

せん断流動下での会合性液晶のレオロジーの研究

谷 口 貴 志

Rheology of Self-Assembled Liquid Crystal under Shear Flows

Takashi TANIGUCHI

We are addressing to reveal rheological properties of self-assembled liquid crystal under shear flow by using mean field type equations for orientation distribution functions. In the present work, the system we considered consists of rods with various lengths that are assumed to be fixed. We derive Fokker-Planck equations for orientation distribution functions. Using the equations, we simulate dynamics of binary mixture of rod-like molecules under shear flows. We found that there exists a parameter region where the dynamical behaviors of short and long rods are different (e.g., short: wagging, long: tumbling).

1. はじめに

近年、光学的異方性を有する薄膜材料の作成に会合性液晶溶液が用いられている。この会合性液晶を用いて光学的な異方性を発現させるには、会合した液晶相の配向を制御する必要がある、主にせん断印加による流動配向の方法が用いられている。通常、液晶相は構成分子の固有の形状異方性に由来しているのに対し、ここで扱う会合性液晶は、1つ1つの分子では液晶相を示さないが、会合体を形成し初めて液晶相が出現するものである。よって、この系は会合分子の長さに関して本質的に多分散系であり(図1(a))、流動下ではこの長さの分布関数が時間と共に変化しながら、複雑な流動配向及びせん断応力応答を示す。また、会合後の液晶分子は図1(b), (c)のように単純な一軸性形状でない場合もあり、理論的取り扱いが非常に難しい場合も少なくない。本研究では、会合後の形状が1軸性を示す図1(a)のような系に焦点を当て、このような系にせん断流動を印加した時の配向挙動

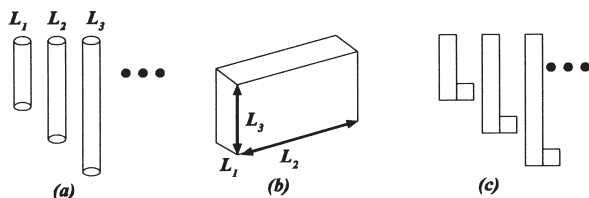


図1. (a)長さに分布がある場合, (b) 二軸単分散, (c) 形状が棒から少し違っている場合

および流動挙動を計算機シミュレーションの方法により明らかにすることを目的としている。

2. 数値計算モデル

2.1 長軸の長さ分布の扱いと自己無撞着理論

図1(a)のように長軸の長さに分布がある液晶や液晶の形状が棒状から少しだけずれているような液晶系にせん断を加えたときの液晶の流動や配向分布、応力の応答はどうなるだろうか。また、このような棒状分子を形成している分子が会合性のものであれば、流動により会合と分裂を引き起こし、非流動下とは違う会合体のサイズ分布が実現されるだろう。このような会合により棒状分子を形成し、それが液晶性を示す液体のレオロジー挙動が如何なるものかを明らかにして行きたいというのが本研究の最終目標である。

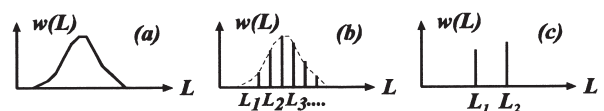


図2. (a) 連続分布の場合、(b) 連続分布を離散近似した場合と (c) 二様分布の場合

せん断流動下での液晶分子の振舞いの研究は、一軸性液晶(単分散系)に関しては Kuzuu¹⁾ らや Larson²⁾ らによって、二軸性液晶(単分散系)の理論に関しては Fialkowski³⁾ によって進められてきた。また近年、蝶野と辻ら⁴⁾ により、ネマチック液晶の流動挙動が数値計算により明らかにされている。そこでは、一つの液晶分子に着目し、その分子の周りの液晶分子の効果を平均場として取り込むものである。実際には、一つの液晶分子のディレクタに関する方程式を考えるのではなく、液晶のディレクタの配向分布関数に着目している。一方、一本の液晶分子の配向そのものに着目する方法としては、一本の液晶分子の Langevin 方程式を考えることに相当し、

ここで考えている方法は、それと等価な分布関数空間の方程式(Fokker-Plank 方程式)を考えることに相当する。

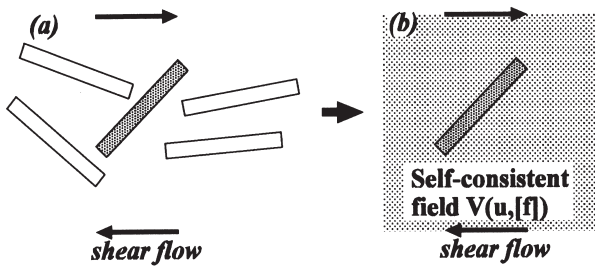


図 3. 平均場理論についての概念図 (a) 多体問題としての扱い。(b) 周囲の分子の寄与を平均場として捉える。

つまり、図 3(a)の問題を、図 3(b)のように、周りの分子の効果を平均場 V として取り込み、そこでの自己無撞着な状況を考えることに相当する。本研究においても同様な方法を考える。既に述べたように、最終的には液晶分子の長さに分布があり、その分布が時間と共に変化する場合を扱いたいのだが、まず、最も簡単な場合として図 2. のように、液晶分子の長さが離散的な値のみを取り、それらに分布がある場合について考えることにする。その後、最も簡単な場合である長さ分布が二様分布で与えられる場合について数値計算結果を述べる。

2.2 運動方程式

直径 d 、長さ L_α の棒状液晶 (α) がそれぞれ、数密度 C_α で混合している系を考える。この液晶分子 α の配向分布関数を $f_\alpha(\mathbf{u}, t)$ とする。ここで \mathbf{u} は配向単位ベクトルである。この系にせん断流動を印加した時の配向分布関数が満たすべき時間発展方程式は次のように書き表される。

$$\frac{\partial}{\partial t} f_\alpha(\mathbf{u}, t) = -\mathfrak{R} \cdot \mathbf{j}_\alpha$$

$$\mathbf{j}_\alpha \equiv \boldsymbol{\omega}_\alpha f_\alpha - D_r \left[\mathfrak{R} f_\alpha + \frac{1}{kT} f_\alpha \mathfrak{R} V_\alpha(\mathbf{u}, \{f\}) \right]$$

ここで、 D_r は回転拡散係数、 k はボルツマン定数、 T は温度である。 $\boldsymbol{\omega}_\alpha$ は棒状会合分子の回転角速度であり、Jeffery の理論から

$$\boldsymbol{\omega}_\alpha = \frac{p_\alpha^2 - 1}{p_\alpha^2 + 1} [\mathbf{u} \times (\mathbf{A} \cdot \mathbf{u})] - [\mathbf{u} \times (\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{u})]$$

$$\mathbf{A} \equiv (\boldsymbol{\kappa}' + \boldsymbol{\kappa}), \quad \boldsymbol{\Omega} \equiv (\boldsymbol{\kappa}' - \boldsymbol{\kappa})$$

であることが知られている。¹⁾ ここで $\boldsymbol{\kappa}$ は速度勾配テンソルで、上添え字の i は、行列の転置をとることを意味する。上記の方程式中の \mathbf{j}_α は分布関数空間の流束であり、以下の 3 つの項：

- (1) 右辺第一項：せん断流動の効果によって、配向 \mathbf{u} へ入って来る流束。
- (2) 右辺第二項中の第一項：熱揺らぎによって、配向 \mathbf{u} へ入って来る流束。

- (3) 右辺第二項中の第二項：周りの分子に由来する平均場の効果により配向 \mathbf{u} へ入って来る流束。から成っている。

2.3 相互作用ポテンシャルと Maier-Saupe 近似

長軸の長さが L_α の棒状会合分子は平均場ポテンシャル

$$V_\alpha(\mathbf{u}, \{f\}) = \sum_\beta U_{\alpha\beta} \int f_\beta(\mathbf{u}', t) \sin \gamma(\mathbf{u}, \mathbf{u}') d\mathbf{u}'$$

を通して相互作用する。ここで、 \mathfrak{R} は回転演算子で、

$$\mathfrak{R} = \mathbf{u} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}}$$

$\gamma(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$ は、配向ベクトル \mathbf{u} と \mathbf{u}' が成す角である。(図 4)

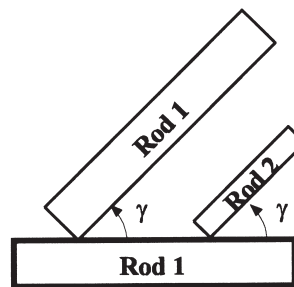


図 4. 棒状分子 1 が感じる相互作用

また、相互作用係数 $U_{\alpha\beta}$ は、排除体積に関する幾何学的考察と Onsager の近似により、

$$U_{\alpha\beta} = kTC_\alpha L_\alpha L_\beta d$$

が得られる。排除体積効果を考慮した自己無撞着場の計算は、各配向に対し毎回積分を計算する必要があるため数値計算の負荷が高い。そこで、ある程度の精度を保ち、計算負荷を低減出来る近似として Maier-Saupe 近似が有効である。本研究においても多成分系の計算にこの近似を用いることにする。Maier-Saupe 近似下では、自己無撞着場ポテンシャルは、

$$V_\alpha = -\frac{3}{2} kT \sum_\beta U_{\alpha\beta} \mathbf{u} \mathbf{u} : \mathbf{S}_\beta$$

$$\mathbf{S}_\beta = \int \mathbf{u} \mathbf{u} f_\beta(\mathbf{u}, t) d\mathbf{u} - \frac{1}{3} \mathbf{I}$$

で与えられる。ここで \mathbf{I} は単位行列で、 \mathbf{S}_β は長軸の長さが L_β の棒状会合分子の秩序パラメータテンソルである。

2.4 多成分系での回転拡散係数

長軸の長さ分布が多分散分布である系の場合、長さの違う成分間の回転拡散係数の違いが動的現象に強い影響を与えると考えられる。拡散係数の長軸と短軸のアスペクト比 $pa (= L_\alpha/d)$ 依存性に関しては、Tube の概念を用いて、土井ら⁵⁾によって求められている。しかし、多分散系については今まで議論されたことがない。上述のよ

うにこの系においては、回転拡散係数は現象に本質的な影響を与える可能性があるため、土井らの Tube 理論と同様な考えを用いて、多成分系に理論を拡張した。ここではその詳細について述べる。

多分散系においては、回転拡散係数 $D_{r\alpha}$ は会合分子の長軸と短軸のアスペクト比、濃度、周囲の会合分子の配位に依存する。多分散系の回転拡散係数が、希薄濃度の場合や単分散の場合の回転拡散係数とどのように違うかを理解する上で、まずは希薄系と単分散の準濃厚系の場合について述べ、多分散系では濃度に応じてどのように書き表されるかを述べる。

(a) Dilute region

棒状会合体の濃度が十分希薄である場合、回転拡散係数は、流体効果を見捨てた場合と考慮した場合とで

$$D_{r0} = \frac{4kT}{\pi\eta_s L^3} \quad : \text{No Hydrodynamic effect}$$

$$D_{r0} = \frac{3kT}{\pi\eta_s L^3} (\ln p - 0.8) \quad : \text{Hydrodynamic effect}$$

で与えられる。

(b) Semi-dilute region : Mono-disperse

準濃厚系では、回転拡散係数は、周りの分子の存在により、かなり抑制され、

$$D_r = A \frac{D_{r0}}{(cL^3)^2}$$

で与えられる。ここでの因子 A の正確な値は、理論的にはよく分かっていない。実験から得られた値によれば、それは、かなり大きく、1000~10000 のオーダーの定数であることが知られている。一方、棒状分子の分布が異方的な場合には、回転拡散係数は更に修正を受け、

$$D_r(\mathbf{u}) = D_r \left/ \left[\frac{4}{\pi} \int \mathbf{u} \times \mathbf{u}' |f(\mathbf{u}') d\mathbf{u}' \right]^2 \right.$$

と表わされ、拡散係数が棒状分子の配向方向に依存する。Doi と Edwards は、更なる近似をおこなった⁵⁾。つまり、 $D_r(\mathbf{u})$ の表式の分母の二乗の中身を配向分布関数で平均化する近似である。つまり、

$$\bar{D}_r = D_r \left/ \left[\frac{4}{\pi} \int \int \mathbf{u} \times \mathbf{u}' |f(\mathbf{u}) f(\mathbf{u}') d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \right]^2 \right.$$

これに Maier-Saupe の近似を用いると、

$$\bar{D}_r \cong D_r \left/ \left[1 - \frac{3}{2} \text{Tr}(\mathbf{SS}) \right]^2 \right.$$

と表せる。蝶野ら⁴⁾は、単分散系の棒状分子ダイナミクスにこの式を用いて解析を行っている。

(c) Semi-dilute region : Poly-disperse

準濃厚系では、回転拡散係数は周りの分子の存在により、かなり抑制されることを述べた。では、長さの異なる複

数種の棒状分子が存在する場合は、回転拡散係数はどのように表現されるのか。動的現象を扱うには、回転拡散係数の長さや濃度依存性が非常に重要である。当然、実際の回転拡散は、棒状分子が置かれた局所的な状態(周りの分子の配向の分布や濃度)に強く依存する。さらに、その表式に平均化の近似を行った回転拡散係数を導出することは、後に行う数値計算を効率よく進める上で非常に有効である。ここでは Doi-Edwards の議論⁵⁾を拡張して得られた結果のみを示す。

直径 d 、長さ L_α ($\alpha=1,2,\dots,n$) が数密度 C_α で存在する混合系を考える。このとき、 α 種の回転拡散係数 $D_{r\alpha}$ は、次のように表される。

$$\frac{D_{r\alpha}(\mathbf{u})}{D_{r\alpha 0}} = \frac{A}{L_\alpha^4} \left[\sum_\beta C_\beta L_\beta \int \mathbf{u} \times \mathbf{u}' |f_\beta(\mathbf{u}', t) d\mathbf{u}' \right]^{-2}$$

$$D_{r\alpha 0} \cong \frac{3kT}{\pi\eta_s L_\alpha^3} (\ln p_\alpha - C)$$

もし回転拡散係数に、配向依存性を考慮するならば、この式を用いる必要があるが、数値計算上、重い計算となる。よって、Maier-Saupe 近似を適用すると、

$$\tilde{D}_{r\alpha} \cong \frac{D_{r\alpha}}{D_o} = \frac{\ln p_\alpha - 0.8}{p_\alpha^m} \left[\sum_\beta \tilde{C}_\beta p_\beta \left(1 - \frac{3}{2} \mathbf{u} \mathbf{u} : \mathbf{S}_\beta \right) \right]^{-2}$$

$$D_o \cong \frac{48kT}{\pi^3 \eta_s d^3} B, \quad \tilde{C}_\beta \cong C_\beta d^3$$

が得られる。また、方程式の無次元化を行うため、時間単位に D_o の逆数を用いると時間発展方程式は、

$$\frac{\partial}{\partial t} f_\alpha(\mathbf{u}, \tilde{t}) = -\mathfrak{R} \cdot \left[\tilde{\omega}_\alpha f_\alpha - \tilde{D}_{r\alpha}(\mathbf{u}) (\mathfrak{R} f_\alpha + f_\alpha \mathfrak{R} \tilde{V}_\alpha(\mathbf{u}, [f])) \right]$$

$$\tilde{V}_\alpha(\mathbf{u}, [f]) = -\frac{3}{2} \sum_\beta \tilde{U}_{\alpha\beta} \mathbf{u} \mathbf{u} : \mathbf{S}_\beta, \quad \tilde{U}_{\alpha\beta} = 2\tilde{C}_\beta p_\alpha p_\beta$$

$$\tilde{D}_{r\alpha}(\mathbf{u}) = \frac{\ln p_\alpha - C}{p_\alpha^m} \left[\sum_\beta \tilde{C}_\beta p_\beta \left(1 - \frac{3}{2} \mathbf{u} \mathbf{u} : \mathbf{S}_\beta \right) \right]^{-2}, \quad m=7$$

となる。

3. 数値計算結果

3.1 せん断流動下での液晶の振る舞い

液晶相において、系にせん断流動を印加すると、せん断速度を大きくするにつれ、まず、液晶分子がせん断平面内を、回転する Tumbling 相が現れ、更に、せん断速度を上げて行くと、配向方向が振動する Wagging 相に入る(図5参照)、そして、更に、せん断速度を増加させると、液晶分子が一定方向を向き、時間的に変化しない Flow Aligning 相が現れることが知られている。

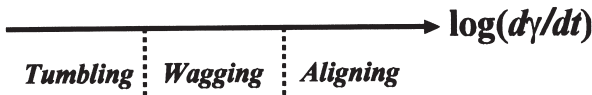


図 5. せん断流動下での液晶分子の動的挙動の相図.

多分散性の影響を調べるために、まず、液晶分子のアスペクト比が単分散の場合についてせん断流動印加後の液晶分子の配向挙動を数値計算により調べた。印加したせん断流動は、流動方向が x 方向、速度勾配方向が y 方向、速度の中立方向が z 方向である。せん断流動下では液晶の配向方向は x-y 平面内にある。よって、液晶分子の配向挙動を調べるのに液晶分子方向と x とが成す角 ϕ [rad] の時間変化を調べるのが有効である。図 6 に、アスペクト比 $p=10$ 、無次元濃度 $\bar{c}=7$ の単分散液晶系に、様々なせん断速度の流動を印加した場合の液晶分子の配向の動的挙動を示す。図に示す線は配向が最も高い位置の時間発展を示したものである。

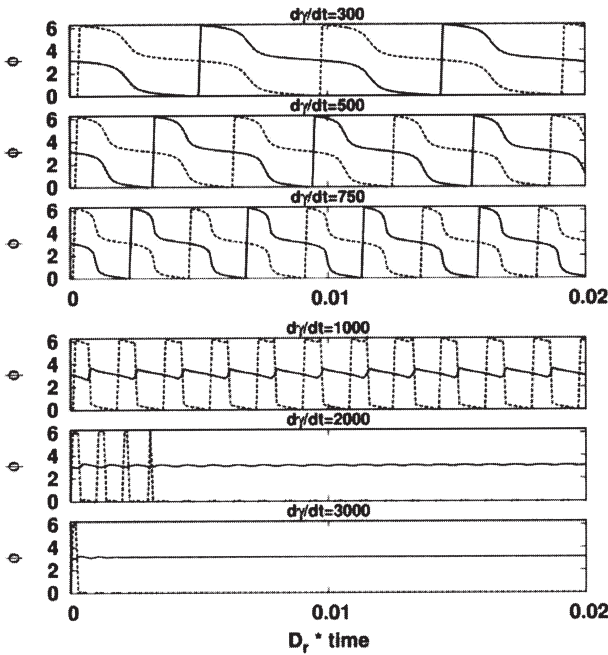


図 6. 上から順に、 $\bar{\gamma} = 300, 500, 750, 1000, 2000, 3000$ の場合の、液晶分子の配向の期待値の時間発展。 $\bar{\gamma} = 750$ より小さいせん断速度で Tumbling 相、 $\bar{\gamma} \approx 1000$ で Wagging 相、 $\bar{\gamma} \approx 2000$ 以上で Aligning 相となる。

図 6 からわかるように、せん断流動下で単分散の棒状液晶分子系が示す典型的動的挙動(低せん断速度領域で Tumbling 相、次に Wagging 相、さらにせん断速度を上昇させると Wagging 相が出現する)を示している。無せん断流動下では、無次元濃度 $\bar{c} \approx 2.18$ (Onsager の厳密解)で Isotropic-Nematic 相転移が起こることが知られている。この転移点近傍でせん断流を印加すると、どのような相

が現れるかを調べるために、動的挙動の濃度とせん断速度依存性を調べた。図 6 と同様にアスペクト比が $p=10$ の系についての結果を示す。図中には 3 つの波線があるが、無次元濃度 $\bar{c} \approx 2.18$ の線は静止場下での Isotropic-Nematic 転移のラインである。また残りの 2 つの線は動的相の相境界を表している。●が Tumbling 相、×が Wagging 相、■が Aligning 相を表している。

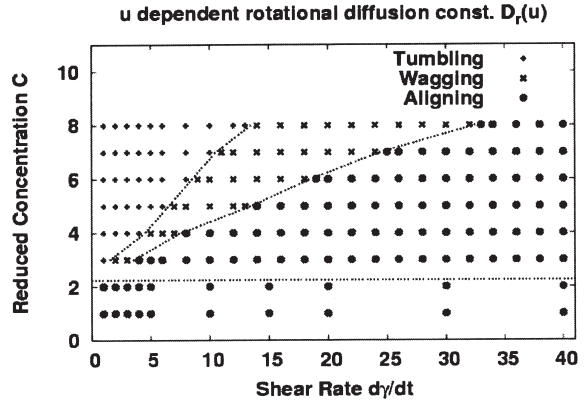


図 7. アスペクト比 $p=10$ の液晶分子の動的挙動のせん断速度と分子濃度依存性

ここで、興味深いことは静止場で Isotropic(等方)相であった無次元濃度 $\bar{c} \approx 2.18$ 以下の系にせん断流動を印加すると Nematic 相が出現し流動配向が誘起されることである。図 8 に各せん断速度で、どの程度の配向が実現されているかを示す。この図から分かるように、濃度が濃いほうが秩序度は高く、無次元濃度 $\bar{c} \approx 2$ ではせん断速度が大きい領域で秩序度が 0.6 まで到達している。応用の観点から考えると、液体としては低粘度で、秩序度の高い流動配向を示す材料が望まれている。この結果から配向状態を実現するには、必ずしも静止場で Nematic 相を示している濃度の材料を用いる必要はないことがわかる。また、ある程度以上の秩序度が必要な場合は、Isotropic-Nematic 相転移点近傍の等方相を示す濃度の系にせん断流動を印加するのが有効である。

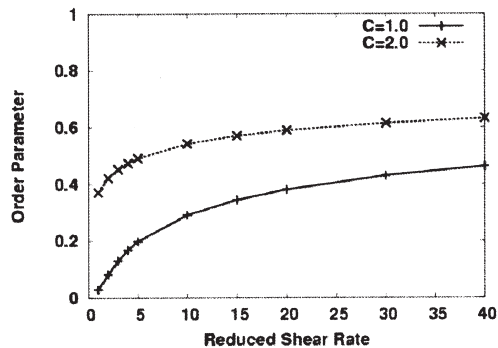


図 8. 無次元濃度 $\bar{c} \approx 1.0, 2.0$ の系の秩序度を無次元せん断速度の関数として示す。

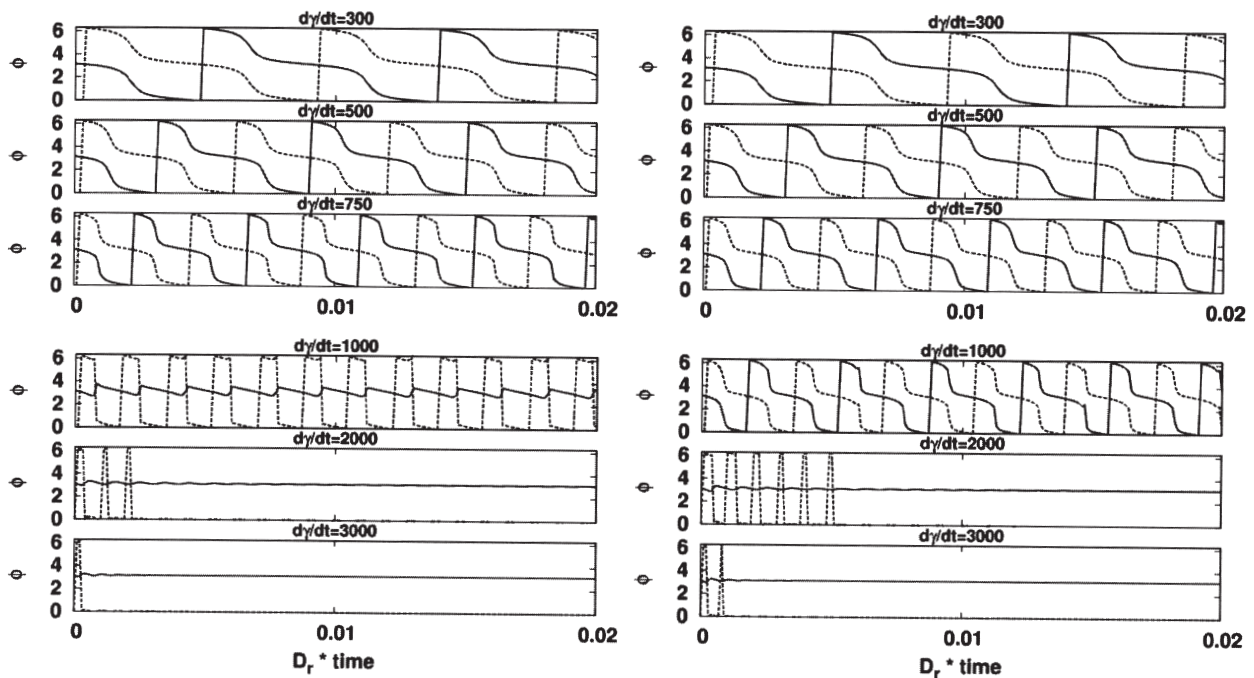


図 9. 液晶分子の長軸と短軸のアスペクト比 p が二様分布である系 ((1)左図 $p_0=10$, $\bar{c}_0=6$, (2)右図 $p_1=20$, $\bar{c}_1=1.0$)のせん断流動下での動的挙動。

つぎに、系を構成している液晶分子の長軸が多分散である場合を考えたいが、本年度は、分子の長軸の分布が二様分布系をしている系について調べた。ここでは、今までのべた単分散の系（長軸と短軸のアスペクト比 $p=10$ ）に少量の長い液晶分子成分（ $p=20$ ）を添加したことによる系の動的挙動への効果について報告する。アスペクト比が $p=10$ の系に少量の長分子成分（ $p=20$ ）を添加した場合、広いパラメータ領域において短い分子も長い分子は、ほぼ同様な配向挙動を示す。一方、図 9 の $\bar{\gamma}=1000$ で示されているように、短分子成分と長分子成分がそれぞれ違う流動配向挙動を示す領域があることが分かった。図 9 は、それぞれの濃度が $\bar{c}_0=6.0$, $\bar{c}_1=1.0$ の場合であるが、 $\bar{c}=\bar{c}_1+\bar{c}_2=7$ を保ったままで、他の濃度比にした場合においても、二種類の動的な配向挙動が混在する領域が存在した。

4. おわりに

最後に、この研究はまだ最終的な目標に到達していないことを申し述べておきたい。会合性液晶の理論的扱いはまだまだ発展途上にある。ここまでの研究では、液晶分子の長さの多分散性を如何に扱い、どのように定式化

するかに取り組んだ。動的過程で分子同士が巡り合い自己会合したり、分裂したりするプロセスを取り込むことは今後の課題である。今回扱った方法は、そのような拡張が可能な枠組みであり、近い将来、会合、分裂プロセスを含む扱いが可能であるようにしていきたいと考えている。

以上述べた研究の数値計算の多くの部分は、(財)豊田理化学研究所の嘱託研究員に対する研究費で購入した高性能数値計算機によるものである。また、ここで述べた研究の一部は、科学研究費補助金「特定領域研究」(ソフトマター物理)によって進められた。ここに記して心より感謝する。

引用文献

- 1) N. Kuzuu and M. Doi, J. Phys. Soc. Jpn. **52**, 1983, 3486.
- 2) R. G. Larson, "Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions", Butterworths. ISBN 0-409-90119-9
- 3) M. Fialkowski, Phys. Rev. E **55**, 1997, 2902.
- 4) 蝶野 成臣, 辻 知宏, 液晶(日本液晶学会誌) **3**, 1999, 107
- 5) M. Doi and S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", Oxford, ISBN 0-19-851976-1.