

定常状態高せん断速度粘度計を用いた液晶の転移温度のせん断速度依存性

非平衡系でのもっとも著名な熱力学的な法則は、ブリゴジンが提唱したエントロピー生成最小の法則であると思います。この法則は定常状態においてエントロピー生成最小の法則が成立すると理解するよりも、むしろ、エントロピー生成最小の法則が成り立たなければ定常状態ではないと捉える方が正しいかもしれません。しかしながら、多くの非平衡定常状態でこの法則が成立していることを実感している研究者は多いと思います。例えば、電流を流そうとすれば、回路はもっとも抵抗の小さい、つまりは散逸の小さい経路をとろうとしますし、熱抵抗が均一な熱伝導において温度勾配は均一になります。

系がそのようなエントロピー生成最小の状態をとっているということは、そうでない状態よりも安定なのではないかと考えられます。そして、安定であれば、どのくらい安定なのか評価することができるのではないかと考えられます。そこで今回、液晶形成物質 4-シアノ-4'-オクチルビフェニル(8CB)を試料に用いて、ネマチック液晶相から等方性液体相への転移温度がせん断によってどの程度変わるか調査することを試みました。

液晶は流動性のある状態です。試料にせん断を加えると、等方性液体と同じように摩擦による散逸が発生します。しかし、その大きさは相の粘度によって変化します。したがって、同じギブズエネルギーを持つ状態にせん断を加えた場合、エントロピー生成が最小な相が形成されるのではないかと考えました。ここでいうギブズエネルギーが同じ状態とは、転移温度上の 2 つの相になります。つまり、エントロピー生成最小の法則が系の安定性を決める尺度として有意であれば、転移温度の変化として検出できると考えられます。

実は、せん断をかけて 8CB の相転移温度の変化を調査する研究は過去にも広く行われています(C. R. Safinya *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1986 (1991); K. Negita *et al.*, *Phys. Rev. E* **74**, 051708 (2006))。その興味の対象はスメクチック液晶についてであり、粘度が圧倒的に大きなスメクチック液晶がネマチック液晶へ転移する温度は、せん断によって急激に低下しました。ところが、これはスメクチック液晶の層構造がせん断によって破壊されるためであると解釈されます。エントロピー生成最小の寄与を分離して評価するどころか、それが存在するかも不明です。

そこで、この研究ではネマチック液晶—等方性液体の相転移に注目しました。興味深いことに、分子配向がそろっている 8CB のネマチック液晶は等方性液体より小さな粘度を持ちます。そして、この相転移温度は、過去の研究では $\sim 500 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度でもその変化はわずかで、転移温度が上昇するのか下降するのかもわかつていません。そこで、本研究では 10000 s^{-1} に近い高せん断速度領域で確かめることにしました。実験に用いたのは、昨年本レポートで報告した摩擦熱測定を利用した定常状態高せん断速度粘度計です。等方性液体の粘度はネマチック液晶の粘度より大きいので、ネマチック液晶から等方性液体へ転移すると、散逸する摩擦熱が大きくなることによって検出できます。

Fig. 1 に、摩擦熱測定を利用した定常状態高せん断速度粘度計を用いた 8CB のネマチック液晶—等方性液体間の相転移温度のせん断速度依存性を示します。残念ながら、期待したような転移温度の変化は観測できませんでした。この粘度計の長所は、高せん断領域ほど測定精度が高くなることと、高せん断速度領域で系が定常状態に達するまでの長時間を追跡可能なことです。

しかしながら、今回の実験で用いた $0.1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ という走査速度が十分だったかは疑問が残ります。恒温槽の温度制御の精度が測定データの精度に影響することを恐れて走査測定にしましたが、きちんと長時間定温測定するべきであったと思います。もし、きちんと定常状態がとれていたとした場合、エントロピー生成最小の法則の転移温度への影響は極めて小さいのかもしれません。転移温度の変化は、転移エントロピーが一定であるとすると、 $\Delta T_{\text{trs}} \cdot \Delta_{\text{trs}} S = -\Delta G$ という形でギブズエネルギーの変化に対応すると近似できます。この ΔG はせん断が各相へあたえる影響の差です。

(名越篤史)

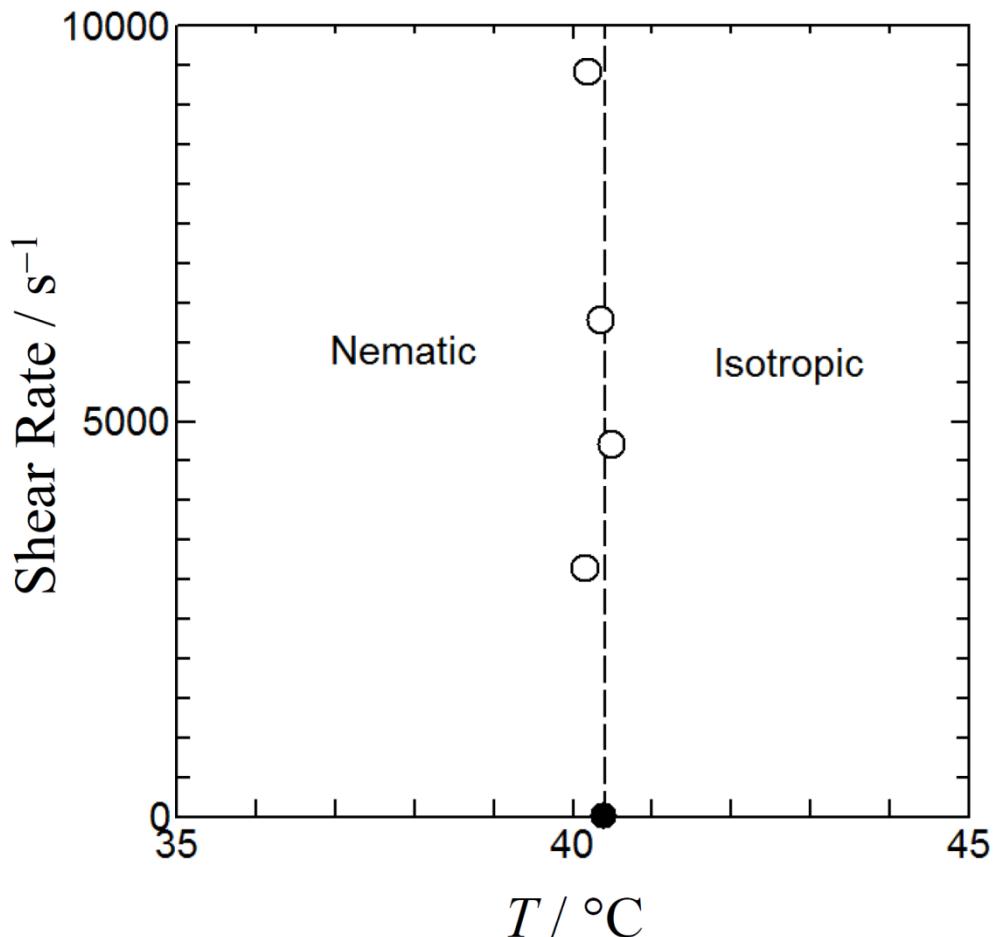


Fig. 1. Nematic-isotropic transition temperature of 8CB against different shear rates.