

ネマチック液晶における prewavy 不安定性

九州大学大学院工学研究院, *九州工業大学情報工学部

日高芳樹 (Yoshiki HIDAKA), YUSRIL Yusuf,

*Jong-Hoon HUH, 甲斐昌一 (Shoichi KAI)

Faculty of Engineering, Kyushu University

*Faculty of Computer Science and System Engineering,

Kyushu Institute of Technology

§1. はじめに

1-1. 液晶におけるストライプ・パターン

液晶の研究は、その発見から現在に至るまで、光学顕微鏡等による直接観察が重要な役割を果たしてきた。例えば「nematic」という言葉の語源はギリシャ語の「糸」(νηματ)であるが、これは nematic 液晶を偏光顕微鏡で観察したときに分子配向場の線欠陥が絡まった糸のように見えることによる。また「schlieren texture」や「focal conic texture」は、それぞれ nematic 相と smectic 相を特徴付けるパターンとして相の同定に用いられる [1]。

液晶はそれ自体でも物理的に興味深い研究対象であるが、周知の通りディスプレイとして工学的な応用も盛んになされている。液晶ディスプレイの最も簡単な動作原理は、nematic 液晶のもつ誘電率の異方性により分子配向が電場によって制御でき、さらにこの配向の変化が屈折率の異方性により液晶中を透過する光の強度を変えることを利用している。このような電場による分子配向の変化は、次のような自由エネルギー密度によって議論することができる。

$$f = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3\{\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})\}^2 - \frac{1}{2}\Delta\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (1)$$

第一項から第三項は「Frank の自由エネルギー」と呼ばれ、nematic 液晶の配向ベクトル \mathbf{n} が空間的に一様でない場合、基底状態 (一様配向状態) に比べて弾性的自由エネルギーがたくわえられることを表している。第一項は広がり、第二項はねじれ、第三項は曲がりの歪みに対する自由エネルギーへの寄与を示す。また第四項は電場 \mathbf{E} と \mathbf{n} の相互作用の自由エネルギー密度を表す。係数 ϵ_a は誘電率の異方性 (\mathbf{n} に平行な方向の誘電率と垂直な方向の誘電率の差) で、この係数が正 (負) の液晶では \mathbf{E} に

対して \mathbf{n} が平行 (垂直) になるとエネルギーは下がる. すなわち電場によるエネルギーの減少分が歪みによる弾性エネルギーの増分に打ち勝つと配向状態が変わる. これを Fréedericksz 転移と呼ぶ.

間隔 d の平行平板電極の間に, 誘電異方性が負の nematic 液晶を \mathbf{n} が電極に対して平行になるように配向 (planar 配向) させて電場を印加すると, \mathbf{E} と \mathbf{n} が垂直の状態が最もエネルギーが低いため, この状態は安定に存在できるはずである. しかし, nematic 液晶内の不純物イオン伝導に伴う電気流体力学的不安定性 (Electrohydrodynamic instability, EHD) によって, この状態が不安定になることがある. これは, \mathbf{n} の揺らぎが不純物イオンの非一様な分布を形成し, それが電場に引きずられて対流を起こすため, 流れによるトルクによって \mathbf{n} の揺らぎが増幅される現象である. この増幅機構は特定の波長 λ ($\sim d$) の揺らぎにのみはたらくので, \mathbf{n} の周期的配向構造を導き, それに伴って液晶の光学的異方性によってストライプ・パターンが観察される.

この現象を物理的に記述するには, (1) 式に加えて, 粘性トルク, 異方的 Navier-Stokes 方程式, 電荷保存式, Maxwell 方程式をまとめて解析する必要がある. 実際に, これらの方程式系の線形安定性解析から対流パターンの波数と対流発生分岐点の印加電圧の周波数依存性を求めることができ [2], これは実験とよく一致する. つまりストライプ・パターンの形成という観測が容易な対象の測定を通して, これら方程式系の実験的な検証がなされたことになる.

その他にも, flexoelectric 効果によるもの [3] や大きな弾性異方性をもつ系に磁場を加えた場合 [4] など液晶内に macroscopic なストライプ・パターンが形成される現象はいくつかあるが, それぞれの形成メカニズムはすでに明らかになっている. しかしながら本稿で紹介する「prewavy パターン」(図 1) はいまだにその形成メカニズムが明らかになっていない [5, 6]. つまり実験的には nematic 液晶にかなり普遍的に見られるパターンであることがわかっているにも関わらず [7], 理論的にはこれまで述べてきたような効果を複合的に考慮してもそのようなパターン形成を導くことができていない [8]. これは, nematic 液晶内の物理に対してわれわれが未認識の要素



図 1 : prewavy パターン.

がまだ残っていることを意味し, prewavy パターンの形成メカニズムを解明することにより, さらに深く nematic 液晶の物理が理解されることが期待できる. 以下では, prewavy パターンの形成メカニズムの解明をめざして行った実験結果を紹介する. 用いた液晶は, 誘電異方性が負で最も標準的な nematic 液晶として EHD でも用いられている MBBA である.

1-2. Defect-Free Chevron と prewavy パターン

prewavy パターンの発見は, EHD, 特に「chevron パターン」と密接に関連している. chevron パターンとは図 2 に模式的に示すようなパターンで, 2 重の周期性をもつ. EHD は, 印加電圧の周波数 f がある臨界値 f_c 以下では Rayleigh-Bénard 対流に類似した対流現象を示すが, f_c を越えると対流よりも director の振動が支配的となる. 以前は, chevron は $f > f_c$ の領域 (誘電領域) で見られるパターンとして知られていたが, 最近 $f < f_c$ の導電領域でも見られることが明らかになった [9]. また chevron パターンはその形態から, 欠陥列のある「Defect-Mediated Chevron (DMC)」と欠陥のない「Defect-Free Chevron (DFC)」(図 3) に区別される [9]. DMC は, 通常のロール・パターンが印加電圧 V の上昇に対して不安定化して欠陥乱流状態になり, さらに電圧を上げるとその欠陥が周期的に配列することによって形成される. このパターン形成については, Rossberg らによって, 欠陥密度場と director 場が一種の「反応拡散系」をなし, Turing 不安定性によって欠陥の周期的な配列と director の周期的な変調パターンが形成されるというモデルが提案されている [10].

一方の DFC はパターンのない状態から電圧を上げると突然現れる. これは, 2 つの並進対称性が同時に破れることを意味し, 非常に奇妙な現象であるように見える. この奇妙なパターン形成は, director の構造を観測することによって次のようにして起こることがわかった. 液晶系を二枚の直交する偏光板で挟むと, 偏光板と director の間の角度 ϕ によって透過光強度が

$$I(\phi) \propto \sin^2(2\phi) \quad (2)$$

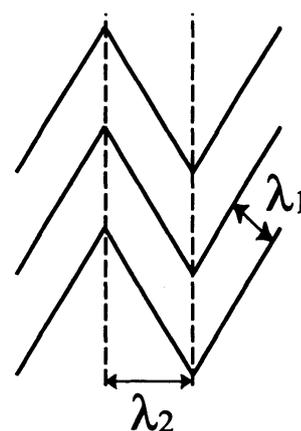


図 2 : chevron パターンの模式図. λ_1 と λ_2 の 2 つの周期をもつ.

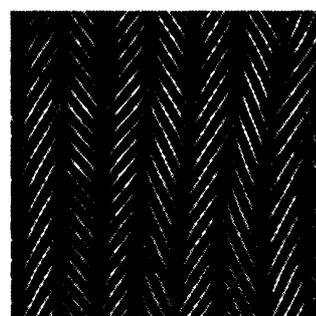


図 3 : Defect-Free Chevron.

と変化する。この方法で液晶系を観察すると、DFCのしきい値よりも下の電圧 V_w で、ストライプ・パターンが見られる。これは、director の方位角が xy 面内で周期的に変調されていることを意味する。変調された director に対して Carr-Helfrich 効果はたらくと、対流パターンの波数ベクトルも xy 面内で変調され、DFC が形成される。この電圧 V_w で現れるストライプ・パターンが prewavy パターンである。すなわち、DFC は prewavy パターンをバックグラウンドして現れるパターンで、DFC の長い方の波長 λ_2 は prewavy パターンの波長と一致する。

以前の EHD の研究では対流パターンのみが観察され、その背後に隠れた director は静的な場としてしか認識されていなかった。近年、homeotropic 配向系の研究が進み、それ以降対流モードと director の位相角モードの結合ダイナミクスが重要な役割を果たしていることが明らかになっている。prewavy パターン自体の発見は 25 年ほど前になされていたが [11]、最近では DFC のバックグラウンド・パターンとして再び注目されるようになった。

§2. Prewavy パターンの性質

prewavy パターンは、MBBA の planar 配向、homeotropic 配向の両方の系で見られる [12]。しかし planar 系の場合、上下電極で director の xy 面内での回転が止められるという境界条件によって、director の位相角方向の回転は z 方向にねじれを伴うため、正味の回転がない。そのため、液晶を透過する光は director の回転の影響を受けず、(2) 式は成立しないため、prewavy パターンの観測は困難である。そこで、以下では homeotropic 系における実験結果を示す。homeotropic 系では、しきい値電圧 V_F で Fréedericksz 転移が起こり、director はある方向に傾く。その傾く方向を director \mathbf{n} の xy 面への射影 \mathbf{C} で表す。 \mathbf{C} の方向は任意となるため z 方向のねじれは存在しないが、急激な Fréedericksz 転移後は \mathbf{C} がバラバラな方向を向くため、prewavy パターンの発生がわかりにくい。そこで Fréedericksz 転移後に十分な時間をおき、 \mathbf{C} が弾性相互作用により観測領域内で一方向に揃ってから prewavy パターンの観測を行う。以下ではその \mathbf{C} が揃った方向を x とする。

測定温度は特に断らない限り $T = (30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ である。セルの厚さは作製時にバラツキがあり、 $d = 49.0 \sim 54.7 [\mu\text{m}]$ であったが、この範囲であれば厚さによる結果の違いは小さい。

2-1. f - V 相図と分岐

図 4 に f - V 平面上の相図を示す。それぞれの f に対して、 V 上昇に対するしきい値

をプロットしている。▲はEHDのしきい値，●はprewavyパターンのしきい値を示す。 $f > f_w$ ($\sim 1075\text{Hz}$) のときに prewavy パターンが現れるが，そのしきい値 V_w は f に対して線形で増加する。 $f < f_w$ での EHD のしきい値 V_{EHD} は対流ストライプ・パターン (Williams Domain) のしきい値で，一方 $f > f_w$ では先に prewavy パターンが現れているので， V_{EHD} はDFCのしきい値となる。ただし，さらに高い周波数領域 ($f > \text{約 } 1400\text{Hz}$) ではDFCは現れず，prewavyパターンは図5に示した「wavyパターン」へ変化する。

Cのx軸に対する角度を α とすると，prewavyパターンでは α がx方向に周期的に変化する。その最大値(振幅) α_{max} は偏光板を回転させ明るさの変化を見ることにより測定できる。 α_{max} の電圧依存性を測定した結果，prewavyパターンは超臨界分岐で発生し， α_{max} は約 45° で飽和することがわかった。

2-2. 波長のパラメータ依存性

図6に印加電圧の大きさと周波数，温度，磁場に対する波長の変化を示す。それぞれ波長は変化するが，液晶中に見られる他のストライプ・パターンに比べて変化は非常に小さく，ほぼ一定であると言える [6]。nematic液晶に対する磁場の影響は，(1)式に電場と類似の形で入ってくるが，MBBAでは磁化率異方性が正のためdirectorは磁場に平行になろうとする。したがって充分高い磁場 ($H > 420[\text{Gauss}]$) に対しては prewavyパターンは消滅する。

2-3. しきい値電圧の温度依存性

しきい値電圧 V_w の温度依存性 ($f = 1200\text{Hz}$) を図7に示す。比較のために V_{EHD} の

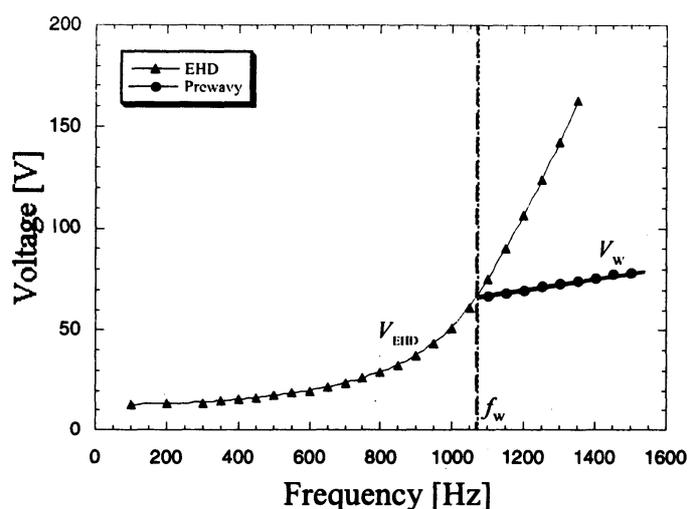


図4: f - V 相図。▲はEHDのしきい値，●はprewavyパターンのしきい値を示す。

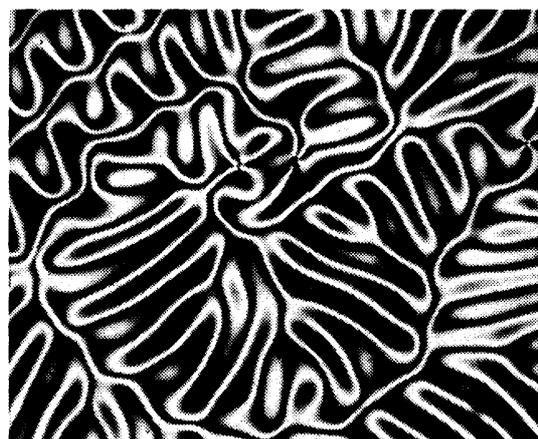


図5:wavyパターン。 $f = 1500\text{Hz}$ ， $V = 160.23\text{V}$ を印加して約10分後。

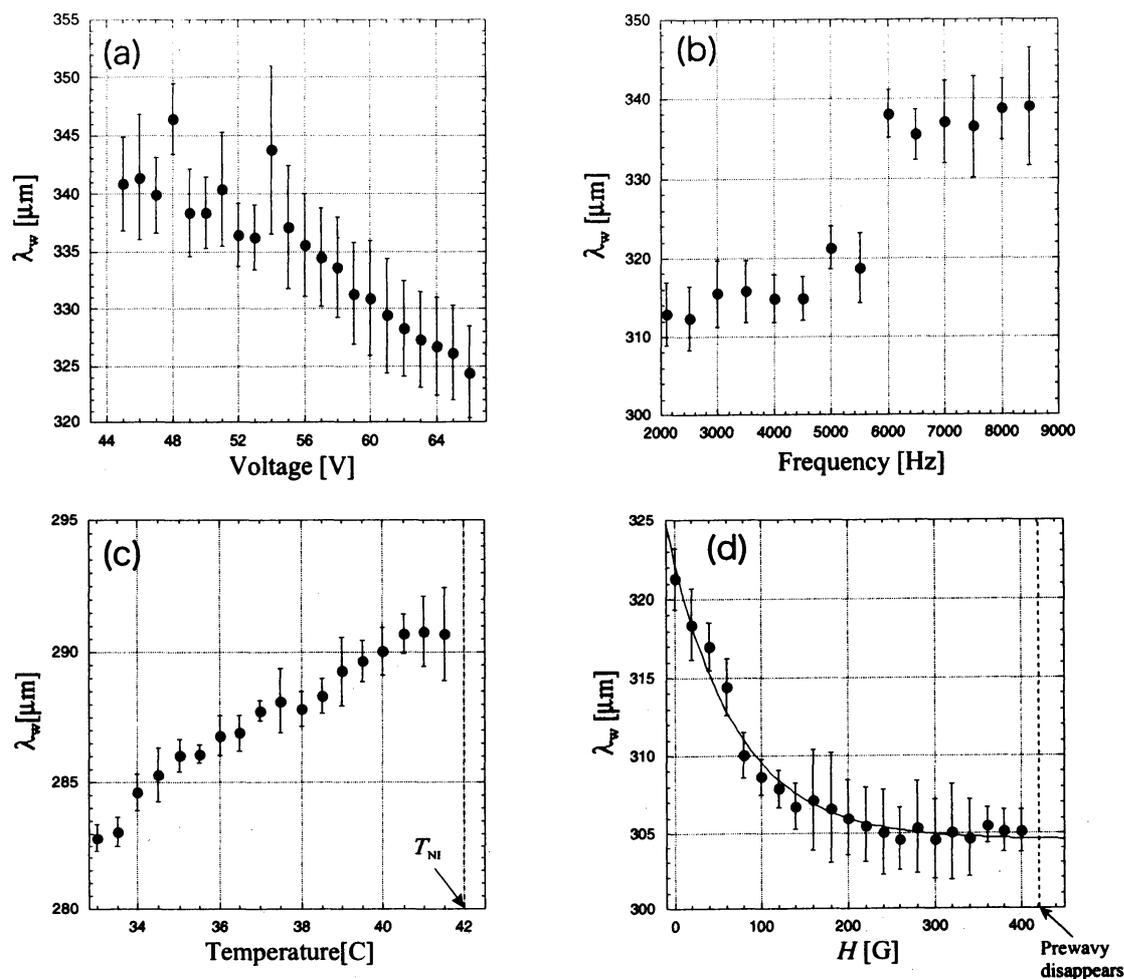


図6：prewavy パターンの波長のパラメータ依存性。(a) 電圧依存性 ($f = 2100[\text{Hz}]$, $T = 30.0 \pm 0.1[^\circ\text{C}]$, $H = 0$); (b) 周波数依存性 ($V = 60.10[\text{V}]$, $T = 30.0 \pm 0.1[^\circ\text{C}]$, $H = 0$); (c) 温度依存性 ($V = 65.80[\text{V}]$, $f = 5000[\text{Hz}]$, $H = 0$); (d) 磁場依存性 ($V = 65.14[\text{V}]$, $f = 2500[\text{Hz}]$, $T = 30.0 \pm 0.1[^\circ\text{C}]$) を示す。

しきい値電圧 ($f = 300\text{Hz}$) もプロットしている。液晶の粘性率は温度とともに減少するので V_{EHD} も減少するが、nematic 相から等方相への転移点 (T_{NI}) 付近で、EHD を起こすのに不可欠な誘電率の異方性が急激に小さくなるので、転移点付近で V_{EHD} は上昇に転ずる。そして、等方相で誘電異方性はゼロとなるので、 T_{NI} で発散する。一方 V_w は、温度上昇とともに線形で減少するが、そのようなふるまいをする理由については未解

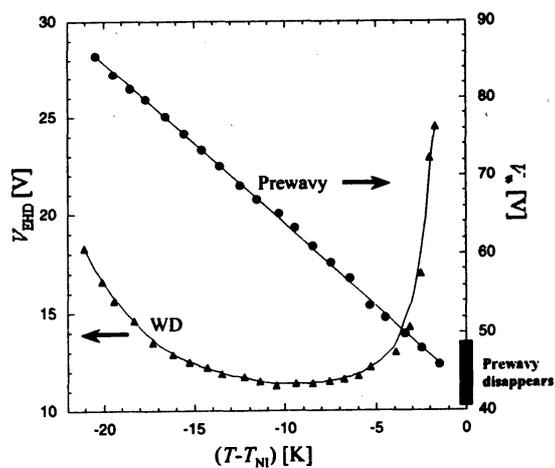


図7：prewavy パターンと EHD のしきい値電圧の温度依存性。

明である。また等方相に入ると prewavy パターンは消える。図 8 にゆっくりとした温度上昇 ($0.008^{\circ}\text{C}/\text{s}$) に対して prewavy パターンが消える途中の様子を示している。まず初めに一本おきの黒線 ($\alpha=0$) から等方相への転移が始まる。これは、prewavy パターンが形成されたことによって電流が非一様に流れ、部分的に Joule 熱で温度が上昇しているためと考えられるが、この詳細も不明である。

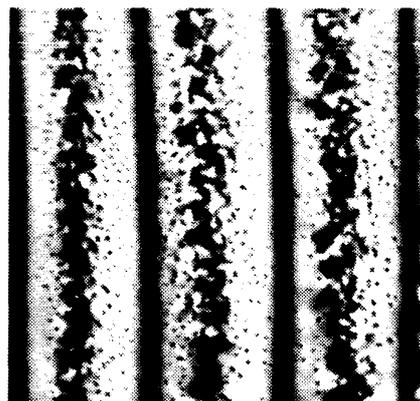


図 8: nematic 相から等方相への転移の過程における prewavy パターン。

2-4. 流れ

prewavy パターンは EHD のように対流によるものではないが、系内に流れが存在する。液晶系の流れの直接観察は困難なので、液晶セル内に微粒子を混入してその動きを追う。われわれの実験では微粒子として粒径 $3.88\mu\text{m}$ の「Micropearl」(積水化学)を少量混入した。これは液晶ディスプレイのスペーサーとして作られたものだが、粒径が非常によく揃っているため、どの粒子を観測しても同じ条件で測定できる。

図 9 に流速の平均値の電圧依存性を示す。等速直線運動する粒子を 1 つのサンプルとして、各電圧に対して 50 個のサンプルを集めそれを平均した。エラー・バーは標準偏差を表している。このグラフから明らかのように、流れは prewavy パターンのしきい値 (V_w) よりも低い電圧 (V_f) で発生する。図 10 に、50 個のサンプルの速度ベクトルを (v_x, v_y) 平面にプロットした結果を示す。図 10(a) は prewavy パターンのしきい値以下の電圧に対するもので、これは図 11(a) に示したように director とほぼ平行な方向に流れがあることを示している。一方図 10(b) は prewavy パターンが形成されている場合の結果で、この場合も director とほぼ平行に流れているが、director の向きが x 方向に変調されていることを反映して、図 11(b) に示したように個々の粒子がジグザグ運動をしていることを表している。このデータから計算した速度ベクトルの x 軸に対する角度 β の平均値は、director の角度 α とほぼ一致した。つまり流れは

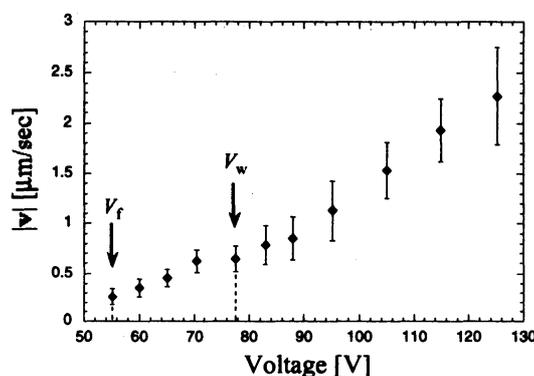


図 9: 平均流速の印加電圧依存性。 $f=1000\text{Hz}$ 。

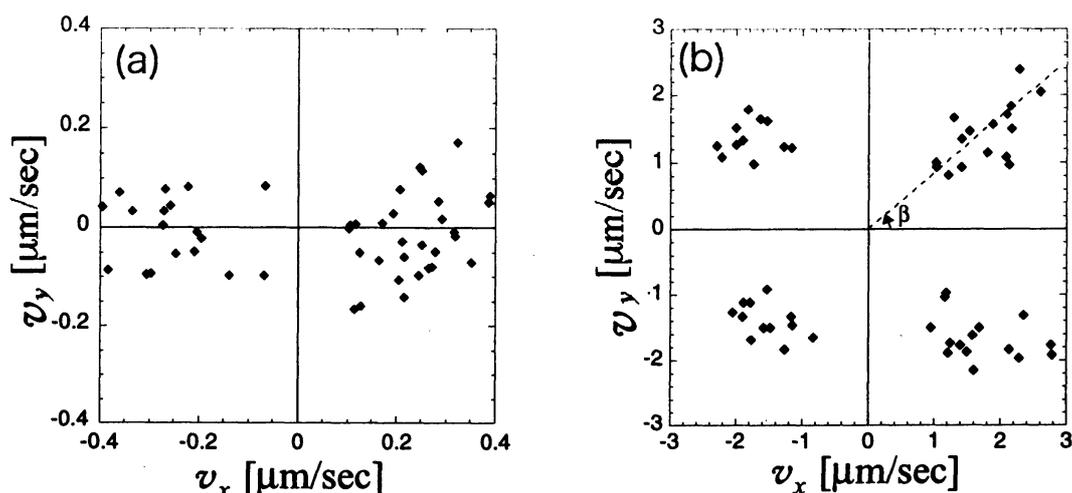


図 10：速度ベクトルの (v_x, v_y) 平面へのプロット. (a) $V = 55.19[\text{V}] (=V_f)$; (b) $V = 125.12[\text{V}]$. β は速度ベクトルの x 軸からの角度を表す.

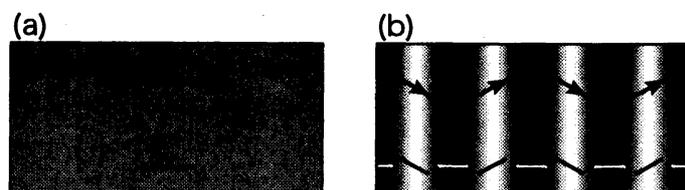


図 11：速度 profile の典型例の模式図. (a) $V < V_w$; (b) $V > V_w$.

director に沿って起こっている.

図 12 に V_f と V_w の温度依存性を示す. 上で示した図 7 と同様に V_w は線形で減少し, T_{NI} で prewavy パターンも消滅する. 一方流れのしきい値 V_f も線形で減少するが, こちらは T_{NI} を越えても存在し, しきい値の線にも全く変化が見られない. ただし, 流れの profile は完全に等方になっている. つまりこの流れは液晶の異方性を起源としておらず, 通常の電解液体に電場を印加しても見られる流れで, 「Isotropic Flow」と呼ばれている [13, 14].

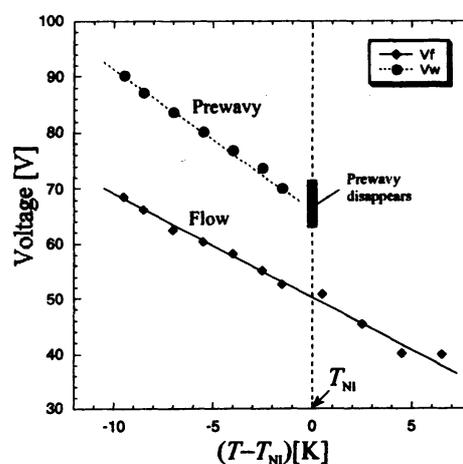


図 12： V_f と V_w の温度依存性 ($f = 500\text{Hz}$).

§3. まとめ

nematic 液晶中に発生するストライプ・パターンである prewavy パターンの性質について報告した. われわれは, これまで述べてきた結果からその発生メカニズムの考察を行ったが, いまだ決定的な理解には至っていない [5, 6]. 2 で述べた結果と, これまでに報告されている比較的高周波の電場に対して起こる他の現象との比較も

行ったが、いずれもその性質は完全には一致しなかった [6].

われわれは 2-4 で述べた Isotropic Flow が, prewavy パターンの発生に重要な役割を果たしていると考え注目している. EHD では, 対流モードと director の回転モードが相互作用することによってさまざまなパターンが現れることが知られており, 特に「Abnormal Rolls」では prewavy パターンと類似の director 変調構造が現れる. prewavy パターンの場合も, しきい値の温度依存性が似たふるまいをすることや, 流れの profile がパターンの有無によって変わることから, Isotropic Flow と director の回転モードとの結合により発生していると考えられる. しかしながら, DFC は prewavy パターンの変調構造をバックグラウンドとして EHD が発生するために現れるパターンであり, もし Isotropic Flow が prewavy パターンの発生に不可欠なら, 全く異なる流れである Isotropic Flow と対流が独立に共存していることになるという疑問点が現れる. したがって, prewavy パターンは Isotropic Flow と独立に発生し, 発生した Isotropic Flow が director の変調構造の影響を受けて profile を変えていると考えられる. いずれにしてもそのメカニズムを解明するためにはいまだ情報不足であり, さらなる研究の進展が必要である.

参考文献

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost: "*The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed." (Oxford Univ. Press, 1993); S. Chandrasekhar: "*Liquid Crystals*, 2nd ed." (Cambridge Univ. Press, 1992) [木村初男, 山下護 訳: 『液晶の物理学』(吉岡書店, 1995)].
- [2] E. Bodenschatz, W. Zimmermann and L. Kramer: *J. de Physique* **49**, 1875 (1988).
- [3] R. B. Meyer: *Phys. Rev. Lett.* **22**, 918 (1969).
- [4] F. Lonberg and R. B. Meyer: *Phys. Rev. Lett.* **55**, 718 (1985).
- [5] J.-H. Huh, Y. Hidaka, Y. Yusuf, N. Éber, T. Tóth-Katona, , Á. Buka and S. Kai: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **364**, 111 (2001).
- [6] J.-H. Huh, Y. Yusuf, Y. Hidaka and S. Kai: *Phys. Rev. E* **66**, 031705 (2002).
- [7] 他の nematic 液晶 (例えば Merck Phase 5) でも見られる.
- [8] W. Pesch: private communication.
- [9] J.-H. Huh, Y. Hidaka, A. G. Rossberg and S. Kai: *Phys. Rev. E* **61**, 2769 (2000).
- [10] A. G. Rossberg and L. Kramer: *Physica D*, **115**, 19 (1998).
- [11] K. Hirakawa and S. Kai: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 261 (1977).
- [12] 森信彰, 日高芳樹, 甲斐昌一: 九州大学工学集報, **71**, 297 (1998).
- [13] L. M. Blinov: *Sci. Prog., Oxf.* **70**, 263 (1986).
- [14] R. Ribotta and G. Durand: *J. Phys. (Paris), Collog.* **C3**, 334 (1979).