

スメクチック-コレステリック混合液晶の熱光学効果

那波信彦*・劉文瑞**

Thermo-Optic Effect of Smectic-Cholesteric Mixed Liquid Crystals

by Nobuhiko Nawa and Liu. Wen. Rui

The thermo-optic effect of smectic-cholesteric mixed liquid crystals is investigated in connection with the texture change during the phase transition. In the cooling process, it is found that the thermo-optic effect of mixtures depends on the initial textures in the cholesteric phase. The initial focal conic texture changes into the transparent homeotropic texture in the smectic phase, whereas the initial scroll texture changes into the scattering texture in the smectic phase. The relaxation of the texture takes place in the smectic phase just below the transition temperature. This plays an important role in the determination of the final texture in the smectic phase. The characteristics of the thermo-optic effect relating to the cell parameters and boundary conditions are also discussed.

1. はじめに

液晶に電界あるいは熱を加えると、分子配向や液晶相が変化し、液晶の光学的性質が大きく変化する。電界が液晶の光学的性質を変化させる現象を電気光学効果といい、熱により光学的性質が変化するとき熱光学効果という。液晶の電気光学効果については多数の報告がなされているが、熱光学効果に関する報告は少ない¹⁾。

スメクチック(S)液晶の急冷効果を用いた熱光学効果がF. J. Kahn²⁾により見出されて以来、ライトバルブへの応用に関するいくつかの報告がある。P. E. Cladis等³⁾は、透明なネマチック(N)相から散乱を示すS相へ相転移するときの組織変化を観察し、散乱組織が形成される機構を調べている。競合する壁面配向処理のもとでの熱光学効果や電界が存在するときの電気・熱光学効果あるいはS相組織の散乱特性についても報告がなされている。^{4,5,6)}

一方、A. Sasaki等⁷⁾はスメクチック-コレステリック(S-Ch)混合液晶の特異な熱光学効果を見出し、その応用の多様性を報告している。混合液晶では、S相と液体の間で螺旋構造を持つCh相が現れる。Ch相では光を散乱するフォーカルコニック組織と透明に近いスクロール組織が共に安定に存在することが知られている。印加電界を制御する

* 理工学部物理学科教授 物理光学

** 理工学部物理学科研究員(1988年4月—1989年4月)固体物理 中国内蒙古民族師範学院

ことにより、これらの双安定な組織のうち、いずれか一つの組織を選択的に形成することができる。最近、A. Uejima等⁶⁾は S-Ch 混合液晶の熱光学効果が Ch 相組織に依存することを報告している。しかしながら、この熱光学効果に関する詳細な報告は未だなされていない。我々は、S-Ch 混合液晶の冷却過程における光透過率の変化と相転移温度近傍で生じる組織変化との関係を調べ、熱光学効果の機構と特性を明らかにしたので報告する。

2. 実験

実験に用いた S 液晶は誘電率異方性が正の cyano octyl biphenyl (8CB, Mecrk), Ch 液晶は cholesteryl nonanoate (CN, Tokyo kasei) である。S-Ch 混合液晶は 8CB と CN を混合して作製した。CN の濃度は 3-10 重量比である。透明電極 (In_2O_3) にレシチンを塗布して垂直配向処理を行い、 SiO_2 の斜蒸着により平行配向処理を行った。透明電極と適当な厚さのマイラーフィルム ($12.5\text{--}37.5\mu\text{m}$) を用いてセルを構成した。

温度制御が可能な顕微鏡用ホットステージにセルを挿入し、直交偏光状態の偏光顕微鏡で組織変化を観察した。偏光子を外し、顕微鏡接眼部に光電子増倍管を設置し、熱光学効果における透過光の変化を測定した。Ch 相の組織を制御するために 2kHz の交流電界を用いた。誘電率異方性が負の S 液晶 4HEO7 (phenyl benzoate 系液晶, Chisso) と CN の混合液晶を使用し、S 相で生じる緩和現象を観察した。

3. 結果と討論

3-1 スメクチック-コレステリック混合液晶の熱光学効果

垂直配向処理を施した $25\mu\text{m}$ 厚のセルに、Ch 濃度 5% の試料を注入し、S-Ch 相転移温度 ($T_{\text{SN}}^* = 32.8^\circ\text{C}$) 以上に加熱すると、Ch 相でフォーカルコニック組織 (螺旋軸が壁面に平行) が形成された。温度が増加すると、スクロール組織 (螺旋軸が壁面に垂直) の領域が現れ、徐々にその領域が広がった。Ch 相では、フォーカルコニック組織とスクロール組織が混在する。

Ch 相の混在組織を初期組織として $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で S 相まで冷却したときの透過率変化を Fig. 1 に示す。透過率は T_{SN}^* 近傍で激しく変化した。このとき S 相最終状態 ($T_{\text{SN}}^* - T = 3^\circ\text{C}$) では透明なホメオトロピック組織と散乱組織の混在する組織が形成された。冷却過程における組織変化を詳細に観察すると、初期 Ch 相組織と冷却後の S 相組織の間に相関が見出された。

S 相最終状態の透過率は冷却速度にも依存した (Fig. 1 内の図)。しかしながら、混在組織を用いる限り、混合液晶の熱光学効果が Ch 相組織に依存するのかどうかを調べる事が出来ない。

電界を制御することにより、Ch 相の双安定な組織の一つを選択的に形成することができる。Ch 相で交流電界を印加し、Ch-N 相転移を生じさせた後、電界を徐々に減少させると光を散乱するフォーカルコニック組織が形成され、電界を急激に除去すると、透明なスクロール組織が形成される。電界除去後もこれ等の組織は安定に存在する。次節ではこのようにして形成された均一な初期組織を用いて熱光学効果を観察した。

3-2 フォーカルコニック組織を初期組織とする熱光学効果

フォーカルコニック組織 (Fig. 2a) を初期組織とするセルをゆっくり ($0.2^\circ\text{C}/\text{min}$) と冷却すると透過率は T_{SN}^* 近傍で急激に増大した (Fig. 3)。この透過率変化はフォーカル

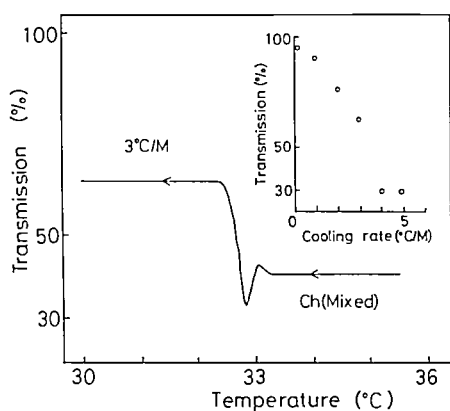


Fig. 1. Typical thermo-optical characteristics of smectic-cholesteric mixed liquid crystals. Transition temperature (T_{SN}^*): 32.8 °C. Sample thickness: 25 μ m. CN : 5wt%.

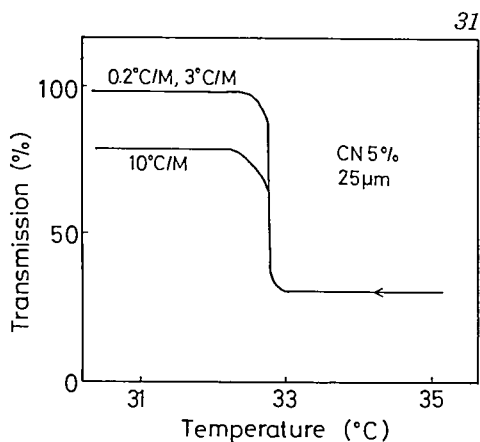
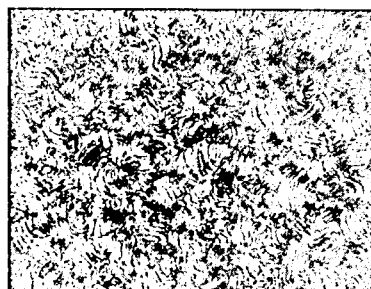


Fig. 3. Transmission changes in cooling process from cholesteric phase to smectic phase observed with initial focal conic texture.



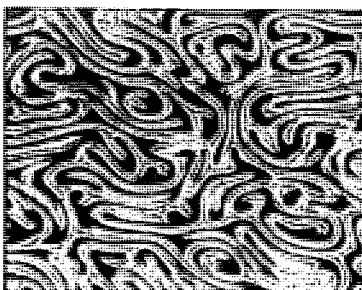
a



b



c



d

Fig. 2. Texture change in cooling process of 0.2 °C/min (a-c) and 3 °C/min (d). (a): cholesteric focal conic texture at 34 °C. (b) and (c): disappearance of focal conic texture at 32.9 °C and 32.8 °C. (d): texture observed at 32.7 °C.

コニック組織がホメオトロピック組織に変化するために生じた。Fig. 2b, c はホメオトロピック組織が形成される過程である。相転移温度近傍では、Ch 相のピッチは温度が減少すると増大し、 T_{SN}^* では無限大になる。フォーカルコニック組織からホメオトロピック組織への変化は螺旋構造がほどける過程を示している。Ch 液晶濃度が 3% の試料では、電界印加による Ch-N 相転移と同様に、ディスクリネーションの消滅を伴う組織変化が観察された。

冷却速度が増加 ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) とすると、Fig. 2d に示す組織が T_{SN}^* で観察されたが、この組織は S 相ではホメオトロピック組織に変化し、透過率は $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合と同様な変化を示した。さらに冷却速度が増加 ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) すると、S 相組織の透過率はわずかに減少した (Fig. 3)。 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却過程では、フォーカルコニック組織の消滅が不完全になり、S 相で局所的に散乱組織が形成された。

$0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却過程では、Ch 相で螺旋がほどけると、壁面が誘起するホメオトロピック組織が形成され、S 相で容易に層状のホメオトロピック組織に変化する。 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却過程で見られるように、フォーカルコニック組織が S 相に持ち込まれても、スメクチック A 相では捩じれ変形は許容されないで、速やかに消滅する。結局、冷却速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の場合、フォーカルコニック組織は、透明な S 相ホメオトロピック組織に変化する。一方、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度における局所的な散乱組織の出現は、混合液晶のレーザ書込みにおける急冷過程に対応していると考えられる。⁷⁾

3-3 スクロール組織を初期組織とする熱光学効果

渦巻き模様を示すスクロール組織 (Fig. 4a) は、プレーナ組織の分子配向が垂直配向処理を施された壁面と整合するとき形成される。従って、壁面近傍を除きプレーナ組織とスクロール組織は類似の分子配向を持つと考えられる。スクロール組織を初期組織とするセルをゆっくり ($0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) と冷却すると、Ch 相で渦巻き模様が大きくなった (Fig. 4b)。温度が T_{SN}^* 近傍になると、透過率が減少した (Fig. 5 の実線)。このとき、スクロール組織は S 相の散乱組織に変化した (Fig. 4c)。さらに温度が減少すると、散乱組織は次第にホメオトロピック組織に変化し、再び透過率は増加した。Fig. 4d は散乱組織が消滅する過程を示している。

冷却速度が増加 ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) とすると、 $0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却過程における透過率変化とは異なり、 T_{SN}^* の近傍で減少した透過率は S 相で回復しなかった (Fig. 5 の実線)。スクロール組織からは、 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却過程においても、S 相最終状態で散乱組織が形成されることがわかる。 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却過程においても同様な散乱組織が形成された。混合液晶の熱光学効果で形成される散乱組織と S 液晶の熱光学効果で形成される散乱組織とは形状・散乱特性ともに異なることが知られている。⁶⁾

スクロール組織においては、熱変化による螺旋構造の消滅を観察することは難しいが、プレーナ組織の分子配列を考慮すると、垂直配向処理セルにおいても螺旋の消滅直後は、バルク内の分子は壁面に平行に配列していると考えられる。分子が上側の壁面から下側の壁面に至る間に 180° 回転しているとすると、バルク内の分子はホメオトロピック組織に変化することが出来ず、セルのいたる所で捻がり一曲がり変形が生じる。S 相に相転移すると、これらの変形部が核となり散乱組織が生じると考えられる。バルク内の分子配向と壁面の分子配向が競合するスクロール組織からは、冷却速度によらず、相転移の際に散乱組織が形成されるが、S 相の最終状態は冷却速度に依存した。

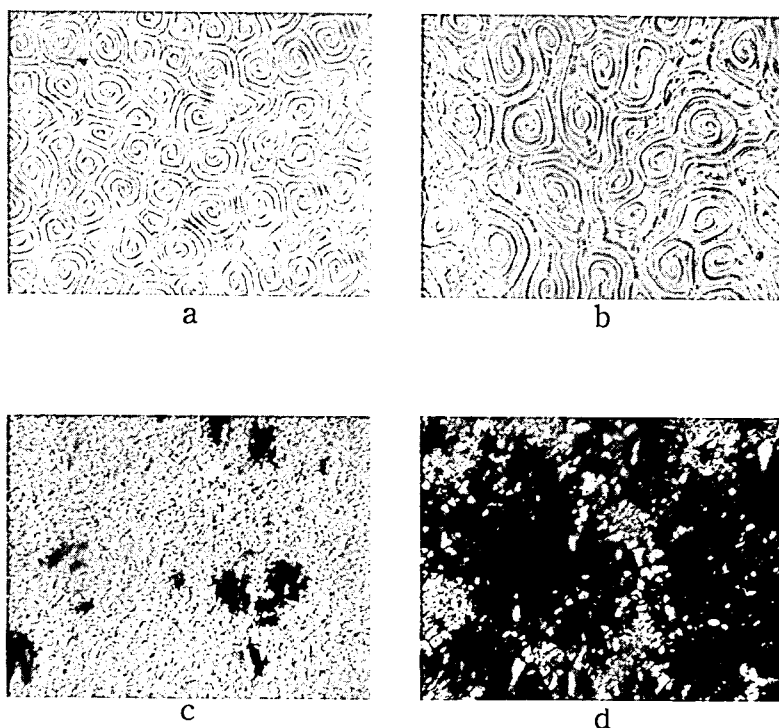


Fig. 4. Texture change in cooling process of $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (a) and (b): cholesteric scroll texture at $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $32.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. (c): smectic scattering texture at $32.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. (d): disappearance of scattering texture at $32.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

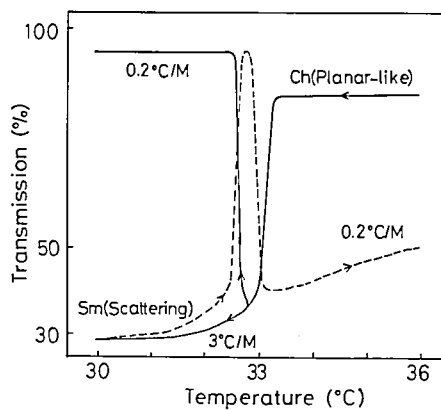


Fig. 5. Transmission changes in cooling process observed with initial cholesteric scroll texture (solid curves) and in heating process observed with initial smectic scattering texture (broken curve).

3-4 熱光学効果における緩和現象

スクロール組織から形成される散乱組織を初期組織として、S相からCh相への徐熱過程 ($0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の熱光学効果を観察した結果を Fig. 5 の点線で示す。 T_{SN}^* 近傍での透過率の増加は、散乱組織がホメトロピック組織に変化するために生じた。この変化は垂直配向処理を施された壁面のもとで生じる緩和現象であり、 T_{SN}^* 近傍では散乱組織は不安定になることがわかる。さらに温度が増加すると、Ch相でフォーカルコニック組織が形成されるため、再び透過率は減少した。すでに述べたように、Ch相では温度の増加とともに混在組織への変化が生じた。

散乱組織からホメオトロピック組織への緩和は主に $T_{\text{SN}}^* - T < 0.5^{\circ}\text{C}$ の領域で生じる。緩和に要する時間は温度に依存すると考えられるが、誘電率異方性が正の混合液晶では緩和時間の温度存在性を調べることができない。一方、誘電率異方性が負のS液晶とCNの混合液晶を用いると、Ch相からの冷却過程で電界 (100V, 2kHz) を印加することにより、壁面効果と競合するファン組織 (分子が壁面に平行な配列であるが一軸性ではない) をS相に形成することができる。 T_{SN}^* 近傍の適当な温度を設定して電界を除去すると、ファン組織からホメオトロピック組織への緩和が生じるので、組織変化に対応する透過率変化を測定して緩和時間を求めることができる (Fig. 6)。

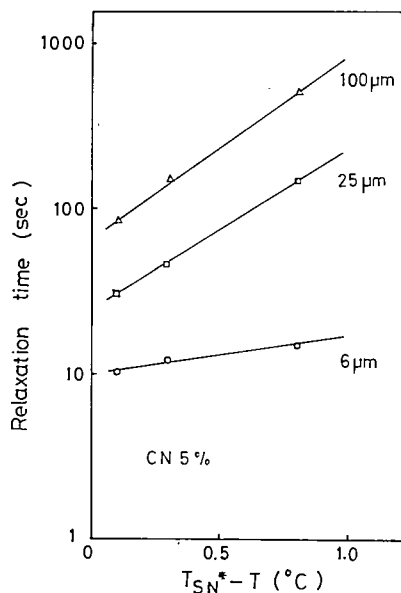


Fig. 6. Temperature dependence of relaxation time from fan to homeotropic texture in smectic phase. Sample : smectic - cholesteric mixed liquid crystals with a negative dielectric anisotropy. Transition temperature (T_{SN}^*): 36.5°C .

緩和時間は温度が減少すると指数関数的に増加する。この結果は誘電率異方性が正の混合液晶に対しても適用できると考えられる。従って、緩和温度領域にセルが長く止どまるとき、ホメオトロピック組織への変化が生じ、速やかに緩和の生じない温度まで冷却されるとき散乱組織が最終状態まで残存する。

3-5 混合液晶の熱光学効果の特性

S 相における最終状態の透過率を測定し、熱光学効果へのセルパラメータの影響を調べた。Ch 濃度をパラメータとしたときの熱光学効果の冷却速度依存性 Fig. 7 に示す。25 μm 厚のセルにおいては、Ch 濃度が 3-10% の範囲で、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度まで初期フォーカルコニック組織はほぼ透明な ($\geq 75\%$) S 相ホメオトロピック組織 (○, △, □) に変化する。一方、初期スクロール組織から形成される S 相組織 (●, ▲, ■) の透過率は Ch 液晶濃度に大きく依存する。例えば、透過率 50% 以下の散乱組織を得るためには、濃度 3% のとき 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、濃度 5% のとき 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、濃度 10% のとき 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、以上の冷却速度を要する。Ch 濃度が増加すると散乱組織の透過率が減少する。

セル厚をパラメータとしたときの、熱光学効果の冷却速度依存性を Fig. 8 に示す。Ch 濃度が 5% のとき、初期フォーカルコニック組織はほぼ透明な ($\geq 70\%$) S 相ホメオトロピック組織 (○, △, □) に変化する。初期スクロール組織から形成される S 相組織 (●, ▲, ■) の透過率はセル厚にも大きく依存する。セル厚が増加すると散乱組織の透過率が減少する。Fig. 7 と Fig. 8 の類似性は熱光学効果がセル厚 d とピッチ p の比 d/p に依存することを示している。

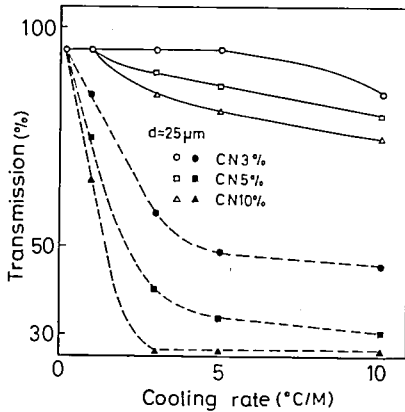


Fig. 7. Cooling rate dependence of transmission in smectic phase for different concentration of cholesterics. (○, □, △): results obtained with initial focal conic texture. (●, ■, ▲): results obtained with initial scroll texture.

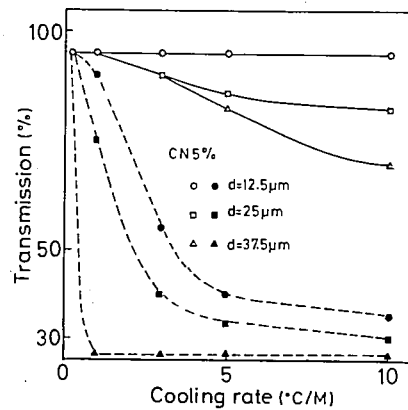


Fig. 8. Cooling rate dependence of transmission in smectic phase for different sample thickness. (○, □, △): results obtained with initial focal conic texture. (●, ■, ▲): results obtained with initial scroll texture.

異なる壁面処理を施したセルを用い、壁面効果の熱光学効果への影響を調べた。これらのセルにおいても双安定な Ch 相組織が垂直処理セルと同様な方法で形成された。平行配向処理セルでは、Ch 相の双安定な組織はいずれも S 相のファン組織に変化した。冷却速度が増加すると、ファン組織は小領域に分割され、透過率は減少した。平行配向処理セルでは分子配列が壁面配向処理に整合するプレーナ組織を初期組織とした方が (●), フォーカルコニック組織を初期組織とするより (○), S 相組織の透過率が高いことがわかる。しかしながら、平行配向処理セルでは垂直配向処理セルに比べ、熱光学効果の初期組織依存性は顕著ではない (Fig. 9)。平行配向処理を施した基板と垂直配向処理を施した基板を組み合わせたセル (ハイブリッド配向処理セル) の測定結果 (△) も Fig. 9 に示す。競合する壁面効果は初期組織によらず、S 相で常に散乱組織を形成することがわかる。

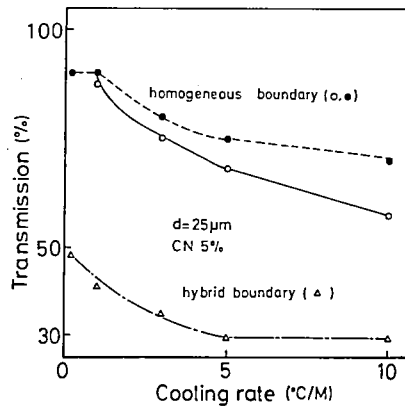


Fig. 9. Cooling rate dependence of transmission in smectic phase for different boundary condition. (○): results obtained with initial focal conic texture. (●): results obtained with initial planar texture. (△): results obtained with both scroll and focal conic texture.

4. 結 論

スメクチック-コレステリック混合液晶の垂直配向処理セルにおいては、コレステリック相を冷却して得られるスメクチック相の組織は初期コレステリック相組織に依存し、熱光学効果は異なる特性を示す。

光を散乱する初期フォーカルコニック組織は、急冷過程を除いて、螺旋構造の消滅を経て透明なスメクチック相ホメオトロピック組織に変化する。一方、透明な初期スクロ

ール組織は、冷却速度によらず、相転移の際に散乱組織に変化する。しかしながら、相転移温度直下では壁面効果によるホメオトロピック組織への緩和が生じるので、スメクチック相の最終状態は冷却速度に依存する。冷却過程で緩和が完了しないとき、スメクチック相に散乱組織が残存する。散乱組織を形成する冷却条件はセル厚 d と液晶ピッチ p の比 d/p にも依存する。

平行配向処理セルでは垂直配向処理セルに比べ、熱光効果の初期組織依存性は顕著ではない。ハイブリッド配向処理セルでは初期組織によらず、スメクチック相で常に散乱組織が形成される。

5. 謝 辞

劉文瑞内蒙古民族師範学院副教授(中国内モンゴル自治区政府派遣研究員)に研究の機会を与えられた児玉三夫学長ならびに御援助いただいた木原太郎物理学科主任教授、山岡義人理工学部長に深謝します。

本研究の一部は、著者らの指導のもとに63年度物理学科卒業研究生の宮川晋、斎藤敬、柳井宣民君によって行われたものであり、ここで感謝の意を表します。

References

- 1) A. Sasaki : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **139** (1986)103.
- 2) F. J. Kahn : Appl. Phys. Lett. **22** (1973)111.
- 3) P. E. Cladis and S. Torza : J. Appl. Phys. **46** (1975)584.
- 4) W. H. Chu and D. Y. Yoon : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **54** (1979)245.
- 5) H. P. Hinov : J. Phys. (France) **42** (1981)307.
- 6) 道諾, 那波信彦 : 明星大学理工学部研究紀要, **21** (1985)23
- 7) A. Sasaki, M. Inoda and T. Isibasi : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **65** (1981)39.
- 8) A. Uejima, K. Ogura, H. Hirabayasi, K. Nakamura and N. Nawa : Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982)666.