

スメクチック液晶相の構造レオロジー

藤井 修治*¹/好村 滋行*²/石井 陽子*³

ソフトマターのレオロジーはメソスケールの内部構造変化と密接に関連する。ソフトマターのメソ構造が関与するレオロジーを「構造レオロジー(Structural Rheology)」と名付け、その一例として、サーモトロピック液晶のスメクチック相を取り上げる。最初に、スメクチック相のバルク中に含まれる転位ループの非束縛転移を介して、メソスコピックな欠陥であるフォーカルコニック・ドメイン(FCD)の構造変化について述べる。次に、このFCD構造変化がスメクチックの線形および非線形レオロジー挙動にどのように関与するのかを解説する。最後に、構造レオロジーの今後の展開について議論する。

キーワード：ソフトマター、構造レオロジー、スメクチック、転位ループ、フォーカルコニック・ドメイン、スメクチック・ネマチック転移、非束縛転移

1. はじめに

1.1 ソフトマターと構造レオロジー

レオロジーという言葉を知ると、高分子レオロジーを思い浮かべる方が多数であろう。たしかに高分子絡み合い系の粘弾性応答を記述するDoi-Edwardsモデルの成功は現在の高分子物理の発展を支える基礎となり、高分子レオロジーの産業利用に大きな貢献を果たしてきた¹⁾。では、物質内部にメソスケールの構造を持つようなソフトマターのレオロジーについてはどうだろうか？例えば、膨大な界面を含むエマルションは高分子と同様、食品から工業製品まで幅広く用いられており、長い研究の歴史が存在する。しかし、意外にもそのレオロジーを統一的に記述する試みは、泡やコロイド濃厚溶液など他のソフトマター系に共通する“Soft Glassy Rheology”という概念を軸に、この10年ほどで始まったばかりである²⁾。また、界面活性剤水溶液において三次元周期構造を持つジャイロイド相や、界面がランダムに連結したスポンジ相などのレオロジーについては、確かに一部の研究報告は存在するものの³⁾、その

大部分が未だ手つかずのまま残されている。これらの系が発現するユニークな粘弾性応答は、主にソフトマター固有のメソスコピックな内部構造の変化に起因する。なぜならば、ソフトマターが形成する内部構造はとても柔らかくかつ脆いため、変形や応力場下では内部構造が容易に変形し、構造破壊や構造再配置が生じるためである。これまでソフトマターのレオロジーは対象とする物質、個々の内部構造や現象ごとに独立した研究課題として取り扱われてきたが、ソフトマターという概念を基礎にそれらのレオロジーを統一的に考えることはできないだろうか？われわれはソフトマターの大きな特徴であるメソスケール構造が寄与するレオロジーを“構造レオロジー(Structural Rheology)”と名付けることとした。一連の研究により構造レオロジーの基礎概念を確立できるならば、高分子レオロジーがそうであったように、今後、ソフトマターの産業への応用における重要性はさらに増すだろう。

2010年8月にソフトマター物理の国際ワークショップが東京大学物性研究所で開催され、そのメインテーマの一つとして“Structural Rheology”が取り上げられた⁴⁾。Structural Rheologyという言葉が世に出たのはこれが初めてであるが、参加者はソフトマターという概念からレオロジーを眺める意識が世界の潮流であることを認識したはずである。ワークショップのホームページには講演の動画もあるので、興味のある方は是非ご覧いただきたい⁴⁾。構造レオロジーの例にはエマルション、泡、コロイド分散系、界面活性剤や液晶が形成する周期構造や欠陥構造のダイナミクスなどがあげられる。個々のレオロジーの背景には、非平衡場における構造転移やスローダイナミクス、Soft Glassy Rheologyなどがあり、それらはソフトマ

*¹Shuji FUJII

長岡技術科学大学物質・材料系・助教
新潟県長岡市上富岡町1603-1(〒940-2188)
E-mail: sfujii@mst.nagaokaut.ac.jp

*²Shigeyuki KOMURA

首都大学東京大学院理工学研究科・准教授
東京都八王子市南大沢1-1(〒192-0397)

*³Yoko ISHII

京都大学大学院理学研究科・助教
京都府京都市左京区北白川追分町(〒606-8502)
2011.8.29 受理

ター物理において重要な共通概念であることから、構造レオロジーはソフトマター物理における挑戦的な研究課題の一つであるといえる。本解説では構造レオロジーのケーススタディとして試みたサーモトロピック液晶のスメクチック・レオロジーを取り上げる^{5),6)}。

1.2 スメクチック・レオロジー

多くのソフトマターが多様な周期構造を自発的に形成する中で、サーモトロピック液晶のスメクチック A 相では最も単純な次元周期構造が実現される。スメクチック層面に対して垂直方向には固体的な層圧縮弾性率を示す一方、層面内では流体的に振る舞うため、スメクチック液晶はまさに特徴的なメソ構造がレオロジー特性を支配する粘弾性体であるといえる。しかし、その単純な系ですら、ひとたび流動を加えると、ずり速度とともに粘度が減少するシアシンニングや、スメクチック層の配向転移を示す^{7)~11)}。さらに、溶媒を含むようなりオトロピック・ラメラ相では、ずり流動下において二分子膜が同心球状に閉じた多層膜ベシクル相(オニオン相)が形成され¹²⁾、構造の単純さからは想像もつかない複雑なレオロジー挙動を示す。

スメクチック相のレオロジーは、バルク中に含まれる欠陥構造に影響される。このことは、スメクチック・レオロジーの先駆的研究を行った Horn と Kleman らがすでに言及しており¹³⁾、その後、シアシンニング挙動が欠陥の運動や欠陥密度のずり速度依存性により変化すること^{8),14)~16)}、動的弾性率が欠陥の張力により決まることなどが定性的に説明されている^{17),18)}。スメクチック・レオロジーにおける欠陥の重要性は、液晶のレオロジーに取り組んできた研究者にとっての共通認識である一方、欠陥の正体が何であるのかを意識して系統的な研究を行った例は少ない。Kleman や Lu らは欠陥構造としてらせん転位あるいは転位ループのダイナミクスに着目し、 $\dot{\gamma}$ をずり速度、 σ をずり応力としたときのべき乗則 $\dot{\gamma} \sim \sigma^n$ を理論的に議論し、限られたずり速度の範囲内において実験結果とよく一致することがわかっている^{14)~16)}。

われわれが用いたサーモトロピック液晶 8CB は温度 21.5°C で結晶相からスメクチック相へ、33.4°C でスメクチック相からネマチック相へと転移する。本稿では、温度を 25°C からスメクチック・ネマチック (SN) 転移点まで幅広く変化させ、線形および非線形レオロジー挙動を調べたわれわれの研究について紹介する。まず、2.においてスメクチック液晶相が内包する欠陥構造を簡単に解説し、3.では欠陥サイズの温度およびずり速度依存性について議論する。さらに、4.では非線形レオロジーの結果を動的相図にまとめ、最後に 5.ではスメクチック相の弾性特性の物理的起源について議論する。

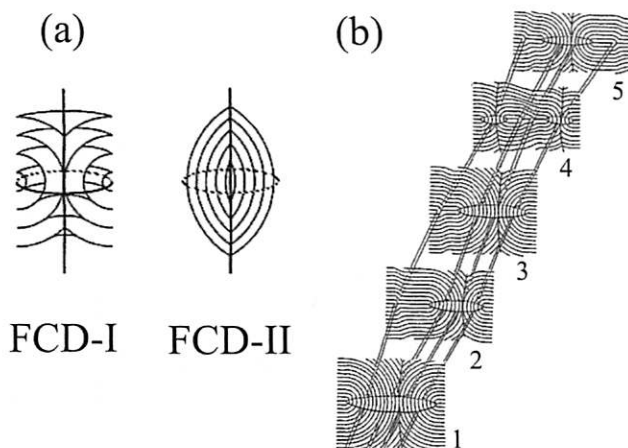


Fig.1 Schematic diagram of (a) : FCD-I and FCD-II and (b) : the oily streak structure. In the oily streak structure, 5 vertical cross sections of FCD-I penetrated by 4 edge dislocations are shown.

2. スメクチック A 相の欠陥構造

2.1 欠陥の階層構造

液晶はその名の通り液体の流動性に加えて結晶の規則構造を持つ系であるが、その中には局所的に規則性が乱れた欠陥構造が必ず含まれる¹⁹⁾。層状構造を持つスメクチック A 相の場合、層面に平行な刃状転位と垂直ならせん転位の二つの線状欠陥が存在する。これらの線状欠陥はバルク中で無限の大きさを持つことはないため、始点や終点をつくらなように一対の刃状転位と一対のらせん転位が連結して転位ループを形成する。ところが転位ループの形成は層の圧縮変形を伴うため、転位ループ密度の増大により歪エネルギーが蓄積すると、層圧縮変形を緩和するように新たな欠陥構造が誘起される^{20),21)}。これがフォーカルコニック・ドメイン (FCD) である²¹⁾。FCD は層間隔変化が少なく、歪エネルギーも小さいため容易に形成され、光学顕微鏡下において観察可能な数マイクロから百マイクロメートル程度のサイズを持つ。ここで層の変形の仕方によって、FCD は同心円筒状の層がさらにドーナツ状に閉じた構造 (FCD-I) と、同心球状の層変形 (FCD-II) の 2 種類に分類される (図-1(a) 参照)。特に FCD-II はその構造的特徴からオニオンとも呼ばれ、リオトロピック・ラメラ相において頻繁に見られる構造である¹²⁾。また、図-1(b) に示したように FCD-I が刃状転位により一列に連結された線状構造のことをオイリーストリークと呼び、サーモトロピック系およびリオトロピック系に共通に見られる複雑な欠陥構造である²²⁾。

2.2 転位ループの非束縛転移が駆動する SN 転移

上述した転位ループは、スメクチックの秩序構造を乱す

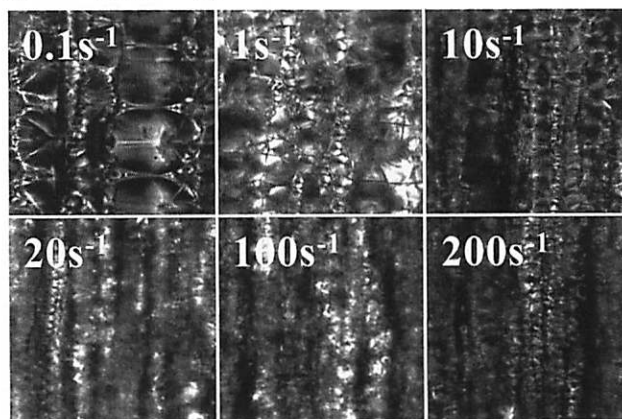
という点でSN転移に重要な役割を果たす。Helfrichは転位ループの密度増加がスメクチック相の層状構造を破壊し、SN転移を駆動すること(スメクチック層の非束縛転移)を提案した²³⁾。このHelfrichの欠陥モデルにおいて、転位ループの安定性は、その単位長さあたりのエネルギー(線張力)により決まる。線張力が温度増加により減少して正から負になるときに、転位ループは熱平衡状態において自発的に生成および成長する。転位ループ密度が増加すると層状構造が乱され、最終的にネマチック相への転移が達成される。この際、転位ループ密度の増加による層状構造の乱れと消失は、スメクチックの層状構造に由来する層圧縮弾性率 B の温度依存性に反映される。Benzekriらは、層圧縮弾性率 B が転移点近傍において二次転移的に減少することを実験により明らかにし、得られた臨界指数はHelfrichの欠陥モデルを発展させたNelson-Tornerモデルの結果と一致している^{24)~26)}。またMoreauらは、リオトロピック液晶のスメクチック・キラルネマチック転移点近傍において実際に転位ループサイズが増大することを、フリーズフラクチャー透過電顕(FF-TEM)像から明らかにしている²⁷⁾。

3. 転位ループの非束縛転移とFCD⁶⁾

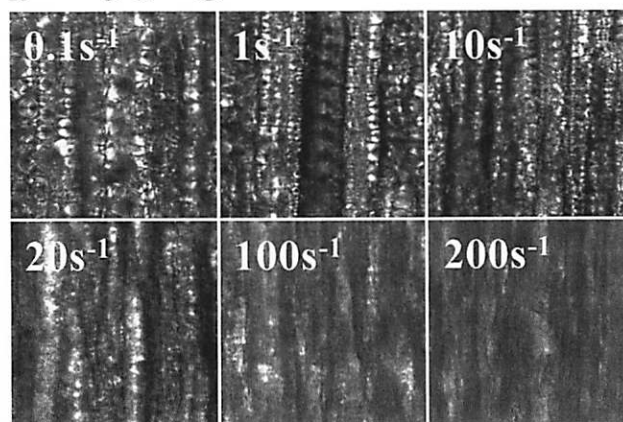
この節では、SN転移に伴う転位ループの成長がFCDサイズにどのように影響するのかを見てみよう。図-2はスメクチック相の偏光顕微鏡写真であり、室温からSN転移点近傍までのさまざまな温度において、異なるずり速度の流動を10分間与えた直後に撮影したものである。紙面の縦方向が流動方向 v 、奥行き方向が速度勾配方向 ∇_v に対応する。広げた扇を二つ合わせた白い円状の構造がFCDであり、流動方向に沿って連なったFCDの列が空間を満たしていることがわかる。各温度におけるFCDサイズのずり速度依存性に注目すると、ずり速度の増加に伴いFCDサイズは減少する。他方、同じずり速度でのFCDサイズの温度依存性に注目すると、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る。

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。図-3に温度25°C、ずり速度0.1 s⁻¹で得られた顕微鏡写真を例にしてFCDサイズ L を求める手順を示した。図示したように、判別可能なFCDの輪郭を円によってなぞることにより平均サイズ L を求めた。SN転移点近傍ではゆらぎの相関長や転位のサイズがすべ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^{28),29)}。われわれは L に対して換算温度 t および

$T = 33\text{ }^\circ\text{C}$



$T = 31\text{ }^\circ\text{C}$



$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

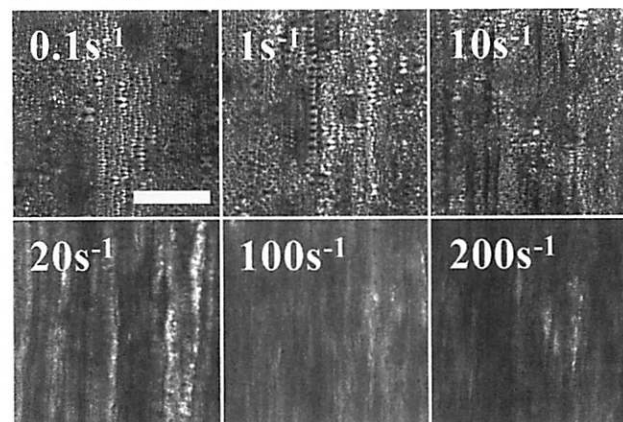


Fig.2 Polarized microscope images of the smectic phase under shear flow at different temperatures ($T=25, 31$ and $33\text{ }^\circ\text{C}$) and shear rates ($\dot{\gamma}=0.1, 1, 10, 20, 100$ and 200 s^{-1}). The flow is applied along the longitudinal direction. The scale bar corresponds to $100\text{ }\mu\text{m}$.

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

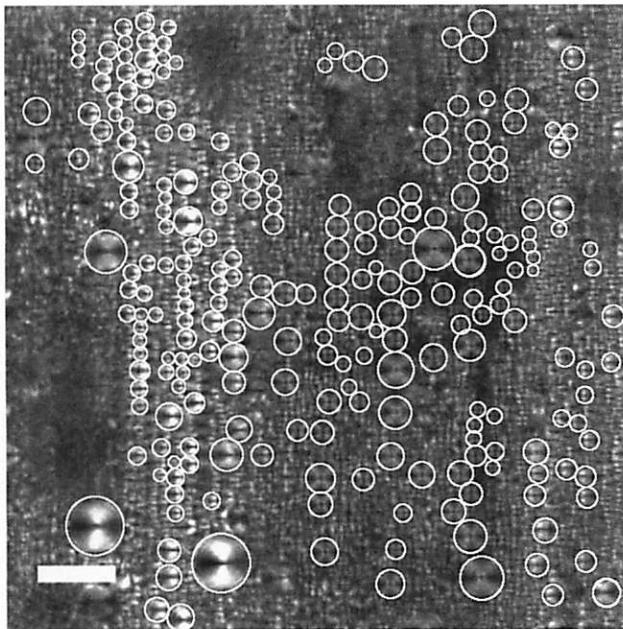


Fig.3 Typical microscope image used to estimate the FCD size at $T=25^{\circ}\text{C}$ and $\dot{\gamma}=0.1\text{ s}^{-1}$. The averaged diameter L of FCDs was estimated by tracing each FCD with a white circle as shown in the picture. The scale bar corresponds to $50\ \mu\text{m}$.

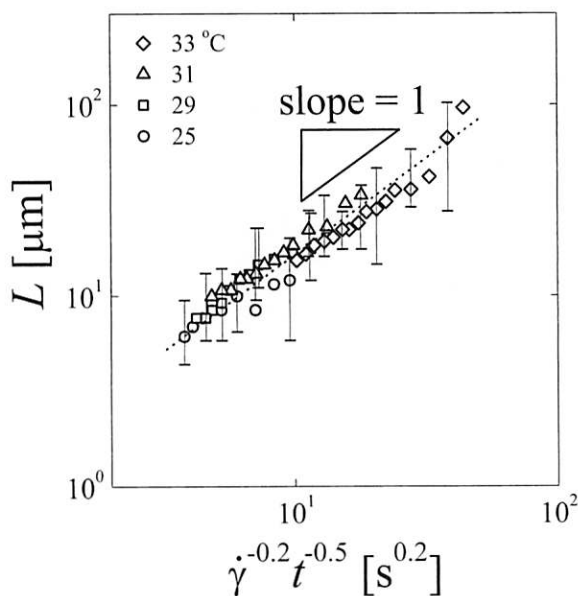


Fig.4 Plot of the FCD size L as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ and the reduced temperature t . Different symbols correspond to different temperatures. The scaling variable is chosen to be $\dot{\gamma}^{-0.2}t^{-0.5}$ so that all the data points fall onto a straight dotted line whose slope is unity.

$L \sim t^{-0.5}$ を決定した。図-4 に示したように、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る。

FCD サイズの $\dot{\gamma}$ 依存性や t 依存性についての理論は存在しないが、Kleman らの理論によると、転位間距離 ξ の $\dot{\gamma}$ 依存性は同じ指数を持つべき乗則 $\xi \sim \dot{\gamma}^{-0.2}$ を示す^{14),15)}。また、Helfrich の欠陥モデルが予測する転位ループの非束縛転移では、ループサイズのべき乗則 $\xi \sim t^{-0.5}$ が予測されており、上と同じ値を示す²³⁾。転位ループは刃状転位とらせん転位のペアによって構成されること、刃状転位密度の増加による歪エネルギーの蓄積は FCD を形成する駆動力になること、そして FCD は刃状転位によって連結されていることを考慮すると、これらの指数の一致は転位ループの生成が FCD サイズを決めることを意味している。

4. スメクチック相の非線形レオロジー⁵⁾

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シニング挙動や降伏応力を示すことが知られている^{7),9),11),13)}。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も推測されてきたが、前節においてわれわれ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。この節では、非線形レオロジー挙動と FCD との関係性を探ることとする。

25°C から 34°C までの SN 転移点 ($T_{\text{SN}}=33.4^{\circ}\text{C}$) を挟む広い温度範囲にわたって得た流動曲線(ずり速度とずり応力の関係)を図-5 に示す。高ずり応力から低ずり応力までさまざま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。ここで、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、すべての曲線の傾きが 1 より大きく、スメクチック相がシアシニングを示すことがわかる。

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ことは明らかであるが、非線形レオロジー特性を明確にするために、 25°C における流動曲線を詳細に見てみよう。流動曲線をたどると、ずり速度ゼロの極限で有限の応力値に到達すること、つまりこの応力値以下では流動が停止してしまう降伏応力 σ_y が存在することがわかる。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 相転移点では消滅する。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シニングからニュートニアンへと変化する現象が見られる。このレオロジー挙動が変化する閾値 σ_c 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シニングから

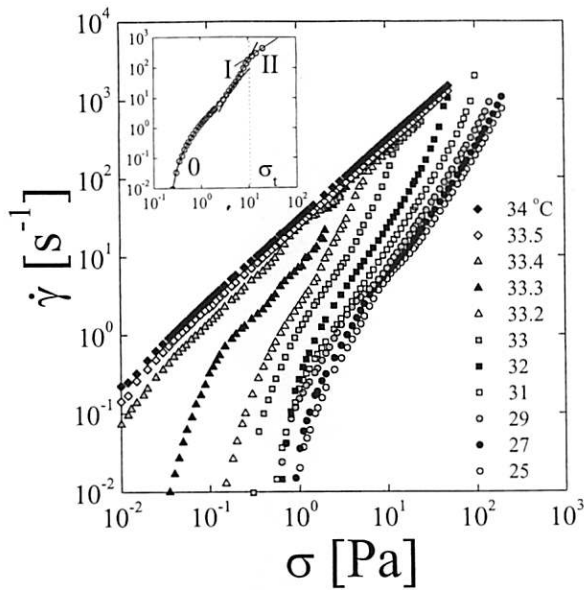


Fig.5 Steady-state shear rate $\dot{\gamma}$ as a function of the applied shear stress σ at different temperatures. The inset shows a typical curve ($T=33.1^\circ\text{C}$) divided into three regimes. Regime 0 is fitted by the HB model, eq. (1); Regime I is fitted by the power law behavior, eq. (2); and Regime II corresponds to the Newtonian behavior. σ_t indicates a stress where the transition from Regime I to Regime II takes place.

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。スメクチック相における降伏応力は、これまでも Horn と Kleman や Colby らによって報告されているが、温度を細かく変えて系統的に調べたのは本研究が初めてである。

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る。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、ここでは経験則である Herschel-Bulkley (HB) モデルを用いる。

$$\sigma = \sigma_y + A \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

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

$$\sigma = C \dot{\gamma}^{1/m} \quad (2)$$

によりフィッティングした。これらの式を 33.1°C の流動曲線に適用した例を見ると (図-5 中のプロット)、単純な式の組合せではあるが、複雑な流動曲線を三領域に分割できることがわかる。

フィッティングにより抽出した各パラメーターの温度依存性を図-6 にまとめた。 σ_y と A は SN 転移点近傍におい

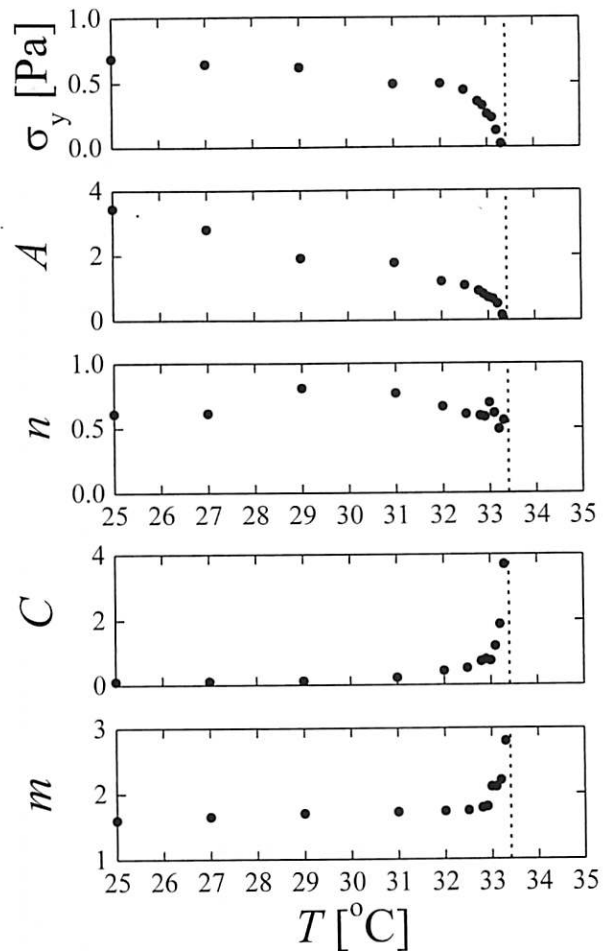


Fig.6 The yield stress σ_y , the pre-factor A , and the exponent n in eq. (1), the pre-factor C and the shear thinning exponent m in eq. (2) as a function of the temperature. These values are obtained by the best fit in fig. 5 for each regime. Vertical dotted line indicates the SN transition temperature; $T_{\text{SN}}=33.4^\circ\text{C}$.

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い。

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^{14),15)}、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。

前節で示したように、転位ループの成長は FCD サイズの増加を促す。Horn と Kleman らは次元解析により降伏応力 σ_y と FCD サイズ L を $\sigma_y \sim K/L^2$ のように関係づけた¹³⁾。ここで、 K はスメクチック相の曲げ弾性率である。 σ_y の温度依存性からこの式を使って L を見積もると、転移点近傍における σ_y の減少は L が転移点で急激に増大す

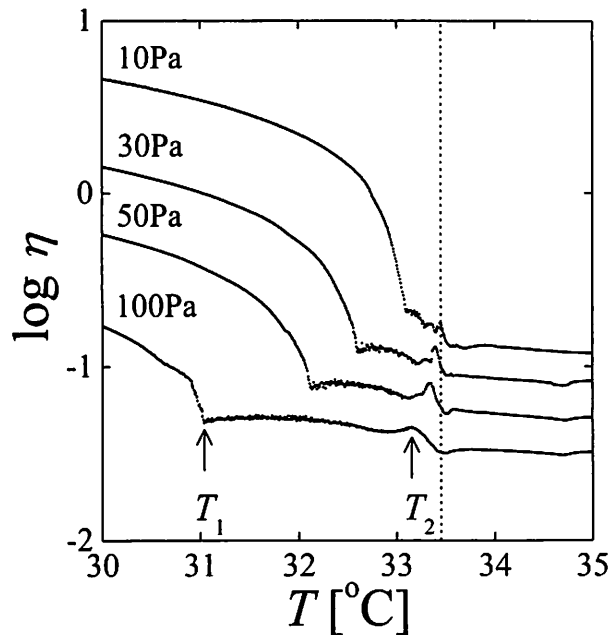


Fig.7 Shear viscosity η as a function of the temperature obtained at different applied shear stress $\sigma=10, 30, 50, 100$ Pa. Here $\log \eta$ is vertically shifted in order to have a better visibility. Vertical dotted line indicates $T = T_{SN}$.

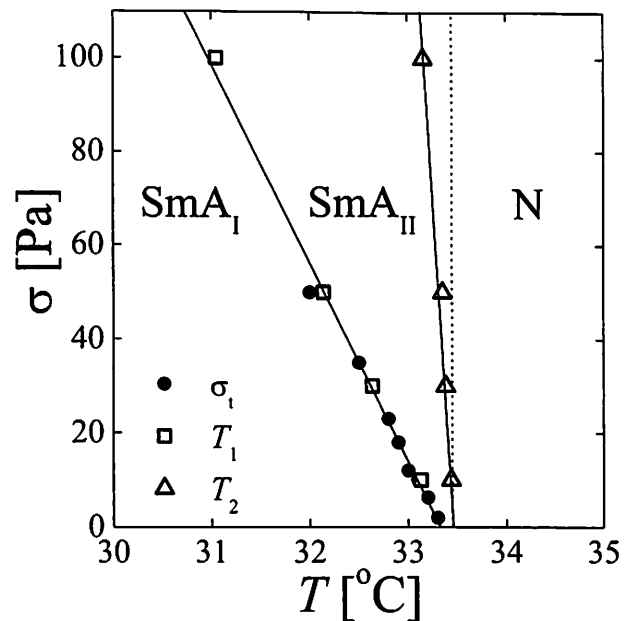


Fig.8 Dynamic phase diagram of 8CB under shear plotted against the temperature and the applied shear stress. σ_1 is the stress above which the smectic becomes Newtonian in fig. 5, while T_1 and T_2 are characteristic temperatures identified in fig. 5. The vertical dotted line indicates $T = T_{SN}$. The lines of σ_1 and T_1 coincide with each other. SmA_I and SmA_{II} denote the smectic phases in Regime I and II, respectively, while N indicates the nematic phase.

ることに対応し、図-2と図-4において見た直接観察の結果と定性的に一致する。これは転位ループの成長がFCDサイズを介して降伏応力の温度依存性に寄与することを示唆するように見えるが、FCDの弾性の起源については次節において改めて考察する。

次にもう一つの特徴であるシアシニング(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よう。図-5において得られた σ_1 に加え、一定ずり応力下での粘性率 η の温度依存性(図-7)を調べることで動的相図を作成した。ずり応力10, 30, 50, 100 Paの流動下で測定した粘性率の温度依存性を見ると、

- ①低温側において η は温度上昇とともに減少すること
- ②ある温度 T_1 以上では η にプラトーが現れること
- ③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。これらの結果を図-8のような動的相図にまとめると、 T_1 のずり応力依存性と σ_1 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る。

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。これを図-5の流動曲線お

よび図-7の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($T \leq T_1$)はシアシニング領域(Regime I)、そして、 T_1 と T_2 で挟まれた温度領域($T_1 \leq T \leq T_2$)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。

われわれ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^{9,10}。図-9に示したように、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。われわれの動的相図と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(10 Pa)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^{10,30}。高ずり応力下における T_2 の低温側へのシ

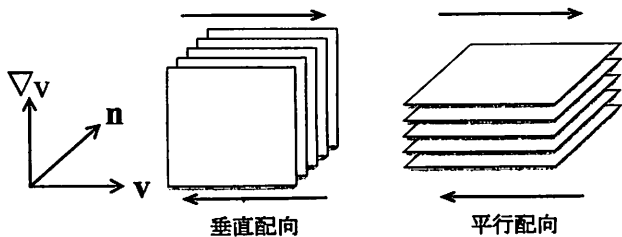


Fig.9 Schematic diagram of a smectic phase with perpendicular (left) and parallel (right) orientations under shear flow. ∇v , v and n correspond to the flow gradient, flow and vorticity directions, respectively. The SmA_1 region includes both the perpendicular and the parallel orientations, while only the perpendicular orientation appears in the SmA_{11} region.

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。われわれ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。

5. スメクチック相の線形粘弾性⁶⁾

これまで FCD サイズや非線形レオロジー挙動を転位ループの非束縛転移の観点から解説してきた。この節では、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について議論し、スメクチック相の弾性特性の物理的起源について考える。前節において見たように、スメクチック相はずり応力と温度を変数として SmA_1 相から SmA_{11} 相へと変化する。垂直配向に対応する SmA_{11} 相はニュート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_1 相に関して議論をする。

図-10 に、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'' の周波数依存性を示す。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る。この固体的な粘弾性挙動は欠陥密度と強い相関を持つと考えられてきた。事実、Larson らが確かめたように、大振幅振動ずり変形を与えて欠陥を除去すると G' , G'' とともに低下するため¹¹⁾、これらのプラトー値が欠陥密度を反映することは間違いない。

各温度における G' のプラトー値のずり応力依存性を見ると、ずり応力が増加するにつれて G' も増加する。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' が減少し始める。図-5 の流動曲線や図-8 の動的相図と比較すると、 G' が減少し始めるようなずり応

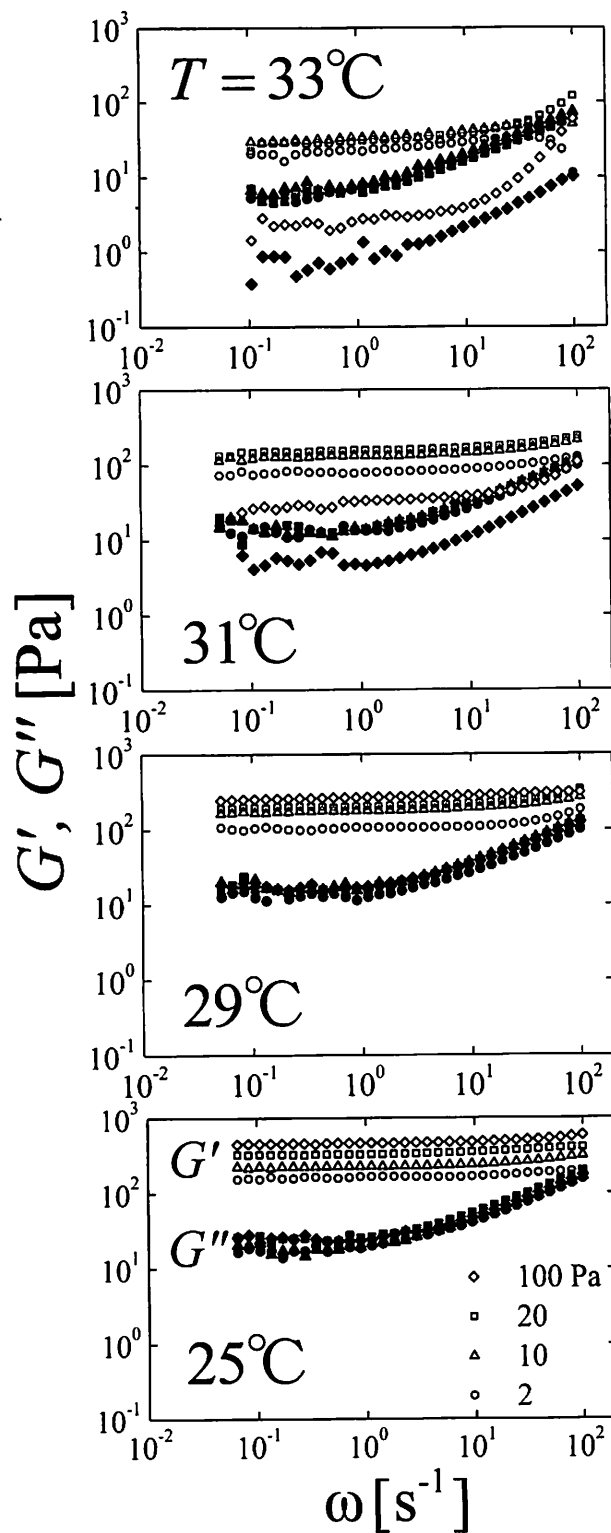


Fig.10 Dynamic storage modulus G' and loss modulus G'' as a function of frequency ω at different temperatures. Open and filled symbols correspond to G' and G'' , respectively. Different symbols shown in the bottom panel represent the applied preshear stresses for which the steady states are obtained.

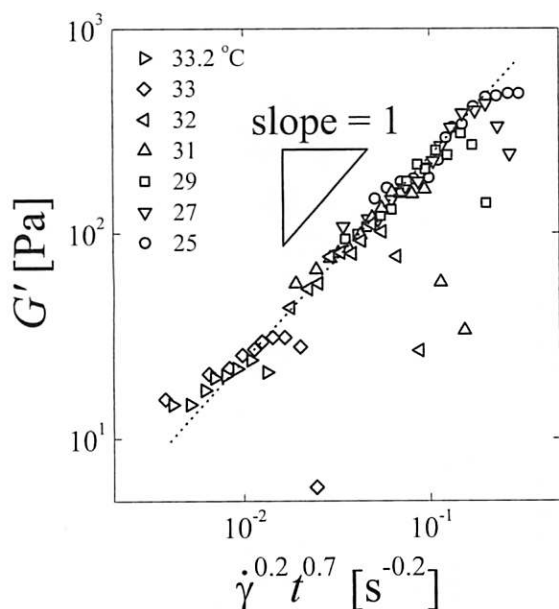


Fig.11 Plot of the plateau shear modulus G' as a function of the shear rate $\dot{\gamma}$ and the reduced temperature t . Different symbols correspond to different temperatures. The scaling variable is chosen to be $\dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ so that most of the data points fall onto a straight dotted line whose slope is unity.

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る。また、2. で見たように、ずり流動下の SmA_I 相では FCD が空間を満たし、 SmA_{II} 相で FCD は観察されない。したがって、 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、図-4 の L と同様のスケーリング挙動が G' についても期待されるだろう。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 の組合せにより整理した(図-11)。ここで、 G' の測定前に与えたずり応力の値は、図-5 に示した流動曲線を使ってずり速度 $\dot{\gamma}$ に変換している。 L のスケーリング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 $G' \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ というスケーリング関係式を得た。 SmA_{II} 相に対応する高ずり応力領域を除くと、すべての G' の値が傾き 1 の直線上でよく重なる。以下では、弾性率 G' と FCD サイズ L が同様のスケーリング挙動を示す

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リング挙動 $G' \sim \dot{\gamma}^{0.2} t^{0.7}$ 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持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^{29),31),32)}。 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、

$$G' = C' \frac{\sqrt{KB}}{L} \quad (3)$$

と表される。われわれが用いた 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³³⁾、 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、われわれ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²⁵⁾。式(3)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リング則の積 $G'L$ 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。弾性の物理的起源が表面張力であることは、Princen らが濃厚エマルションについて得た結論とも共通している^{34),35)}。さらに興味深いことに、式(3)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^{36),37)}。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、われわれ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。図-1 において見たように、FCD-I と FCD-II (オニオン相)の構造上の差は層の変形方向のみであり、どちらもメソスケールの欠陥構造である FCD に属する。したがって、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持つ系に共通する普遍的特徴であるといえるだろう。

われわれがずり弾性率 G' について得た表式は, 4.において見た Horn と Kleman による降伏応力の関係式 $\sigma_y \sim K/L^2$ と矛盾するように見える。これは, ずり弾性率 G' がひずみと応力の線形関係が成立する範囲で測定されるのに対して, 降伏応力 σ_y の見積もりでは非線形性の影響を無視できないことに起因しており, 一般に弾性率と降伏応力の間には必ずしも比例関係が成り立たない。

6. 終わりに

本稿では, 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を通して, ① FCD サイズのスケーリング則, ②降伏応力の温度依存性, ③ずり流動誘起 SN 転移, ④弾性の物理的起源を相互に関連づけて理解できることを解説した。特に, メソスケールの欠陥構造である FCD 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を明らかにできたことは, 構造レオロジーという概念がソフトマター物理に新しい道を切り拓く可能性を示している。

ソフトマターのメソ構造に立脚したレオロジー挙動の理解は, 本解説で取り上げた最も単純なメソ構造を持つスメクチック相のレオロジーについてのみ成功するものではない。近年の可視化技術や, 微視的な粘弾性測定手法であるマイクロレオロジーの発展により, 変形に対する応力応答の新たな描像や, メソ構造のレオロジー特性における階層性について今後新たな知見が得られるだろう。例えば, 三次元周期構造であるジャイロイド相, 周期性を持たないスポンジ相などのレオロジーは, 実験, 理論ともにわずかな報告しかない。しかしレオロジー測定と可視化技術の組合せは, これらの特異的なメソ構造がいかに応力を支持し, また流動場に対し構造を順応させて非線形性を発現するのかなどについて, 多くの知見を与えてくれるはずである。構造レオロジーの概念を取り入れることによって, ソフトマター物理の新たな展開が期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり, 国立台湾大学の C.-Y.D. Lu 教授には大変有益な助言をいただいた。また, 粘弾性測定と流動下における顕微鏡観察に関して, それぞれ長岡技術科学大学の高橋勉教授およびお茶の水女子大学の今井正幸教授に装置の使用を快諾していただいた。本研究は, 科学研究費補助金特定領域研究“ソフトマター物理”と科学研究費補助金基盤研究 C(No.21540420)の援助を基に行われた。

参 考 文 献

- 1) M. Doi and S.F. Edwards: The Theory of Polymer Dynamics, Clarendon Press, Oxford (1986)
- 2) P. Sollich, F. Lequeux, P. Hébraud and M.E. Cates: *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 2020 (1997)
- 3) R. Tamate, K. Yamada, J. Vinals and T. Ohta: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 034802 (2008)
- 4) ISSP/SOFT 2010 のホームページアドレス <http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/public/soft2010/>
- 5) S. Fujii, Y. Ishii, S. Komura and C.-Y.D. Lu: *Europhys. Lett.*, **90**, 64001 (2010)
- 6) S. Fujii, S. Komura, Y. Ishii and C.-Y.D. Lu: *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 235105 (2011)
- 7) R.H. Colby, C.K. Ober, J.R. Gillmor, R.W. Connelly, T. Duong, G. Galli and M. Laus: *Rheol. Acta*, **36**, 498 (1997)
- 8) R.H. Colby, L.M. Nentwich, S.R. Clingman and C.K. Ober: *Europhys. Lett.*, **54**, 269 (2001)
- 9) P. Panizza, P. Archambault and D. Roux: *J. Phys. II France*, **5**, 303 (1995)
- 10) C.R. Safinya, E.B. Sirota and R.J. Plano: *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1986 (1991)
- 11) R.G. Larson, K.I. Wineyl, S.S. Patel, H. Watanabe and R. Bruinsma: *Rheol. Acta*, **32**, 245 (1993)
- 12) O. Diat, D. Roux and F. Nallet: *J. Phys. II France*, **3**, 1427 (1993)
- 13) R.G. Horn and M. Kleman: *Ann. Phys.*, **3**, 229 (1978)
- 14) C. Meyer, S. Asnacios, C. Bourgaux and M. Kleman: *Rheol. Acta*, **39**, 223 (2000)
- 15) C. Meyer, S. Asnacios and M. Kleman: *Eur. Phys. J. E*, **6**, 245 (2001)
- 16) C.-Y.D. Lu, P. Chen, Y. Ishii, S. Komura and T. Kato: *Eur. Phys. J. E*, **25**, 91 (2008)
- 17) G. Basappa, Suneel, V. Kumaran, P.R. Nott, S. Ramaswamy, V.M. Naik and D. Rout: *Eur. Phys. J. B*, **12**, 269 (1999)
- 18) L. Ramos, M. Zapotocky, T.C. Lubensky and D.A. Weitz: *Phys. Rev. E*, **66**, 031711 (2002)
- 19) M. Kleman and O.D. Lavrentovich: *Soft Matter Physics: An Introduction*, Springer (2002)
- 20) C.E. Williams and M. Kleman: *J. Phys.*, **36**, C1-315 (1975)
- 21) P. Boltenhagen, M. Kleman and O.D. Lavrentovich: *J. Phys. II France*, **4**, 1439 (1994)
- 22) P. Boltenhagen, O.D. Lavrentovich and M. Kleman: *J. Phys. II France*, **1**, 1233 (1991)
- 23) W. Helfrich: *J. Phys.*, **39**, 1199 (1978)
- 24) D.R. Nelson and J. Torner: *Phys. Rev. B*, **24**, 363 (1981)
- 25) M. Benzekri, J.P. Marcerou, H.T. Nguyen and J.C. Rouillon: *Phys. Rev. B*, **41**, 9032 (1990)
- 26) M. Benzekri, T. Claverie, J.P. Marcerou and J.C. Rouillon: *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2480 (1992)
- 27) P. Moreau, L. Navailles, J. Giermanska-Kahn, O. Mondain-Monval, F. Nallet and D. Roux: *Europhys. Lett.*, **73**, 49 (2006)

- 28) D. Davidov, C.R. Safinya, M. Kaplan, S.S. Dana, R. Schaetzing, R.J. Birgeneau and J.D. Litster : *Phys. Rev. B*, **19**, 1657 (1979)
- 29) P.G. de Gennes and J. Prost : *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, London (1993)
- 30) K. Negita and H. Kaneko : *Phys. Rev. E*, **80**, 011705 (2009)
- 31) E. van der Linden and J.H.M. Droege : *Physica A*, **193**, 439 (1993)
- 32) E. van der Linden, W.T. Hogervorst and H.N.W. Lekkerkerker : *Langmuir*, **12**, 3127 (1996)
- 33) A. Zywockinski, F. Picano, P. Oswald and J.C. Geminar-
d : *Phys. Rev. E*, **62**, 8133 (2000)
- 34) H.M. Princen and A.D. Kiss : *J. Colloid Interface Sci.*,
112, 427 (1986)
- 35) H.M. Princen and A.D. Kiss : *J. Colloid Interface Sci.*,
128, 176 (1989)
- 36) P. Panizza, D. Roux, V. Vuillaume, C.-Y.D. Lu and M.
Cates : *Langmuir*, **12**, 248 (1996)
- 37) J. Leng, F. Nallet and D. Roux : *Eur. Phys. J. E*, **4**, 337
(2001)
-