

ネマチック-コレステリック混合液晶の 周波数-電圧空間に於る散逸構造の相図

河野辰彦*・三池秀敏**・古賀和利**・児玉洋二***・蛭名良雄**

The Phase Diagram of Dissipative Structure in Nematic (MBBA)- Cholesteric (CN) Mixed-Liquid Crystal

Tatsuhiko KOHNO, Hidetoshi MIIKE, Youji KODAMA, Kazutoshi KOGA
and Yoshio EBINA

Abstract

Nematic-cholesteric mixed-liquid crystal is studied from the electrohydrodynamics point of view. A sample is a room-temperature mixture of nematic *p*-methoxy benzilidene *p*-*n* butyl aniline (MBBA) and cholesteryl nonanoate (CN). The phase diagram of observed pattern in frequency-voltage space is reported for the typical concentration of 0.1% CN and 0.5% CN. They are qualitatively similar to that of undoped-nematics (MBBA only), but observed patterns and its change according to the increase of applied field are very remarkable. They are far from that of MBBA, and is considered to be due to the helical structure of cholesteric.

1. まえがき

ネマチック液晶に少量のコレステリック液晶を添加したものはピッチの長いコレステリック液晶となり、電気光学的にも記憶効果のような特有の性質を示すようになる。添加するコレステリック液晶の重量比が数パーセント程度であれば、誘電率や粘性はもとのネマチック液晶のそれと殆んど変わらないことが確かめられており、この混合液晶に見られる新しい性質はコレステリック特有のらせん構造に起因するものと考えられる。図1-1にネマチック液晶とコレステリック液晶の分子配列の模式図を示す。最近では、*p*-メゾキシベンジリデン *p*-*n* ブチルアニリン (MBBA) にコレステリルノナノエート (CN) を添加したときの記憶効果に関連する研究¹⁾ や、DSM 型ディスプレイ装置の特性改善の一つの試みとして同じ MBBA にコレステリルクロライドを添加したときの電気光学的特性と混合比、セルの厚さ、電極との境界面での配列状態との関係につ

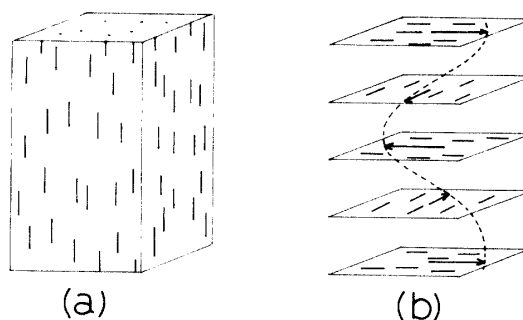


Fig. 1-1 The arrangement of molecules in (a) nematic phase and (b) cholesteric phase.

いての報告²⁾ などにも見られるように、混合液晶は応用分野でも一つの関心を集めている。

ネマチック-コレステリック混合液晶の電流流体力学的な立場からの研究は MBBA と CN の混合液晶について H. Arnould らによるもの³⁾ などがあり、その中で低周波領域 (conduction regime) 及び高周波領域 (dielectric regime) での主に臨界電圧付近で形成される特有な構造 (散逸構造) の観察及び J.P. Hurault の理論との比較がなされている。筆者らは、混合比を変えて臨界電圧から離れた領域も含めて周波数-電圧空間での散逸構造の相図にまとめ、コレステリック液晶

* 大学院電気工学専攻

** 電気工学科

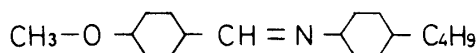
*** 電気工学科学生 (現在大平工業)

の添加に伴う影響を体系的に調べることにした。今回は、0.1~5.0wt%のCNとMBBAの混合液晶を対象としたがその中で典型的と思われる0.1wt% CNと0.5wt% CNを中心に報告する。

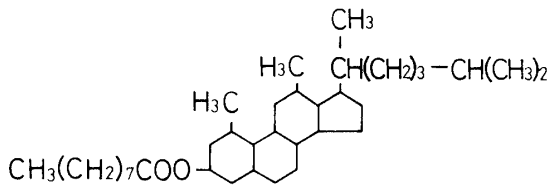
2. 実験

2-1 試料と測定法

試料としては負の誘電異方性をもつMBBAにCNを添加したものをを用いた。夫々の分子構造を図2-1に示す。電極はパイレックスガラスにSnO₂をコートし



MBBA



CN

Fig. 2-1 Molecular structures of (a) p-methoxy benziliden p-n butyl aniline and (b) cholesteric nonanoate.

たものを用いた。セルの構造を図2-2に示す。セルの厚さは約80μmである。液晶を封入した状態で電極との境界面での分子の配列状態には図2-3に示すような2種類があり、本実験でhomogeneousな配列を得るためガラスにSnO₂を吹きつけた後ラビング処理を行った。この時、(1)吹き付け方向、(2)ラビング方向、(3)液晶の注入方向を同一にした。図2-4に示すように、熱浴として厚さ4mmの銅板と水道管を組み合わせたものを用い、サーモ・モジュールによりセルの温度制御を行っている。温度の検出には銅コンスタンタン熱電対を用い、±0.1°C程度の温度制御が出来るようになってきている。観察は主に偏光顕微鏡を用いて行い、二枚の偏光板はセルのラビング方向と平行にしてある。液晶封入直後、巨視的なスケールで配向の異なる領域の境界であるディスクリネーションライン(写真2-1)が現われるため、300Hz 100Vrms程度の交流

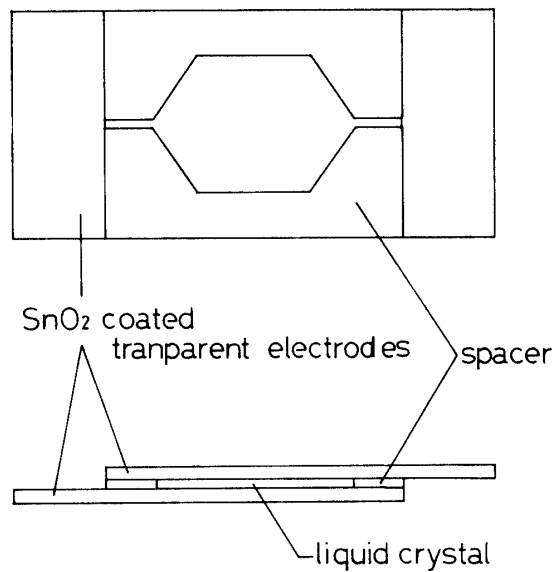


Fig. 2-2 The structure of liquid crystal cell.

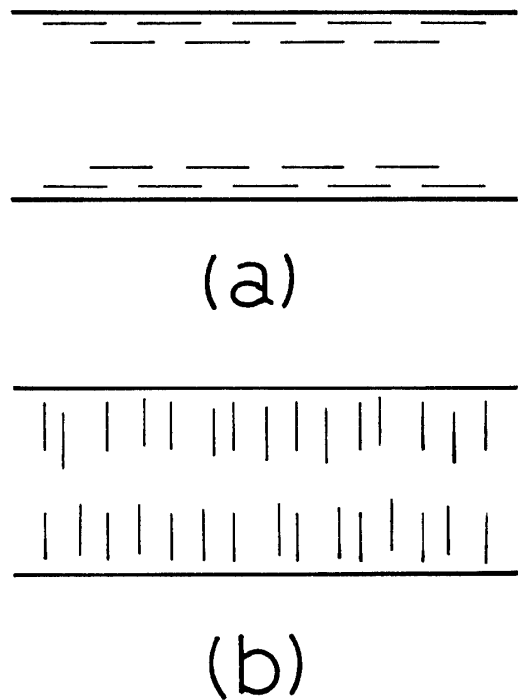


Fig. 2-3 The alignment of molecules at the glass boundary. (a) homogeneous alignment and (b) homeotropic alignment.

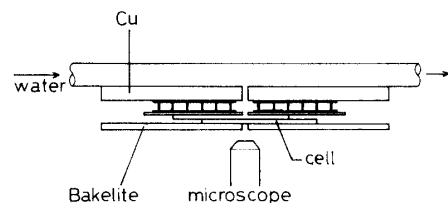


Fig. 2-4 The thermo-controller of liquid crystal cell.

電圧を数分間印加して一様な配向を得る。実験中もディスクリネーションがで易いので測定の度にこの操作を繰り返した。

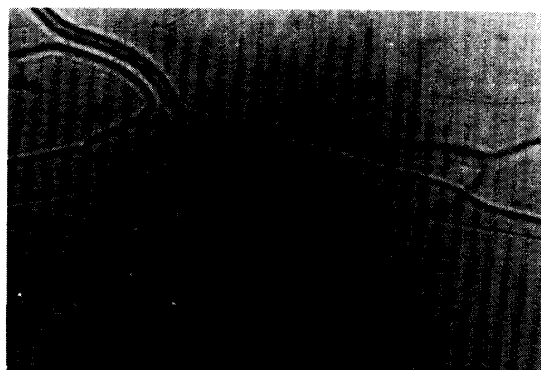


Photo 2-1 The microscopic photograph of disclination after MBBA+0.5% CN is introduced into the cell.

2-2 試料の等方相への転移温度

用いた試料の基礎的なデータを得るために、液晶相↔等方相の転移温度 T_c の測定を行った。測定装置を図 2-5 に示す。液晶相↔等方相の転移で透過光量は急激な変化を示す。1.0% CN の場合の観測例を図 2-6

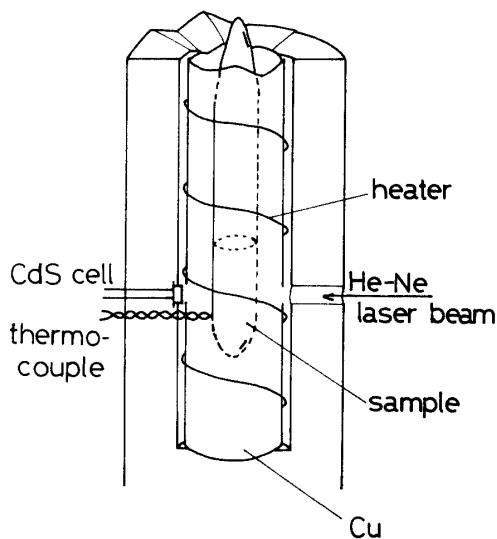


Fig. 2-5 The apparatus for measurement of transition temperature between liquid crystal and isotropic phase.

に示す。液晶相↔等方相転移は一次の相転移であるために温度上昇時と下降時とはヒステリシスがみられる。混合比の違いによる転移温度の測定結果を図 2-7 に示す。これによると、CN 濃度が増すにつれて徐々に転移温度は上昇する。これは、MBBA がそれよりも転移温度の高い CN と均一に混合して新しい相を形成していることを示している。液晶相から等方相への転移温度は 0% CN で 45.9°C, 0.1% CN で 46.0°C,

0.5% で 46.2°C であった。

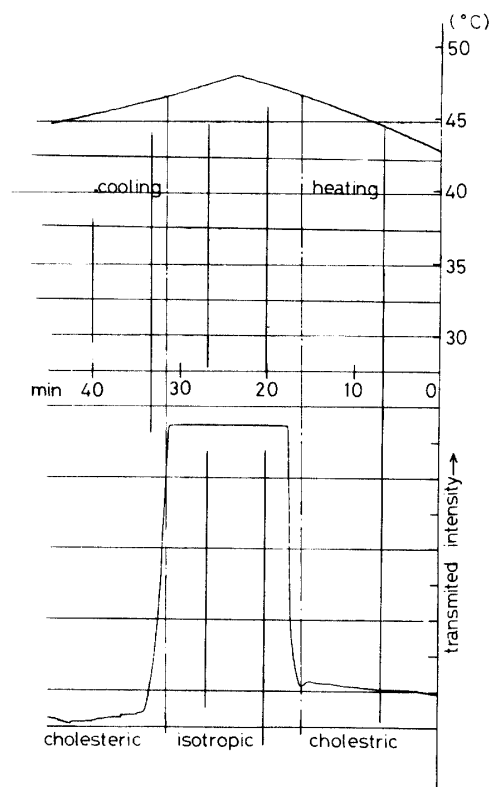


Fig. 2-6 Decision of transition-temperature. There exists a hysteresis between on heating and on cooling.

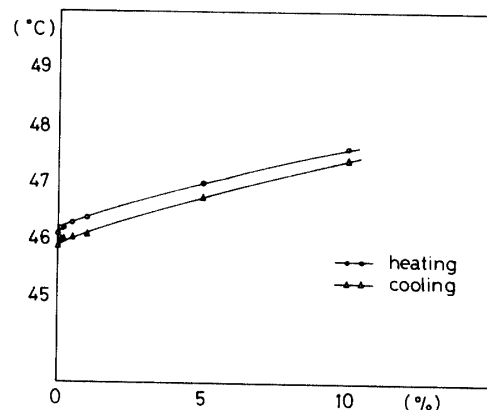


Fig. 2-7 Transition temperature of MBBA-CN mixture.

3. 散逸構造の観察結果及び考察

3-1 臨界電圧の温度変化

今回対象とした混合液晶では CN 濃度によらず、H. Arnouldらの報告と同様に散逸構造の出現は、低周波領域と高周波領域の二つに大別された。低周波領域に於て散逸構造の最初に現われる臨界電圧 V_c の温度変化を図 3-1 に示す。 V_c は次の様にして決定した。電

圧を印加した後散逸構造が出現する迄の時間 τ を測定し、横軸に電圧、縦軸に時間の逆数をとったグラフに $1/\tau$ をプロットしてゆき、これらを結んだ曲線が横軸と交わる点、即ち $1/\tau$ が0となる電圧を V_c として定める。0.1%の場合を図3-2に示す。図3-1によると、一般的に V_c は温度上昇と共に急激に下る。0%及

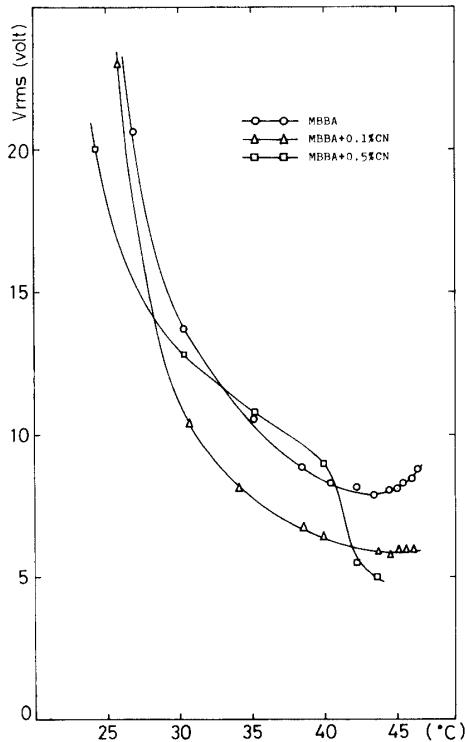


Fig. 3-1 Temperature dependence of threshold voltage V_c ; frequency=50Hz.

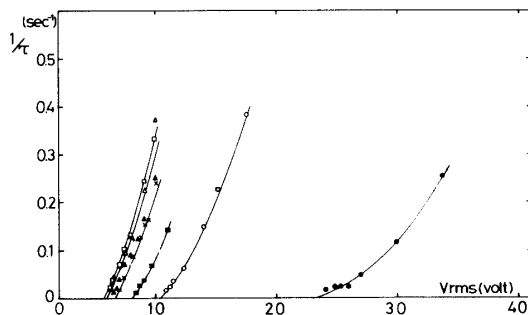


Fig. 3-2 Decision of V_c ; MBBA+0.1% CN, frequency=50Hz.

び0.1%では T_c よりやや低いところで極小値をとった後 T_c に向ってやや上昇する傾向がある。これらの定性的な説明として甲斐・平川⁴⁾のMBBAについての結果を要約すると次のようになる。これらの散逸構造は誘電率、導伝率の異方性に起因する流体力学的な不安定性により現出される流れのパターンであり、いわゆるCarr-Helfrich効果として知られている。 T_c 付近ではそれらの異方性は次第に小さくなるために不

安定性を生じにくくなるものと考えられる。液晶相 \leftrightarrow 等方相の転移は一次の相転移であるため異方性は T_c に於ても0とはならず、従って V_c は T_c で発散せず有限値にとどまっている。又、 T_c から十分低い温度で温度が低下するに伴って V_c が上昇するのは、温度の低下に伴い配向の秩序度が1に近づきゆらぎが起こりにくくなることや粘性の増大による影響などが考えられる。

この結果から、ディスプレイ装置に応用する場合には V_c が小さくなる T_c 付近で駆動する方が駆動電圧も小さく温度変化や温度の不均一性に対するパターンの安定性からも有利であるといえる。

3-2 散逸構造の周波数-電圧空間に於る相図

次に、低周波領域で出現する散逸構造のCN濃度による違いを写真3-1~14に示す。MBBAのみの場合に現れる散逸構造は既に甲斐・平川らによって詳細に研究されている。⁵⁾ 臨界電圧を境に最初に現れる散逸構造はウィリアムドメイン(WD)と呼ばれるロール状ドメインであり、内部の流れは二次元的である。従来、このドメインはスタティックなものと考えられていたが、筆者らによりこのロールはロールと垂直な方向に非常にゆっくりした速度(数 $\mu\text{m}/\text{min}$)で移動していることが確かめられた。⁶⁾ 電圧が $1.1V_c$ を超えるとWDはゆらぎ始めフラクチュエーティングウィリアムドメイン(FWD)と呼ばれる不安定な領域に入る。電圧が $2.2V_c$ 程度になるとFWDでのゆらぎはグリッドパターン(GP)へと発達する。GPでの流れは三次元的でWDほど安定ではないが、流れの構造としてはWDの次に現れる安定な構造であると考えられている。これよりも高い電圧に対しては流れは次第にランダムになり、電気光学的にはダイナミックスキタリングモード(DSM)と呼ばれている。甲斐・平川らはDSM領域をDSM-likeとDSM-IIに分けている。電界消去後DSM-likeでは散逸構造はすぐに緩和されるが、DSM-IIではしばらくディスクリネーションが残る。これは、電圧の増加に伴い内部の流れのスケールが小さく激しくなり、分子の空間的に連続的な配向が乱されるためと考えられる。通常の流体に於ても非平衡度の増大に伴い、系は平衡状態から次々と不安定化を繰り返して遂次転移して最終的に乱流状態に達するといわれているが、DSM-likeからDSM-IIへの転移はディスクリネーションの発生を伴うという意味では液晶特有のものといえる。

低周波領域0.1%CNの場合の散逸構造の変化を写真3-5~9に示す。 V_c を境にして最初に現れる散逸

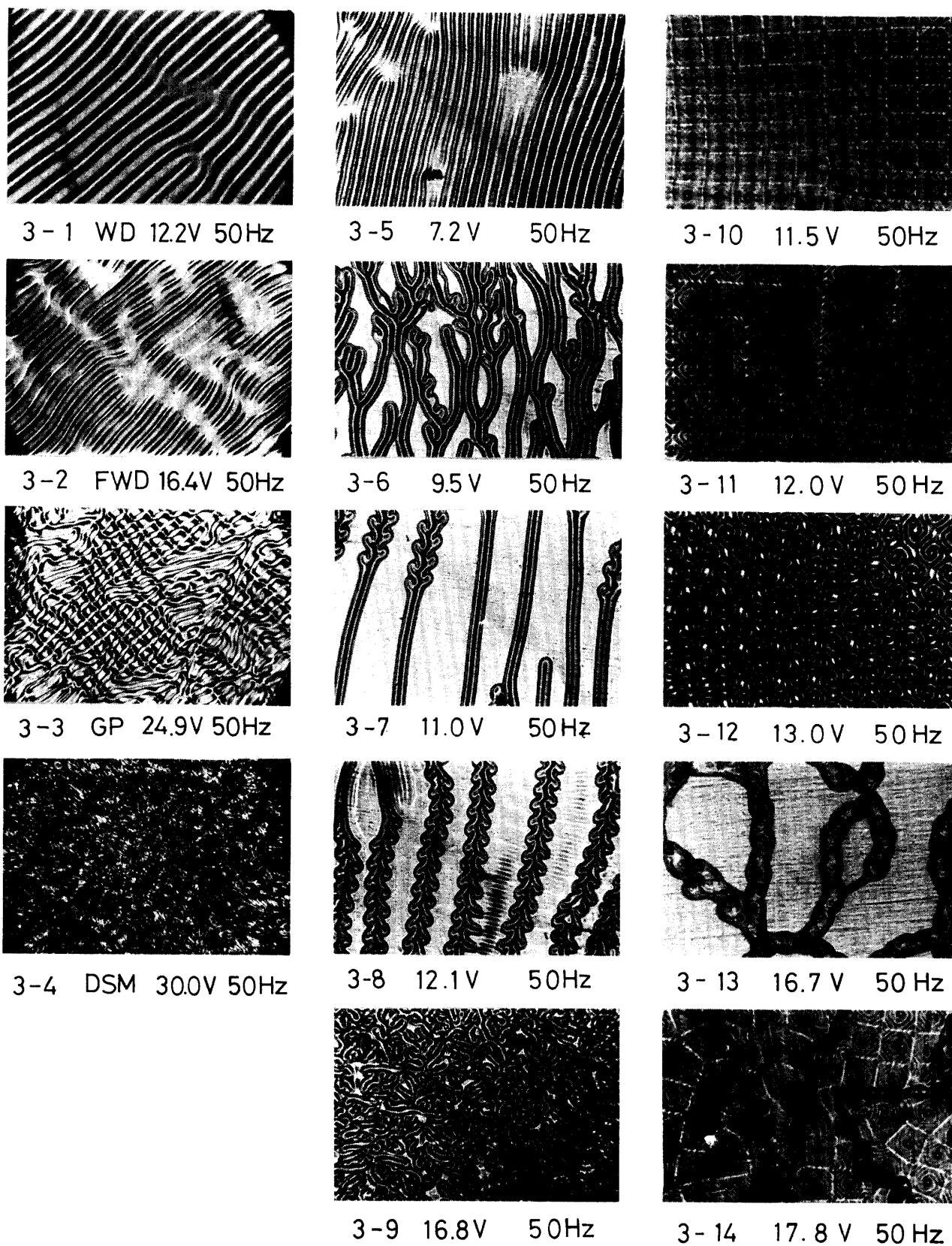


Photo. 3 Changes of the dissipative structure in conduction regime as an increase of the voltage. 3-1~4 MBBA, 3-5~9 MBBA+0.1%CN, and 3-10~14 MBBA+0.5%CN. Frequency=50Hz, Temperature=30°C.

構造は WD に似たストライプ状のパターンである。 $V=1.5V_c$ 程度でストライプは次第に分離し始める。(写真 3-6) 更に電圧を上げてゆくと分離したストライプ間から新しいストライプ状のパターンが再び出現する。これよりも電圧が高くなると DSM 領域に入る。これらを周波数-電圧空間に相図として表わしたものが図 3-3 である。 V_c は f_c で発散的となる。ストラ

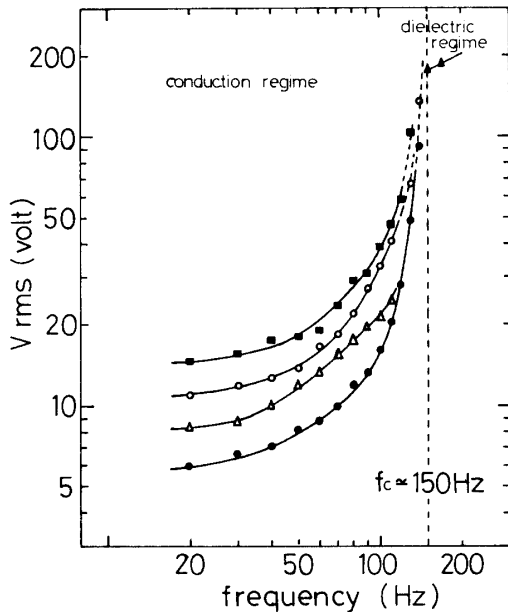


Fig. 3-3 The phase diagram of dissipative structure. (MBBA+0.1%CN) Cut off frequency is about 160Hz.

- threshold of the first pattern
- △—△— separation of the first pattern
- threshold of the second pattern
- boundary to the DSM.

イブ状のパターン WD と同種の散逸構造をもつものかどうか、その後のパターンの変化の仕方から多少疑問があり、更に詳しい観察が必要である。

低周波領域 0.5% CN の場合のパターンの変化を写真 3-10~14 に示す。この混合比では最初に現れるのはストライプ状ではなく格子状のパターンである。次第に電圧を上げてゆくと非常に周期性のよいうず巻状のパターンに変る。次にパターンは分離を始め同時に写真 3-14 に示すように 0.1% の場合と同様に同じパターンが再出現する。この様な、パターンの分離と同じパターンの再出現する現象は本実験で用いた混合液晶に一般的に見られる特徴である。セルの断面が観察できるように別のセルを作ると、高周波領域では流れは殆んど電極との境界面付近で起こっていることがわかるが、これは、交流電圧を印加した場合に電界がセルの電極面付近と内部で一様にかかってないことを示

している。低周波領域でパターンが繰り返して現れる現象はこの様な電界の非一様性とコレステリック相特有のらせん構造から V_c の異なる層状構造を形成しているためと思われる。0.5% での相図を図 3-4 に示す V_c は f_c で発散的傾向を示している。そして、二度目に現れてくるパターンの臨界電圧は最初のパターンのそれをだいたい平行移動したものになっている。

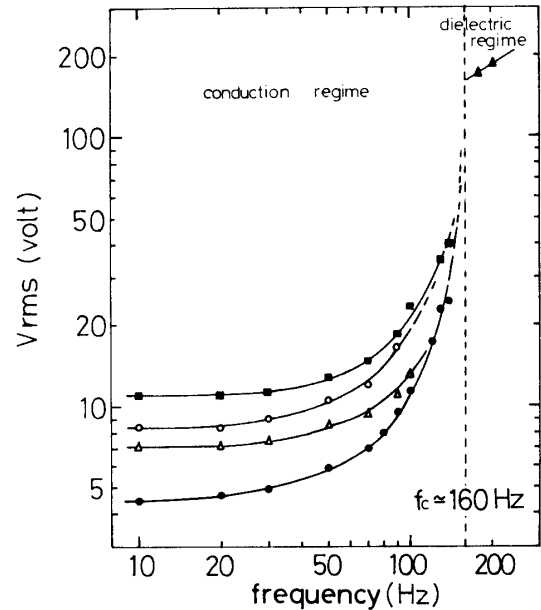


Fig. 3-4 The phase diagram of dissipative structure. (MBBA+0.5%CN) Cut off frequency is about 150Hz.

- threshold of the first pattern
- △—△— separation of the pattern.
- threshold of the second pattern.
- boundary to DSM.

4. まとめ

交流電圧印加によって出現するパターンは Carr-Helfrich 効果に伴う電気流体力学的不安定性から生ずる散逸構造とみなすことができる。ネマチック相はピッチが無大であるようなコレステリック相とみなすことができるが、CN の添加即ちピッチが有限になったことによって生ずる効果は顕著であり、散逸構造形成のメカニズムは MBBA のみの場合に比べて遙かに複雑である。CN を添加した場合に一般に見られる現象は次のようなものである。(1)一度形成された散逸構造が分離して不均一化を起こす。(2)これらの散逸構造は臨界電圧の異なる層状構造を形成する。(3) CN 濃度が増すにつれてディスクリネーションができ易く、電圧消去後も緩和時間が非常に長くなる傾向がある。

以上のような混晶系特有の散逸構造の理解には、その発生のメカニズムに分子間の相互作用等の微視的な立場からのアプローチが必要であると考えられる。混合液晶の分子の形、大きさ等を考慮して、混合液晶の種類を変えた系統的な実験が期待される。最後に、本研究に当たり文献の紹介及びに有益な示唆を賜った九州大学平川教授、甲斐助手に対して心から感謝の意を表したい。

号7 (1976)

- 2) 石井, 内田, 和田; 日本化学会第2回液晶討論会 4V-12
- 3) H. Arnould F. Rondelez; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **26**, 11 (1974)
- 4) 甲斐・平川; 九大工学集報, **49**, 501 (1976)
- 5) 甲斐・平川; 九大工学集報, **48**, 662 (1974)
- 6) 三池, 河野, 古賀, 蛭名; 昭和51年度電気四学会九州部連合大会論文集 (1976) 209.

(昭和52年4月15日受理)

参考文献

- 1) 近葉實雄; 近畿大学九州工学部研究報告(理工学編)第5