

論文の内容の要旨

論文題目 複雑流体における並進・回転自由度間結合に関する研究
氏名 平野 太一

液晶、高分子、ミセルなどのソフトマテリアルと呼ばれる物質群は、電場や磁場などの外場に対して大きな感受率を有するため、ディスプレイ、スイッチング素子、光メモリなどのデバイスに利用されることが多い。また、その自己組織化的な特異構造が環境に応じて相変化を示すことから、新規の機能性材料としても注目を集めている。このような観点から、分子あるいは分子集合体の形状異方性に起因する異方特性を定量的に評価するための理論的記述及び測定技術が求められている。近年の研究により、異方性が生む分子回転の自由度と分子の並進運動とが、比較的強い相互作用により影響を及ぼしあっていることが明らかになってきた。本論文では、この並進運動と回転運動の自由度間結合を研究対象とし、四種類の実験装置を駆使して結合現象に関する多方面からの観察・測定を行った。

液晶等方相における三種粘性係数の決定

両自由度間の結合過程を支配する物理量は、ずり粘性 η 、回転粘性 ν 、結合粘性 μ と呼ばれる三つの粘性係数である。ずり粘性だけが測定可能で理論的な解釈も進んでいる一方、回転、結合の粘性値に関しては定量的な議論すら進められないという背景があった。そのため実験的に測ることのできる二種類の結合パラメータの値とずり粘性値とを組み合わせて、回転粘性と結合粘性の絶対値を決定可能とする測定システムの確立を目指し、成功した。

結合パラメータの一つは、熱揺らぎ下で繰り返されるずり流れと配向変化の生成・消滅を捉えることで求まり、 $C_1=2\mu^2/\eta\nu$ と表される。光ビート分光法を用いた動的光散乱測定装置を使用し、 C_1 を求めた。本装置は1kHzという非常に高い周波数分解能を達成しており、散乱スペクトルのゼロ周波数付近を詳細に調べる必要のある C_1 の測定に適している。この利点を生かし、シアノビフェニル系液晶3CB~8CBの等方相において、 C_1 絶対値の決定に加えて温度依存性や分子形状依存性についての測定も行った。温度依存性には液晶Isotropic-to-Nematic相転移にともなう臨界挙動が表れること、分子形状依存性には末端アルキル鎖の方向に対応した偶奇効果が表れることが明らかになった。

もう一つの結合パラメータ $C_2=\mu/\nu$ は、流れから配向へと一方的に伝わる運動量輸送過

程の伝達効率から求まる。表面張力波の伝搬に伴って起こるずり流れから結合を介して誘起される分子配向を測定するという新手法を用いて、 C_2 を求めた。本手法では、一般的な流動複屈折装置では測定困難な値である歪み速度の絶対値を容易に決定できるため、 C_2 の正確な値が得られる。また、表面波の伝搬方向に対して配向のプロファイル測定を行うことで、減衰率からずり粘性の値も求められる。以上の測定結果により6CBの全ての粘性係数 η , ν , μ の挙動を明らかにした。本研究により、全ての粘性係数値が(Pa s)という通常の粘性の単位で定量的に評価・比較可能となったことの意義は極めて高い。各粘性値の温度依存性についても考察を行い、それぞれについて活性化エネルギーの値を求めることに成功した。また、 C_2 の臨界指数値が C_1 の臨界指数値のちょうど半分になったことから、臨界挙動を示すのは結合粘性だけであるという結論に達した。

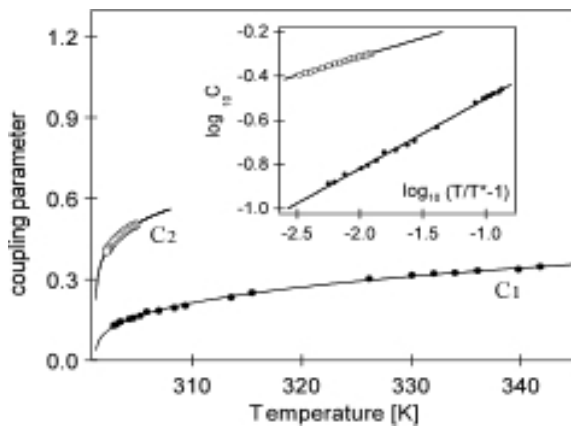


図1. 結合パラメータの臨界挙動

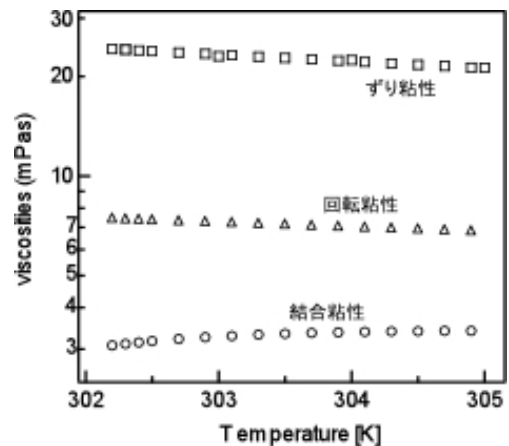


図2. 6CB 等方相での粘性係数値

高速ずり流れ下での結合挙動

結合や回転の輸送係数がずり粘性と同じ次元を持つ物理量として定義されるのであれば、その周波数応答とずり速度依存性との対応は興味深い研究テーマである。周波数応答に関してはMHzを超える領域においても定性的な結果がいくつか報告されていた。一方、ずり速度依存性については乱流の影響を取り除くことが困難であり、低ずり速度下での実験しか行われていなかった。そこで、微小液滴マニピュレーション法により実現可能となった高速ずり場下での液体挙動観察を利用した。直径10 μm 程度の微小液滴同士を正面衝突させた場合に引き起こされる $10^5 \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ オーダーの歪み速度によって、等方相状態の6CB液滴内にマクロな配向秩序が誘起される様子を観察することに成功した。この実験結果は、自らが上述の手順で求めた ν , μ の値を用いた理論的予測とほぼ一致しているため、回転粘性も結合粘性も 10^6 s^{-1} 程度の流動場まではずり速度依存性を持たず一定値を保っている可能性が高い。

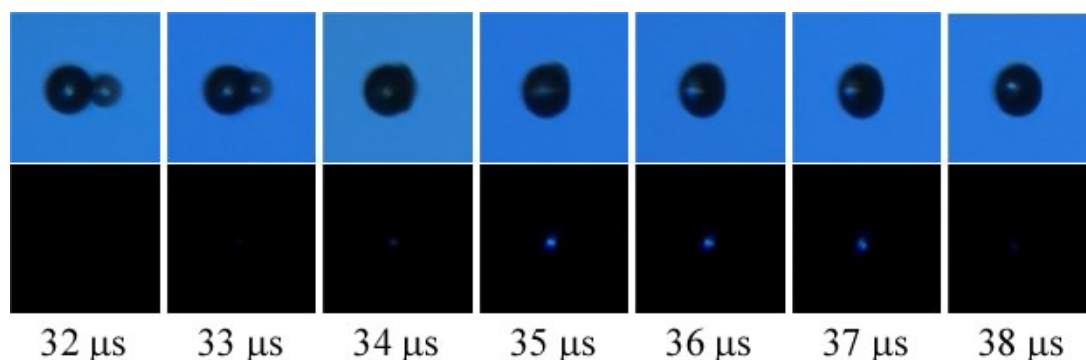


図3. 等方相状態の液晶液滴と高速射出させた水滴の衝突の様子. 上側が通常の顕微鏡像, 下側がクロスニコル像. 数 μs の間だけ分子配向が検出された.

ひもミセル溶液の結合挙動

四重極ピエゾ駆動による流動複屈折測定装置は, 表面波励起による測定と同様の結合パラメータ C_2 を求められるだけでなく, 侵入長を考慮する必要のない純ずり歪みを印加できるため, 結合現象のスペクトロスコピーが可能となる. 本装置による液晶等方相の測定は既に行われており, 装置限界の数100 kHzまで複屈折の値がずり流れの周波数に比例して大きくなることが確認されている. 液晶とは異なる性質の異方性を示す試料として, 分子集合体の典型例であるひもミセル溶液を使用し, ピエゾ駆動法による測定を行った. 得られたスペクトルには, 通常の流れ誘起複屈折緩和曲線の他に, 共振的な振る舞いを表す曲線も見られた. 想定していた複屈折信号は流れ(歪み速度)に追従するのに対し, 観察された共振ピークはピエゾ変位量そのものに追従するため, 両曲線の実部と虚部が入れ替わった状態で重ね合わさった特異なスペクトルとなる. 共振器長に相当するピエゾ素子のギャップ間距離を変えながら測定, 解析を行い, この現象がひもミセルの絡み合いによる擬似的な弾性率に起因した光弾性効果によるものであることを明らかにした.

以上のように, 本論文に記す研究により結合過程に関わる全ての粘性係数を決定する測定スキームの確立, 液晶液滴内での流れ誘起配向秩序観察, ひもミセル溶液の緩和・共振複屈折スペクトルの解析を行った. 本研究で実現可能となった多視点からの結合測定・観察の新技术は, 複雑流体の自由度関連メカニズムを解明する有効な手段になる.