

電場下で負の粘性を示す液晶材料の探索

Search for liquid crystal materials showing negative viscosity under an electric field

研究代表者 大分大学理工学部 教授 長屋智之

共同研究者 大分大学理工学部 教授 氏家誠司

Tomoyuki Nagaya, Seiji Ujiie

We discovered that the apparent viscosity of MBBA liquid crystals becomes negative under turbulent flow at high electric voltages. Since negative viscosity has only been observed in MBBA and EBBA liquid crystals, we aimed to search for stable materials that exhibit large negative viscosity. We also searched for the mechanism of negative viscosity. To evaluate the conductivity and dielectric constant of liquid crystal samples, we introduced two LCR meters with different frequency ranges and constructed a system to automatically measure the dielectric constant and conductivity of liquid crystals in combination with existing temperature control devices and electromagnets. We synthesized PBBA and BBBA liquid crystals, which are homologues of MBBA, and confirmed their negative viscosity. In addition, negative viscosity was confirmed for the chemically stable D402 liquid crystal for display use. Negative viscosity is manifested by a mean flow in one direction in a turbulent flow. We developed an image analysis program to extract the mean flow and clarified the formation process of the mean flow in the system. Numerical simulations were also successfully performed to reproduce the negative viscosity state.

要旨

代表者らは、MBBA 液晶が高電圧下の乱流状態で見かけの粘性が負になる現象を発見した。負の粘性は MBBA と EBBA 液晶のみが確認されているため、大きな負の粘性を示す安定な物質を探索することを目指した。また、負の粘性の発現機構の探索も行った。

液晶試料の導電率、誘電率を評価するために、周波数領域が異なる 2 台の LCR メーターを購入し、現有の温度制御装置、電磁石と組み合わせて、液晶の誘電率と導電率を自動測定するシステムを構築した。

MBBA と同族の PBBA, BBBA 液晶を合成し、それらの試料で負の粘性を確認した。さらに、化学的に安定なディスプレイ用の D402 液晶に関して負の粘性を確認した。

負の粘性は、乱流の中で一方向に流れる平均的な流れによって発現する。そこで、この平均流を抽出する画像解析プログラムを作成し、平均流が試料全体に広がる過程を明らかにした。また、数値シミュレーションを用いて負の粘性状態を再現すること成功した。

1. まえがき

液晶電気対流は、散逸構造の格好の実験系として 1980 年代から長年研究されてきた。多くの研究者はパターンダイナミクスを研究対象にしていたが、

我々は散逸構造の下での輸送係数に興味を持ち、*p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline (MBBA) の電気対流の状態下の粘性の研究を行い、高電圧下で粘性率が電場の増加に伴って著しく減少することを発見した⁽¹⁾。この異常な粘性減少は、液晶自体の粘性が減少するのではなく、配向場と電場の相互作用により粘度計センサーに負の電氣的応力が働いたためと推定した。この考察によると、粘性減少は電気対流が存在する誘電異方性が負の液晶に限ると推定できるので、MBBA に誘電異方性が正の *p*-ethoxybenzylidene *p'*-cyano aniline (EBBA) 液晶を混合し、誘電異方性を負から正に徐々に変化させた試料の粘性の電圧変化を調べた。そして、誘電異方性が正になると、高電圧での粘性減少は存在しないことがわかった⁽²⁾。その後、粘度測定に用いるせん断速度を非常に遅くすると、粘性の測定値が負になることを発見した⁽³⁾。負の粘性が発現すると自発流れが生じるため、せん断速度を制御してせん断応力とせん断速度を測定すると、図 1 に示すような S 字特性があることを明らかにした。

印加する交流の周波数を高くしていくと、せん断速度とせん断応力の関係の S 字曲線は、通常の正の粘性を示す単調増加に変化する。図 2 にその様子を示す。せん断応力が 0 の時のせん断速度の値を、「自発せん断速度 (spontaneous shear rate)」と命名し

た。これは強磁性体での自発磁化に相当し、外部からの流れがなくても自発的に生じる流れの速さを示す負の粘性現象の特徴的な物理量である。周波数が50Hzでピーク値が90V, 110V, 130V, 150Vの交流をMBBA液晶に印加した場合について、自発せん断速度の交流周波数依存性を図3に示す。周波数が低い場合は乱流の中に平均的な流れが発生するため自発せん断速度が正になるが、周波数が高くと乱流も自発流れも発生しないので自発せん断速度は0になる。この自発せん断速度の周波数変化は相転移現象と似ている。ただし、この系は非平衡散逸系であるため、分岐現象である。自発せん断速度は強磁性相転移の秩序変数である磁化に対応するため、液晶系での低周波数側を ferroviscous 相、高周波数側を paraviscous 相と命名した。さらに、負の粘性に起因する機械的な自励振動を起こすことができる事を示した。これらの結果をPRE誌で報告した⁽³⁾。その後、MBBAと同じシッフ塩基系液晶である *p*-ethoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline (EBBA)での負の粘性の確認した⁽⁴⁾。

本研究開始当初は、負の粘性を示す液晶はMBBAとEBBAの2種類であった。しかし、MBBA, EBBAなどのシッフ塩基系液晶は、基本骨格にあるシッフ塩基が大気中の湿気により加水分解してしまうため、デバイスへの応用の点で問題があった。安定な負の誘電率異方性を持つディスプレイ用の混合液晶MLC2038 (Merck社) に対しても電場下での粘性測定が行われたが、負の粘性は発現しなかった。負の粘性現象をデバイスに応用するためには、安定で大きな負の粘性を示す液晶を探索する必要がある。また、負の粘性が発現するメカニズムについても十分な知見がなかった。そこで、貴財団からの助成を頂き、安定で大きな負の粘性効果を示す液晶の探索と負の粘性が発現するメカニズムの解明を目的として研究を行うことになった。

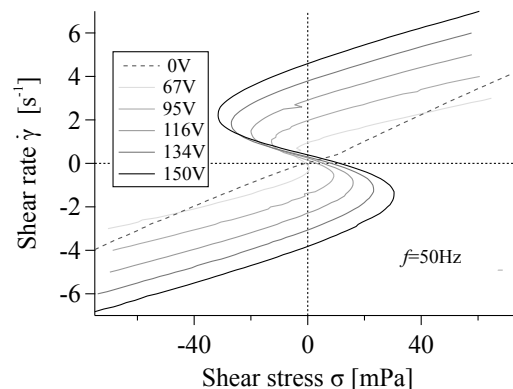


図1. MBBAに50Hzの交流を印加した時のせん断応力とせん断速度の関係

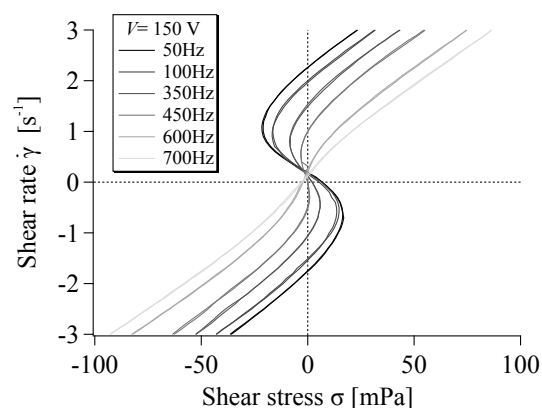


図2 MBBAに150Vの交流電圧を印加した時のせん断応力とせん断速度の関係の周波数変化

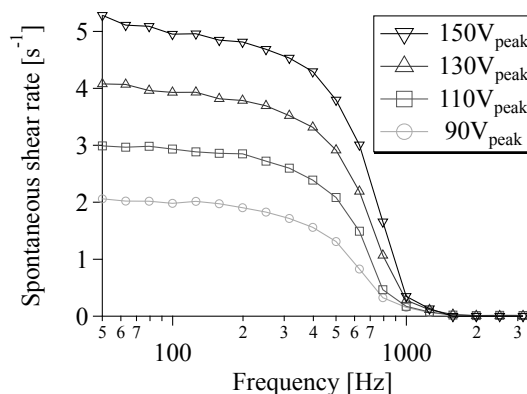


図3 MBBAの自発せん断速度の周波数依存性

2. 実験方法

この節では、本研究で実施した実験方法について説明する。

2.1 液晶の電気的特性の評価

負の粘性現象は電気対流によって引き起こされるので、使用する液晶の電気的性質に大きく依存する。そのため、液晶の誘電率異方性、導電率異方性の温度変化を計測する必要がある。液晶電気対流は、通常は負の誘電異方性を示す液晶に微量の導電性添加物を入れた試料で発現する。MBBA の場合は、骨格となるシッフ塩基の分解により MBBA の分子自身がイオンになるが、導電性を制御するために集荷ブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)などのイオンをドープする。この導電性により、電気対流の特性が大きく変化する。

貴財団の助成金でKeysight 社 E4980AL 型の LCR メーターと HIOKI 社の IM3590 型の LCR メーターを購入し、現有の温度制御装置、電磁石、電磁石用電源と組み合わせて、液晶の誘電率異方性、導電率異方性を自動で測定するシステムを構築した。図4にその概念図を示す。E4980AL と IM3590 は測定の周波数範囲が異なり、E4980 は 20Hz-1MHz、IM3590 は 1MHz~200kHz をカバーする。このシステムは National Instruments 社の LabVIEW でプログラムを組み、自動で測定ができるようにした。1年次には E4980AL を用いて一定の磁場の強さでの誘電率測定と、磁束密度を 0T から 1.3T まで変化させて測定するシステムを構築した。2年次には、IM3590 を組み入れて周波数の広い範囲で温度を自動的に変化させて測定できるように改良した。

この誘電率測定には、液晶を入れる専用の透明電極(ITO)付きのガラスセルが必要である。なお、この ITO 付きガラスは、フォトリソグラフィを用いて ITO パターン電極を作成した。

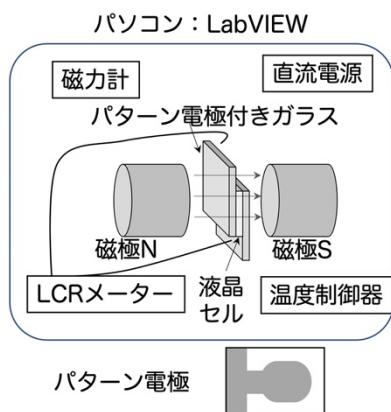


図4 電気的特性測定システムの概念図

2.2 液晶の電場下での粘性測定

粘性測定は本研究の最も基本的な実験方法である。図5にその概念図を示す。回転粘度計(Anton-Paar MCR302)のモーターは円形のセンサーを回転させ、一定の速さで回転させるためのトルクを測定するか、一定のトルクをかけた時の回転速度を測定する。上部の円板は透明電極付きのガラスで作成し、ガラスの上部からファイバー照明をあて、下部にビデオスコープを配置する。これにより、電場を掛けながらせん断下での液晶の構造を観測できるようになっている。任意波形発生器で正弦波を発生し、30倍のアンプで増幅し、上部の円板の透明電極と、下部の透明電極を介して液晶に印加する。アンプからの信号線のワイヤーは、上部円板の上に置かれたイオン液体の液だめの中に入れる。これによって、非常に粘性率が低い液晶の電場下での粘性が測定できる。

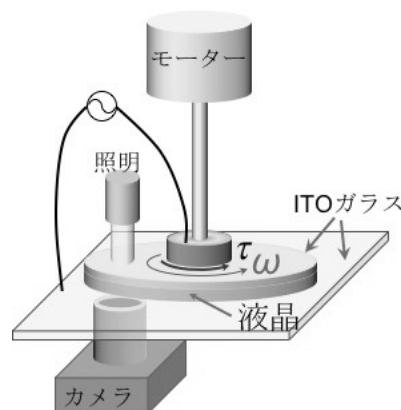


図5 粘度測定システムの概念図

2.3 乱流中の平均流を求める画像解析

負の粘性状態は、電場で誘起された乱流の中に平均的な流れが自発的に生じて、局所的な場所での平均流が時間と共に流れの方向が揃い、最終的に試料全体で一方向の渦状の大きな流れが生じるためと予想した。そこで、幅の細さが1mmの短尺状のITO電極をエッチング法で作成し、液晶を挟む上下のガラス上のITO短冊電極を90度の角度で交差させて、交差部分のみに電場がかかるような液晶セルを作成し(図6)、電極の交差部分で液晶対流の乱流状態での平均的な流れの解析を行うことにした。この実験では、液晶電気対流の標準試料であるMBBAを用いた。平均流の解析方法としては、512x512画素の観察画像を14x14の小画像 $I(\mathbf{r}, t)$ に分割し、各々の小画

像において、乱流パターンの時間変化から2次元相互時間相関関数

$$C(\mathbf{r}, \Delta t) = \langle I(\mathbf{r}, t + \Delta t) \cdot I(\mathbf{r}, t) \rangle$$

を計算し、各々の小画像において相関が最も高い位置が画像の中心 ($\mathbf{r} = \mathbf{0}$ の原点) からどの方向にどれだけ距離離れているかを求めた。図7にこの計算方法の概念図を示す。時間方向に約1000枚の画像を取り扱うため、計算量が非常に膨大になる。そのため、マルチコアの高性能CPUで同時に複数のコアで計算するプログラムを作成した。

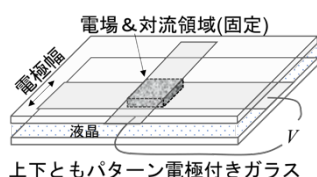


図6 乱流中の平均流を観察するためのパターン電極セル

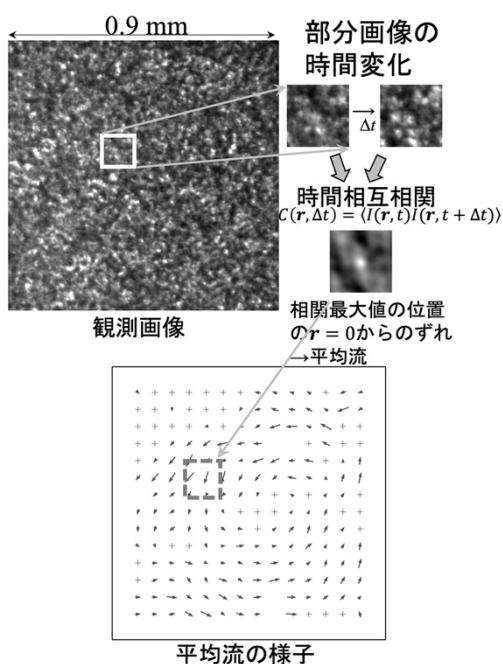


図7 平均流を求めるための画像解析法の概念図

3. 実験結果

3.1 負の粘性を示す液晶材料

MBBA, EBBA よりもアルキル基の長さが長い PBBA, BBBA 液晶を合成し、それらの試料に TBAB をドーピングして粘性測定を試みたところ、負の粘性が発現することがわかった。図8と図9に、PBBA, BBBA における60Hzの交流電場下でのせん断応力 (shear

stress) とせん断速度 (shear rate) の関係をそれぞれ示す。この実験では、せん断速度を制御してせん断応力を測定した。この関係がS字型の曲線になることは負の粘性を示すことを意味するため、PBBA, BBBA が負の粘性を示す液晶であることが明確にわかる。

自発せん断速度は周波数と電圧によって変化する。図10と図11にPBBAとBBBAのせん断応力の周波数と電場の依存性を濃淡画像でそれぞれ示す。濃淡の数値の単位は1/sである。自発せん断速度が最も大きい値を白、0を黒で表している。黒の領域が通常の粘性状態 (paraviscous state)、灰色から白の領域が自発的な流れが生じる負の粘性状態 ferroviscous state である。参考のため、MBBAの自発せん断応力の周波数と電場の依存性を図12に示す。PBBAとBBBAにおける自発せん断応力の周波数と電場の依存性は、MBBAのものとはほぼ同じであった。

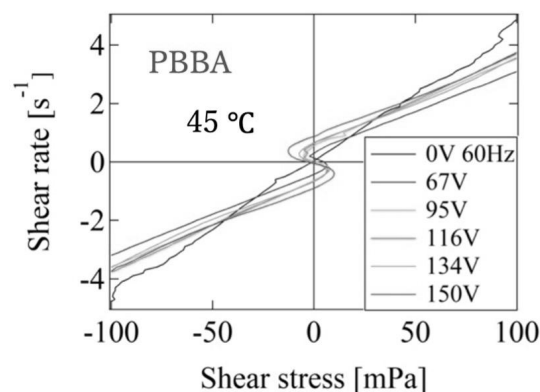


図8 PBBAのせん断応力とせん断速度の関係

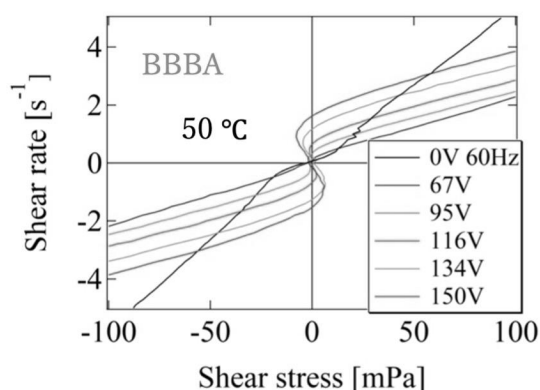


図9 BBBAのせん断応力とせん断速度の関係

PBBA, BBBA においても MBBA, EBBA と同様に、負の粘性はドーピングするイオン物質の量に強く依存し、イオ

ンの濃度が非常に少ない場合は、負の粘性の発現は見られなかった。しかし、負の粘性の絶対値は、MBBA, EBBA よりも小さく、実用という意味では有用なものではなかった。また、PBBA, BBBA もシッフ塩基系の液晶のため、加水分解によって試料の劣化が起こった。

化学的に安定で負の誘電異方性を持つ液晶で負の粘性が発現するかを確認する為に、メルク社製のディスプレイ用のネマチック液晶 ZLI2452, MLC2038 に TBAB をドーピングして電場下の粘性を測定したが、負の粘性は発現しなかった。これらのディスプレイ用液晶は、ドーピングするイオン性結晶を変えても負の粘性は発現しなかった。その後、東京化成製の D-402 液晶にイオン性結晶 TBABTPB をドーピングした試料で電場下の粘性を測定したところ、負の粘性を確認することができた。D-402 液晶に 50Hz の交流を印加した場合のせん断応力とせん断速度の関係を図 1 3 に示す。実線はせん断速度を制御してせん断応力を測定した結果であり、波線はせん断応力を制御してせん断速度を測定した結果である。また、自発せん断速度の周波数依存性を図 1 4 に示す。

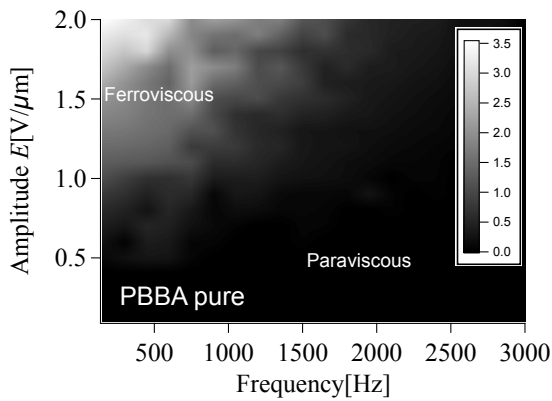


図 10 PBBA の自発せん断速度の周波数と電場依存性

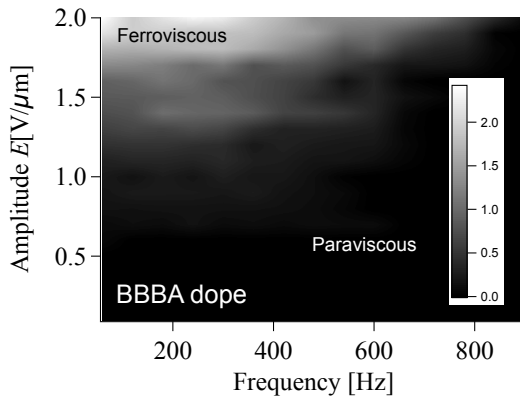


図 11 BBBA の自発せん断速度の周波数と電場依存性

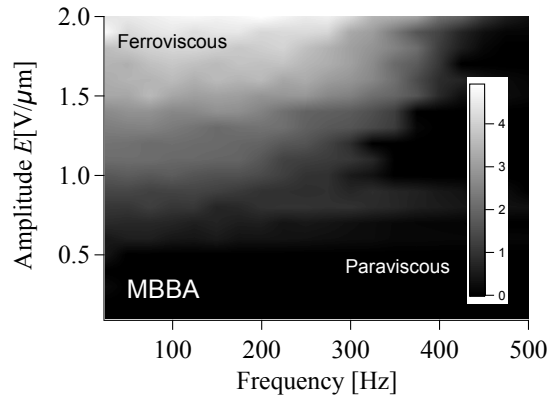


図 12 MBBA の自発せん断速度の周波数と電場依存性

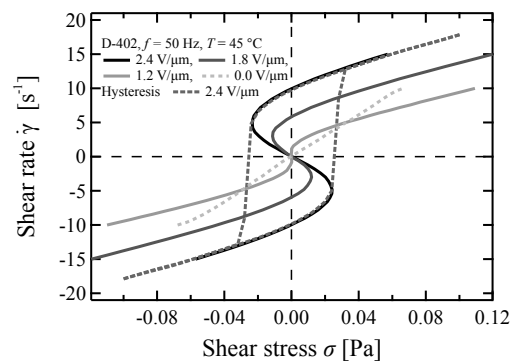


図 13 D-402 のせん断応力とせん断速度の関係

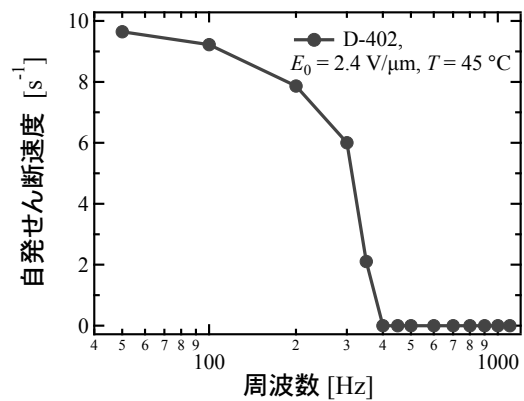


図 14 D-402 の自発せん断速度の周波数依存性

3. 2 乱流中の平均流の成長過程の解析結果

次に、画像解析による乱流下での平均流の解析結果を示す。図 6 に示す電極幅が 1mm の短冊状の透明電極を交差させた領域において、 $1.06V_{rms}/mm$, 50Hz の電場を印加した後の全体的な平均流の生成過程を図 1 5 に示す。矢印は局所的な平均流の方向と大きさを示す。ただし、流れの大きさは 5 倍に強調して示してある。負の粘性が発現する高電圧を液晶に印

加すると、予想通り局所的に平均流が発現し、時間と共にその方向が近傍領域で揃い、図15(d)のように試料全体に渡る渦乗の平均流に成長した。十分時間が経過した後の全体の平均流の大きさの電圧依存性は、電圧の増加とともに増加し、この振る舞いは過去に測定したMBBAの自発流れの電圧依存性とほぼ同じ依存性であった。電極幅を3mmに増やし、9mm²の領域で同じ実験を行ったところ、試料全体に渡る平均流は面積1mm²の試料に比べて形成されにくい事がわかった。

乱流領域全体に一方向の大きな回転流が形成される過程をより詳細に解析するために、図16の点線で示される領域における平均速度の動径方向成分 v_r と、平均速度の接線方向成分 v_t の電場の2乗依存性を調べた。その結果を図17に示す。動径方向成分はどの電場の値でもほぼゼロなのに対して、接線成分は高電圧側で電場の2乗に比例して増加することがわかる。電場の2乗に比例するのは、液晶と電場の相互作用自由エネルギー密度 F_{elec} が以下の形になることに所以する。

$$F_{elec} = -\frac{1}{2}\epsilon_{\perp}E^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\mathbf{n}\cdot\mathbf{E})^2$$

ここで、 \mathbf{n} は液晶の配向方向 (ディレクター)、 \mathbf{E} は電場、 ϵ_0 は真空の誘電率、 $\epsilon_{//}$ は液晶の長軸方向の誘電率、 ϵ_{\perp} は液晶の短軸方向の誘電率を表している。

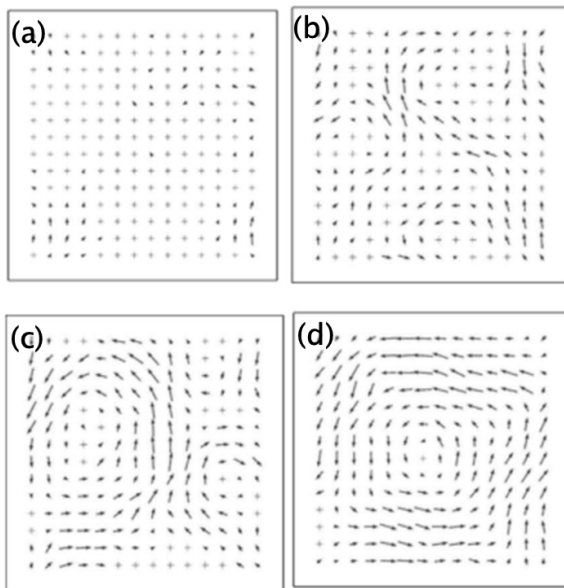


図15 短冊電極の交差領域での全体的な平均流の形成過程

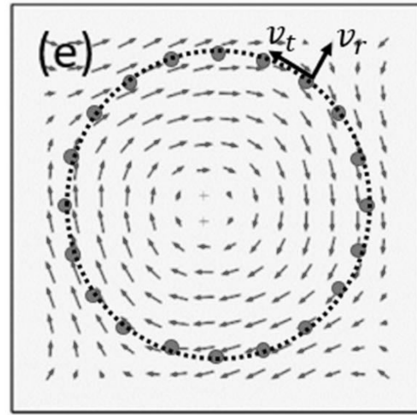


図16 全体的な平均流の形成過程の解析領域

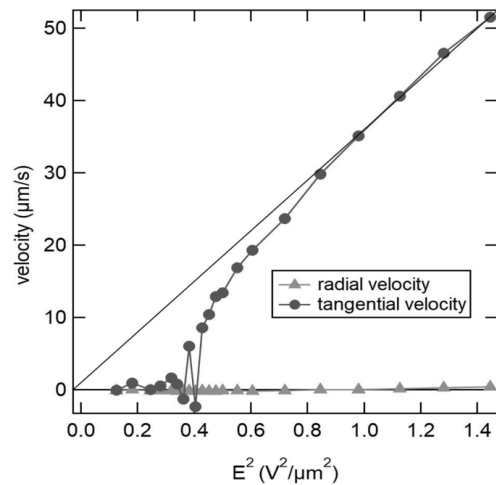


図17 動径方向、接線方向の速度の電場2乗依存性

4. 3次元数値シミュレーション

これまで実験によって負の粘性現象の特徴を研究してきたが、負の粘性現象の基本的な発現機構を解明するために、液晶の流体力学と電磁気学を基本にしてこの実験系のモデルを作成し、シミュレーションを行うことにした。

液晶の配向状態を2階のテンソルで表現し、液晶の粘性、弾性、電場と配向の相互作用に関わる自由エネルギー密度をオンサーガーの変分原理に従って液晶の流体としての基本方程式を導き⁽⁴⁾、電磁気学の基本方程式であるマックスウェル方程式と連立させ、これらの式をCOMSOLを用いて3次元で数値的に解いた。低電圧領域ではストライプ状の対流 (ウィリアムズドメイン) が出現し、電圧の増加とともに対流が複雑化して高電圧領域で乱流になるという実験結果をほぼ再現することができた。乱流状態では、液晶の配向方向が定義できないディスクリネーション

ンと呼ばれるトポロジカル欠陥が多数出現する。このディスクリネーションは、配向を流れに例えると渦の中心に相当する。図 1 8 に 300 mm×300mm×100mm の領域に MBBA 液晶を入れて 40V, 50Hz の電圧を印加して 15 秒後の液晶配向のテンソル秩序変数が 0.1 以下の領域（紐状領域）を示す。液晶の配向欠陥であるディスクリネーションでは、テンソル秩序変数の最大固有値に対する固有ベクトルの大きさがほぼ 0 になるので、この値が 0.1 以下になる場所にディスクリネーションが存在すると考えられる。矢印は、中央の断面における液晶の流れを示す。負の粘性が出現する乱流領域では、ディスクリネーションが多数励起される。このディスクリネーションは空間内で揺らいでいる閉じた紐状の形をしており、これも実験結果に対応していた。

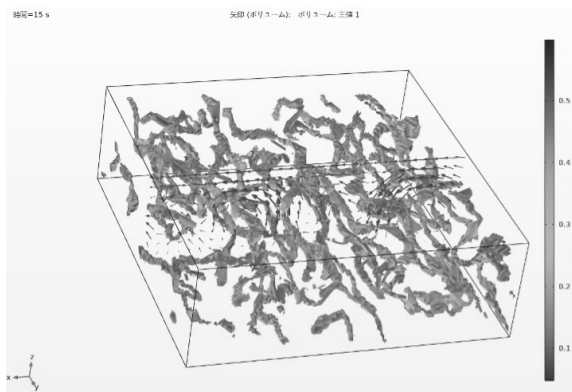


図 1 7 液晶電気対流の乱流状態におけるディスクリネーションの様子と流れ場のシミュレーション結果

5. まとめ

本研究によって、負の粘性を示す液晶の知見は増え、シッフ塩基系の液晶の場合、MBBA, EBBA, PBBA, BBBA の 4 つの液晶で負の粘性が確認された。シッフ塩基系液晶は化学的に安定なため、化学的に安定な液晶で負の粘性を示す液晶を探索したところ、D-402 が負の粘性を示すことがわかった。シッフ塩基の液晶の場合、コアであるシッフ塩基の両横のアルキル基の長さによって負の粘性値が変わる事がわかった。この知見は、今後の研究の為には重要な知見と言える。MBBA よりもはるかに大きな負の粘性を示す化学的に安定な液晶はまだ見つからないので、引き続き液晶の探索は継続する。

短冊状電極の液晶セルを用いた乱流の画像解析に

より、負の粘性というレオロジー特性は、乱流の中に平均流が局所的に発生し、それらの時間の経過とともに試料全体に渡る平均流に成長することに起因するという予測が正しいことが明らかになった。

シミュレーションによって負の粘性を再現する事ができたことは、負の粘性の研究全体の中で最も大きな進展と言える。本研究を始めた頃は、最も低電圧のウイリアムズドメインでさえもシミュレーションで再現されてはいなかった。また、テンソル秩序変数を用いているので、乱流状態で発現するディスクリネーションが再現できたことも価値のある研究成果と考えている。ただし、現在のコンピュータでは実際の実験系を十分細かい空間メッシュに分けて計算することはできないため、現時点ではシミュレーションの結果について定量的な議論をできる段階ではない。シミュレーションを行うためには、粘性、弾性、誘電性などの多くの物質定数が必要となるが、これら全ての物性値を実験的に得ることは容易ではない。古くから良く知られたシッフ塩基性液晶でさえ、シミュレーションに必要な物性定数がわかっていないのは MBBA と EBBA のみである。したがって、まずは MBBA の物性値の一つを変化させて、負の粘性に寄与する因子を見つける手法でシミュレーションによる研究を進める予定である。

本研究で得られる知見は、負の粘性に関する現象のみならず、一般的な液晶電気対流の研究に関しても有益である。本研究に関連して、MBBA 液晶の電気対流が存在する場合にネマチック相と等方相の相転移が電場がない時と比べて変化する現象について研究を行った^[1]。この研究においても、MBBA 液晶の乱流状態における負の粘性状態の知見を参照しており、本研究で得た知見が役に立った。

発表論文

- [1] Voltage Dependence of Phase Transition Temperatures of a Nematic Liquid Crystal under AC Field-Driven Electroconvection,
Jong-Hoon Huh and Tomoyuki Nagaya,
J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 91, No. 9 (2022) p. 094604/1-5.

口頭発表

1. 電場誘起の MBBA 同族液晶の負の粘性

- 小林史明, 氏家誠司, 折原宏, 長屋智之
第76回年次大会 (2021年) オンライン開催 2021年3月
2. 電気対流によって誘起されるシッフ塩基液晶の負の粘性
長屋智之, 津田洋介, 氏家誠司, 後藤善友, 小林史明, 折原宏
西日本非線形研究会 2020 オンライン開催 2020年7月
 3. Discovery of negative viscosity state in liquid crystals under an electric field
Tomoyuki NAGAYA and Hiroshi ORIHARA
2nd International Conference on Optics and Photonics
Negresco Hotel, Nice France(オンラインHybrid) Keynote
招待講演 2020年10月
 4. 液晶乱流による負の粘性と自励振動
小林史明, 氏家誠司, 折原宏, 長屋智之
西日本非線形研究会 2021 オンライン開催 2021年7月
 5. 液晶乱流中における巨視的自発流れの発生 I
武田純, 芳原晃旗, 佐々木裕司, 小林史明, 長屋智之, 折原宏
第69回レオロジー討論会 オンライン開催 2021年10月
 6. 液晶乱流中における巨視的自発流れの発生 II
芳原晃旗, 武田純, 佐々木裕司, 小林史明, 長屋智之, 折原宏
第69回レオロジー討論会 オンライン開催 2021年10月
 7. 種々の液晶での液晶乱流による負の粘性の探索
小林史明, 折原宏, 長屋智之, 氏家誠司
日本物理学会第77回年次大会 オンライン開催 2022年3月
 8. 液晶の電場誘起乱流による降伏応力の発生
小林史明, 氏家誠司, 長屋智之, 折原宏
西日本非線形研究会 2022 オンライン開催 2022年7月
 9. 液晶における電場誘起乱流のシミュレーション
折原 宏, 芳原晃旗, 長屋智之
日本レオロジー学会 第70回レオロジー討論会
金沢 2022年9月
 10. 液晶電気対流系における負の粘性現象のノイズ応答
長屋智之, 松久保孝朗, 許 宗焄, 小林史明, 折原 宏
日本物理学会第78回年次大会 オンライン開催 2023年3月

- of turbulence,
H. Orihara, Y. Harada, F. Kobayashi, Y. Sasaki, S. Fujii, Y. Satou, Y. Goto and T. Nagaya, Phys. Rev. E, Vol. 99, No. 1(2019) p. 012701/1-10.
- (4) Negative viscosity of liquid crystals in the presence of turbulence: Conductivity dependence, phase diagram, and self-oscillation,
F. Kobayashi, Y. Sasaki, S. Fujii, H. Orihara and T. Nagaya, Phys. Rev. E, Vol. 101, No. 2(2020) p. 022702/1-9.
 - (5) Q-tensor model for electrokinetics in nematic liquid crystal,
O. M. Tovkach, Christopher Conklin, M. Carme Calderer, Dmitry Golovaty, Oleg D. Lavrentovich, Jorge Viñals, and Noel J. Walkington, Phys. Rev. Fluids Vol. 2, No. 5 (2017) p. 053302/1-21.

参考文献

- (1) Apparent viscosity of *p*-methoxybenzylidene-*p'*-*n*-butylaniline in the presence of electrohydrodynamic convection,
T. Nagaya, M. Niu, S. Nara, Y. H. Na and Hiroshi Orihara
Phys. Rev. E, Vol. 87, No. 1(2013) p. 012501/1-10.
- (2) Viscosity of Liquid Crystal Mixtures in the Presence of Electroconvection,
T. Nagaya, Y. Satou, Y. Goto, Y. Hidaka and H. Orihara, J. Phys. Soc Jpn, Vol. 85, No. 7(2016) p. 074002/1-4.
- (3) Negative viscosity of a liquid crystal in the presence