

カイラルスメクチックC液晶における フォーカルコニックスと層構造

那波信彦*

Focal Conics in Chiral Smectic C Liquid Crystals

Nobuhiko NAWA

In the chiral smectic C phase, the characteristics of focal conics have been investigated by means of a polarizing microscope. With a magnetic field applied parallel to the cell, isolated focal conics in the shape of ellipses are produced in the layer structure of chevrons. The major axes of all ellipses are parallel to the magnetic field. It is confirmed that the shape of focal conics coincides with ellipses which were drawn by an instrument. By measuring a number of focal conics, it is also found that the size of ellipses is widely distributed, but their shapes are similar. The shape of ellipses depends on the temperature; as the temperature decreases, the eccentricity of the ellipses decreases. The number of focal conics increases as the temperature decreases. The change in shape and increase in number of focal conics reflect the increase in the layer tilt angle of chevrons.

1. はじめに

棒状分子からなる凝集系では、分子の重心の位置に関する長距離的な秩序が失われても、配向に関する長距離的な秩序が保たれている場合がある。このような相が液晶相（液晶）である。液晶相は、層状構造がないかあるかにより大きく分類され、なければネマチック（N）相（Fig. 1(a)), あればスメクチック（Sm）相である。Sm相で層内の分子の位置に秩序が無く、分子長軸が層法線と平行なものをスメクチックA（SmA）相（Fig. 1(b)), 層法線と一定角度 θ だけ傾いているものをスメクチックC（SmC）層（Fig. 1(c)) とよぶ。N相にらせん構造が出現するとき、これをカイラルネマチック（N*）相という。スメクチックC相で、層に垂直ならせん軸をもつ構造が出現するときこれをカイラルスメクチックC（SmC*）相とよぶ。SmC*相の分子配向モデルをFig. 1(d)に示す。分子の傾き角 θ はどの層でも一定であるが、傾く方向は層から層へわずかずつずれ、分子配向にらせん構造を生じている。

近年、強誘電性にもとづく電気光学効果が注目されて以来、SmC*相の層構造の解析と制御に関する研究が活発に進められている^{1,2)}。最も多く研究されている試料は、結晶-SmC*相-SmA相-N*相-液体という相系列をとるものである。液晶の基礎物性を調べる際には、各相で分子配向が均一なモノドメインを作成する必要がある。連続体理論で分子配向

*理工学部物理学科教授 物理光学

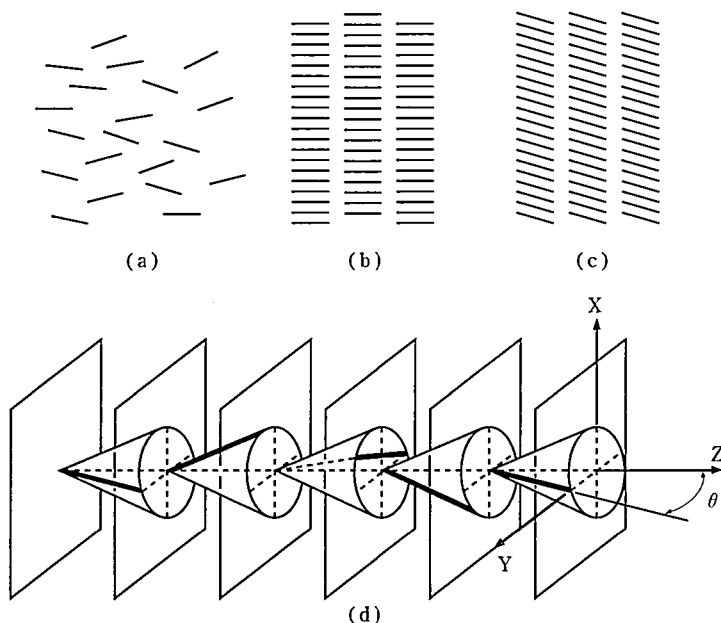


Fig.1. Schematic representation of molecular alignment in the nematic (a), smectic A (b), smectic C (c) and chiral smectic C (d) phases.

が決定されるN相の分子配向は基板表面の配向処理で制御することができる。一様な配向が実現されたN相を徐冷することにより、SmA相の分子配向も容易に制御することができる。

しかしながら、分子が層法線から傾くSmC*相では事情は複雑になる。一般的には、SmA-SmC*相転移が生じると固有の欠陥（フォーカルコニックス）が発現する³⁾。この欠陥は層構造の変歪に密接に関係しているが、その性質についてはまだ十分に調べられていない。液晶の層構造に関する基礎的な知見を得るためにも、欠陥の形成機構と性質の解明が望まれる。本研究では、比較的均一なSmC*相に形成される欠陥の詳細を観察し、その諸性質を明らかにすることを目的にした⁴⁾。

2. 実験

実験に用いた試料CS1017（チッソ）は次のような相系列を示した。

SmC*相——SmA相——N*相——液体
56.0°C 64.8°C 68.8°C

表面をアセトンで洗浄した2枚のガラス板と150 μ m厚のPETフィルムを用いてサンドイッチ型セルを作成した。基板に平行な1軸配向を強制するため、試料を充填したセルを電磁石（テクノ電子，OMG-50k）の磁極間に設置し、基板と平行に8 kGの磁界を印加しながら、液体からSmC*相まで徐冷（0.2°C~0.5°C/min）した（Fig. 2）。冷却過程の組織変化を偏光顕微鏡とTV装置（エルモ，EMS-20）で観察し、デジタイザー（グラフィック，KW4310）とパソコンを連結し画像計測を行った。

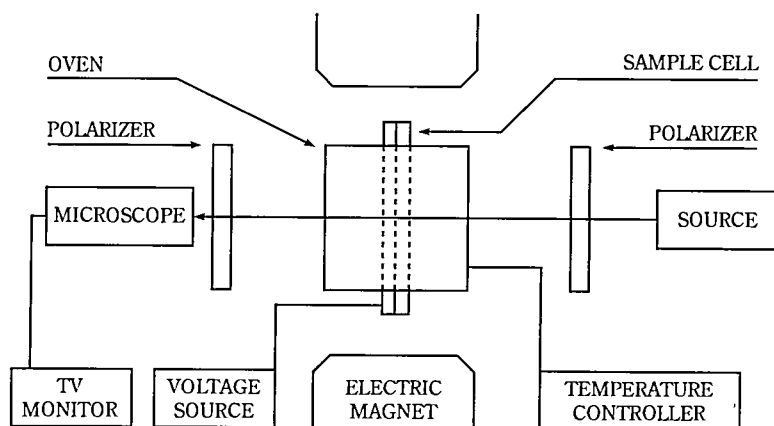


Fig.2. Experimental setup.

3. 1 フォーカルコニックスの形成

基板表面に1軸平行配向処理を施すと、比較的厚いセル ($>100\mu\text{m}$) においても、SmA相ではモノドメインが形成される。しかし、分子が層法線から傾くSmC*相では、1軸平行配向処理が妨げとなり、マルチドメインが形成されやすい。このようなセルには欠陥が密集して形成されるので、その詳細を観察することが難しい。そこで、基板上で液晶分子が自由に動けるような平行配向処理を施し、磁界の印加による1軸配向を試みた。

磁界を印加しながら試料を液体から徐冷 ($0.2^\circ\text{C}/\text{min}$) すると、N*相で、らせん軸が基板に垂直なプレーナ組織が形成された。さらに試料を冷却すると、N*–SmA相転移温度でらせんがほどけ、SmA相では分子が磁界に平行なプレーナ組織が形成された。十分厚いセルでは、磁界の配向効果により、SmA相にモノドメインを作ることができる。

SmA相に転移すると磁界による配向は困難になるので、磁界を除去して試料をさらに冷却したところ、SmA–SmC*相転移温度 (T_{AC}) 直下 ($T-T_{AC}=-2^\circ\text{C}$) で、Fig. 3(a)に見られるような放物線状の欠陥^{5,9)}が観察された。図中の矢印は磁界の方向である。磁界と垂直な方向に観察される縞模様はらせん構造の存在を示している。

さらに温度が低下すると、放物線状欠陥、例えばFig. 3(a)のA, B, CはFig. 3(b)を経て楕円状欠陥⁷⁻⁹⁾、Fig. 3(c)のA, B, Cに変化した。Fig. 3を詳細に観察すると、放物線状欠陥が存在しないような分子配向部にも温度の低下と共に楕円状欠陥、Fig. 3(b)あるいはFig. 3(c)のD, が形成されていることがわかる。楕円状欠陥が形成される理由は次のように説明される。

液晶分子が層法線に平行なSmA相では、層の厚さ d_A は分子長にほぼ等しい (Fig. 4(a))。液晶分子が層法線から θ だけ傾くSmC*相では、層の厚さ d_c は、 $d_c=d_A\cos\theta$ 、となり、SmA相のそれより減少する。したがって、体積を一定に保つためには、SmC*相で層の数あるいは層の面積を増やさなければならない。このとき、層の変形により面積を増やすほうが、層の数を増やすよりは容易であると考えられる。このような理由で、SmC*相では、Fig. 4(b)に示すような、層の折れ曲がりが生じる。 γ は層の傾き角である。「く」の字型層構造はシェブロン (chevron) 構造と呼ばれている^{10,11)}。

一方、スメクチック相において一様な配向ができていない場合、唯一可能な層の変形は

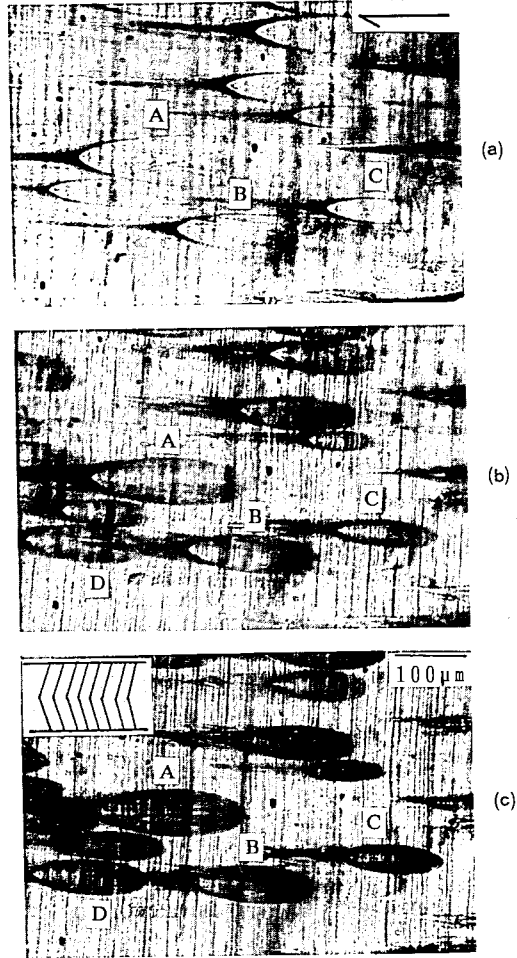


Fig.3. Micrographs of CS1017 in a cell $150\mu\text{m}$ in thickness: (a) $T-T_{AC}=-2^\circ\text{C}$, (b) $T-T_{AC}=-4^\circ\text{C}$ and (c) $T-T_{AC}=-10^\circ\text{C}$. The arrow in (a) indicates the magnetic field direction. The sign of $[\llcorner\llcorner]$ in (c) denotes the direction of the chevrons.

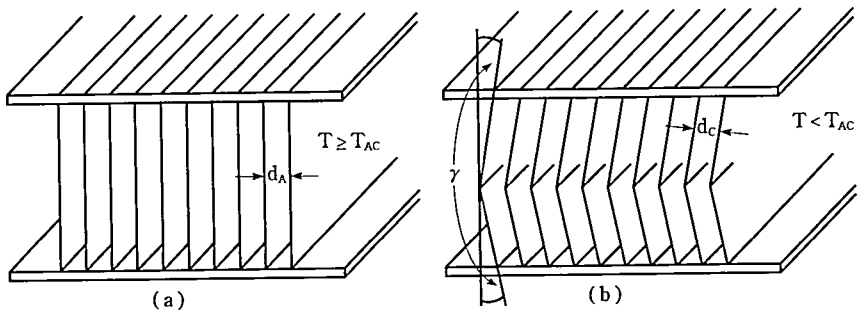


Fig.4. Layer structure of smectic liquid crystals: (a) smectic A layers normal to the substrates, and (b) chiral smectic C layers showing the symmetric chevrons. d_A and d_C are layer thicknesses. γ is the layer tilt angle.

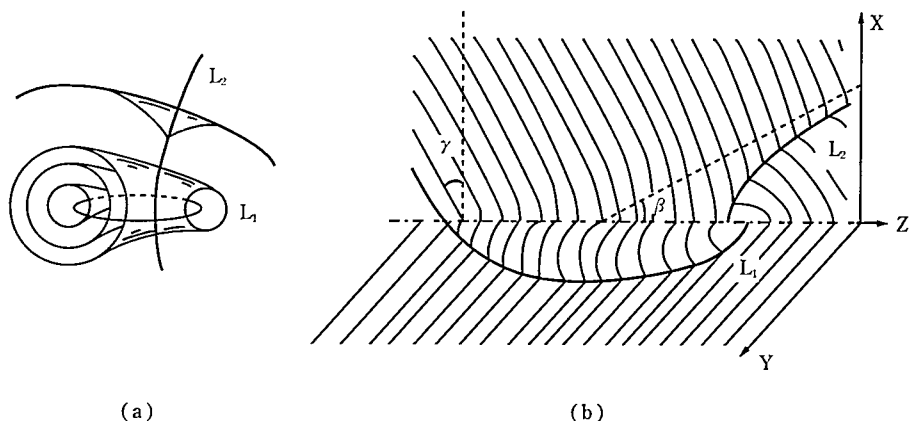


Fig.5. Schematic representation of Dupin cyclides and focal conics: (a) typical cyclides for the case of an ellipse (L_1) and a hyperbola (L_2), and (b) focal conics connected to the chevron structure. β is the angle between the z axis and the asymptote of the hyperbola.

デュパン (Dupin) のサイクライド (cyclide) とよばれる曲面群で表現される¹²⁾。Fig. 5(a)に楕円 L_1 と双曲線 L_2 を共有するサイクライドの断面を示す。楕円と双曲線は互いに垂直な平面にのっており共焦の関係にあるので、これらは焦円錐曲線 (focal conics, フォーカルコニックス) とよばれる。Fig. 5(a)は楕円と双曲線を分子配向場の不連続線とするスメクチック相の層構造を同時に表わしている。このような層の変形で特徴づけられ欠陥構造もフォーカルコニックスとよばれている¹²⁻¹⁴⁾。シェブロン構造では、層が急激に折れ曲がるセル中央部で弾性的な歪みが大きくなる。この歪みが緩和する過程で折れ曲り部にフォーカルコニックスが形成されると考えられる。

層間隔を多少融通して変形すればシェブロン構造にフォーカルコニックスをはめ込むことができる (Fig. 5(b))¹⁵⁾。ここで、双極線は xz 平面に、楕円は yz 平面にのっており、シェブロン構造の層は x 軸に対して y だけ傾いている。したがって、Fig. 3(c)に見られる欠陥は、セル中央部 (yz 平面) に形成されたフォーカルコニックスを、楕円に垂直な方向から見たものである。楕円の片側には彗星の尾のような部分が付随している。これは双曲線近傍の分子配向の乱れが楕円上に投影されたものである。したがってフォーカルコニックスの非対称性から層の折れ曲り方向を決定することができる。Fig. 3(c)の例では、層は $[<<<]$ のような構造をしている。

3. 2 フォーカルコニックスの諸性質

均一なSmC*相の中に、比較的大きなフォーカルコニックスが孤立して形成されるとき、輪郭の歪みが少なく、その形状の詳細を調べるのが容易である。そこで、先ず、Fig. 6(a)に見られる典型的なフォーカルコニックスと作図器 (プラス, KEPLER-50) で描いた楕円の形状を比較した。作図された楕円の短軸と長軸がフォーカルコニックスの短軸および長軸とそれぞれ同じ大きさのとき、両者を重ね合わせると良い一致を示した。このことから、フォーカルコニックスの形状に歪みがないとき、その輪郭は正確に楕円と一致することが確かめられる。

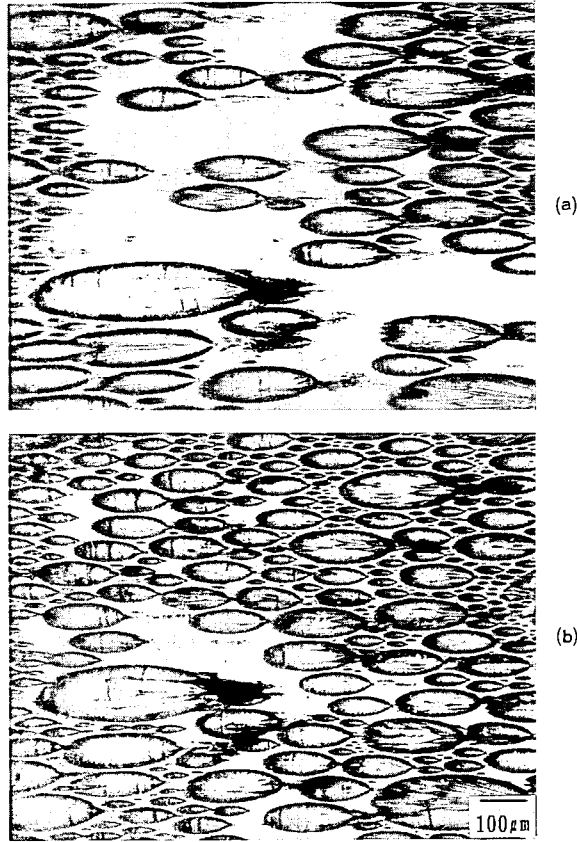


Fig.6. Micrographs of CS1017 in a cell 150 μ m in thickness: (a) $T - T_{AC} = -7^{\circ}\text{C}$, and (b) $T - T_{AC} = -13^{\circ}\text{C}$.

次に、フォーカルコニックスが密集している例をFig. 6(b)に示す。顕微鏡で観察されるフォーカルコニックスの大きさは、微小欠陥も含めると、その長軸の長さが20 μ mから380 μ m程度の範囲である。Fig. 6(b)の密集したフォーカルコニックスの中から、119個のフォーカルコニックスを選び、それらの形状の相似性を調べた。楕円の長軸 a の大きさを横軸に、短軸 b のそれを縦軸にとったときの楕円の散布図をFig. 7に示す。多くの楕円は回帰直線の近傍に分布し、相関係数は0.99である。したがって温度が一定のとき、楕円の短軸と長軸の比はほぼ一定であり、楕円は互いに相似であると考えてよい。回帰直線の勾配から求められる b/a の値は0.34である。この値から得られる楕円の離心率は0.94である。

温度の低下に伴い、フォーカルコニックスの形状は細長い楕円から丸みを帯びた楕円に変化した (Fig. 6)。この形状の変化は楕円長軸の長さの減少によるものである。Fig. 6に存在する20個の楕円について測定した b/a の温度依存性をFig. 8に示す。フォーカルコニックスを構成している楕円の形状が変化すると、双曲線の形状も変化する。したがって、Fig. 5(b)において、双曲線の漸近線と yz 平面のなす角 β も変化するようになる。

一方、 yz 平面から十分遠方では漸近線に対して層は垂直になっている。このことから、 β と層の傾き角 γ はほぼ等しいことが結論される。 β が温度により変化するとき、 γ も同時に変化する。 β はフォーカルコニックスの形状から求められ、

$$\beta = \tan^{-1} (b / (a^2 - b^2)^{1/2})$$

で与えられる⁷⁾。 β の温度依存性、すなわち層の傾き角 γ の温度依存性をFig. 8に示す。温度が低下すると傾き角 γ は増加する。

Fig. 6から明らかなように、温度が低下するとフォーカルコニックスの数は増加する。温度が低下すると層の傾き角 γ が増加し、新たな弾性歪が導入される。この弾性歪を解消するためにフォーカルコニックスが次々に形成されるのであろう¹⁶⁾。しかしながら、フォーカル

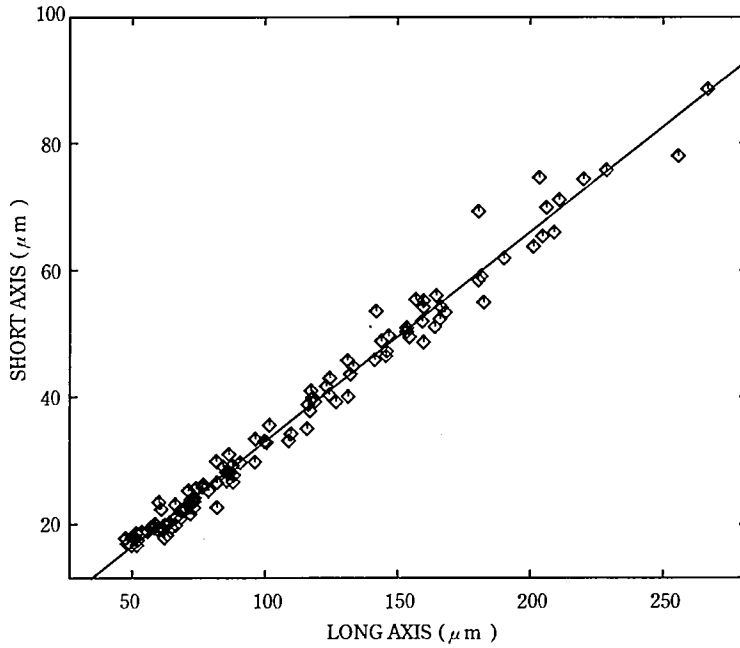


Fig.7. Distribution of the sizes of ellipses in CS1017 ($T-T_{AC}=-13^{\circ}\text{C}$).

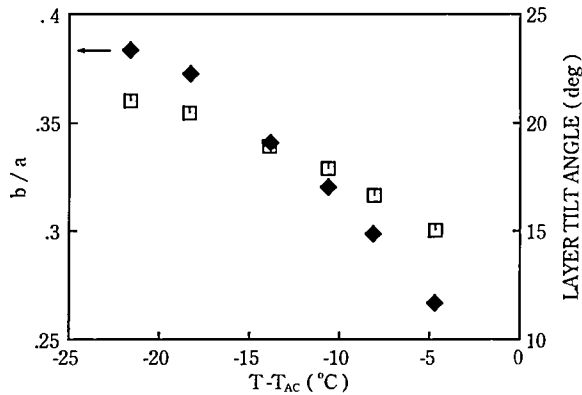


Fig.8. Temperature dependences of b/a ratio and layer tilt angle of CS1017.

コニックスは一様な分子配向部に突然に形成されるので、その形成過程の詳細を観察することは難しい。フォーカルコニックスの数は冷却速度にも依存した。0.2°C/minの冷却速度では、形成されるフォーカルコニックスは少なく、0.5°C/minでは多数のフォーカルコニックスが形成された。この結果は、液晶分子配向の制御において冷却速度が大きな役割を果たすことを示唆している。

スメクチック相の層構造が変歪するためにはフォーカルコニックスの形成が不可欠であり、フォーカルコニックスが形成されるためには層構造が変化しなければならない。結局、層構造の変化とフォーカルコニックスの形成とは同じメカニズムに起因している。

結論

基板に平行な磁界を印加しながら試料を液体から徐冷すると、SmC*相では磁界方向に整列したフォーカルコニックスが形成される。フォーカルコニックスを構成する楕円は基板表面に平行である。

フォーカルコニックスを構成する楕円の大きさは一定ではないが、温度が一定のとき、その形状は相似形である。また、フォーカルコニックスの形状から層構造の傾く方向と傾き角を知ることができる。

楕円の形状は温度に依存し、短軸と長軸の比 b/a は温度が低下すると増大する。フォーカルコニックスの形状変化は、層の傾き角が温度の減少とともに増加することを示している。

謝辞

本研究の一部は著者の指導のもとに1991年度卒研生坂川隆，中島賢記，向山義枝，1992年度岡崎紀之，斎藤善猶，1993年度出山裕，田中美幸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。

参考文献

1. N. A. Clark and S. T. Lagerwall: *Ferroelectric Liquid Crystals*, ed. J. W. Goodby et al. (Gordon and Breach, 1991) p. 24.
2. A. Fukuda, Y. Ouchi, H. Arai, H. Takano, K. Ishikawa, H. Takezoe: *Liq. Cryst.* **5**, 1055, 1989.
3. N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda: *Ferroelectrics*. **85**, 99, 1988.
4. N. Nawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 5888, 1994.
5. Ch. S. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark and R. B. Meyer: *J. Phys. (France)* **38**, 1105, 1977.
6. I. W. Stewart: *Liq. Cryst.* **15**, 859, 1993.
7. M. Nakagawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 1636, 1989.
8. N. Nawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 346 1990.
9. K. Nakamura and T. Akahane: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1167, 1990.
10. T. P. Rieker, M. A. Clark, G. S. Smith, D. S. Parmar, E. B. Sirota and C. R. Safina: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658, 1987.
11. Y. Ouchi, J. Lee, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kondo, T. Kitamura and A. Mukoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L725, 1988
12. G. W. Gray and J. W. Goodby: *Smectic Liquid Crystals*, (Leonard Hill, 1984) p. 14.

13. J. Rault: Philos. Mag. **34**, 753, 1976.
14. N. Nawa: Sci. & Eng. Res. Rep. of Waseda Univ. **40**, 316, 1993.
15. Y. Ouchi, Y. Takanishi, H. Takezoe and A. Fukuda: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2547, 1989.
16. N. Nawa: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 1995 (to be published).