

誘電分散型コレステリック液晶の 電気光学効果と蛍光特性

那波信彦*

Fluorescence of Guest Molecules in Two-Frequency Cholesteric Liquid Crystals

Nobuhiko NAWA

The fluorescence emission of guest molecules in two-frequency cholesteric liquid crystal hosts is investigated. In this mixture, two types of the electrooptic effect based on the cholesteric-nematic phase transition and the rotation of the helical axis are observed. For various textures which appear in the electrooptic effect, the fluorescence emissions are measured by means of a spectrophotofluorometer. For a mixture with a lower value of d/p ($=4$) ratio, it is found that the fluorescence intensity depends on the texture, and is in the following order: planar > scroll > focal conic > homeotropic textures. The ratio of the fluorescence intensity between the planar and the homeotropic texture is about 2. In the case of a lower value of d/p , the dichroism of the guest molecules, rather than the effect of the multiscattering, plays an important role in the fluorescence emission.

1. はじめに

一軸性配向をとるネマチック液晶（ホスト）に蛍光分子（ゲスト）を溶質として溶解させると、蛍光分子はその溶媒である液晶分子との相互作用により、一定方向に配向することが知られている。¹⁻³⁾ 液晶の分子配向が変化すると、蛍光分子の配向も変化するため、蛍光分子に二色性があるとき、蛍光強度も変化する（ゲスト-ホスト効果）。³⁾

らせん構造をとるコレステリック液晶と蛍光分子の混合系では、蛍光強度は液晶組織に依存することが知られている。⁴⁻⁷⁾ Labes ら⁵⁾はセル厚 (d) とピッチ (p) の比が大きい ($d/p > 10$) 混合系のゲスト-ホスト効果を調べ、液晶組織の散乱中心が蛍光強度を増加させることを指摘している。しかしながら、 d/p の小さな (< 10) 混合系における液晶組織と蛍光強度の関係はまだ調べられていない。

コレステリック液晶と蛍光分子の混合系におけるゲスト-ホスト効果の詳細を調べることは、液晶基礎物性の理解に役立つのみならず、発光型表示素子への応用という見地からも重要である。

一方、コレステリック液晶では、液晶分子の誘電率異方性 $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ (分子長軸方向の誘電率 ϵ_{\parallel} とそれに垂直な方向の誘電率 ϵ_{\perp} の差) に依存するいくつかの電気光学効果が知られている。誘電分散型コレステリック液晶 ($\Delta \epsilon$ の符号が周波数に依存する液晶) を用いると、液晶を変えることなしに、異なる電気光学効果を観察することができる。^{8,9)} これらの電気光学効果において、多様な液晶組織が形成される。¹⁰⁻¹²⁾

我々は、誘電分散型コレステリック液晶と蛍光分子の混合系 ($d/p < 10$) を用いて、電

*理工学部物理学科教授 物理光学

気光学効果とゲスト-ホスト効果を観察し、液晶組織と蛍光強度の関係を調べたので報告する。

2. 試料と実験方法

実験に用いた液晶は誘電分散型ネマチック液晶 MX-F001 (Chisso, $T_M=124^\circ\text{C}$) にコレステリック液晶 cholesteryl nonanote (CN) を重量比で 3% 混合したものをを用いた。混合コレステリック液晶のピッチは約 $6\mu\text{m}$ であった。この混合液晶に二色性蛍光分子として液体シンチレーション用試薬 2-(4'-biphenyl)-6-phenylbenzoxazole (PBBO, Kodak) を重量比で 0.2% 混入したものを試料とした。MX-F001 単体に PBBO を同量混入したものを参考試料とした。

界面処理剤 AY43-21 (Toray) の塗布により基板表面に垂直配向処理を施した ITO 透明電極と $25\mu\text{m}$ 厚のルミラーフィルムを用いてセルを作成し試料を注入した。このセルにおける d/p は約 4 である。発振器 (Kikusui 459) と交流増幅器 (Kikusui POW 70-2) を用いて、矩形波交流電圧をセルに印加し、偏光顕微鏡 (Olympus BH-2) で組織変化を観察した。また、顕微鏡接眼部に光電子増倍管を設置して電気光学効果を測定した。さらに、セルを蛍光分光光度計 (Shimazu RF-540) の高感度セルホルダーに設置し、励起光 (360nm) に対して垂直な方向で蛍光を測定した (図 1)。実験は室温 (21°C) で行われた。

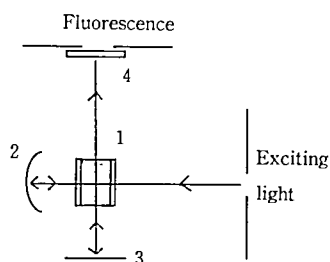


Fig. 1. Schematic illustration of a highly sensitive spectrophotofluorometer. (1): liquid crystal cell, (2) and (3): mirror (4): glass filter (UV-360).

3. 結果と考察

3.1 誘電率異方性の周波数依存性

一般に、極性液晶は二つの周波数域でデバイ型の緩和現象を示すが、低周波数側の緩和は ϵ_{\parallel} にのみ現れるので、図 2 の挿入図に見られるような誘電率の分散現象を示す。クロスオーバー周波数 (f_c) を境として、 $\Delta\epsilon$ は低周波数側で正、高周波数側では負となる。

セルに参考試料の誘電分散型ネマチック液晶を注入し、直交偏光状態で、10V の矩形波交流電圧を印加したときの透過率の周波数依存性を図 2 の実線に示す。400Hz 以下の周波数領域では光は透過せず、周波数が 470Hz を超えると透過率が急激に増加した。このとき、一軸性ホメオトロピック配向 (図 3 (a)) がパラレル配向 (分子は壁面に平行であるが一軸性ではない) に変化した。 $\Delta\epsilon$ が正から負に変化すると、液晶分子は電界と平行な配列から垂直な配列に変化する。したがって、図 2 の透過率変化から、試料のクロスオーバー周波数 (f_c) は 470Hz であることがわかる。

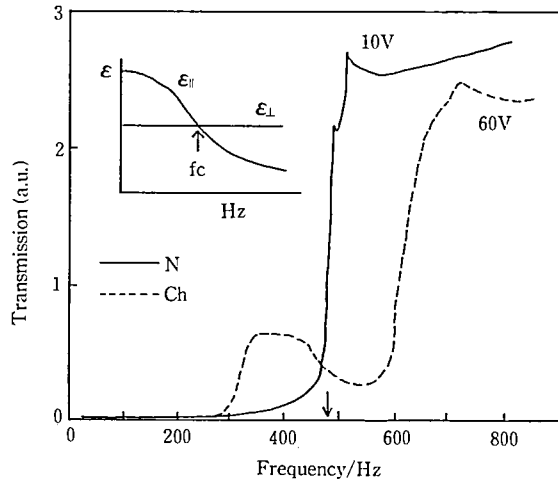


Fig. 2. Frequency dependence of the transmission intensity under crossed polarizers : nematic liquid crystals (solid curve) and cholesteric liquid crystals (broken curve).

セルに誘電分散型混合コレステリック液晶を注入し、60Vの矩形波交流電圧を印加して、同様な測定をおこなった結果を図3の点線で示す。300Hz以下の低周波数領域では、ネマチック液晶と同様に、光は透過しないので、電界によるコレステリック-ネマチック相転移が生じていることがわかる。300~600Hzの範囲で生じる複雑な透過率変化は、ホメオトロピック配向からフォーカルコニック組織（図3（b））への緩和によるものである。周波数が600Hzを超えると透過率が増加し、700Hz以上では、透過率が飽和した。この過程では、らせん軸の回転が生じ、フォーカルコニックからプレーナ（図3（c））への組織変化が生じた。

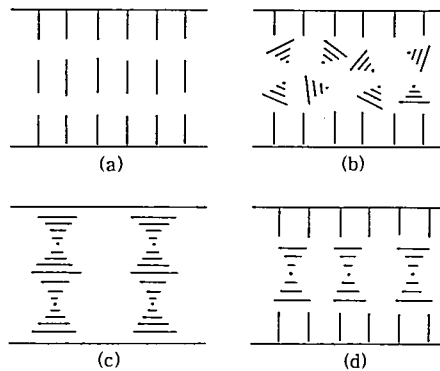


Fig. 3. Schematic representation of molecular alignment in textures. (a) : homeotropic texture. (b) : focal conic texture. (c) : planar texture. (d) : scroll texture.

上の結果から、相転移にもとづくコレステリック液晶の電気光学効果を観測するためには 300Hz 以下の周波数を、また、らせん軸の回転にもとづく電気光学効果を観測するためには 700Hz 以上の周波数を、それぞれ選ぶ必要があることがわかる。

3.2 コレステリック液晶の電気光学効果

コレステリック液晶の電気光学効果を偏光子を用いずに測定した。セルにコレステリック液晶を注入すると、一般に、スクロール組織が形成される (図 3 (d))。スクロール組織を示すセルに、周波数 50Hz の電圧を印加したときの電気光学効果を図 4 の実線で示す。10V 前後で生じる透過率の減少は、スクロール組織から散乱中心が多数存在するフォーカルコニック組織への変化によるものである。電圧が 40V を超えると徐々に透過率が増加した。この過程では、フォーカルコニック組織が消滅し、ホメオトロピック配向が形成された。

電圧を減少させると、30V 前後で透過率が減少した。このとき、ホメオトロピック配向からフォーカルコニック組織への緩和が生じた。^{13,14)} 電圧を除去してもフォーカルコニック組織が安定に存在した。

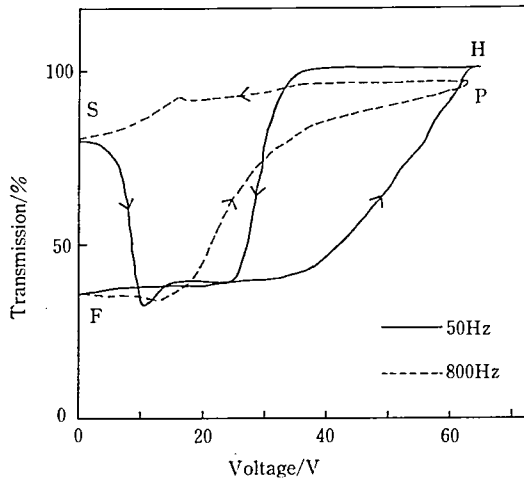


Fig. 4. Electrooptic effect of a cholesteric liquid crystal under no polarizers. The broken curve is the result under the electric field of 800Hz. The solid curve is the result under the electric field of 50Hz. (F) : focal conic texture. (P) : planar texture. (S) : scroll texture. (H) : homeotropic texture.

フォーカルコニック組織を示すセルに周波数 800Hz の電圧を印加したときの電気光学効果を図 4 の点線で示す。20V を超えると、電圧の増加と共に透過率が増加した。この過程では、フォーカルコニック組織の中に透明なプレーナ組織が現れ、電圧の増加と共に徐々に領域を増加させた。65V を超えると透過率は飽和し、全体がプレーナ組織に変化した。

次に、電圧を減少させると、15V 以下で透過率がわずかに減少した。この過程では、縞状模様が現れ、徐々にスクロール組織へ変化した。電界による配向力が減少すると、垂直配向処理のもとで、壁面近傍の分子配向が変化し、プレーナ組織が変歪すると考え

られる。電圧を除去すると全体がスクロール組織に変化した。

誘電分散型コレステリック液晶では、同一試料を用いて、相転移とらせん軸の回転にもとづく2通りの電気光学効果を観測することができる。これらの電気光学効果を利用して、多様なコレステリック組織の蛍光強度を調べることが可能になる。

3.3 コレステリック液晶の蛍光特性

誘電分散型コレステリック液晶のゲストーホスト効果を図5に示す。スクロール組織を示すセルに周波数 50Hz の電圧を印加したときの蛍光強度の変化を実線で示す。電圧が増加し、スクロールからフォーカルコニックへの組織変化が生じると蛍光強度は減少した。さらに電圧が増加し、ホメオトロピック組織が形成されると蛍光強度は最小になった。ついで、電圧が減少し、フォーカルコニック組織への緩和が生じると蛍光強度は再び増加した。

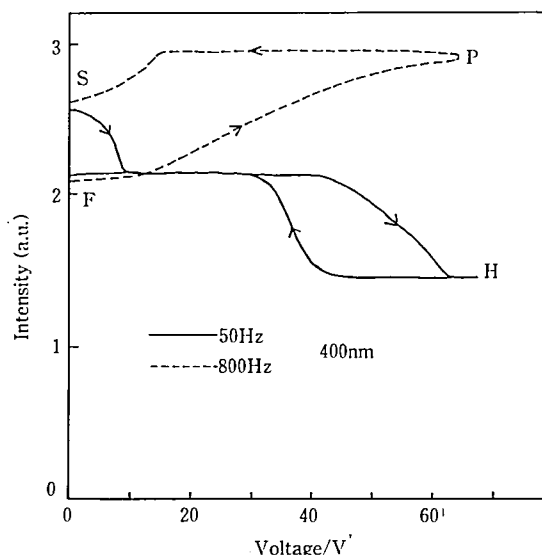


Fig. 5. Voltage dependence of the fluorescence intensity at 400nm in cholesteric liquid crystals. The broken curve is the result under the electric field of 800Hz. The solid curve is the result under the electric field of 50Hz.

図3から明らかなように、スクロール組織では液晶分子の多くは壁面に平行な配向をしており、ホメオトロピック配向では壁面に垂直である。また、フォーカルコニック組織では、液晶分子は無秩序に近い配向をしている。二色性蛍光分子では、励起光の吸収は分子長軸と光の振動方向のなす角度に依存し、長軸と振動方向が平行なとき吸収は最大になる。

入射光が自然光の場合、振動面内に蛍光分子の長軸が存在するとき吸収は最大になる。したがって、スクロール組織とフォーカルコニック組織およびホメオトロピック配向の間に見られる蛍光強度の差は、蛍光分子の二色性によると考えられる。

上の過程で形成されたフォーカルコニック組織を示すセルに、周波数 800Hz の電圧を印加したときのゲストーホスト効果を図5の点線で示す。電圧が増加し、らせん軸が

回転すると共に蛍光強度は増加し、プレーナ組織のとき最大になった。電圧が減少し、プレーナ組織がスクロール組織に変化すると蛍光強度はわずかに減少した。

プレーナ組織では蛍光分子が壁面に平行に配向しているため、蛍光強度が最大になると考えられる。また、壁面近傍における分子配向の差が、プレーナ組織とスクロール組織の蛍光強度の差異をもたらすのであろう。

誘電分散型ネマチック液晶を入れたセルの蛍光スペクトルを図6に示す。点線はパラレル配向の、実線はホメオトロピック配向の蛍光スペクトルである。最大蛍光波長(405 nm)におけるパラレル配向とホメオトロピック配向の蛍光強度の比 I_{PA}/I_H は1.4程度である。

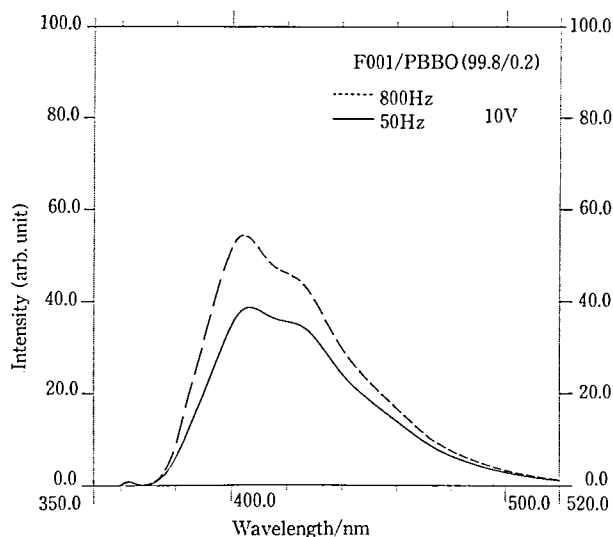


Fig. 6. Fluorescence spectra of nematic liquid crystals : parallel alignment (broken curve) and homeotropic alignment (solid curve).

コレステリック液晶の蛍光スペクトルを図7に示す。最大蛍光波長におけるプレーナ組織とホメオトロピック配向の蛍光強度の比 I_F/I_H は2程度であり、ネマチック液晶における I_{PA}/I_H 値の1.5倍程度になる。プレーナ組織では、液晶のらせん構造に従い蛍光分子も壁面に平行なあらゆる方向に配向する。一方、ネマチック液晶のパラレル配向では、らせん構造が存在しないために、液晶分子の配向方向がある程度規制されると考えられる。この結果、自然光に対しては、プレーナ組織のほうがパラレル配向より励起光を有効に吸収するのであろう。

図6と図7の比較から、コレステリック液晶のフォーカルコニック組織はネマチック液晶のパラレル配向と同程度の蛍光強度を示すことがわかる。蛍光分子の二色性のみを考慮すると、パラレル配向のほうが励起光を多く吸収すると考えられるが、フォーカルコニック組織には散乱中心が存在するので、多重散乱による励起光の吸収過程が蛍光強度を増大させているのであろう。

d/p が大きいとき (~ 40)、多重散乱効果が顕著になり、フォーカルコニック組織が

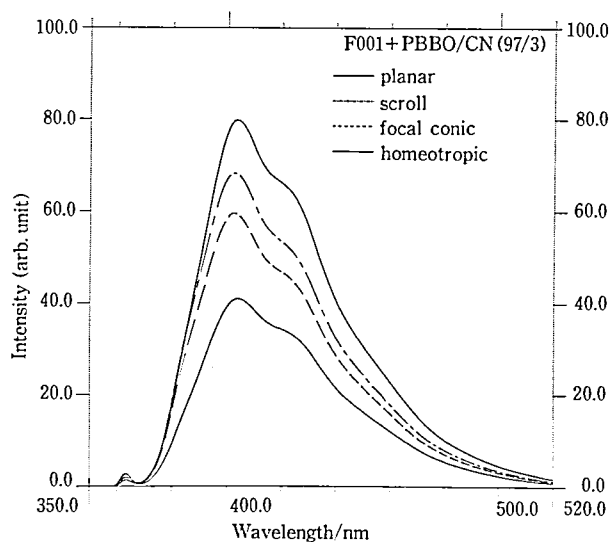


Fig. 7. Fluorescence spectra in various textures of cholesteric liquid crystals. (—— upper) : planar texture, (-----) : scroll texture, (.....) : focal conic texture, (—— lower) : homeotropic texture.

最大の蛍光強度を示すようになることが Hochbaum⁵⁾ らにより指摘されている。本実験では、かれらの実験に較べ、 d/p ははるかに小さく 4 程度である。このような領域では、図 7 に見られるように、コレステリック液晶の蛍光強度は蛍光分子の配向に大きく依存し、多重散乱による効果は比較的小さい。どの程度の d/p 比を境にして、ゲストーホスト効果を支配する機構が二色性の効果から多重散乱効果へ移行するのか今後検討する予定である。

4. 結論

誘電分散型コレステリック液晶においては、低周波数側でコレステリックーネマチック相転移にもとづく電気光学効果が生じ、高周波数側でらせん軸の回転にもとづく電気光学効果が生じる。

誘電分散型コレステリック液晶と二色性蛍光分子の混合系を用いると、同一試料で、多様なゲストーホスト効果を観察することができる。液晶組織の蛍光強度は、プレーナ組織>スクロール組織>フォーカルコニック組織>ホメオトロピック配向の順序になることが見出だされた。

プレーナおよびスクロール組織では、蛍光分子もらせん構造に従い壁面に平行なあらゆる方向に配向するため、励起光を有効に吸収することができる。フォーカルコニック組織では、多重散乱による励起光の吸収過程も存在するが、 d/p の小さな領域では、蛍光強度を大きく増加させる要因にならない。

5. 謝辞

本研究の一部は、著者の指導のもとに 1988 年度卒業研究生榎戸良、小須田久美代、宍

戸利一, 1989 年度大泉斉, 河村太郎, 1990 年度磯岡直希、大河原豪, 高山雅博グループにより行われたものである。ここに謝意を表する。

References

- 1) Z.Salamon and A.Skibinski : Mol.Cryst.& Liq.Cryst.65 (1981) 51.
- 2) D.Bauman and A.Skibinski : Mol.Cryst.& Liq.Cryst.138 (1986) 367.
- 3) T.Matuo, H.Nakamura, H.Sakaguchi, K.Shimomura, I.Yoshimatu, K.Takuma, T.Ogawa and T.Nagamura: Mol.Cryst.& Liq.Cryst.158B (1988) 185.
- 4) L.J.Yu and M.Labes : Appl.Phys.Lett.31 (1977) 719.
- 5) A.Hochbaum, L.J.Yu and M.M.Labes : J.Appl.Phys.51 (1980) 867.
- 6) S.Sato and M.M.Labes : J.Appl.Phys.52 (1981) 3941.
- 7) S.Sato and J.Sugawara: Jpn.J.Appl.Phys.22 (1983) 1928.
- 8) S.Quimude and N.Nawa: Journal of Inner Mongolia Teachers univrsity 38 (1987) 19.
- 9) S.PirkI and J.Tucek : Mol.Cryst.& Liq.Cryst.193 (1990) 31.
- 10) N.Nawa: Jpn.J.Appl.Phys.29 (1990) 560.
- 11) N.Nawa: Jpn.J.Appl.Phys.29 (1990) 1521.
- 12) N.Nawa and W.Liu : Jpn.J.Appl.Phys.28 (1989) 1206.
- 13) N.Nawa Mol.Cryst.& Liq.Cryst.196 (1991) 39.
- 14) N.Nawa Mol.Cryst.& Liq.Cryst.208 (1991) 77.