Award Lecture Article

Nonequilibrium Structure and Fluctuation
of Soft Matter under Shear FlowHiroshi ORIHARA[†]Division of Applied Physics, Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

Shear flow can change not only the structure of soft matter but also the nature of fluctuation and response by breaking the time-reversal symmetry. We constructed a system combining a rheometer and a confocal laser scanning microscope to observe three-dimensional structure under shear flow and measure shear stress at the same time. Here, we present our results. First, we investigated the structural change of an immiscible blend subjected to a step electric field under shear flow. The relation between the structural change and the transient shear stress was discussed in terms of the interface tensor characterizing the orientation distribution of interfaces. Next, Brownian motion in a simple shear flow was investigated by using a new method for observation and analysis. We found that the mean-square displacement consists of an anomalous t^3 term in addition to the normal Einstein diffusion term linear in t . Last, we investigated the linear response of shear stress to ac electric fields under shear flow in a nematic liquid crystal. Although the Debye-type response was obtained at low shear rates, discrepancies were observed at high shear rates. Nonconservative forces were found to play an important role in determining the fluctuation dynamics.

Key Words: Soft matter / Nonequilibrium / Shear flow / Fluctuation / Response

せん断流下におけるソフトマターの非平衡構造とゆらぎの研究

折原 宏[†]

(原稿受理: 2017 年 9 月 13 日)

1. はじめに

せん断流は、ソフトマターの空間構造を一変させるだけでなく、時間反転対称性を破ることによりゆらぎや応答の性質をも変化させる。本研究ではレオメーターと共焦点レーザー顕微鏡を組み合わせた装置を製作し、せん断流下でソフトマターの非平衡構造とゆらぎの研究を行った。本稿ではそれらの結果を紹介する。

まず、定常せん断流下で非相溶高分子ブレンドにステップ電場を印加したときの 3 次元構造とせん断応力の同時測定を行ない、過渡過程における構造とレオロジー特性の関係を調べた。3 次元画像から界面テンソルと呼ばれる界面の形状を特徴づける量を計算した。粘度の等しいブレンドでは全応力は粘性応力、界面張力および電気的応力の和となるが、これらを実験的に分離し、さらに界面テンソルとの関係を明らかにした。

次に、せん断流下におけるブラウン運動を新たに考案した観測方法と解析方法により調べ、平均自乗変位に通常の時間の線形項（正常拡散）に加え、3 次項（異常拡散）が存在す

ることを直接示した。また、振動せん断流下における拡散の性質を実験、理論の両面から調べた。さらに、持続確率と呼ばれる量を用いてせん断流下におけるブラウン運動の統計的性質を調べた。

最後に、定常せん断流下におけるネマチック液晶の交流電場に対する応力応答を調べた。低せん断流下ではデバイ型の応答が観測されたが、高せん断流下では非デバイ型の応答が現れ、せん断流により生じた非保存力が重要な役割を果たしていることが明らかになった。さらに、直流電場を印加した場合には高周波側で応力応答が減衰せず一定値を取ることが見出された。これらの結果を液晶のダイナミクスを記述する代表的な理論であるエリクセン-レスリー理論を用いて考察した。

2. 定常せん断流下でステップ電場を印加したときの
非相溶高分子ブレンドの構造と応力変化

電場を印加すると粘度が可逆的に変化する流体は電気粘性流体と呼ばれ、微粒子分散系および均一系に大別されていたが、我々は非相溶高分子ブレンドでも電気粘性効果が発現することを示し、その発現機構の詳細を調べた¹⁻¹¹⁾。Fig. 1 に構造観察と応力測定を同時に行うために使用した装置を示す。流体としては、液晶性高分子（LCP）（ただし、等方相）と

[†] 北海道大学大学院 工学研究院応用物理学部門
〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目
E-mail: orihara@eng.hokudai.ac.jp

Fig. 1 (a) Schematic illustration of the system combining a rheometer and a confocal scanning laser microscope, and (b) details of the sample space.

Fig. 2 Transient shear stress under a step electric field. Off-diagonal elements of the interface tensor are also shown.

ポリイソブチレン (PIB) のブレンドを用いた。ただし、粘度差に起因する応力解析の複雑さを避けるために、2種類の粘度の異なる PIB を混合し、LCP の粘度と等しくした。定常せん断流下 ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) でステップ電場 ($6 \text{ kV}_{\text{amp}}/\text{mm}$) を印加したときのせん断応力の時間依存性を Fig. 2 に示す。時刻 $t=0$ で電場を速度勾配の方向に印加している。電場を印加した直後に応力が増大し、極大に達した後にゆっくりと減少し、ほぼ一定となる。

応力測定と同時に得られた3次元画像を Fig. 3 に示す。流れの方向を x 軸、電場の方向を z 軸とした。電場印加前は PIB 中に LCP がドロプレットとして分散している (0 s)。電場印加直後にドロプレットは電場方向に伸びるとともに、合体も起こり、カラム的な構造ができる (1 s)。この変化に対応して応力が増大する。時間が経過すると、さらにカラムは伸びるとともにせん断流れによって傾き (2–3 s)、応力もさらに増大する。傾きがさらに大きくなると (4 s)、応力は減少に転じる。最終的には、カラムが合体し、ドロプレット分散相とはトポロジー的に異なるネットワークが形成される (8 s)。

構造の異方性の程度は、以下の界面テンソル $q_{\alpha\beta}$ を用いて表わすことができる。

Fig. 3 3D images in transient process, where the x , y and z axes are taken along the flow, vorticity and velocity gradient (electric field) directions, respectively. The corresponding movie is provided in Ref. [11].

$$q_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \int \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) dS \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{n}$ は界面上の単位法線ベクトルで、積分は全界面にわたって行なう。 V は系の体積である。界面が存在するとその界面張力が応力に寄与するが、それが界面テンソルを用いて $-\Gamma q_{\alpha\beta}$ となることが導かれている。ただし、 Γ は界面張力である。本実験で測定している応力は σ_{xx} であるので、界面からの寄与は $-q_{xx}$ に比例する筈である。Fig. 2 に $-q_{xx}$ の時間依存性を示すが、応力の変化と良く似ている。粘度の等しいブレンドの場合、 σ_{xx} は界面からの寄与 $\sigma_{if} = -\Gamma q_{xx}$ の他に、バルクの粘度からの寄与 $\sigma_v = \eta \dot{\gamma}$ (η : 粘度) および界面に作用するマクスウェル応力 σ_e から成る。バルクの応力はせん断流れを止めればなくなる。同様にマクスウェル応力は電場を切れば消失する。このことを利用して、実験的にこれら3つの応力を分離することができる。Fig. 4 (a) にせん断流下でステップ電場を印加した後に、繰り返し瞬間的に電場とせん断を停止した際の応力変化を示す。6.8 s の近傍を拡大したものを Fig. 4 (b) に示す。電場を切ったときの応力の減少分が σ_e に、さらにせん断を切ったときの減少分が σ_v に対応する。せん断を停止した後の応力が σ_{if} になる。その後、せん断と電場を再び速やかに印加する。Fig. 2 と Fig. 4 (a) が電場とせん断速度を OFF, ON させている部分以外ではほとんど同じであることから、このような電場およびせん断の瞬間的な切断は全体の応力、すなわち構造を変化させていないことがわかる。このようにして分離された3つの応力の時間依存性を Fig. 5 に示す。バルクの粘度は時間に依存せず、ほとんど一定である。これに対して、界面およびマクスウェル応力は同じような時間変化をしている。界面からの寄与は理論から $-q_{xx}$ に比例しているが、マクスウェル応力も比例しているように見える。Fig. 6 にこれらの関係を示す。マクスウェル応力に関しても関係式 $\sigma_e = -\Gamma_e q_{xx}$ が成立していることがわかる。以下のように Γ_e の表式を理論的に導出することができる。簡単のため同じ大きさの楕円のドロプレットが流体中に分散しているとすると、流体力学的トルクと静電的トルクの釣り合いから、 $\sigma_e = -K^{(e)} \phi / v$ が得られる¹²⁾。ただし、 ϕ と v はそれぞれドロプレットの体積分率および一つのドロプレットの体積である。 $K^{(e)}$ は過度ベクトル方向のトルクであり、電場の大きさ E と電場方向の双極子モーメント p を用いて $K^{(e)} = -pE$ と表すことができる。詳細は省略するが、双極子モーメントは脱分極因子を用いて表すことができ、さらに脱分極因子を界面テンソルで近似すると、

$$\Gamma_e = \frac{9\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)^2} E^2 V_d / S \quad (2)$$

が導出される。ここで、 ε_1 と ε_2 はそれぞれドロプレットとマトリックスの誘電率であり、 V_d はドロプレットすべての体積、 S は全界面の面積である。実験から得られた Γ_e は上式から計算した値と比較すると半分程度であったが、かなり荒い近似をしたことを考えれば悪くない一致と言える。なお、

Fig. 4 (a) Time dependence of the shear stress when the electric field and the shear flow are removed intermittently and (b) a part expanded between 6.6 and 7 s.

Fig. 5 Time dependence of viscous stress σ_v , interfacial stress σ_{if} and electric stress σ_e .

Fig. 6 Dependence of σ_{if} and σ_e on $-q_{zx}$.

界面張力 Γ に対して Γ_e は静電的界面張力と呼ぶことができる。

以上のように、非相溶ブレンドにおける応力と構造は界面テンソルを通して関係づけられることが明らかとなった。

3. せん断流下におけるブラウン運動

ブラウン運動による微粒子の拡散に着目すると、静止流体中では粒子の平均自乗変位は時間 t に比例することは良く知られているが、単純せん断流下では t の 3 乗に比例する項が加わる（異常拡散）が理論的に予言されていた^{13,14}。しかし、これまでに光散乱法を用いた実験等がなされたが、異常拡散を明確に捉えた実験例はない。そこで本研究では、共焦点レーザー顕微鏡を用いてせん断流下にある蛍光粒子を観測し、新たな解析法を考案することにより異常拡散の実験的検証を試みた¹⁵。

まず、解析方法を簡単に説明する。定常せん断流の流れの方向に x 軸を、速度勾配方向に z 軸を、渦度の方向に y 軸をとる。せん断流下のランジュバン方程式を解くことにより、流れ方向の平均自乗変位 (MSD) は

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2Dt + \frac{2}{3} D(\dot{\gamma}t)^2 t + (\dot{\gamma}zt(0))^2 \quad (3)$$

となることが示されている。ただし、拡散定数 D は水の粘度 η と粒子の直径 a を用いて、 $D = k_B T / 6\pi\eta a$ で与えられる。右辺第 2 項が異常拡散を表す。第 3 項はせん断流れによるドリフトを表わしているが、通常この項は異常拡散の項に比べ圧倒的に大きく、異常拡散の観測を難しくしている。粒子の z 座標が求められればこの項を差し引くことができるが、実験上は難しい。そこで、本研究では x 座標のみを用いて異常拡散の検出を試みた。そのために新たに以下の変数 $\tilde{x}(t)$ を定義する。

$$\tilde{x}(t) \equiv [(x(2t) - x(t)) - (x(t) - x(0))] / \sqrt{2} \quad (4)$$

ランジュバン方程式より $\tilde{x}(t)$ の MSD を計算すると

$$\langle (\tilde{x}(t))^2 \rangle = 2Dt + \frac{2}{3} D(\dot{\gamma}t)^2 t \quad (5)$$

となり、 $x(t)$ の MSD から上のドリフト項を差し引いたもの

Fig. 7 MSDs of $\tilde{x}(t)$ and $x(t)$.

になっていることがわかる。なお、 y 方向の MSD は平衡系と変わらず、 $\langle (y(t) - y(0))^2 \rangle = 2Dt$ となる。

実験では水中に分散させた約 800 個の蛍光微粒子を観測し、MSD の平均を計算した。Fig. 7 に直径 0.5 と 1 μm に対するせん断速度 2 s^{-1} を印加したときの $\tilde{x}(t)$ と $y(t)$ の MSD を示す。 $y(t)$ に関してはデータ点は直線に乗っており、正常拡散である。傾きは粒子の直径に反比例しているのがわかる。これに対して、 x 方向では MSD は直線から外れ、3 次項の寄与があることがわかる。実線は理論値であるが、ほぼ一致している。このように異常拡散の存在を実験的に検証することができた。

次に、正弦的に振動するせん断ひずみの中での拡散を調べてみた¹⁶⁾。この場合、ひずみおよびせん断速度は 1 周期の後に元に戻るが、その間の流れ方向の拡散は通常の拡散より大きくなる。せん断ひずみが $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \varphi)$ のように変化するとき、ランジュバン方程式を解くと時刻 $t=0$ に対する時刻 $t=nT$ ($T=2\pi/\omega$: 周期, n : 自然数) での平均自乗変位は $\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D_{\text{eff}}t$ のように経過時間に比例するが、有効拡散定数は

$$D_{\text{eff}} = D \left[1 + \frac{\gamma_0^2}{2} (2 \sin^2 \varphi + 1) \right] \quad (6)$$

となり、せん断のないときの拡散定数 D より大きくなる。増加分はひずみ振幅 γ_0 の自乗に比例し、さらに初期位相 φ に依存するのが特徴である。 $\varphi=0$ のとき最小、 $\varphi=90^\circ$ のとき最大になる。

観測方法は基本的には先の定常せん断流の場合と同じである。Fig. 8 に直径 0.5 μm の粒子に対する $\varphi=90^\circ$ におけるひずみ振幅 γ_0 を変えたときの MSD を示す。流れ方向 (a) と垂直な方向 (b) の MSD はともに時間に比例しているが、垂直な方向の MSD が γ_0 に依存しないのに対し、流れ方向の MSD は γ_0 が大きくなると増大している。直径 0.5 および 1.0 μm の粒子に対する有効拡散定数 D_{eff} の γ_0 依存性を Fig. 9 に示す。流れ方向に対しては D_{eff} は γ_0 の 2 次関数的に増大している。実線は理論であるが、実験と良く一致している。

Fig. 8 MSDs of (a) $\Delta x(t)$ and (b) $\Delta y(t)$ for particles with a diameter of 0.5 μm . Sinusoidal shear strains were applied with amplitudes of 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0 for a fixed phase of $\varphi=90^\circ$. Fig. 9 Strain amplitude dependence of the effective diffusion constant D_{eff} for particles with diameters of 0.5 and 1.0 μm at $\varphi=90^\circ$. Solid curves are theoretical results.

次に、粒径 1.0 μm の粒子に対する $\gamma_0=0.8$ のときの D_{eff} の位相 φ 依存性を Fig. 10 に示す。位相に対して振動しているのがわかる。実線は式 (6) で与えられる理論であるが、実験結果を良く再現している。

せん断流下のブラウン運動のもう一つの話題として、持続確率がある。これは一般に系がどの程度の時間に渡って初期の記憶を持続できるかの指標となるものである。具体的には

Fig. 10 Phase dependence of the effective diffusion constant D_{eff} for particles with a diameter of $1.0 \mu\text{m}$ at $\gamma_0 = 0.8$. A solid curve is a theoretical result.

確率変数 $x(t)$ が時間 t の間に時刻 $t=0$ の値に戻らない確率として定義される。多くの場合、この確率 $P(t)$ はべき則 $P(t) \propto t^{-\theta}$ に従う。持続指数 θ はいろいろな系において調べられており、通常のブラウン運動では $\theta = 1/2$ となることが知られている。最近、定常せん断流下における指数が理論的に計算され、短時間領域においては $\theta = 1/2$ 、長時間においてはせん断流の効果により $\theta = 1/4$ へとクロスオーバーすることが示されている¹⁷⁾。そこで、我々は先に示した定常せん断流下のブラウン運動の観測結果から持続確率を求めてみた¹⁸⁾。

まず、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の粒子に対する静止流体中の持続確率を Fig. 11 に示す。理論で予想された $\theta = 1/2$ が確認できる。せん断流下では、しかし、先に述べたように流れによるドリフト分を差し引くことが困難であるので、 $\tilde{x}(t)$ に対する持続確率を求めた。ただし、MSD に関しては $x(t)$ と $\tilde{x}(t)$ は同じ結果を与えるが、持続確率に関しては同じ結果を与えない。理論的には2時間相関関数から近似的に持続指数が求められることが示されている。ここでは2通りの近似式を用いてせん断流下の $\tilde{x}(t)$ に対する指数を計算してみた。第1の方法では短時間領域で $\theta = 2.41$ 、長時間領域で $\theta = 0.80$ が得られた。第2の方法では短時間領域は計算できず、長時間領域では $\theta = 0.67$ となった。いずれにしても、 $x(t)$ の持続指数とは異なり、確率過程として異なることがわかる。実験的に求めた $\tilde{x}(t)$ の持続確率を Fig. 12 に示す。無せん断下およびせん断下であっても短時間側では $\theta = 2.41$ に近い。せん断下の長時間側では傾きが緩くなり、 $\theta = 0.80$ および $\theta = 0.67$ に近くなっている。以上のようにせん断流はMSDだけでなく、持続確率をも定性的に変えることが実験および理論の両面から明らかになった。

4. せん断流下におけるネマチック液晶の交流電場に対する応力応答

ネマチック液晶では棒状分子の方向が平均的に揃っており、その方向を表わす単位ベクトルはダイレクターと呼ばれる。

Fig. 11 Log-log plot of the persistence probability $P(t)$ of $x(t)$ for particles with a diameter of $0.5 \mu\text{m}$. The solid line is a plot of $t^{-1/2}$.

Fig. 12 Log-log plot of the persistence probability $P(t)$ of $\tilde{x}(t)$ for particles with a diameter of $0.5 \mu\text{m}$ for $\dot{\gamma} = 0, 1, 2$ and 4 s^{-1} .

ある種の液晶では定常せん断流を印加すると流れの方向から一定の角度をなす方向にダイレクターが配向する（流動配向）。エリクセンレスリー（EL）理論から流動配向角 θ_0 は $\cos 2\theta_0 = -\gamma_1/\gamma_2$ で与えられる。ただし、 γ_1 と γ_2 は粘性係数である。この状態でせん断速度方向に微小な交流電場を印加すると、誘電率異方性が正（分子長軸方向の誘電率が短軸方向より大きい）の液晶ではダイレクターが流動配向方向から電場方向に向きを変えようとし、その結果応力も変化する。本研究では、定常せん断流を印加することによって非平衡定常系とした液晶における配向の応答を実験・理論の両面から明らかにした¹⁹⁾。

室温 25°C で、液晶 4'-シアノ-4'-ペンチルビフェニル

(5 CB) を直径 35 mm の回転板と ITO ガラス板 (間隔 300 μm) の間に挟み, せん断流と交流電場を印加し, レオメータにより応力の変化を測定した. $E = E_0 \cos \omega t$ の微小交流電場を印加したときのせん断応力は以下のように表すことができる.

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_{2,0} + \text{Re}[\sigma_{2,2}(\omega)e^{2i\omega t}] \quad (7)$$

ここで σ_0 は印加電場に依らない項, $\sigma_{2,0}$ 及び $\sigma_{2,2}$ は印加電場の自乗に比例する. Fig. 13 に異なるせん断速度を印加したときの $\sigma_{2,2}(\omega)$ の周波数依存性を示す. せん断速度が小さいとき (5 s^{-1}) はデバイ型の分散を示すが, せん断速度が高くなるにつれて虚部のピーク位置が高周波側にシフトするだけでなく, ピーク幅が狭くなるとともに実部の負になる領域が顕著になってくる. 電場を印加したときに配向ベクトルは流れと電場を含む面内で微小角度 $\Delta\theta$ 回転すると仮定すると, エリクセン-レスリー (EL) 理論より $\sigma_{2,2}(\omega)$ はデバイ型となることを示すことができる. 以下では, 高せん断側のデバイ型からのはずれを考察する.

これらの特徴を再現するために, 液晶分子の回転 $\Delta\theta$ の他にこれと直交するもう 1 つの回転 $\Delta\theta'$ があり, これらがカップリングしているモデルを考えた. このとき液晶分子の運動方程式は

$$\gamma_1 \frac{d\Delta\theta}{dt} = -a_{11}\Delta\theta - a_{12}\Delta\theta' + \text{Re}[K_1 e^{i2\omega t}] \quad (8.a)$$

$$\gamma_1 \frac{d\Delta\theta'}{dt} = -a_{21}\Delta\theta - a_{22}\Delta\theta' + \text{Re}[K_2 e^{i2\omega t}] \quad (8.b)$$

と書ける. ただし, γ_1 は回転の粘度係数である. 係数 a_{ij} はせん断速度の関数であり, 平衡系では関係 $a_{12} = a_{21}$ が成り立つが, 非平衡系では一般には成立しない. これは配向ベクトルに働く力が非保存力であることを意味している. 式 (8) を解くと $\sigma_{2,2}(\omega)$ は

$$\sigma_{2,2}(\omega) = \frac{A_1}{1 + i2\omega/\lambda_1} + \frac{A_2}{1 + i2\omega/\lambda_2} \quad (9)$$

となる. ここで, 固有値 λ_1, λ_2 は

$$\lambda_{1,2} = \frac{a_{11} + a_{22} \pm \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}a_{21}}}{4\gamma_1\gamma_2} \quad (10)$$

と与えられる. 式 (9) を用い, 実験結果をフィッティングしたところ, 実験結果と良く一致する結果を得た (Fig. 13 の

Fig. 14 Shear rate dependence of the eigenvalues in a complex plane.

Fig. 13 Frequency dispersions of $\sigma_{2,2}(\omega)$ as a function of 2ω at several shear rates for $E_0 = 14.1 \text{ V/mm}$. A dashed line in (a) is the Debye-type dispersion, and solid lines are the best fits to the two-mode coupling model.

実線)。フィッティングより得た λ_1, λ_2 のせん断速度依存性を複素平面にプロットした (Fig. 14)。せん断速度が小さいうちは2つの固有値は実軸上にあるが、せん断速度を上げて行くとこれらは互いに近づき、せん断速度 30 s^{-1} 付近で複素数になり、さらにせん断速度を大きくすると互いに離れて行く。式 (10) により、 λ_1, λ_2 が複素数になると、 $a_{12}a_{21} < 0$ となっていないといけなことがわかる。つまり、 $a_{12} \neq a_{21}$ であり、非保存力が存在していることがわかる。詳しい解析によると、低せん断側でもすでに非保存力が存在していることが示される。本研究ではさらに EL 理論から非保存力の存在を導出している²⁰⁾。

上では流動配向しているネマチック液晶に微小な交流電場を印加したときの応力応答を調べたが、ここでは直流電場も印加したときの応力応答を調べる^{21,22)}。交流電場のみでは 2ω 成分のみが現れたが、直流電場も印加すると ω 成分も現れる。ここでは非保存力に関係した回転 $\Delta\theta'$ を無視する。直流電場を印加するとダイレクターは流れと電場を含む面内に束縛されるようになるため、 $\Delta\theta'$ をゼロとすることができる。印加電場は $E(t) = E_0 + \Delta E \cos \omega t$ と書ける。交流電場がゼロで直流電場 E_0 のみが印加されている場合、流動配向角は以下のように変化する²³⁾。

$$\theta_0 = \cos^{-1} \sqrt{\frac{(\epsilon_0 \Delta E E_0)^2 \gamma_1 \gamma_2^2 + \gamma_2^2 \dot{\gamma}^2 - \sqrt{(\epsilon_0 \Delta E E_0)^2 ((\epsilon_0 \Delta E E_0)^2 + (\gamma_1^2 - \gamma_2^2) \dot{\gamma}^2)}}{2((\epsilon_0 \Delta E E_0)^2 + \gamma_2^2 \dot{\gamma}^2)}} \quad (11)$$

直流電場により流動配向角が変化し、さらに応力が変化する現象 (電気粘性効果) はすでに調べられている²¹⁾。上式で $E_0 = 0$ とすれば先に述べた通常の流動配向角が得られる。誘電率異方性が正のネマチック液晶では、直流電場を大きくすると θ_0 は増大し、ある値で飽和する。EL 理論において摂動

論を適用し ΔE について2次の項までをとると配向角の変化 $\Delta\theta$ は

$$\Delta\theta(t) = \Delta\theta_{2,0} + \text{Re}[\Delta\theta_{1,1} e^{i\omega t}] + \text{Re}[\Delta\theta_{2,2} e^{i2\omega t}] \quad (12)$$

となる。 $\Delta\theta_{1,1}$ は以下のように与えられる。

$$\Delta\theta_{1,1}(\omega) = -\frac{\epsilon_0 \Delta E E_0 \Delta E \sin 2\theta_0}{i\omega\tau + 1} \frac{\tau}{\gamma_1} \quad (13)$$

$\Delta\theta_{2,0}$ および $\Delta\theta_{2,2}$ については式が煩雑になるので省略する。式 (13) の緩和時間 τ は

$$\tau = -\frac{\gamma_1}{\dot{\gamma} \gamma_2 \sin 2\theta_0 + \epsilon_0 \Delta E E_0^2 \cos 2\theta_0} \quad (14)$$

である。ここで、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ΔE は誘電率異方性 (分子長軸方向の比誘電率から短軸方向の比誘電率を引いたもの) である。式 (13) から周波数 ω で振動し、電場に比例する成分は緩和時間 τ を持つデバイ型であることがわかる。さらに、式 (13) を EL 理論の応力の表式に代入すると、

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \Delta\sigma_{2,0} + \text{Re}[\Delta\sigma_{1,1}(\omega) e^{i\omega t}] + \text{Re}[\Delta\sigma_{2,2}(\omega) e^{i2\omega t}] \quad (15)$$

が得られ、 $\Delta\sigma_{1,1}$ は

$$\Delta\sigma_{1,1}(\omega) = \dot{\gamma} \left[\alpha_1 \cos 2\theta_0 - \frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_3) + i\omega(\alpha_3 \cos^2 \theta_0 - \alpha_2 \sin^2 \theta_0) \right] \Delta\theta_{1,1}(\omega) \quad (16)$$

となる。ここで、 α_i はレスリーの粘性係数である。上式の $\Delta\theta_{1,1}(\omega)$ はデバイ型であるが、その前の係数が ω を含むため、 $\Delta\sigma_{1,1}(\omega)$ は一般にデバイ型にはならない。デバイ型では $\omega \rightarrow \infty$ で応答はゼロになるが、式 (16) では式 (13) を考慮

Fig. 15 Frequency dispersion of $\Delta\sigma_{1,1}$ as a function of angular frequency ω . The theoretical curves are obtained from Eq. (16). A characteristic non-zero plateau, which is due to the DC electric field, appears at high frequencies in (b), (c) and (d).

すると、 $(\alpha_3 \cos^2 \theta_0 - \alpha_2 \sin^2 \theta_0)$ に比例する一定値をとる。

$(\alpha_3 \cos^2 \theta_0 - \alpha_2 \sin^2 \theta_0)$ は一般にはゼロではないが、面白いこと

に以下に示すように直流無電場下ではゼロ、つまりデバイ型になる。無電場下の流動配向角は $\cos 2\theta_0 = -\gamma_1/\gamma_2$ で与えられる。この式と定義式 $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, $\gamma_2 = \alpha_6 - \alpha_5$ だけからは $(\alpha_3 \cos^2 \theta_0 - \alpha_2 \sin^2 \theta_0)$ がゼロになることは示せないが、パロディの関係式 $\alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_2 + \alpha_3$ を用いるとこれを示すことができる。パロディの関係式はオンサーガーの相反関係、つまり時間反転対称性から導出されたものなので、無電場下で1次の応力応答がデバイ型になるのは結局時間反転対称性の帰結である。ただし、1次の応答は無電場下では消失してしまうので(式(13)は E_0 に比例している)、実験的にはこれを厳密に観測することはできない。2次の応力応答でも同様なことが起きることを理論的に示すことができ、幸いなことに、この場合は直流無電場下で応答は消失しない。この場合の実験結果はすでに Fig. 13 に示した。直流電場下での実験結果を Fig. 15 に示す。低電場 (a) ではほぼデバイ型をしている。電場が大きくなると高周波側で実部が正の値をとるプラトーが現れ (b)、さらに大きくすると実部は低周波側より高周波側において大きくなると同時に虚部の符号が反転する (c)。実線は先に示した理論値であるが、良く特徴を再現している。

5. おわりに

非平衡状態のソフトマターは動的に興味深い現象を示し、それらの多くはレオロジーと関係している。本稿で紹介したのもこれらの例であるが、最近の新しい実験手法および非平衡物理学の発展により、その理解が深まりつつある。実験では、例えば第3章で述べたブラウン運動を解析することにより媒体のレオロジー的性質を調べるマイクロレオロジーが高分子から細胞にわたる多くのソフトマターへ適用されている。理論については、ソフトマターを対象に変分原理を適用したより簡単で見通しのよい運動方程式の導出がここ10数年の間に行われるようになった²⁴⁾。本研究で用いたEL理論の方程式もこの変分原理を用いるとはるかに容易に導くことができる。さらに、変分原理を用いた近似法も考案されている。非平衡ソフトマターの研究がレオロジー的観点からますます発展することを期待したい。

6. 謝 辞

この度の栄誉ある日本レオロジー学会賞の受賞に際し、私にレオロジー研究を始めるきっかけを与え、その面白さも教えて頂いた土井正男先生(北京航空航天大学)に先ず感謝いたします。非相溶高分子ブレンドの研究では、井上昭夫博士(ER テック)に試料提供および有益な助言を賜り、長屋智之教授(大分大学)と羅 亮皓博士(韓南大学)には共同研究で大変お世話になりました。本研究を中心になって推進し

たのは当時博士課程の学生だった田尻浩三博士(日本触媒)、會田航平博士(日立製作所)、瀧川佳紀博士(名古屋工業大学)、Jaka Fajar Fatriansyah 博士(University of Indonesia)です。また、本研究の一部は科研費特定領域研究「非平衡ソフトマター物理学の創成」(太田隆夫領域代表)および新学術領域研究「ゆらぎと構造の協奏」(佐野雅己領域代表)の助成を受けて実施しました。皆様に深く御礼申し上げます。

REFERENCES

- 1) Tajiri K, Ohta K, Nagaya T, Orihara H, Ishibashi Y, Doi M, Inoue A, *J Rheol*, **41**, 335 (1997).
- 2) Tajiri K, Orihara H, Ishibashi Y, Doi M, Inoue A, *J Rheol*, **42**, 1175 (1998).
- 3) Orihara H, Hosoi Y, Tajiri K, Ishibashi Y, Doi M, Inoue A, *J Rheol*, **43**, 125 (1999).
- 4) Tajiri K, Orihara H, Ishibashi Y, Doi M, Inoue A, *J Rheol*, **43**, 137 (1999).
- 5) Orihara H, Taki A, Doi M, *J Rheol*, **45**, 1479 (2001).
- 6) Orihara H, Ikeyama I, Ujiie S, Inoue A, *J Rheol*, **47**, 1299 (2003).
- 7) Na YH, Yoshino A, Tominaga S, Orihara H, Ujiie S, Nagaya T, *Nihon Reorji Gakkaishi*, **34**, 199 (2006).
- 8) Na YH, Shibuya T, Ujiie S, Nagaya T, Orihara H, *Phys Rev E*, **77**, 041405 (2008).
- 9) Aida K, Na YH, Nagaya T, Orihara H, *Phys Rev E*, **80**, 041807 (2009).
- 10) Aida K, Na YH, Nagaya T, Orihara H, *Phys Rev E*, **82**, 031805 (2010).
- 11) Orihara H, Nishimoto Y, Aida K, Na YH, *Phys Rev E*, **83**, 026302 (2011).
- 12) Halsey TC, Martin JE, Adolf D, *Phys Rev Lett*, **68**, 1519 (1992).
- 13) van de Ven TGM, *J Colloid Interface Sci*, **62**, 352 (1977).
- 14) Foister RT, van de Ven TGM, *J Fluid Mech*, **96**, 105 (1980).
- 15) Orihara H, Takikawa Y, *Phys Rev E*, **84**, 061120 (2011).
- 16) Takikawa Y, Orihara H, *J Phys Soc Jpn*, **81**, 124001 (2012).
- 17) Chakraborty D, *Euro Phys J B*, **85**, 281 (2012).
- 18) Takikawa Y, Orihara H, *Phys Rev E*, **88**, 062111 (2013).
- 19) Orihara H, Yang F, Takigami Y, Takikawa Y, Na YH, *Phys Rev E*, **86**, 041701 (2012).
- 20) Fatriansyah JF, Orihara H, *Phys Rev E*, **88**, 012510 (2013).
- 21) Fatriansyah JF, Sasaki Y, Orihara H, *Phys Rev E*, **90**, 032504 (2014).
- 22) Fatriansyah JF, Orihara H, *Phys Rev E*, **91**, 042508 (2015).
- 23) Negita K, *J Chem Phys*, **105**, 7837 (1996).
- 24) Doi M, "Soft Matter Physics", (2013), Oxford University Press, Clarendon.