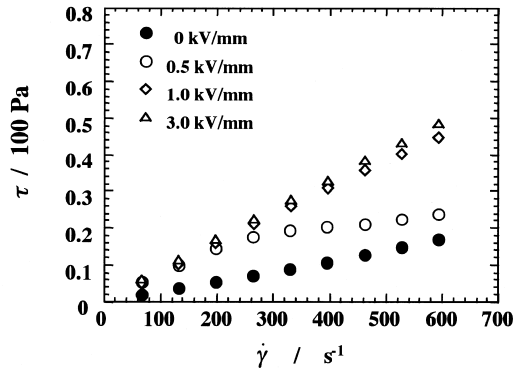


Fig. 14. Change of the shear stress vs. shear rate relationship upon application of the electric field (200 Hz) in the Ne phase of 8CB. The measurement is made at 308.9 K near the Ne-Is phase transition point. A change similar to that of 5CB is obtained.

結果が Fig. 15 である．電場強度依存性が T_{NI} 直下のものとは異った結果が得られ，電場強度を高くしていくと，低電場では，ずり応力は増大するが，高電場では，ずり応力は減少してある値に収

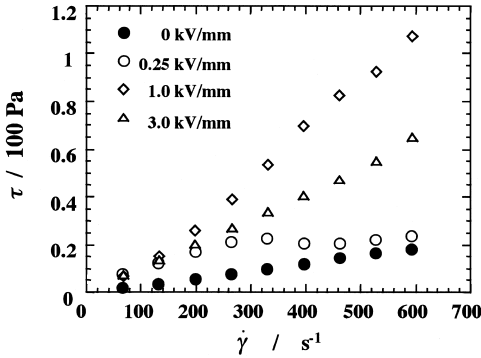


Fig. 15. Change of the shear stress vs. shear rate relationship upon application of the electric field (200 Hz) in the Ne phase of 8CB. The measurement is made at 306.2 K far from the Ne-Is phase transition point. At high fields, the shear stress decreases with increase in the amplitude of the electric field.

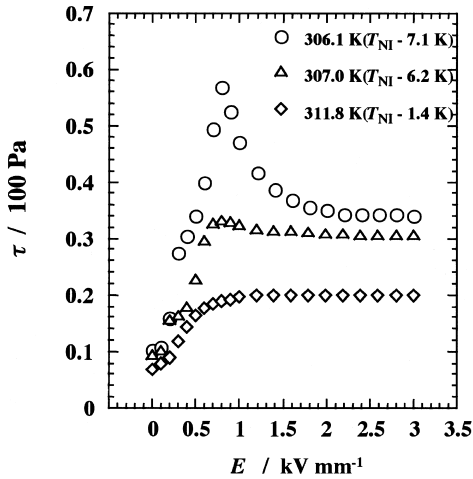


Fig. 16. Electric field dependence of the shear stress, measured at a shear rate of 329.5 s^{-1} and an electric frequency of 200 Hz, at some temperatures in the Ne phase of 8CB. At temperatures far from Ne-Is phase transition point, the shear stress changes in two steps and a peak is observed.

束する結果となる．この温度による ER 効果の変化を明らかにするため，ずり応力の電場強度依存性をいくつかの温度で測定した結果が Fig. 16 である． T_{NI} 直下の温度では，ずり応力は電場とともに単調に増加し高電場で飽和する．この結果は 5CB の場合と同様に，Fig. 7 で示した director の配向変化で理解できる．しかし， T_{NI} からはなれた温度領域では，ずり応力の増大は二段階で起こり，また，SmA-Ne 相転移温度 (T_{AN}) に近づくにつれ，ずり応力に極大が出現するようになる．第一段階の変化は，電場とは垂直な方向で才差運動している director が，電場印加によって，電場方向に配向していくことで生じると考えてよい．また，ずり応力に極大が出現する現象は， T_{AN} に近づくにつれ，Leslie の粘性係数 α_1 が発散する critical な効果 [27] によるものであることが，以下の計算により，明らかとなった．報告されている Leslie の粘性係数 [27] および誘電異方性の値 [28] と (10) 式および (12) 式を使い，ずり応力の電場強度依存性を計算したものが Fig. 17 である．図のように，計算結果は Fig. 16 の実験結果をよく再現し，第二段階の ER 効果は，Leslie の粘性係数 α_1 の critical な発散と電場による director の配向変化によるものであると結論づけられる．なお，第一段階の ER 効果，すなわち，

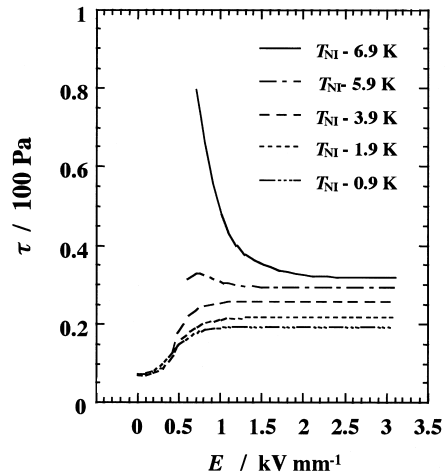


Fig. 17. Calculated electric field dependence of the shear stress in the Ne phase of 8CB. The result is in good agreement with the experimental one (Fig. 16).

才差運動への電場の効果とその粘性への影響は、今後の課題である。

(b) 円盤状分子からなるネマティック液晶

円盤状分子からなる液晶，すなわち，ディスコティック液晶におけるレオロジーの研究は，理論面ではいくつかあるものの [22, 29]，実験面での研究は少なく，ライオトロピック液晶での二つの研究例 [30, 31] がある程度である．ここでは，サーモトロピック液晶である $(C_{13}H_{27}COO)_6$ -truxene の結果を紹介する．この物質では，低温から温度を上げていくと，結晶 (K) 相-ネマティック (N_D) 相-カラム (D_{rd}) 相と相転移することが知られている [32, 33]．Fig. 18 は，粘度の温度依存性を測定した結果で， N_D 相の粘度は，その分子構造から予想されるように高く，棒状液晶，例えば5CB，の粘度の数百倍となる．また，温度を上げていくと，粘度は， N_D 相ではほぼ直線的に減少するが， D_{rd} 相では，そのカラム構造のために，急激に増加する．この truxene のレオロジー（ずり応力とずり速度の関係）を測定すると， N_D 相では Newton 流体， D_{rd} 相では非 Newton 流体となる (Fig. 19)． N_D 相で，ずり応力の電場強度による変化を測定した結果が Fig. 20 である．図のように，電場を印加するとずり応力

(粘度) は減少し，高電場では，ある値に収束する．この電場によるずり応力変化の温度依存性を測定した結果が Fig. 21 である．ずり応力は，温度上昇とともに N_D 相では減少し， N_D - D_{rd} 相転移点 (T_{ND}) でその温度係数が変化した後， T_{ND} より少し高温で観測されなくなる．上述した

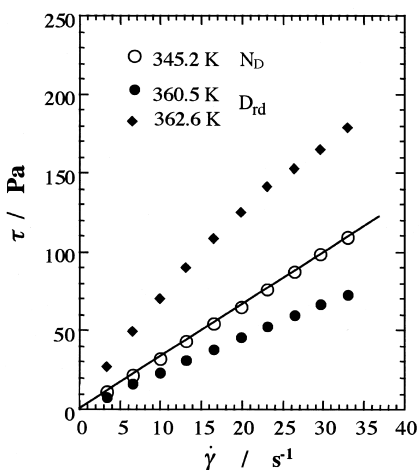


Fig. 19. Shear stress vs. shear rate relationship in the N_D and the D_{rd} phases of $(C_{13}H_{27}COO)_6$ -truxene. The flow is Newtonian in the N_D phase, while it becomes non-Newtonian in the D_{rd} phase.

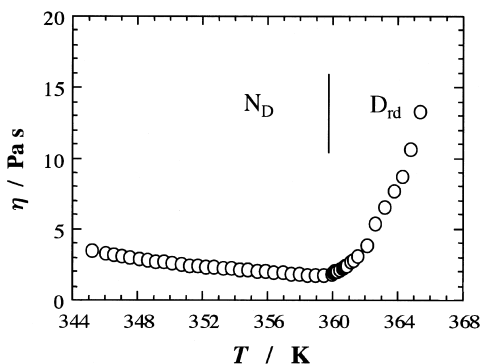


Fig. 18. Temperature dependence of the viscosity, measured at a shear rate of 32.95 s^{-1} , in $(C_{13}H_{27}COO)_6$ -truxene. The N_D - D_{rd} phase transition point is 359.6 K .

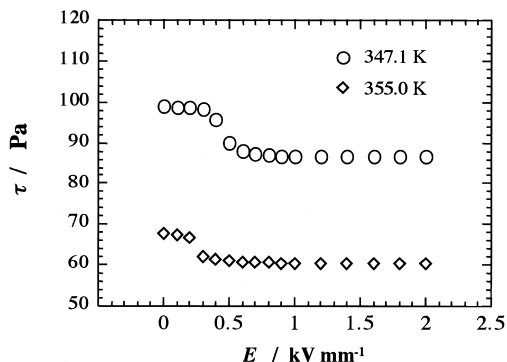


Fig. 20. Change of the shear stress, measured at a shear rate of 32.95 s^{-1} , upon application of the electric field (1 kHz) in the N_D phase (347.1 K , 355.0 K) of $(C_{13}H_{27}COO)_6$ -truxene. The shear stress decreases above 0.3 kV/mm and becomes constant at high fields.

ように、ディスコティック液晶のレオロジーについては、まだ知られていないことが多く、今後の研究に依るところが大きい。N_D相では、棒状分子からなる液晶のNe相と同様に、定常ずり変形を与えると流動配向が起こり、その際の配向角や粘度は(10)式および(12)式で与えられることが理論から明らかにされている [22]。これらを参考にすると、N_D相における電場による粘度減少は、Fig. 22のように、電場を印加しない場合にはほぼ流れ方向に配向した円盤面が、電場を印加すると、流れ方向に配向することで生じると考えられる。

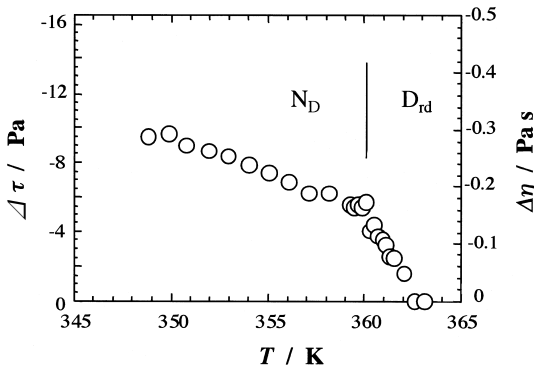


Fig. 21. Temperature dependence of the shear stress change induced by an application of the electric field (1 kHz, 2 kV/mm) in (C₁₃H₂₇COO)₆-truxene. The measurement is made at a shear rate of 32.95 s⁻¹.

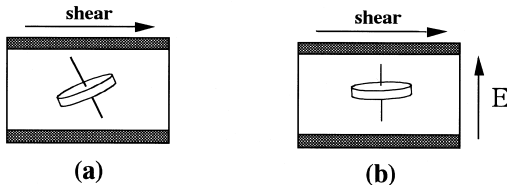


Fig. 22. Schematic representation of the directional change of the disc-like molecule, under application of the electric field, in the case of (C₁₃H₂₇COO)₆-truxene. The directional change of the disc-plane along the flow direction causes the decrease of the viscosity.

4. おわりに

これまで紹介してきたように、液晶のネマティック相では、液晶を構成する分子の構造や誘電的性質、相系列などに依存して、バラエティーに富む電場による粘性変化が出現する。また、これらの変化は、ネマティック相の粘性に関する Leslie-Ericksen の理論を基に、液晶の配向変化によるものとして、ほぼ理解できる。しかし、定常ずり変形下での director の才差運動など、まだまだ未解決な現象は多い。また、ネマティック相以外の、秩序構造がさらに複雑な液晶相のレオロジーについては、明らかにされていないことが多い。その他、構造を持つ流体のずり誘起構造変化に関する研究はこれから大いに発展する魅力的な分野といえる。これらの分野の今後の研究の発展を期待したい。なお、この総説で紹介した研究は、筆者が在籍していた日産自動車総合研究所および現在在籍中の福岡大学理学部化学科で行ったものである。関係機関および関係の方々に深く感謝したい。

文 献

1. W. W. Winslow, *J. Appl. Phys.* **20**, 1137 (1947).
2. H. Block and J. P. Kelley, *J. Phys. D* **21**, 1661 (1988).
3. F. E. Filisko and L. H. Radzilowski, *J. Rheol.* **34**, 539 (1990).
4. D. J. Klingenberg, F. van Swol, and C. F. Zukoski, *J. Chem. Phys.* **91**, 7888 (1989).
5. P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1993).
6. F. M. Leslie, *J. Mech. Appl. Math.* **19**, 357 (1966).
7. J. L. Ericksen, *Arch. Ration. Mech. Anal.* **4**, 231 (1960).
8. Ch. Gahwiller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **20**, 301 (1973).
9. A. G. Chmielewski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **132**, 339 (1986).
10. Ch. Gahwiller, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1554 (1972).

11. P. E. Cladis and S. Torza, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1283 (1975).
12. G. Marrucci, *Macromolecules* **24**, 4176 (1991).
13. K. Negita, *Chem. Phys. Lett.* **246**, 353 (1995).
14. K. Negita, *J. Chem. Phys.* **105**, 7837 (1996).
15. K. Negita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **300**, 163 (1997).
16. K. Negita, *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 2005 (1999).
17. K. Negita, *Liq. Cryst.* **26**, 383 (1999).
18. K. Negita and C. Kawano, submitted to *Phys. Rev. E*.
19. K. Negita, *Netsu Sokutei* **22**, 137 (1995).
20. T. Carlsson and K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 157 (1981).
21. T. Carlsson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **104**, 307 (1984).
22. T. Carlsson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89**, 57 (1982).
23. K. Skarp, T. Carlsson, S. T. Lagerwall, and B. Stebler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **66**, 199 (1981).
24. H. Knepe, F. Schneider, and N. K. Sharma, *Phys. Chem.* **85**, 784 (1981).
25. H. Knepe, F. Schneider, and N. K. Sharma, *J. Chem. Phys.* **77**, 3203 (1982).
26. C. R. Safina, E. B. Sirota, and R. J. Plano, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1986 (1991).
27. H. Knepe, F. Schneider, and N. K. Sharma, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **85**, 784 (1981).
28. M. J. Bradshaw, E. P. Raynes, J. D. Bunning, and T. E. Faber, *J. Phys. Paris* **46**, 1513 (1985).
29. G. E. Volovik, *JETP Lett.* **31**, 273 (1980).
30. J. T. Mang, S. Kumar, and B. Hammouda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **303**, 255 (1997).
31. T. Thiele and J.-F. Berret, *J. Rheol.* **45**, 29 (2001).
32. C. Destrade, H. Gasparoux, A. Babeau, and N. H. Tinh, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **67**, 37 (1981).
33. E. Fontes, P. Heiney, M. Ohba, J. Haseltine, and A. B. Smith III, *Phys. Rev. A* **37**, 1329 (1988).