

交流電界のもとでのコレステリックプレーナ構造の不安定性

河野 辰彦*・三池 秀敏**・古賀 和利**・蛭名 良雄**

Instability of the Cholesteric Planar Texture under ac Electric Field

Tatsuhiko KOHNO, Hidetoshi MIIKE, Kazutoshi KOGA
and Yoshio EBINA

Abstract

The instability of the cholesteric planar texture with negative dielectric anisotropy is studied by microscopical observation. The model of the dissipative structure at higher voltage above the threshold is proposed. And it is shown that the formation of disclination plays an important role in the instability.

1. ま え が き

負の誘電異方性をもつコレステリック液晶のら旋軸に平行に直流或いは交流電圧を印加すると、ある閾値電圧 V_c で電気流体力学的な不安定性を引き起こす。これは偏光顕微鏡のもとで周期的なパターンとして観察される。こうしたコレステリック液晶の電気流体力学的不安定性の問題はネマチック液晶の場合の拡張として研究されてきた。Arnould らは、コレステリックの場合にもネマチック液晶と同様 “conduction regime” と “dielectric regime” の2つの領域が存在し¹⁾、conduction regime に於ては V_c の周波数依存性がネマチック液晶に対する Helfrich の理論の拡張である Hurault²⁾ の理論と一致することから、 V_c に於て形成される周期的パターンはネマチック液晶の場合と同様に Carr-Helfrich 効果³⁾と結びついていると結論している⁴⁾。

$V > V_c$ に於るネマチック液晶の不安定性の問題は甲斐、平川ら⁵⁾によって積極的に研究されてきたが、彼らは電圧の上昇に伴うパターンの変化を散逸構造の逐次転移現象とみなしている。コレステリック液晶に対しては、Zwart ら⁶⁾が非常に大きい負の誘電異方性をもつネマチック-コレステリック混合液晶で V_c から電圧を上昇させてゆくとコレステリック・ピッチの減少と共に系の不安定化と安定化が何回か交互に繰り返されることを報告しているが、そのメカニズムやパ

ターンの変化の詳細に関する文献は見当たらない。著者ら⁷⁾は前回、電圧の上昇に伴うネマチック (MBBA) -コレステリック (CN) 混合液晶のパターンの変化をネマチック液晶の場合と比較しながら周波数-電圧空間に於る相図としてまとめた。その際、CN の混合比によって2つのタイプに分類した。 V_c で形成されるパターンは、CN の混合比が小さいとストライプ状であり、大きいとグリッド状であった。コレステリック液晶に於るパターンの変化はネマチック液晶の場合とは大きく異なっており、両方のタイプに共通して観察された特筆すべき点は次の様な事柄であった。

- 1) V_c で形成される周期的なパターンは電圧上昇に伴い次第に不均一化を起し、かなりの領域が再び安定なコレステリックプレーナ構造を回復する。
- 2) 更に高い電圧では、1)で安定化されたプレーナ構造の領域で再び周期的パターンが形成される。こうした現象は DSM に到るまでに2~3回繰り返される。

今回の観察では、コレステリック液晶に於て形成される不均一なパターンはディスクリネーションラインの発生と密接な関係があることがわかった。コレステリック相のディスクリネーションの研究は Kleman と Friedel⁸⁾ や Bliguand⁹⁾ ら多くの研究者によってなされてきた。本報告では、電界中でディスクリネーション・ラインの形成を伴って系が安定化されてゆくメカニズムに対するモデルを示す。主に、より単純な

* 大学院電気工学専攻

** 電気工学科

構造をもつストライプ状パターンについて説明するが、それらはグリッド状パターンの場合にも拡張できるであろう。

1. 試料と実験方法

試料は、*p*-メゾキシベンジリデン *p*-*n* ブチルアニリン (MBBA) とコレステリルノナノエート (CN) の混合液晶を用いた。MBBA の液晶相-等方相転移温度は45.9°Cであった。本実験では、これに0.1wt% 及び0.3wt%の CN を添加したものをを用いた。CNの重量比 C が $0 < C < 0.05$ であれば、 C と混合コレステリック液晶のピッチ p は

$$p \cdot c = 0.12 \pm 0.01 \mu\text{m} \quad (1)$$

の関係を満たすことが知られている⁹⁾。又、この様に CN 濃度が低い範囲であれば、誘電率、弾性定数等の物理定数は MBBA のみの場合と本質的な違いはないことが確かめられている。

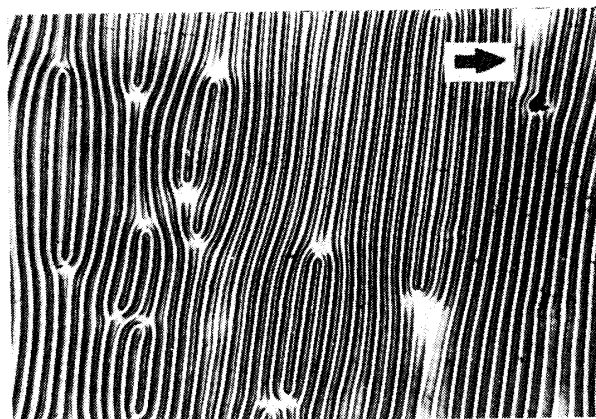
サンドイッチセルは、パイレックスガラスに SnO₂ をコートした2板の透明電極で構成し、スペーサは 50 μm 及び100 μm の厚さのものをを用いた。又、ホモジニアス配列を得るために電極面をラビング処理し、2板の電極面のラビング方向は平行にした。

観察は主に偏光顕微鏡 (ニコン MD-2) を用いて行った。2板の偏光板の偏光方向は平行にし、これに対してセルのラビング方向を平行及び垂直の両方にして観察を行った。ラビング方向を偏光方向に対して垂直にすることは、パターン中のディスクリネーションを抽出して観察するのに有効である。

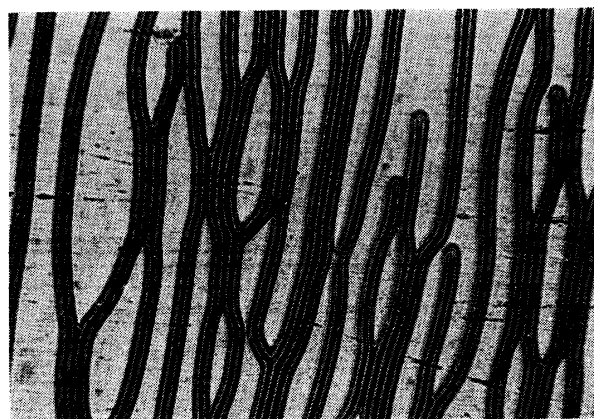
その他の試料及び実験に関する詳細は文献7を参照されたい。

3. 結果及び考察

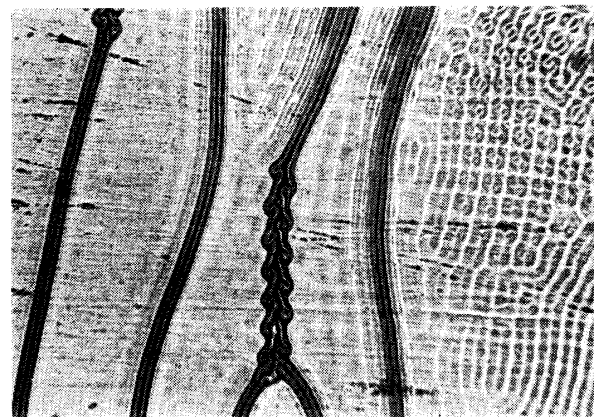
写真1は50 μm のセルに MBBA+0.3% CN の試料を封入し、30Hz の交流電圧を印加した時のパターンの変化を示す。写真1-aは $V_e=6.7$ volt に於て形成されたストライプ状パターンを示す。電圧の上昇に伴い、パターンは写真1-bに示すように不均一化した。こうした効果はブランチング効果¹⁰⁾と呼ばれることがある。更に電圧を上昇させてゆくと再び周期的なパターンが形成された。写真1-cに示すように、この場合第2のパターンはグリッド状であった。この様なストライプ状パターンとグリッド状パターンの違いは、電極間にわたるコレステリックのツイスト数 L/P に関係がある¹¹⁾。ここで、 L は電極間々隔、 P はコレ



a



b



c

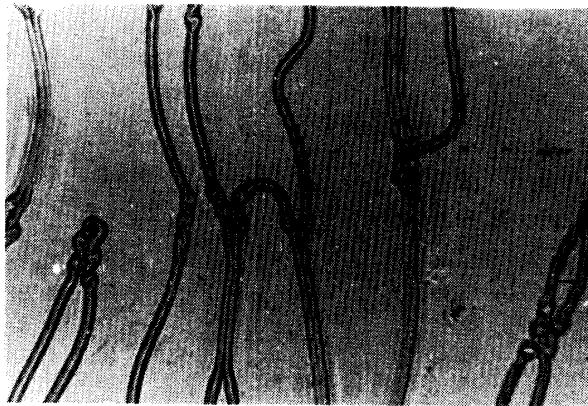
Photo 1 The stripe pattern and the grid pattern.

30 Hz electric field is applied on MBBA+0.3%CN mixture. The thickness of the sample = 50 μm . (a) 6.7V (b) 9.8V (c) 12.3V

ステリックピッチである。我々の観察では、一般に L/P が3/2以下であればストライプ状、2以上であればグリッド状パターンが形成される。(1)式から計算するとこの試料の固有のピッチは40 μm 程度となるから、50 μm のセルに対しては L/P の値は平衡時では1ということになり、写真1-aに示すようなストライ

ブ状パターンが形成される。L/P の値が3/2ではなく1であるということは写真1-a中の矢印で示したラビング方向と形成されたストライプの方向が垂直であることから確認できる¹²⁾。これに対し、第2のパターンがグリッド状であるということは、L/Pの値が平衡時よりも1だけ増加しているということになる。こうした事情は写真2によって確かめることができる。

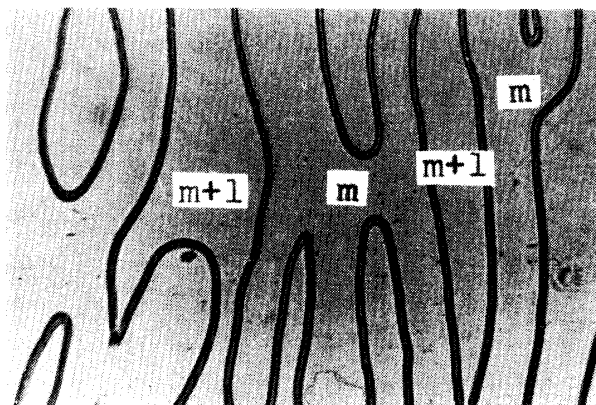
写真2は同じく MBBA+0.3% CNの試料、50 μ mのセルについて行った実験結果である。写真2-aは電圧の上昇に伴って不均一化したストライプ状パター



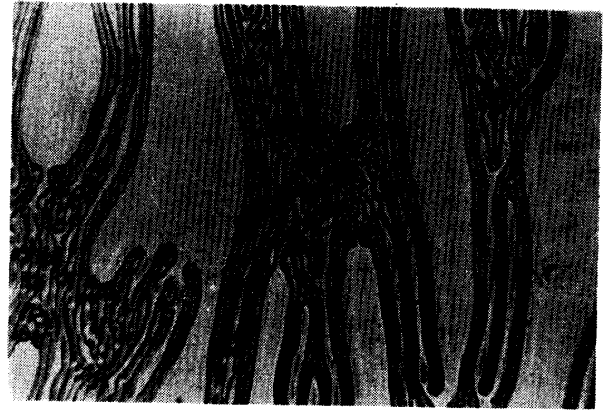
a



b



c



d

Photo 2 MBBA+0.3% CN mixture, 50 μ m thick sample. (a) The branching pattern at 14.9V (50Hz). (b) Immediately after field is removed. (c) Diminishing of the disclination loops. (d) The same voltage is applied again. Instability is caused only outside of the loops.

ンである。写真2-b, 2-cは電圧除去後パターンの緩和していく過程を示している。これらの写真に見られるのはコレステリック相に見られるディスクリネーションラインのループであり、時間の経過に伴って次第に収縮してゆき消滅する。Bliguand⁹⁾は、このディスクリネーションラインは図1に示すように Kleman と Freidel¹⁰⁾ のモデルによって (λ^- , λ^+) のディスクリネーション・ペアとして表わされ、ループの内側は外側よりもL/Pの値が1だけ高いことを示した。即ち、電圧を印加する前の平衡時のL/Pの値をmとすれば、写真2-cに示すようにL/Pの値はループの外側でm、内側でm+1である。同様に、写真2-aに於てパターンをとり囲んでいる領域ではL/Pの値はm+1となっていることがわかる。

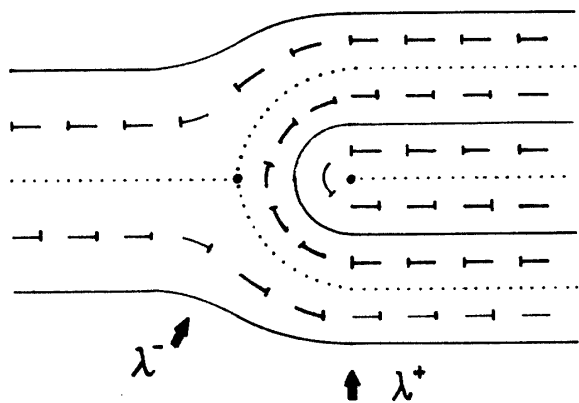
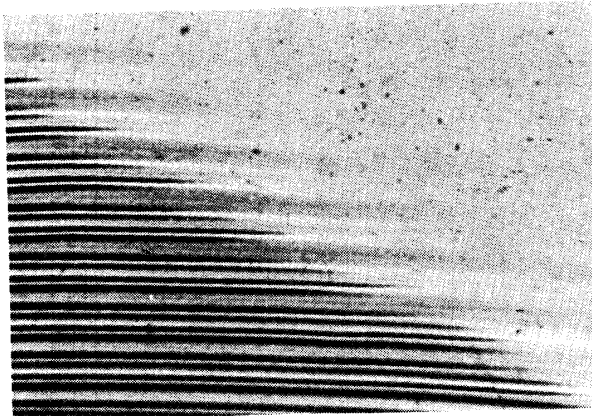


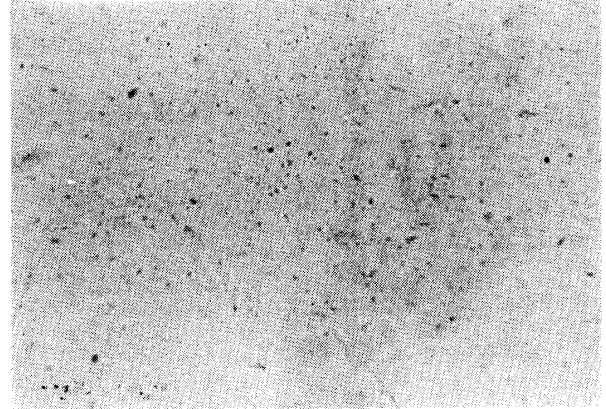
Fig. 1 The disclination pair (λ^- , λ^+).

写真2-cに於て、ループが完全に消滅する前に再び同じ電圧を印加すると、写真2-dに示すようにループの外側だけでパターンが形成された。このことは、 L/P の値が $m+1$ に増加している領域は m の領域よりも不安定化する閾値が高いことを示している。このような L/P の値によって閾値が異なるという事実は、くさび形セルを使っても確かめることが出来る¹¹⁾。くさび形セルに於ては電極間々隔の変化に伴い L/P の値が

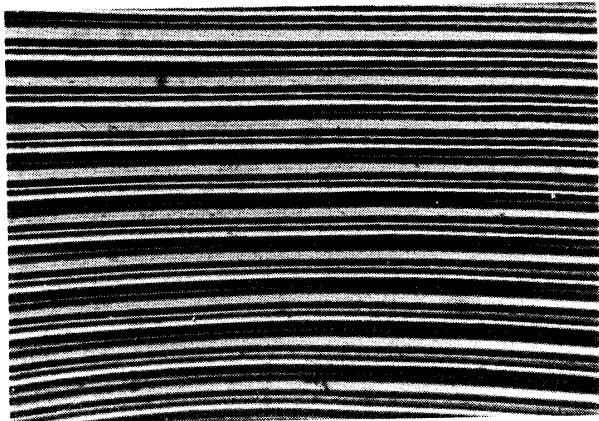
$1/2$ ずつジャンプするディスクリネーションラインが観察されるが、これをはさんで L/P の値の大きい領域では小さい領域に比べ2 volt程度パターンの出現する閾値が高い。しかし、これに対するメカニズムはまだよくわかっていない。以上のことから、 V_c で不安定化された系が L/P の値の増加によって閾値を上昇させ再び安定化するということがわかる。



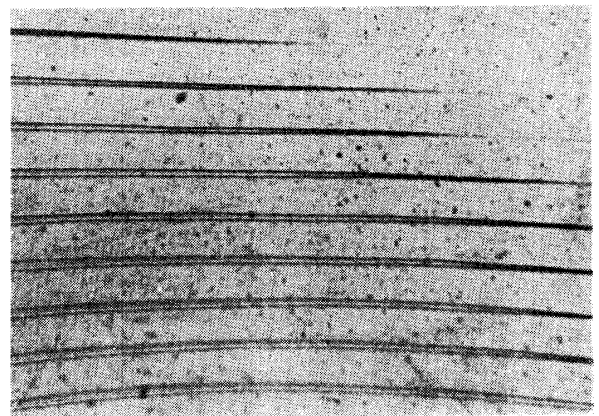
a1



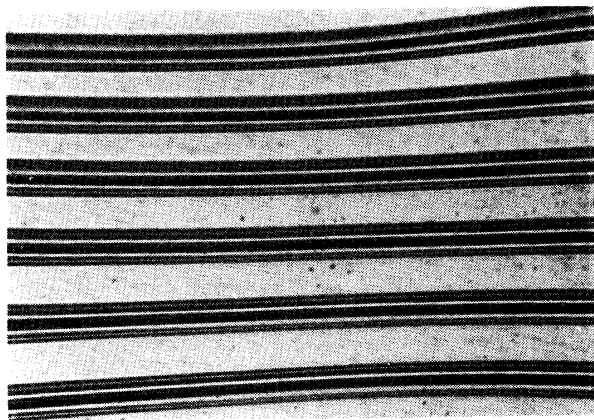
a2



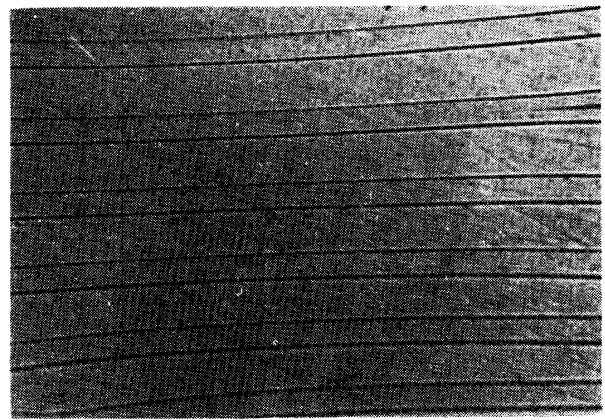
b1



b2



c1



c2

Photo 3 The formation of the disclination lines above the threshold. 50 Hz electric field is applied on MBBA+0.1% CN mixture. The thickness of the sample=100 μ m. The rubbing direction of the cell is in parallel with the polarizer and the analyzer in left-hand side, and perpendicular in right-hand side.

次に、 V_c 付近の電界中でディスクリネーションラインが形成されてゆく過程を写真3に示す。試料は **M BBA+0.1% CN** で、電極間々隔は $100\mu\text{m}$ とした。写真の左列は2板の偏光板の偏光方向とセルのラビング方向を平行にした時の顕微鏡写真であり、右列は垂直にした時のものである。写真3-a1は $V_c = 8.4$ voltで形成されたストライプ状パターンである。写真3-a2に示すようにセルを 90° 回転するとパターンは観察できなくなる。印加電圧を9.6 voltに上昇させると写真3-b2に示すように暗線が現われる。これらの暗線は通常ディスクリネーションラインに対応していて、非常に細長いループを形成している。更に電圧を上昇させてゆくと、写真3-c2に示すようにループの幅は広がってゆき、それに伴って写真3-c1に示すようにストライプ状パターンは分離される。写真3-c2の暗線は顕微鏡のもとでピントの合う深度が交互に少しずつ異なっていて、このことはこれらのディスクリネーションラインのレベル（レベルとはガラス面から計ったディスクリネーションラインの位置を示す。）が異なっていることを示している。

写真3の様な観察結果から、我々はブランチング効果に対して図2に示すようなモデルに到達した。図2-aは $V < V_c$ に於ける理想的な Grandjean プレーナ構造で $L/P = 1$ である。 $V = V_c$ で系は流体力学的な不安定性を引き起こし、流れが生ずると共に図2-bに示すように Carr-Helfrich 効果によってプレーナ構造に周期的な擾動が生ずる。電圧の上昇に伴い、図2-cを経て図2-dに示すように (λ^-, λ^+) のディスクリネーションラインが形成される。これは写真3-bに対応している。更に電圧を上昇させると図2-dに示すように $L/P = 2$ の領域が生じ、閾値が上昇して再び安定化される。そしてディスクリネーションラインを含む部分だけがパターンとして残る。これは写真3-cに対応している。しかし、こうした状態も更に高い電圧では再び不安定化され写真1-cに示すようなパターンが出現する。図2-eは更に2-fへと変化することがある。これは写真2-aに対応していてブランチング効果の最終的な状態と考えられるが、ディスクリネーションラインは図2-eの方が少ない。従って先ず図2-eの状態になり、続いて図2-fへと移るものと考えられる。

上述の様に、コレステリックプレーナ構造のディフォーメーションパターンは本質的にはツイスト数 L/P の増加と結びついている様に思われる。もし、何らかの方法で瞬間的に L/P の値を平衡時の値 m よりも1

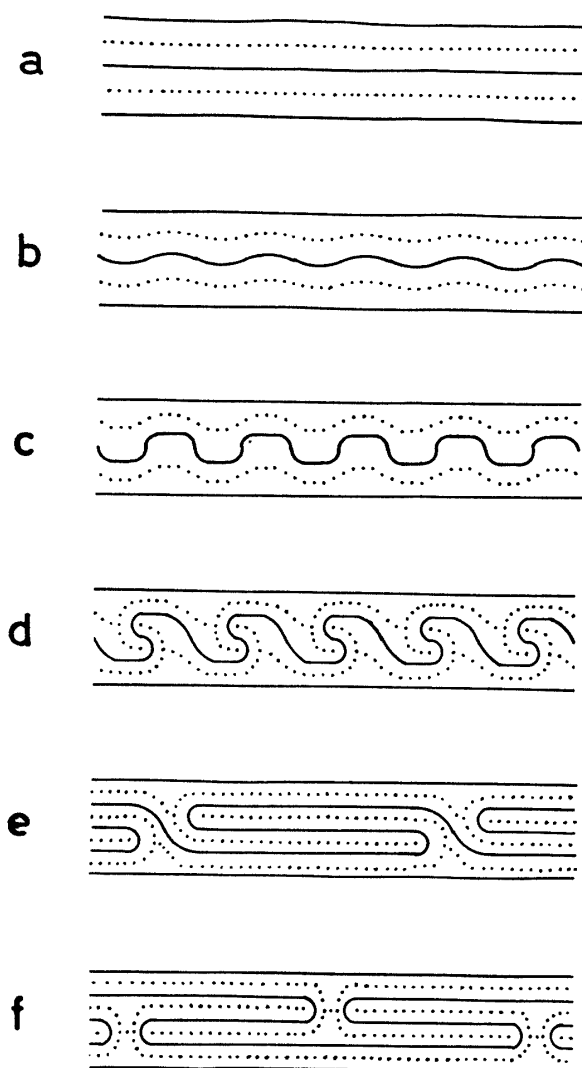
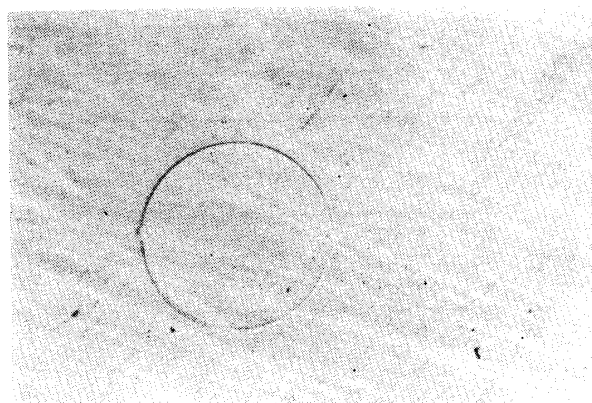
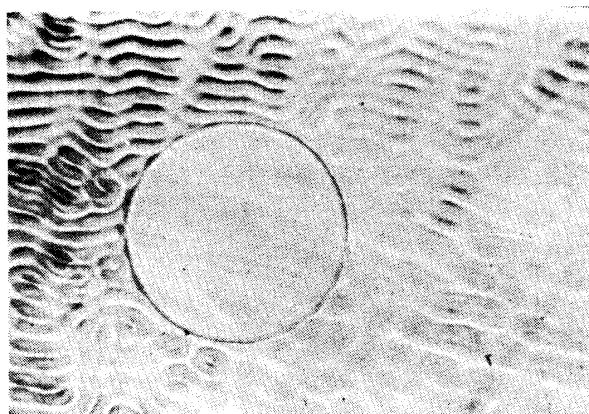


Fig. 2 Models for the branching effect. (a) Grandjean planar texture for $V < V_c$. (b) The perturbation by the Carr-Helfrich mechanism at $V = V_c$. (c)~(d) The formation of disclination pairs (λ^-, λ^+) . (e) and (f) The branching effect with increase of the number of twists.

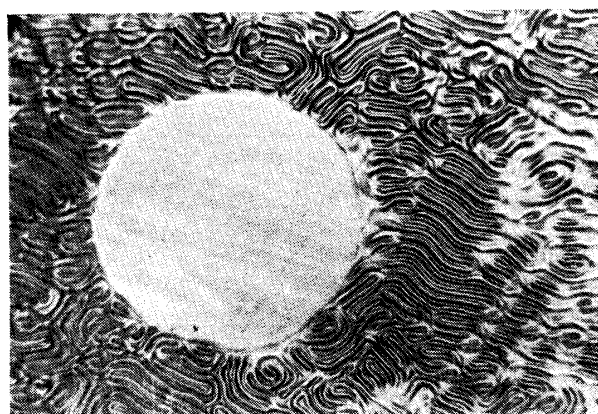
程度下げることが出来れば、系が再び弾力的な復元力によって平衡状態に戻る時にブランチング効果に類似した現象が期待される。こうした例を写真4に示す。試料は **MBBA+0.3% CN**、電極間々隔は $100\mu\text{m}$ である。従って、試料の固有のピッチは $40\mu\text{m}$ 程度で平衡時の L/P の値は $5/2$ ということになる。DSM 状態から急に高周波電圧 ($1\text{KHz } 100\text{ volt}$ 程度) に切り換えた時の状態を写真4-aに示す。写真では丁度円形のディスクリネーションループを含んでいるが、この場合は L/P の値は内側の方が外側よりも $1/2$ だけ



a



b



c



d

Photo 4 MBBA+0.3% CN mixture. 100 μ m thick sample. (a) Suddenly switched from low frequency turbulent state to high frequency voltage. The value of L/P is smaller than that of the stable state by $1/2$ inside of the loop, and by 1 outside of the loop. (b)~(d) Removing after the high frequency field, a similar pattern as induced by electric field appears.

大きい。高周波電界を除去した後の変化を写真4-b~dに示す。ループが広がってゆくと共に、ループの外側で明らかにブランディング効果と類似した現象が観察された。このことは、写真4-aに於て L/P の値がループの内側で2、外側で $3/2$ となっていて電界除去後ループの外側で L/P の値が $3/2$ から平衡時の値 $5/2$ へと増加する過程であると考えられる。

このような結果から、少なくとも V_c より高い電圧ではパターンの形成に対して直接的な役割を果たしている原因をCarr-Helfrich効果ではなくもっと別の効果に見出すべきであるように思われる。何故なら、電界中でなくとも類似したパターンが形成されることがわかったからである。

以上のことから、コレステリック液晶の不安定性の問題は定性的には次の様に説明してよいように思われる。2板の電極間にはさまれたコレステリック液晶のツイスト数 L/P の値は、電極との境界条件から整数

或は半整数の離散的な値しか許されない。平衡状態から L/P の値が離散的に増加するに従って不安定性に対する閾値も離散的に上昇する。印加電圧が V_c に達すると系は不安定化し内部に流れを生ずる。そして、その運動エネルギーがある程度増大すると L/P が1だけ上昇するための弾性エネルギーへと転化され系は再び安定化する。 L/P が $1/2$ ずつスムーズに上昇することは出来ない。こうした現象が2~3回繰り返されるが、 L/P の値は無制限に大きくなることは出来ない。何故ならコレステリックのらせん構造には弾性的な限界があるからである。従ってそれ以上電圧を上昇させると系は発達した乱流状態(DSM)になる。

4. ま と め

前節で見たように、コレステリック液晶の不安定性の問題はネマチック液晶の場合と比べて大きく異っていてより複雑である。ネマチック液晶では電圧の上昇

に伴い系は次々に高次の不安定性へと逐次転移することが知られている。これに対し、コレステリック液晶では一度不安定化した系が電圧の上昇に伴い再び安定化する傾向がある。これは興味ある現象であるが、そのメカニズムについてはまだ十分には解明されていない。

最後に、第3節を書くに当って貴重な御意見を賜った本学教育部相原正樹講師、並びに実験を手伝って頂いた岡崎哲也氏に深く感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) F. Rondelez, H. Arnould and G. J. Gerritsma : *Phys. Rev. Lett.* **23**, 735 (1972).
- 2) J. P. Hurault : *J. Chem. Phys.* **15**, 2068 (1973).
- 3) W. Helfrich : *J. Chem. Phys.* **51**, 4092 (1969).
- 4) H. Arnould and F. Rondelez : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **26**, 11 (1974).
- 5) S. Kai and K. Hirakawa : *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 1436 (1976).
- 6) M. de Zwart and Th. W. Lathuwers : *Phys. Lett.* **55A**, 41 (1975).
- 7) 河野, 三池, 古賀, 兎玉, 蛭名 : 山口大学研究報告**28**, 73 (1977).
- 8) M. Kleman and J. Friedel : *J. Phys.* **30**, 687 (1969).
- 9) Y. Bliguand : *J. Phys.* **35**, 959 (1974).
- 10) W. Haas and J. Adams : *Appl. Phys. Lett.* **25**, 535 (1974).
- 11) S. V. Belyaev and L. M. Blinov : *Sov. Phys. JETP* **43**, 96 (1976).

(昭和52年10月15日受理)