

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	強誘電性液晶セルの欠陥構造と分子配向
Title(English)	
著者(和文)	石川謙
Author(English)	Ken Ishikawa
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第1780号, 授与年月日:1988年2月29日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第1780号, Conferred date:1988/2/29, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

強誘電性液晶セルの
欠陥構造と
分子配向

石川 謙

科学者の理解はいつだって正しくはないからこそ

科学は進歩しつづけるのである

辻 一

目次

第1章 序論	1
1-1 初めに	2
1-2 本研究の意義・目的	3
1-2 本論文の構成	3
第1章参考文献	5
第2章 液晶、不斉炭素、強誘電性	6
2-1 緒言	7
2-2 ネマチック液晶とスメクチック液晶	7
2-3 2次元の重心秩序を持った液晶	12
2-4 液晶相となる系	13
2-5 液晶の弾性定数	15
2-6 液晶の変形と分極	17
2-7 液晶に見られる欠陥	18
2-8 キラルな分子	23
2-9 ダイヘドラル(Dihedral)な対称性の液晶相とキラリティー	24
2-10 サイクリック(Cyclic)な対称性を持つ系とキラリティー	25
2-11 ダイレクターの空間配置と自由エネルギー	26
2-12 界面との相互作用	28
2-13 らせんピッチをめぐる問題	29
2-14 チルト角の測定	32
2-15 自発分極の測定	34
2-16 その他の物質定数	35
2-補1 SmC相での分子配向の表示方法について	36
2-補2 回位の分類について	37
第2章参考文献	40

第3章 試料、セル、配向	42
3-1 緒言	43
3-2 液晶材料	43
3-3 セル	45
3-4 保温炉	48
3-5 偏光顕微鏡, 測定装置	48
3-6 液晶の配向制御	49
3-7 配向制御法に関してのネマチック液晶とスメクチック液晶の違い	50
3-8 スメクチック液晶は何故配向するか	50
3-9 厚いセルの配向制御法	52
3-10 薄いセルの配向制御法	53
3-11 温度勾配の併用	55
3-12 DOBAMBC以外の試料の配向	58
3-13 まとめとして	59
3-補 結晶学のウルフの定理について	59
第3章参考文献	61
 第4章 6状態、回位、スイッチング	62
4-1 緒言	63
4-2 4状態	63
3-3 もう2つの状態	65
4-4 2つのモデル	66
4-5 一般的な界面条件	67
4-6 内部ダイレクターの違い	70
4-7 回位ループ	75
4-8 T_R 状態と T_L 状態の自由エネルギー	78
4-9 ダイボールの平均値	79
4-10 選択的アレティルトとスイッチングの過程	80
4-11 2つのツイスト状態間のコントラストについて	83
4-12 選択的アレティルトの要因	85

4-13	まとめ	89
	4章参照文献	90
第5章 フォーカルコニック、転位、回位		91
5-1	緒言	92
5-2	一様に配向したセル中の転位	92
5-3	一様に配向したセル中の回位	94
5-4	静的な観察から考えた欠陥のモデル	97
5-5	静的なモデルの問題点	103
5-6	ツイスト状態を考慮したモデル	105
5-7	-1の回位を抱え込んだ欠陥線の構造	107
5-8	回位の符号とループの形	109
5-9	領域の構造	110
5-10	厚いセルでの層の変形とcダイレクターのカップリング	116
5-11	終わりに	118
	5章参照文献	119
第6章 まとめ、そして、これから		120
6-1	まとめと、そしてこれから	121
6-2	本論文の工業的意義についての補足	124
6-3	おしまいのおしまい	125
謝辞		126

第 1 章

序論

僕たちがそれをするのは、
うったえるためでも、
知らせるためでも、
あらぶるためでも、
たたかうためでもない。
僕たちがそれをするのは、それが一つの僕たちの生活だからだ。

北村 想

1 序論

1-1 初めに

「強誘電性液晶」という名の、この論文の主人公は「強誘電性」という言葉と「液晶」という言葉が組合わさってできたものである。その片割れの「液晶」という言葉で呼ばれるべきものの存在に初めて気付いたのはオーストリアの植物学者 Reinitzer で、1888年のことであった¹⁾。もっとも、Reinitzer は自分の観察したものが何であるかを明らかにすることが出来なかった。しかし、翌1889年になってLehmann というドイツの物理学者が偏光顕微鏡による観察から、この物質が複屈折を示す液体であることをつきとめ、ドイツ語で「液晶」に相当する名称をつけた²⁾。そして、以後これが標準的な名となった。現在では時計などに見られる灰色の薄汚い表示のおかげで、多くの人が「液晶」という言葉を知っている。しかし、残念ながらいまの『文明』の性質を反映して、多くの人々が「液晶」という、Reinitzer が当初は知らなかった言葉を知っているのに、その中のほとんどの人の液晶についての理解はReinitzer 以下である。さて、もう一方の「強誘電性」についての研究は、Reinitzer の発見に先立つこと8年、1880年にCurie 兄弟がロッシェル塩等の物質で圧電性を見い出したことから始まっている。1920年になって、ロッシェル塩のP-E曲線のヒステリシスからValasek が強誘電性という概念を提唱し、その後、固体物理学の一分野として、また応用的な面からも盛んに研究されてきた。

「液晶」と「強誘電性」という二つの言葉を結び付けた「強誘電性液晶」というものが存在することに初めて気が付いたのは米国のMeyer で1974年のことであった³⁾。それ以前にもこれら二つの言葉を結び付けようと努力した人達もいた⁴⁾が、彼らは系の対称性に思いをめぐらせなかったためにか、その作業を成功させることができなかった。強誘電性液晶が見出された頃には、既に普通の「液晶」が表示素子として使えることが分かっている、企業に注目され研究されていた。しかし、強誘電性液晶は一部ではその応用可能性が指摘されていたにもかかわらず、1980年にClark とLagerwall が、「強誘電性液晶薄膜セル」を用いた「高速光スイッチ」を発表し⁵⁾、それを日立がかなり真剣に検討していることが明らかになるまでは趣味の学問的研究対象物として企業からは注目されずにいた。今日ではこの状況は一変し、「強誘電性液晶」の研究のためおそらく大学より何桁か大きい金額が企業で使われている。それ故、「強誘電性液晶」に関する「応用」研究のかなりの部分は、いまさら大学でやったところで出遅れた企業にしか役立たない。そこで、

この論文では「応用」からは少し（あるいは、かなりかもしれない）離れた面から強誘電性液晶を取り扱うことにする。

1-2 本研究の意義・目的

本研究の内容は大きく分けて、いかに液晶分子を均一に並べるかという問題に関する部分と、セル中の分子の配向・配列はどのようなになっているかという問題に関する部分に分かれている。そして、後半のほとんどの部分は偏光顕微鏡による観察とそれからの推論で組み立てられている。そのために内容は極めて定性的で、応用からはもちろんのこと、いわゆる物性物理からも外れたものになっている。こうなった理由の主要な部分は、私が個人的にこのような方向を好んだことである。しかし、実際のセル中にどのような構造が在りそれらがどう移り変わっているかを確かめないまま簡略化したモデルを作り、計算し、理解したつもりになるのは危険なことである。まず、何が起きているかをはっきりさせることが第一歩である。そして、現状ではセル中で何がどうなっているか必ずしも明確ではないので、それを検討するのは価値のあることと信じている。以上が本研究の現在の意義である。では、目的の方とは言えば、本研究は現時点まで私が検討したことを記述するようにしたためにあまり明らかではない。あえて書くなら「私が興味を持った問題に私なりの答を出来る範囲で出すこと。」であるが、これは余りにも個人的過ぎる。そこで、もう少し「公的」な要素を入れて、「将来の応用のための基礎知識として、強誘電性液晶の配向法を検討し、さらにセル中の欠陥構造を明らかにすること。」としよう。これが実現されているかは、読まれた方の判断におまかせしたい。

1-3 本論文の構成

本論文は6章より構成される。5頁の本章のあと、第2章に液晶、特に強誘電性液晶についての基礎的な知識をまとめた。これらについて既に知識をお持ちの方はこの章を読む必要はない。その次の第3章は前半で試料のこととセルの作り方を、後半部で強誘電性液晶の配向法をまとめてある。この論文の「公的」な目的からすれば後半部分も目的の一部を担っているので、独立した章を与えられてもいいはずである。しかし、配向制御法だけについて一つの章を書くほどいろいろな場合について研究をしていないのと、私の現在の興味からは、配向制御法は実験の手段であって目的ではないと感じているので、独立した章を与えられずにこの章の中に押し込められている。第4章と第5章にセル中の欠陥およ

び、それと関連した電場に対する応答（反転過程のような）をまとめた。同じような主題を扱いながら、2つの章に分けたのは欠陥といっても何種類もあり、それらをまとめて扱うと話が繁雑になるためである。実際にその問題を意識し始めた順番から言うと、5章の幾つかの欠陥が組合わさった問題の方が先だったのではあるが、話の都合上先ず、4章で「回位」と呼ばれる「欠陥」とそれがセルのスイッチング過程で果たす役割を論じる。この章で提案する「欠陥が動くモデル」はこの問題に関心のある人なら直ぐに気付く重大な欠陥があったため、初めは認知されず言い出してから2年たってどうやら認められ、他の様々な研究から欠陥を解消できる見通しもたってきたものである。「欠陥」の話を軸に展開するため、4章では表題に「スイッチング」という言葉を使いながら、この言葉から企業の方がまず思い浮かべるであろう応答特性やら、しきい特性の話はまったく出てこない。しかし、先程書いたように、このレベルの話を抜かしてはそれらの特性について本質的な議論はできない。第5章は私の修論の中心となった考えを展開したものである。残念ながら修論にまとめた最初のアイデアは、当時はセル中の分子の配向について気付かずにいたことがあり（これは結局Glogarovaらの論文を読むまで気付かずにいた。）、また、欠陥の様子の変化を動的に追っていなかったもので、色々と分かるにつれて改定を迫られている。この章ではこの最初のアイデアを紹介した後に改定の方を探り、現時点でのモデルを提案する。最後の章では、本論文のまとめと、これからの展望を行う。

第 1 章 参照文献

- 1) F. Reintzer: Wiener Monatsch. Chem., 9 (1988) 421.
- 2) O. Lehman: Z. Physik. Chem., 4 (1889) 462.
- 3) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller: J. Phys. (France), 36 (1975) L69.
- 4) G. H. Heilmeyer: The 1st International Liquid Crystal Conference (1965).
- 5) N. A. Clark and S. T. Lagerwall : The 8th International Liquid Crystal Conference (1980).

N. A. Clark and S. T. Lagerwall: Appl. Phys Lett., 36 (1980) 899.

第2章

液晶、不斉炭素、強誘電性

Liquid crystals are beautiful and mysterious;

I am fond of them for both reasons.

P.G.de Gennes

第2章 液晶、不斉炭素、強誘電性

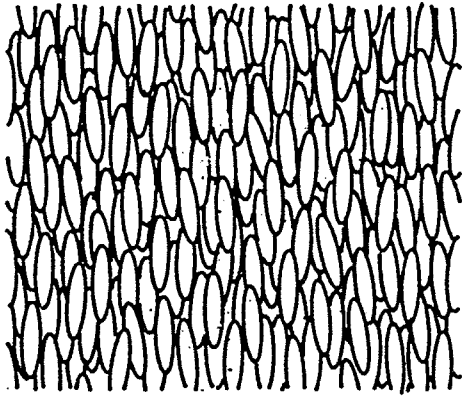
2-1 緒言

本章では強誘電性液晶の基本的な性質および後の章での議論に用いられる事柄、概念の紹介を行う。それ故、強誘電性液晶および本論文で取り扱われている内容について既に知識をお持ちの方は、本章をとばして後の章に進まれるようお勧めする。

2-2 ネマチック液晶とスメクチック液晶

液晶は3次元的に原子位置の周期性を持つ結晶と、そのような長距離の規則性を全く持たない液体との中間的な状態である。この周期性に注目すれば、考えられる中間相は1次元的には周期構造を持ち2次元的には液体のもの（1次元の周期構造が存在かという問題は¹⁾ここでは考えないことにしよう。）と、1次元的には液体で2次元的には周期構造を持つものである。2次元の結晶格子は5種類存在するから²⁾合計で6種の中間相が存在することになる。しかしこの数は現在分類されている中間相の数よりはるかに少ない。というのはこれから話題にする中間相、『液晶』はそれ自身が球対称でない異方性のある分子……具体的には棒状または円盤状と見なせるような分子……で構成されており、分子の軸の配向方向も問題となるからである（中間相として実はもう1種類、対称性の良い分子から構成される系が知られている。この系では分子は一応3次元的に配列しているものの互いの結合はほとんど切れていて、結晶は柔軟でありプラスチッククリスタル³⁾と呼ばれている。）。つまり液晶は強磁性体のスピンと同様にその配向が問題になる系なのである。ただし、液晶においては経験的には分子長軸の平均的な配向を示すベクトル $\vec{n}$ （ダイレクター）に関して、 $\vec{n} = -\vec{n}$ が成立している（それ故、液晶において問題となるオーダーパラメーターはほとんどの場合は2次、たまに4次である。）。

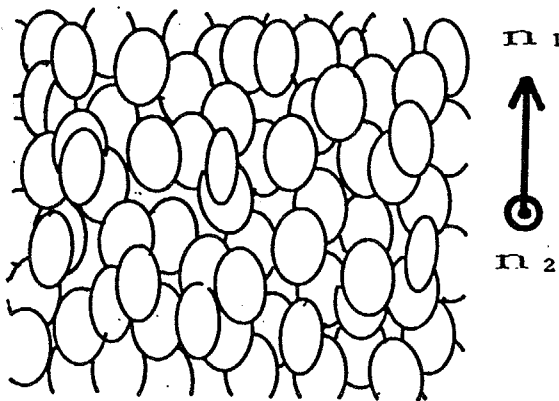
分子の配向が問題となる系の中で、最も単純なのはネマチック液晶（N）と呼ばれる中間相である。この系では分子の重心配列にはいかなる秩序も無く、この観点からすれば完全な液体である。しかし、分子長軸は平均としてある方向を向いておりマクロに異方性を示す。例えば、光学的に1軸性結晶と同等な振舞をする。この相の対称性は $D_{\infty h}$ 、即ちダイレクターに平行な軸を中心とする任意の回転、それに垂直な任意の方向回りの π （の整数倍）の回転、そして任意の方向へ任意の量の並進である。この状態の模式的な様子を図2-1に示す。



ネマチック相液晶では近似的には分子は
いわば回転楕円体と見なせるような形を
している。1軸配向性といっても、2次
のオーダーパラメーターの大きさは実際
には0.7から0.3程度である。

図2-1 ネマチック液晶

さて次にもう少し対称性を落とした中間相を考えることにしよう。まず、並進対称性を残すとする（分子の重心に秩序が存在しないとすると）2軸性結晶へと対称性を落とすことが考えられる。いわば2つの方向にオーダーパラメーターが定義出来るような場合であり、模式的には図2-2のようなものである。この系の対称性は D_{2h} である。この系には2軸性ネマチック液晶という名が付けられていて理論的にも興味を持たれている。しかし、この系についての実験的な報告は私の知る限りではない。これは、現在の液晶物質の多くが、棒状のそれ自体が1次元的なものであるためであろう。おそらく、このような系を見出す為には細長い平板状の分子からなるような系を探索する必要がある。

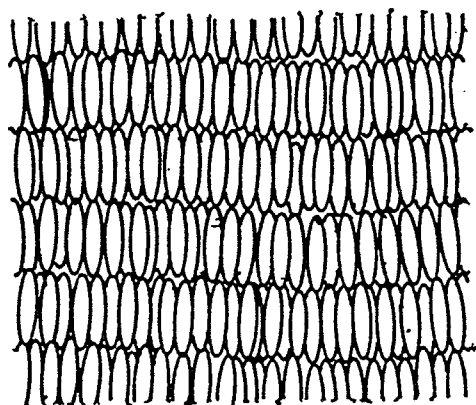


分子は普通のネマチック液晶とは異なり、一般的な楕円体でしか近似できない。2つの方向に $\vec{n}_1$ と $\vec{n}_2$ を定義できるが、その2方向で同時に相転移する必然はおそらくない。

図2-2 2軸性ネマチック液晶

例外的な系の紹介を先にしたが、ネマチック液晶より対称性の落ちた系として一般的なものは並進の対称性を落としたものである。即ち $D_{\infty h}$ の対称要素は残したままダイレクターの方向にはほぼ分子の長さに等しい重心の周期を持った系である。重心位置の周期性、別の言葉で言えば層構造の存在により、この系では2回回転軸は分子の重心又は重心の中点を通り、並進操作も層の法線方向に関しては周期の整数倍に限定される。しかし、層内の分子の並進は任意である。この系は2軸性ネマチック液晶と異なり、極めてよく見いだされる相でスメクチックA (SmA) 相と呼ばれている。図2-3にそれを示す。ただし、この系のX線写真には、1次の回折像しか現れず、密度は三角関数的に変化していること

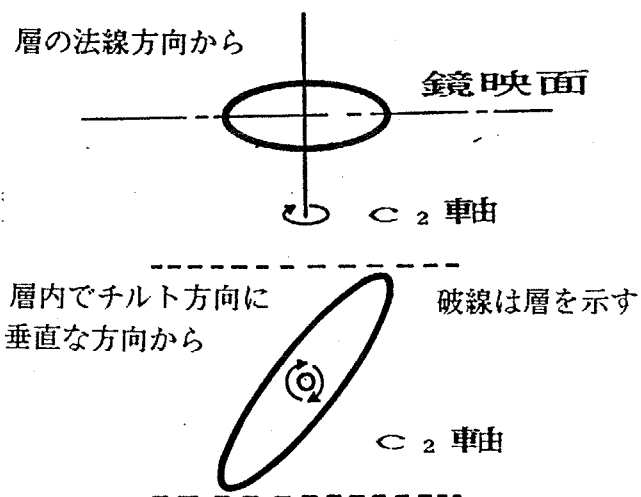
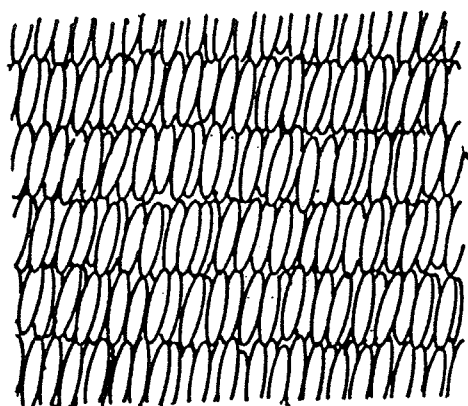
を示している。また、1次元系に特有のゆらぎの為、SmAには重心周期の真の長距離秩序は存在しない^{1) 4)}。



スメクチック相には分子の重心位置に周期性がある。しかし、SmA相では、この周期性は通常の結晶のようにしっかりしたものではない。また、層構造の長周期の揺らぎに対しては復元力が働かないので、層はマクロには波打っていると考えられている。

図2-3 スメクチックA相

ネマチック液晶との類推から、2軸性のSmA相も考えられる。しかし、2軸性ネマチック液晶と同様にそのような系の存在は現在のところ知られていない。そこで、それについての話は省略して、現実にある系の話を進めよう。SmAではダイレクターは層の法線と平行である。この条件が破れた場合を考えてみよう。並進対称性はそのまま保存される。それに対して、層の法線回りの任意の回転はもはやこの系の対称要素ではない。この系に残された対称要素は層の法線に垂直で、層内での分子の傾き方向にも垂直な2回回転軸とその軸に垂直な鏡映面である。この対称要素は記号では C_{2h} で表される。これがSmC（スメクチックC）相である。対称性からして、SmCは2軸性を示すはずである。しかし光学的性質などに関してはその異方性は小さく、ダイレクター方向に主軸を持った1軸性物質として取り扱ってほとんど問題ない。

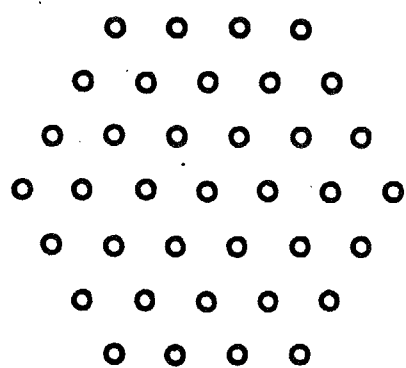


SmC相でもSmA相と同様に層構造は、はっきりしたものではない。分子は、この「層」の法線方向に対して傾いている。このために系の対称性はSmA相に比較して低くなっている。

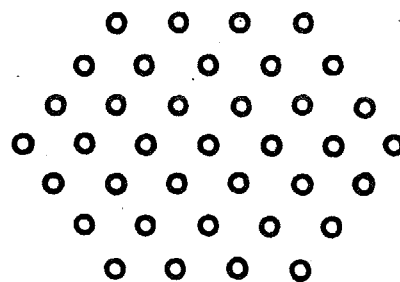
図2-4 スメクチックC相及びその対称要素

SmCに関するここまでの話ではダイレクターの層への投影成分はマクロに配向していると考えている。この $\bar{n}$ ダイレクターの投影成分もそれ自体「ダイレクター」として振舞う。この「ダイレクター」を表すのには幾つかの文字が使われているが、本論文では $\bar{c}$ を用いる。 $\bar{c}$ ダイレクターは $\bar{n}$ ダイレクターと異なり、 180° の回転で符号を変える。 $\bar{c} \neq -\bar{c}$ なのである。また、 $\bar{n}$ は3次元的に任意の方向を取り得るのに対して $\bar{c}$ の方向は2次元の面内に限定される。 $\bar{n}$ ダイレクターと $\bar{c}$ ダイレクターとのこの違いは、ネマチック液晶中と、SmC液晶の層内にみられるダイレクターの配向の欠陥の形態などに反映する(2章補節参照)。ところで $\bar{c}$ ダイレクターが層内で配向していなかったらどうなるであろうか。この場合には層内でのマクロな異方性はなく、系は光学的には1軸性となり、顕微鏡ではSmAと区別できなくなる。このみかけの「SmA」がSmCに転移する場合には、層の間隔は変わらずに光学的性質が変化する。もし層間に相関がなければこの転移は、2次元スピンの無秩序-秩序転移のモデル的なもので興味深い。X線と光学的な測定からこのような系の存在も主張されてはいるが、詳しくは調べられていない。

以上2つのスメクチック液晶は層内での任意の並進操作を残していたが、これらより秩序の高いスメクチック液晶では層内にも重心の秩序が出来る。2次元の格子は5種類知られているがこの中で現実のスメクチック液晶に見られるのは、六方格子と面心長方格子である。分子の長軸が層の法線に垂直で六方格子の相をSmLと言い、面心長方格子の系をSmE相と言う。SmLの対称要素は D_{6h} 、SmEは D_{2h} である。



Sm L (六方格子)



Sm E (面心長方格子)

2次元の5つの格子(斜方・正方・六方・長方・面心長方、格子)のうちスメクチック相では六方と面心長方格子しか知られていない。しかし、これ以外のものが存在する可能性も当然考えられる。

図2-5 SmLとSmEの配列

SmAに対するSmCのように、これらの相についても $\bar{n}$ ダイレクターが、層の法線に

対して傾いた相が存在している。現時点で存在が知られているこれらの相では分子の重心の配列とダイレクターの傾き方向との関係は図2-6のような2種類になっている。六方格子でチルト方向がAのようなものを $S_m J$ と言い、Bのような場合を $S_m G$ という。対称要素はいずれも C_{2h} である。面心長方格子でAのタイプが $S_m K$ で、Bが $S_m H$ である。これらの相でチルト方向が面心長方格子の a , b 軸に平行の場合には C_{2h} の対称性を保つが、それ以外の場合には対称性は C_i に低下する。

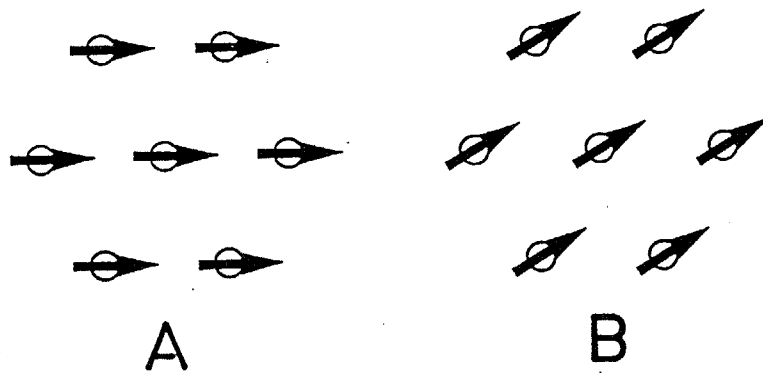
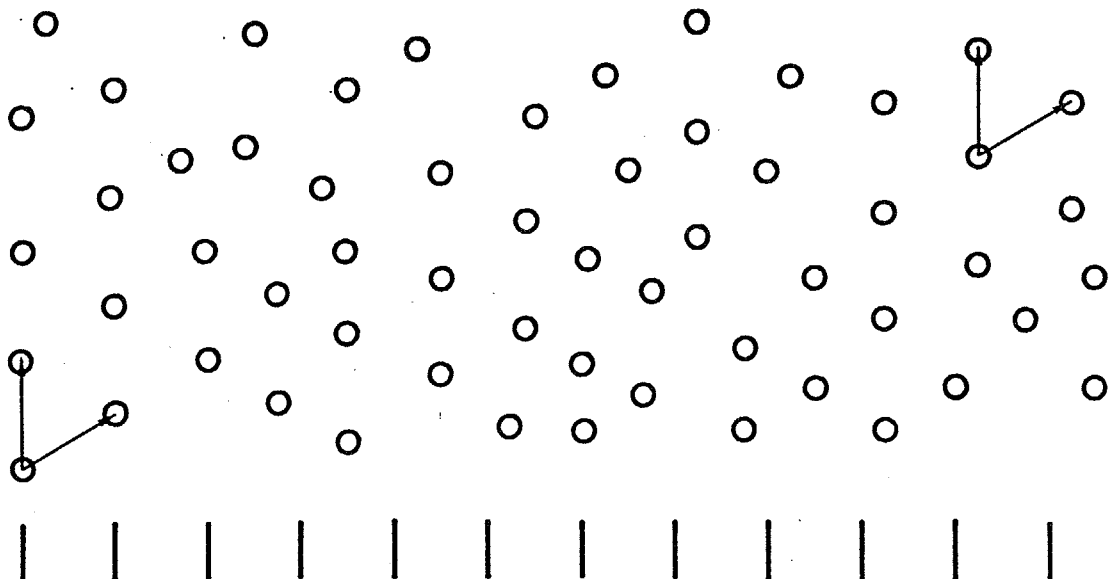


図2-6 ボンド配向とチルト方向

図では矢印の方向は1つのみであるが、実際には液晶分子は等価な6方向に傾く。AとBとで液晶分子の格子に対する傾き方向は 30° 異なるが、これ以外の方向に傾く系があるかは今の所分かっていない。もし、そのような系が存在した場合には、格子の対称性に対する関係から、分子の傾き方向は12になると予想される。

これらのスメクチック液晶はきわめて結晶に近く、本当に液晶と呼んでいいのか疑問もある。しかしそれでも、層内の六方格子、面心長方格子の秩序は完全な長距離秩序ではな



図中で分子の重心の位置は図の下の実線から外れており、この系には重心位置の長距離秩序がないことが分かる。しかし、分子間の結合の方向については左下と右上で同一方向を保っており、何らかの長距離的秩序があることが分かる。

図2-7 ボンド配向オーダー

く、疑似的な物であると言われている。重心の配置が真の長距離秩序になれないのは、層内では系が2次元的に振舞うためである。そして、この2次元性のためにスメクチック液晶には、もう1組の相が存在する。それらのスメクチック相では分子の重心の配列に関しては短距離秩序しかないが、分子間の結合方向の配向に関しては疑似的にはあるが長距離秩序がある⁵⁾。図2-7にその配向の様子を示した。このグループで分子の長軸が層の法線に垂直なものがSmB、図2-6のAのように傾いたものがSmI、Bの方がSmFである。SmBの対称要素は D_{6h} 、SmIとSmFは C_{2h} である。

以上の話では、分子のチルト方向はボンドの配向や、重心位置の配列と密接な関係があった。しかし、ボンドや重心位置のオーダーがありながらSmCのようにチルト方向が任意の相とか、図2-6で示した2つの特定の方向以外の方向に離散的に傾く系も頭の中では考えられるし将来的には発見されるかもしれない。

「以上が現在知られているスメクチック相すべてのリストである。」と言えないところが自然の面白い点で、更にもう一つSmD相というものが知られている⁶⁾。この相はSmA相の低温に現れるにもかかわらず光学的には等方的に見えるもので、X線の研究などより層が球状のミセルを作りそれが立方晶系に配列していると考えられている。

この節のまとめとしてスメクチック液晶の分類の表を以下に示す⁷⁾。

ダイレクターが 層に垂直		ダイレクターが 層に対して傾いている		ボンド配向	位置
SmA		SmC		短距離	短距離
SmB		SmI	SmF	(疑似)長距離	短距離
SmL		SmJ	SmG	長距離	(疑似)長距離
SmE		SmK	SmH	長距離	(疑似)長距離

表2-1 スメクチック相の分類

2-3 2次元の重心秩序を持った液晶

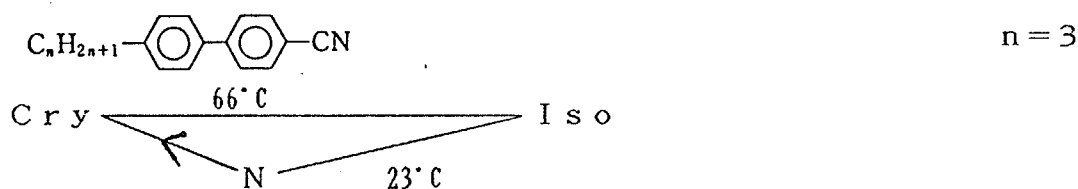
対称性などを考えた場合、2次元の重心秩序をもった系もスメクチック液晶と同じぐらい存在してもおかしくはない。しかし、現実には極めて少数の相が知られているだけである。これは2次元の重心秩序を持つような系は経験的には平板状分子で構成されている（

それ故、ディスコティック相と呼ばれている。)のだが、研究の歴史の短さと純粋な試料を得ることが、より困難であるために、棒状液晶分子に較べて遙かに少数の分子しか知られていないためであろう。

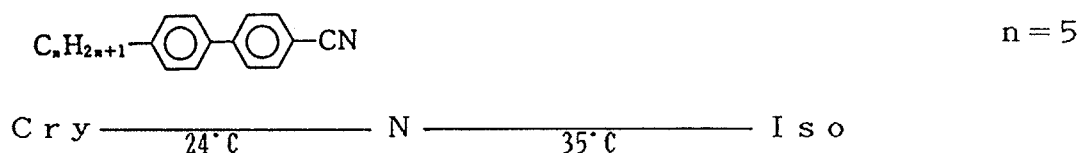
2-4 液晶相となる系

ここで液晶についてももう少し具体的なイメージを持って頂くために、実際に液晶相を持つ分子の例を幾つか挙げることにしよう。

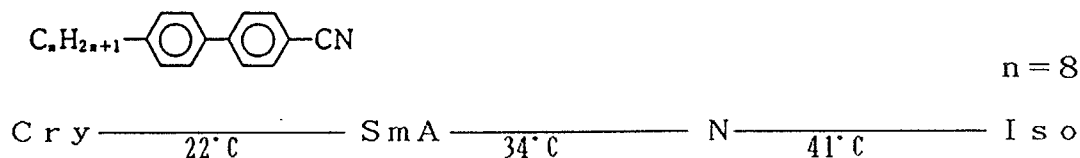
① 4-propyl-4'-cyanobiphenyl



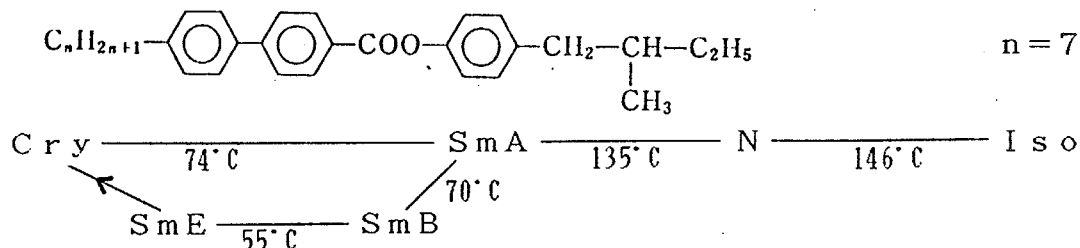
② 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl



③ 4-octyl-4'-cyanobiphenyl



④ 4-(2-methylbutyl)phenyl-4'-n-heptylbiphenyl-4-carboxylate

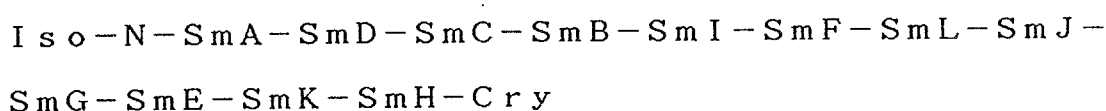


上に示した4つの例のうち②と③とは昇温時も降温時も同じ温度で相転移をする。このような系を互変相転移形（エナントロピック）と言い、①とか④のように降温時にのみ過冷却状態で、ある液晶相がでる場合を単変相転移形（モノトロピック）と言う。後者

ではその液晶相は熱力学的に準安定でしかなく、何かのきっかけによって安定相に転移してしまう。

ある分子を合成した時に、それがどの液晶相を取るかを完全に予測出来る理論は今のところ存在しない。大雑把な話は出来るが、ややこしい注文に対してはお手上げである。そんな訳で作られた分子がどの相をとるかは今のところ実験によって決められている。スメクチック相については厳密にはX線回折を用いて相を決定しなければならない。しかし、実際には遙かに容易な混和試験がよく用いられている。これは熱力学的に異なる相は均一に溶け合わないことを利用した方法で、顕微鏡下で既知の相系列を持った液晶と試験をしたい未知の相の液晶を混ぜ合わせ、溶け合うかを調べる方法である。この方法により多くの液晶物質の相が定められている。ただし、この方法により溶けあった相は同一と同定できるが、溶け合わなかったからといって違う相であるとは定められない。

ある物質が複数の液晶相をとる場合、どのような順番になるかについてはもっと良く分かっている。というのは基本的には高温側から対称性の高い順に並べればよいからである。実際には、



となる。SmDが何故SmAとSmCの間なのかとか、SmIとSmFでは何故SmIの方が高温なのかなどは必ずしも明確でないが大筋は問題がない。ただし、この順番は分子の状態……具体的にはコンフォメーションや会合状態……に変化がないことが前提であり、それが満たされていない場合にはSmAより低温にNが現れたりする。これはリエントラント現象⁸⁾として知られている。

液晶相と結晶相の間は大体1次転移である。この転移は、先程の例からも分かるようにかなり履歴を持つ場合もある。それ以外の相の間の転移はほとんどの場合、弱い1次か2次である。現象論的には多くの仕事になされ、色々な知見が得られている⁹⁾。転移の性質故に、転移点近傍では、オーダーパラメーターの揺らぎが大きく様々な臨界現象が観察されている¹⁰⁾。

液晶相をとる物質にはこのほか、剛直な高分子¹¹⁾、側鎖に低分子の液晶物質を付けた高分子¹²⁾、両親媒性分子会合体¹³⁾、バクテリアなどが知られている。しかしこれらの物質の液晶は本論文と今の所は直接の関連がないのでここでは触れないことにする。

2-5 液晶相の弾性定数

ネマチック相は液体であるにもかかわらず、体積弾性率以外の弾性定数をもっている。言い替えれば静的にトルクを伝えられるのである。もっとも弾性変形に必要なエネルギーは通常の固体を変形するのに必要なエネルギーと較べて遙かに小さい。これは、弾性定数の起源が分子間の変位によるものではなくダイレクターの配向の変化によるものだからである。従ってネマチック相では、液体と同様に並進操作による横波は伝わらない。また、変形はスカラー量や軸性ベクトルで記述されることになるので、普通の固体の様に極性ベクトルの歪みと応力を極性テンソルで結び付けるのではなく、ベクトル場の変化率と自由エネルギーを結び付ける形で弾性定数を導入する（このために弾性定数の単位は普通の固体のそれとは異なっている。）。ダイレクターの配向の変化率は、液晶分子の大きさよりはるかに緩やかであるとして連続体近似を行う。途中経過は他に譲り¹⁴⁾結果のみ記すと、

$$F = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \quad \dots\dots\dots \text{式 2-1}$$

となる。ここで右辺第一項はスプレイ、第二項はツイスト、第三項はベンドと呼ばれる変形のモードである。図2-8に、その模式的な様子を示した。

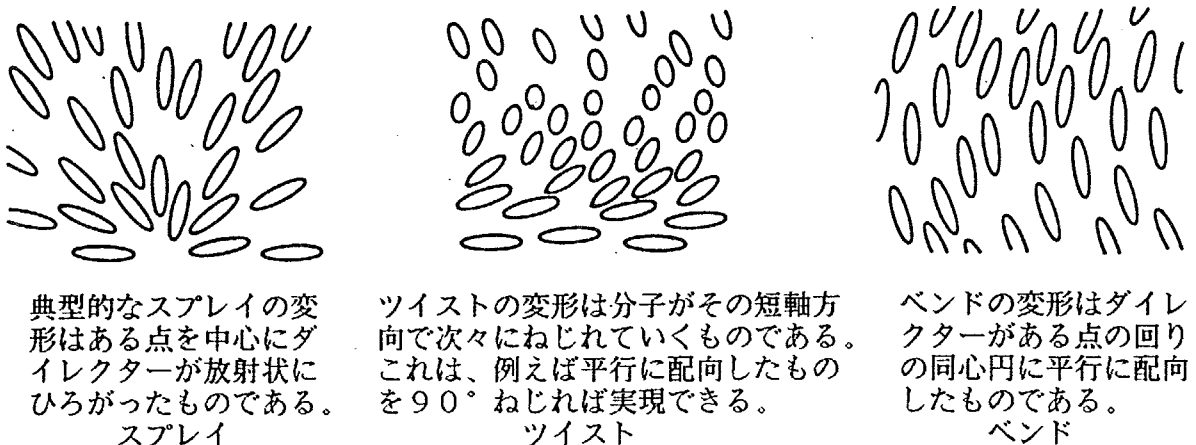


図2-8 3つの弾性定数に対応する変形モード

液晶の弾性定数を求めるには幾つかの方法が知られている。最も一般的なのは磁を印加し、それによって生じる配向変化から定数を見積もる方法である。これはフレデリック転移¹⁵⁾による方法として知られている。この他に光散乱で散乱強度の方向依存性から弾性定数比を求める方法がある¹⁶⁾。この方法では定数比しか求められないが、フレデリック転

移の場合とは異なり、配向を大きく変化させる必要がない。従って、ネマチック液晶—スメクチック液晶相転移の近傍での測定等に有効である。

分子配向の異方性を反映して、ネマチック液晶は複数の粘性係数を持つ¹⁷⁾。これらの値は外場により配向を保ちながら流れを起こすことや、光散乱の相関からもとめられる。しかし、応用的にはすべての値が重要ではないようである。

一次元的な結晶である Sm A では層間隔の変位に対応する……つまり普通の固体と同じ意味での……弾性率が存在する。この弾性率の値は一般の固体の値と同程度であるので、転位等の欠陥が無い場合には Sm A 相は基本的に層間隔が一定のままとなるような変形しかできない。幾何的な言葉でいえば、Sm A 相の変形はある特異点の回りに同心球状に層が重なっていくか、ある特異線の回りにバームクーヘンのように同心円状に層が重なるかになる。いずれの場合でもダイレクターの配向に注目すると 3 つの変形モードの内のスプレイしか存在しない。というのは残り二つのツイストとベンドは Sm A 相に欠陥が存在しない時には、層間隔を変えない事には起こりえないからである。このため、Sm A 相ではこの二つの変形に対応する弾性定数は層間隔を変えることに対応する弾性定数とカップルして、スプレイのそれと比較して事実上無限大に発散する。このため、N 相から Sm A 相に二次または弱い一次転移をする場合には転移点に近づくにつれて、ベンドとスプレイの弾性定数は大きくなり発散する。ここで、面白いことには、両者の臨界指数は異なっている。Sm A 相の弾性エネルギーはツイストとベンドの項が層間の変位とカップルしてその弾性定数の比が遙かに小さく無視できるので層変形とスプレイの項で記述され

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2} (\text{div } \vec{n})^2$$

ただし、U は層の位相を表す変数である

…………… 式 2-2

となる¹⁸⁾。

Sm C 相では、ダイレクターが層に垂直であるという制限がないため、層構造が完全な場合でも、ダイレクターの配向の変化は存在する。また、ツイストもベンドも禁止されていない。Sm C の自由エネルギーはこのため、層に変形が無くてダイレクターの配向の変形にのみ関する項 F_c と、層の変形にのみよる項 F_s と、両者のカップリング項 F_{cs} の 3 つの和で書き表され、その表式は

$$F_c = \frac{1}{2}B_1 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}B_2 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2}B_3 \left(\frac{\partial \Omega_z}{\partial z} \right)^2 + B_{13} \frac{\partial \Omega_z}{\partial x} \frac{\partial \Omega_z}{\partial z}$$

$$F_s = \frac{1}{2}A \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}A_{12} \left(\frac{\partial \Omega_y}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}A_{21} \left(\frac{\partial \Omega_x}{\partial y} \right)^2 + \frac{1}{2}\bar{B}\gamma^2$$

$$F_{cs} = C_1 \frac{\partial \Omega_x}{\partial x} \frac{\partial \Omega_z}{\partial x} + C_2 \frac{\partial \Omega_x}{\partial y} \frac{\partial \Omega_z}{\partial y}$$

但し Ω_i は i 軸回りの微小な回転を表し、

また、 $A_i, B_i, C_i, A_{ij}, B_{ij}$ は定数 …… 式 2-3

となる¹⁴⁾。層が変形しない場合には F_c の項のみ考えればよい。この表式をネマチック液晶のように $\vec{n}$ ダイレクターによる表示に書き改めると、

$$(\vec{n}_x = \sin \theta \cos \phi, \quad \vec{n}_y = \sin \theta \sin \phi, \quad \vec{n}_z = \cos \theta)$$

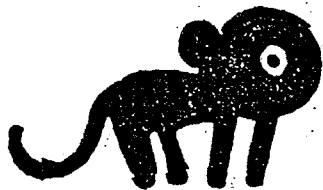
として、

$$F = \frac{1}{2}K_1 (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \quad \dots\dots\dots \text{式 2-4}$$

となる。 K_1, K_2, K_3 は $\vec{n}$ ダイレクターのスプレイ、ツイスト、ベンドに対応する弾性定数である。この式は温度が一定でチルト角に変化がなく、層の変形もないときに、上の F_c と等しくなる。

2-6 液晶の変形と分極

ここまでの所は、液晶分子は円筒形又は回転楕円体であるとして話を進めてきた。しかし、現実には個々の分子がそのように高い対称性を持っているはずがない。一般的には液晶分子は C_1 の対称性しか持っていない。つまり1個の分子をある瞬間に見れば図2-9に示したような、1軸性からはほど遠い形をしている。もっとも分子は長軸回りに熱的に回転しているし、通常の場合には特に頭を揃えるような強力な相互作用もないので、外場が存在しない時には全体としては一軸性で、 $\vec{n} = -\vec{n}$ が成立する系になっている。



通常の液晶分子は決してこのような形をしてはいないが、この絵と同様に分子自体としては、 C_1 の対称性しか持っていない。

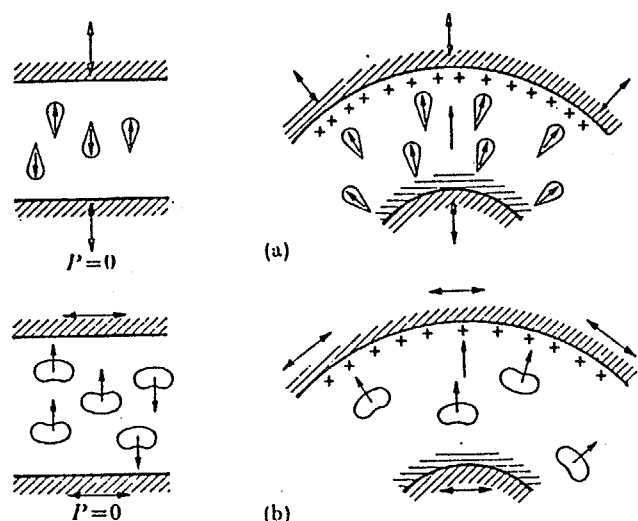
図2-9 一般的に書き表した液晶分子の形

GOMI TARO ORIGINAL

ここで、配向の変化により、マクロな均一性が失われたらどうなるか考えてみよう。変形の3つのモードに対してそれぞれの変形をした後での系の対称性を調べてみよう。すると、スプレイの変形をした後では対称性は $C_{\infty v}$ に、ツイストでは D_2 に、ベンドでは C_{2v} になる。ここで $C_{\infty v}$ と C_{2v} 、すなわちスプレイとベンドの場合には、2回回転軸に垂直な鏡映面を持たなくなるので回転軸方向に裏と表の違いが生じる。具体的には図2-10に示したように、スプレイの場合には広がった方向に頭を向ける分子の方が、ベンドの場合には曲げの中心にお腹を向ける分子の方が多くなる。従って、分子の長軸方向にダイポールモーメントがあればスプレイで、長軸と垂直にあればベンドでマクロに分極が観測されることになる。配向の曲がりによって分極が誘起されるのでこの現象はフレクソエレクトリック効果とよばれている¹⁹⁾。分極の大きさは変形の程度に比例して

$$P_D = e_s (\text{div } \vec{n}) \vec{n} + e_B (\text{rot } \vec{n}) \times \vec{n} \quad \dots\dots\dots \text{式2-5}$$

となる。ここで e_s はスプレイに対する、 e_B はベンドに対するフレクソエレクトリック定数である。曲げによって発生する電圧は実際には小さく、フレクソエレクトリック効果の存在を確かめる実験は逆に液晶セルに電場を印加した時にフレクソエレクトリック逆効果で発生する変形を検出して行われている²⁰⁾。



図では涙型の分子とそらまめ型の分子を別々に描いているが、実際にはこれらは異なった化合物である必要はなく、1種類の分子が、涙-そらまめ型をしていると考える方が現実に近い。
電場で逆フレクソエレクトリック効果を調べる場合にはスプレイの変形の誘起を見る場合には誘電異方性が正の、ベンドを見る場合には負の液晶を用いなければならない。

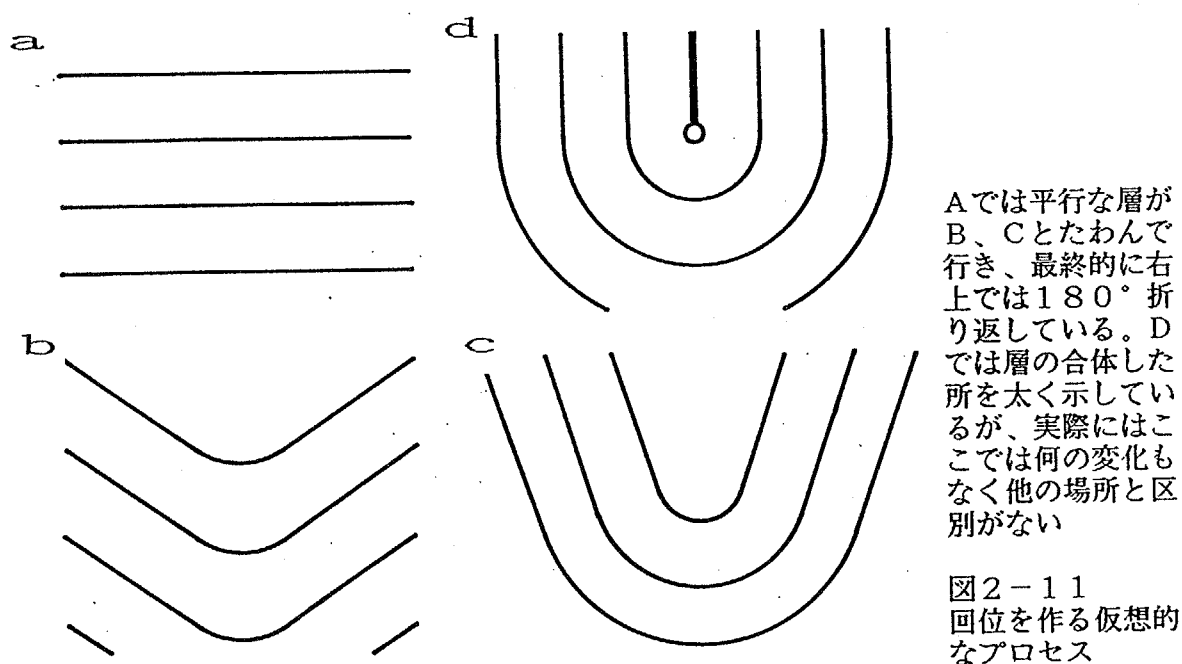
図2-10 フレクソエレクトリック効果¹⁴⁾

2-7 液晶に見られる欠陥

ところで、図2-8のような変形は界面と外場によって規制されるのでなければ、エネルギー的に不利であり、より安定な状態に緩和していくはずである。しかし、実際の液晶セル中では変形のない状態がエネルギーが最低になるような境界条件を設けた場合でもダ

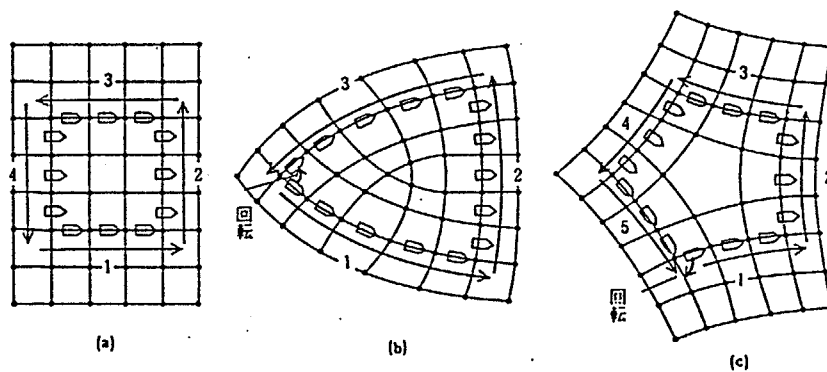
イレクターの方向に分布が生じてしまうことがある。これは、点あるいは線欠陥の存在により、系がトポロジカルに安定になって、エネルギー的に低い状態へ緩和できなくなるからである。

ネマチック相は液体であるので、固体中にみられる並進操作による欠陥『転位』は存在しない（もちろん、空格子点型の点欠陥や、粒界のような面欠陥も存在しない。）。ネマチック相は配向した媒体でありそれ故、ネマチック相の欠陥は配向の変化によって生じる欠陥である。配向の変化は回転操作に因って生じるからネマチック相の欠陥は回転操作に因る欠陥、『回位』²¹⁾となる。図2-11に回転操作によって回位を作る仮想的なプロセスを示した。



転位の大きさが結晶の並進対称要素によってその整数倍に制限されるのと同様に、回位の強度も媒体の回転対称要素の整数倍に限られる。ネマチック相では二回回転対称性が存在するので、回位の強度は π の整数倍となる。回位強度の決定は、転位のバーガーズ・ベクトルの場合と同様にその欠陥を含むループ（ナバロ回路）を考えてなされる。ただし、バーガーズ回路の場合と異なりナバロ回路で問題になるのは分子の方向である。ループを一回りした時のダイレクターの回転量がその回位の強度であり、軌跡の回った方向が回位の符号を定める（回路の回り方と同方向を+としている。）。図2-12に正方格子（4回回転軸を持つ）についてナバロ回路を示す。（次頁）

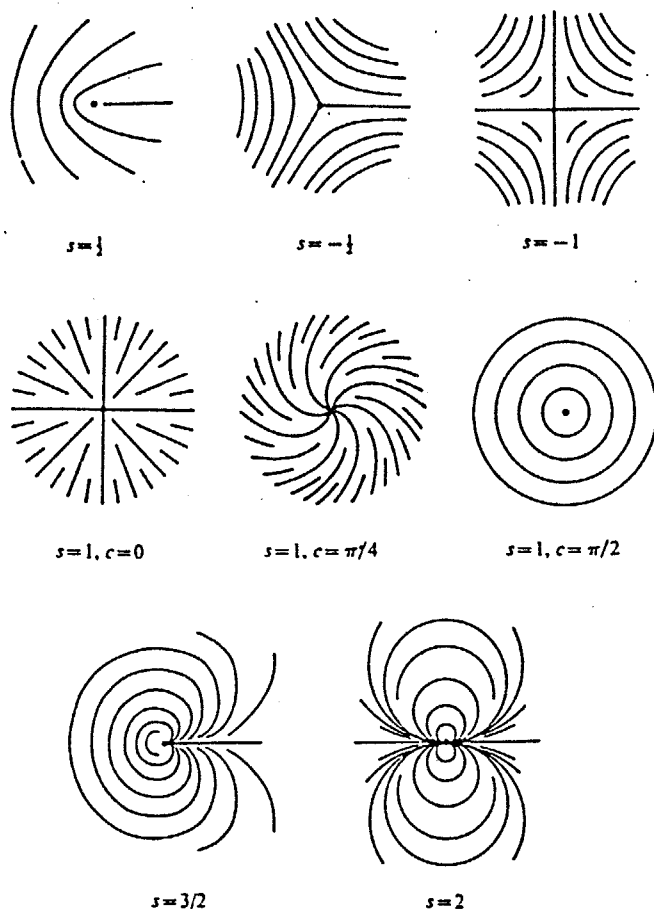
液晶においては回位の強度を一回転（ 2π ）を基準に示すことが多い。つまり、回位の強度を Ω として、 $\Omega = 2\pi s$ という関係式で定義される s を回位の強度とするのである。



図aは欠陥のない格子点の回りでの回路であり、1周しても矢印の方向は変わらないしかし、図bでは矢印の方向はループを回ったのと同じ方向に 90° 、図cでは逆に 90° 回転している。bは $+\pi/2$ 回位、cは $-\pi/2$ 回位である。

図2-12 回位とナバロ回路

ネマチック相では、 s は整数または半整数になる。図2-13に典型的な回位におけるダイレクターの配向地図（ダイレクターマップ）を示した。それぞれの場所でダイレクターを同じ角度だけ回転すると、 $s=1$ の物を除き回位が回転する。それに対して、 s が1のものでは回位の形が変化する。このため、 $s=1$ の回位に関しては回位を指定する為に回位の中心から動径方向に伸ばした仮想的な直線に対する角度 c というもう一つパラメーターが必要になる。 c の定義域は $\vec{n} = -\vec{n}$ を反映して0から π の間である。実際の液晶系で

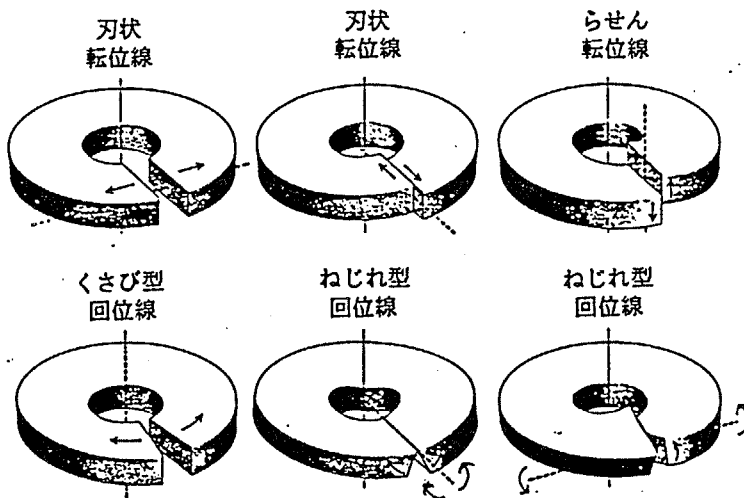


この図ではダイレクターの方向を矢印によってではなく、連続した実線で示してある。この線は電気力線などとは違って液晶分子やダイレクターの密度を表してはいない。

図2-13 回位のダイレクターマップ

は c 値は弾性定数の値によってエネルギーを最小にするように定まる。 $s = 1$ の回位は c の値によらずトポロジカルには等価である。

転位は転位の大きさを表す並進ベクトルと転位線の方角の関係により刃状転位とらせん転位に分けられる。これと同じように回位も回位の回転ベクトルと回位線の方角の関係によりねじれ回位とくさび型回位に分けられる。図2-14に転位と回位について各々の関係を図示した。



図では物質は任意の量の並進対称性と回転対称性を持っているので、移動・回転量は特定の値になっていない。いずれの図でのトーラスの中央を欠陥線が通過している。そして、並進・回転方向を矢印で示している。

図2-14
刃状転位とらせん転位、及び
ねじれ回位とくさび型回位²¹⁾

回位の自己エネルギーは一定数近似下で

$$E = \pi K s^2 \ln R / r_c \quad \dots\dots\dots \text{式2-6}$$

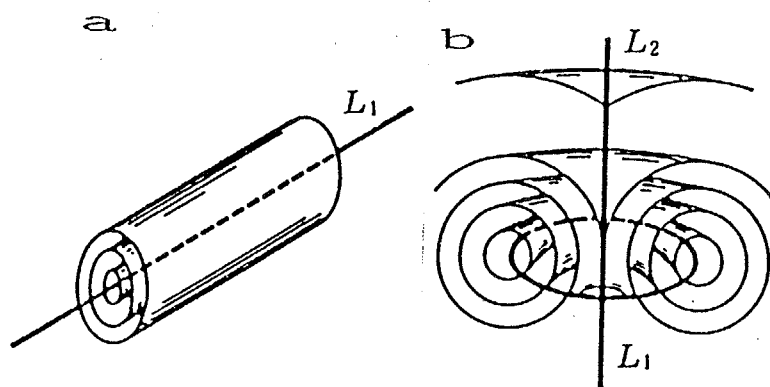
ただし R : バルクの半径 r_c : 欠陥のコア半径

と計算される。この式によればエネルギーは回位強度の自乗に比例する。従って強度の高い回位はそのままでいるよりは、分裂した方がエネルギーが低くなる。このためネマチック液晶では等方相との転移点に近い温度で弾性定数が十分に小さいような場合を除き強度が1より大きい回位は観察されない。 $s = 1$ の回位も上式からすれば、強度 $\frac{1}{2}$ の回位に分裂するはずである。しかしネマチック液晶では $s = 1$ の回位は $s = \frac{1}{2}$ の回位とは異なり線欠陥から点欠陥に緩和でき、その結果総エネルギーが低くなるのでよく存在する。なぜ、強度1の回位のみ点に緩和し、 $\frac{1}{2}$ のものは緩和しないかという話は、トポロジカルな安定性と深く関連している²²⁾。(2章補節参照)

SmA 相でもダイレクターに注目すればネマチック相と同様の回位が存在する。しかし、これらの回位の形はダイレクターの配向変化による歪みエネルギーを最少にすることによってではなく、層間を一定に保つという層構造に由来する規制から定まっている。それ故

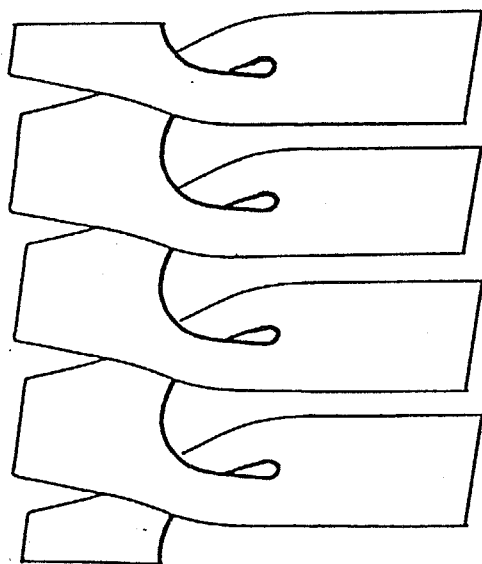
にSmA相に関してはダイレクターの欠陥としてよりは、層構造の欠陥としてとらえた方がいい。先にも述べたように層間隔を一定に保てる変形はある特異点から層が同心球状になるか、ある特異線の回りに層がバームクーヘン状に重なるかであり、SmA相での層の変形は基本的にはこれらの組み合わせとして理解できる。図2-15にバームクーヘン状の欠陥とそれを回してドーナツ状にしたものを示した。後者は層の曲率が不連続になる二つの円錐曲線（円と直線）の特異的な線を持ちフォーカルコニックと呼ばれる欠陥²³⁾の最も単純なものである。二本の特異的な線のうち、円は回位線であるが、直線は回位線ではない。

SmAは一次元結晶であるからSmA相には普通の結晶の欠陥である転位も存在する。SmA相では転位の変位ベクトルは層の法線方向のみであるので、層に平行な転位は刃状転位であり垂直なものはらせん転位である。



図aでは分子は直線 L_1 の回りに放射状に配向している。このため層は図示されているように同心円状になっている。この直線は強度1の回位線となっている。この回位線をドーナツのようにつないだのがbで、こちらではドーナツの中心に2番目の特異線が出現している。この特異線(L_2)は回位線ではない。

図2-15 フォーカルコニック



この図は転位ループの一部を示したものである。図の中のループの左側からループの回りを時計回りに移動すると1つ上の層に移動しているので、このループの中央にらせん転位があることが分かる。

図2-16 転位

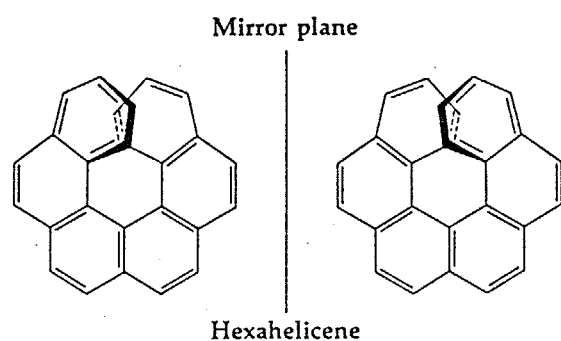
SmC相にはSmA相に見られる転位とフォーカルコニックに加えて、 $\vec{c}$ ダイレクター

の回位も存在する。 $\bar{C}$ ダイレクターの回位は $\bar{C}$ ダイレクターが一回回転軸しか持たないことを反映して s の整数倍に限られる。 $\bar{C}$ ダイレクターの回位は層構造には欠陥がなくても存在するし層構造に欠陥がある場合にはそれとカップルする。これらのことは後半の章のテーマとなる。

SmC相より低温に出現する相では層内のオーダーも存在するので上に述べた以外の欠陥もある。例えばSmB相のようにボンドオーダーのある相では、その回位が存在する。しかし、これらの欠陥はこの論文の話題とはならない。

2-8 キラルな分子

ここまでで、液晶についての基礎的な話を終わりにして、いよいよ強誘電性液晶の話に移ることにしよう。そのためのつなぎとして、ここで分子のキラリティーについて触れることにする。分子がその鏡映体と等しくない場合には、その分子はキラルである²⁴⁾。キラルな分子を作る最も一般的な方法は分子中のある炭素原子に関して、その炭素原子につながる4つの基が相異なるようにすることである。この炭素原子を特にキラル炭素またはキラル中心と言う。分子がキラルである為には明確なキラル中心を持つ必要はなく、例えば二つの二重結合でつながった三つの炭素（プロパジエン）の両端の四つの部分に異なった置換基がついているようなものとか、分子自体は全くキラリティーを持たないものさえある（図2-17）。しかし、こういった線状、面状のキラル中心を持つ、実用的な強誘電



ヘキサヘリセンは全くキラル中心を持たない。しかし、分子のコンフォメーション上リングを1周した時に、右巻きのらせんになるものと左巻きのらせんになるものがある。これらは鏡映関係にある。2つの状態間のポテンシャルは高く相互の移り変わりはほとんどない。

図2-17 キラル中心のないキラルな分子²⁴⁾

性液晶は今のところ合成されていない。ある系において個々の分子がキラルであるのに、全体ではR体とS体が同数含まれている時には系はマクロにはアキラルに振舞う。このような系はラセミ体と呼ばれている。分子がキラルでラセミ体ではない系ではマクロにキラルの影響が出現する。例えば旋光性として知られている現象である。しかしそれ以外のR体とS体を分離するのに使えそうな性質…沸点・凝固点・密度…などに変化はなく、また、

R体もS体も極めて幸運な例外を除いてアキラルな形状の結晶を作るので、両者は普通の方法で分離できない。しかし、幸いなことに天然にはキラルな分子種が数多く存在しており、これらを精製したり、あるいは出発物質としてより複雑な物質を合成して色々なキラル化合物を入手しうる。また、直接には天然のキラルな物質から合成出来ない物でもラセミ体としてある程度合成した後に、キラルな物質と反応させてS体とR体に分離する手法もある。この手法はラセミ分割として知られている。ただし、ラセミ分割はなかなか面倒な手法であるし、適用可能な分子の種類にも制限があり、万能なものではない。また、キラル物質から出発しても合成の途中でラセミ化が起きることもあり、キラル物質の取り扱いにはアキラルな物質に較べて難しい。

2-9 ダイヘドラル (dihedral) な対称性の液晶相とキラリティー

ネマチック相、SmA相、SmB相、SmL相、SmE相など、 D_{nh} の対称性を持つ相がキラルな分子から構成されている場合には構成分子が鏡映面を持たないために、対称性が D_{nh} から D_n になる。スメクチック相では n の値は変化しない。これに対してネマチック相ではマクロなねじれ構造が出現し、対称性は D_2 になり厳密には2軸性になる。ただし、この2軸性は極めて弱くほとんどの系では光学的には1軸性と考えて問題ない。ねじれが1回転する周期をらせんピッチという。この液晶ではねじれ構造の為に、ある領域の光を反射する²⁵⁾。この領域が可視部にあたった時には液晶は特異な色をみせる。これらの特異的な液晶のうち初期に研究されたものがコレステロールの誘導体であったために、歴史的にはこの液晶をコレステリック液晶と呼んできた。しかし、この液晶はネマチック液晶の一種であり構成分子がキラルであることがその性質の起源であることからキラルネマチック液晶と呼ばれるようになってきている。この論文ではある液晶相がキラルな分子から構成されていて、そのために着目している性質がアキラルなものとは質的に異なる時にはその液晶を示す文字に「*」を付けることにする。これに従えばキラルネマチック液晶は N^* となる。

N^* では基底状態でダイレクターに空間変化がある。ねじれの軸方向をZにとれば $\vec{n}$ のそれぞれの成分は

$$(\vec{n}_x, \vec{n}_y, \vec{n}_z) = (\sin(qZ + \theta), \cos(qZ + \theta), 0) \quad \text{.....式 2-7}$$

となる。変形の定義に従って計算すればこのダイレクター配置は純粋なツイストである。

これは自由エネルギーの式の中に鏡映によって符号を変える部分があるのを意味している。
また、キラルネマチック液晶の自由エネルギーは以下のように書き表される。

$$F = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} + q)^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \quad \dots\dots \text{式 2-8}$$

スプレイとバンドの変形は鏡映面を持っているので系がキラルになっても新しい項は入ってこない。

N^* のねじれ力は、ある分子の回りで少なくとも円筒対称に働いているはずである。それにもかかわらず、ねじれ軸は一つの方角のみである。これは、複数のねじれ軸が生じるとツイスト以外の変形や欠陥が生じて全体としてエネルギーが増えるためである。ただし、等方相との転移点に近く弾性定数が小さいときには複数方向のらせん軸が共存し、系統的な欠陥で空間をつないだような構造が出現する。この状態はコレステリックブルーフェーズ (BP) と呼ばれている。

層の法線と分子の長軸が一致するスメクチック相ではツイストは層間隔の変化を引き起こすので事実上起こりえず、キラルな分子から構成されていても光学活性を示す他はアキラルなスメクチック相と区別できない。

ダイヘドラル (dihedral) な対称性を持っている系では分子がキラルになっても対称性から圧電性は示しても自発分極は示さない。

2-10 サイクリック (cyclic) な対称性を持つ系とキラリティー

SmC相、SmI相、SmF相、SmJ相、SmG相、SmH相、SmK相などの C_{2h} や C_{1h} の対称性の相では系がキラルになると対称性は C_2 、 C_1 に低下する。これらの対称性では圧電性だけでなく焦電性も示しうる。さらに進んで言えばこれらの相は自発分極を持ち強誘電体となりうる。もちろん対称性の議論からのみでは自発分極の大きさは分からないし、分極が反転するかも、特に対称性の低いスメクチック相では定かではない。これらの相では自発分極は分子の長軸と層の法線を含む面に対して垂直な方向に現れる。従って自発分極が有限になるためには液晶分子がこの方向にダイポールモーメントを持っていることが要請される。また層構造があり分子が層の法線に対し傾いていることがサイクリック (cyclic) な対称性となる条件であるから、これらをまとめると、

- 1)、有限のチルト角を持ったスメクチック相であり
- 2)、分子は短軸方向にダイポールモーメントを持っている

3)、系はキラルである。

ことが液晶が焦電性そして、層内では液体か、液体に近いスメクチック相では強誘電性を示す必要かつほとんど十分な条件である。簡単な群論的考察によれば、自発分極の大きさはチルト角に比例する圧電的なものとなる。

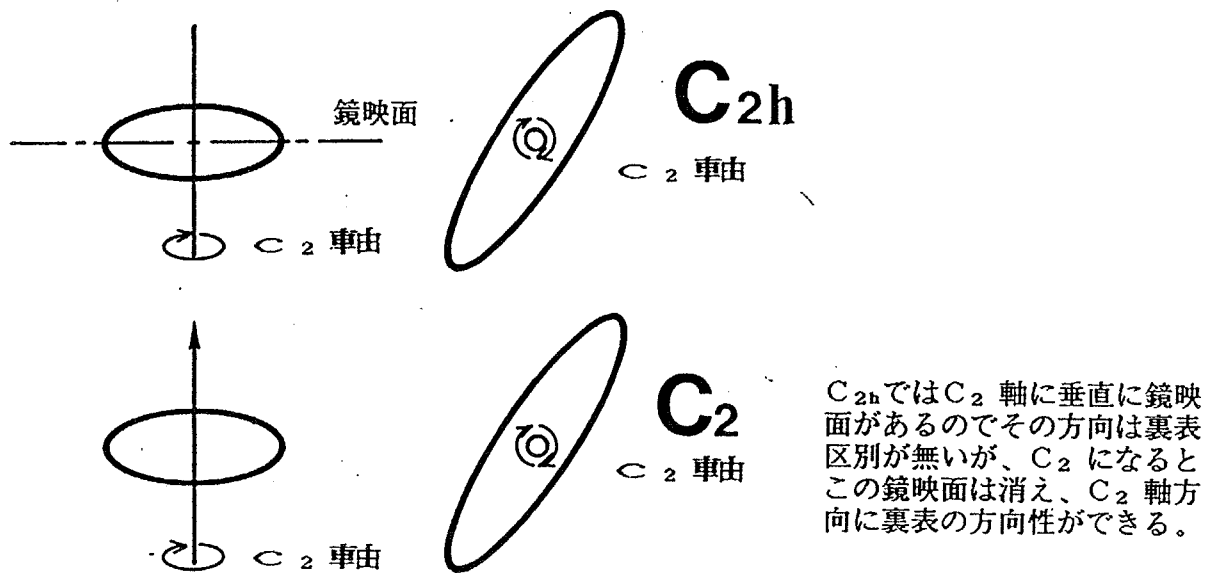


図2-18
C_{2h}とC₂と自発分極

2-11 ダイレクターの空間配置と自由エネルギー

SmC* 相では、分子のキラリティーによって、キラルネマチック液晶と同じように自発的なツイストが発生し系はマクロにらせん構造を取るようになる。層構造による制限のためらせん軸は層の法線方向となり、ダイレクターの空間配置は、

$$\vec{n}_x = \sin \theta \cos (\phi + qZ)$$

$$\vec{n}_y = \sin \theta \sin (\phi + qZ)$$

$$\vec{n}_z = \cos \theta$$

……式2-9

となる。 $2\pi/q$ がらせんピッチである。そして自由エネルギーは

$$F = \frac{1}{2}K_1(\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} + q_r)^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times \text{rot } \vec{n} + q_s \vec{z} \times \vec{n})^2$$

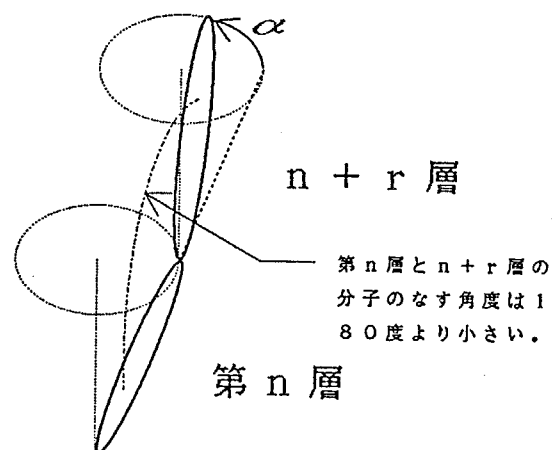
…… 式2-10

となる。強誘電性液晶ではさらに液晶の配向に伴うダイポールの配向による静電的なエネルギーも自由エネルギーの中に入ってくるはずではあるが、この式ではその項は無視している。しかし、自発分極の大きな系では考慮する必要があると思われる。また、この式ではダイレクターと層構造のカップリングは考慮されていない。ここで注意すべき点は第2項にキラリティーによる固有のツイストを示す q_t が加わっている他に、第3項にも固有のベンドを意味する q_b が入っていることである。この固有のベンドは逆フレクソエレクトリック効果によって出現したものである。

図2-19を見て頂きたい。n番目の層の分子がx軸方向にチルトしているとする。この時自発分極は、+或は-Y方向に生じている。ここでは+の方向とする。すると逆フレクソエレクトリック効果でこの分子の周囲にベンドが発生する。ベンドのベクトルは自発分極の方向と平行か反平行である。例えば平行であったとすると、n層とn+1層の分子の間の角度は 180° より自発分極が正の側で小さくなる。チルト角が一定という条件の下ではこれは右回りのらせんを意味する。逆に、フレクソエレクトリック定数が負でベンドのベクトルが反平行になるなら左回りのらせんとなる。フレクソエレクトリック定数の正負はキラリティーとは無関係ではあるが、自発分極の方向は分子のキラリティーによって定まるので、一つの液晶化合物に着目した場合には逆フレクソエレクトリック効果によって発生するらせんの巻きは分子のキラリティーによって定まる。

分子の長軸回りの熱回転振動が対称性による摂動を受けて、特定の方角を向いた分子が時間平均として多くなる。そのために自発分極が発生するが同時に、分子間の相互作用から、ベンドの変形が生じることとなる。この結果層内では $\vec{c}$ ダイレクターの配向は均一であるが、層間では $\vec{c}$ ダイレクターが同じ方向ではベンドの変形が生じないので、 $\vec{c}$ ダイレクターに空間分布が出来る。これはらせん構造の出現を意味する。

図2-19
フレクソエレクトリック効果
によって生じるベンド



q_t と q_b とは独立な変数であるから、実際のSmC*相のらせんの巻き、強さはこれらの値と弾性定数によって定まり、キラルネマチック液晶ほど単純ではない。また、自発ツイストに因って生じたらせんによりベンドも誘起され、フレクソエレクトリック効果により分極が生じる。この分極は圧電的なものとは独立で、その方向はフレクソエレクトリ

ック定数の正負によって圧電的な自発分極と平行または反平行になる。つまり、 $S_m C^*$ 液晶の自発分極もまた、らせんと同様に1つの要素によってではなく、圧電的な項とフレクソエレクトリックによる項の和で符号と大きさが定まっている。

2-12 界面との相互作用

ところで、実際の物質定数の測定は界面のない無限大の試料を用いてではなく、界面のあるセル中の試料で行われる。そこで、 $S_m C^*$ 相の物質定数をさらに論じる前に、ここでセル界面での分子の配向について触れておこう。

液晶分子と界面との角度は系を選べば $0 \sim 90^\circ$ の任意の値となりうる。しかし、ここでは議論を単純にするために角度が 0° 、すなわち界面に対して液晶分子の長軸が平行な時にエネルギーが最少となるような場合だけを考える。この分子を界面に平行にする相互作用は非極性の4重極相互作用由来の物である。方位角を図2-20aのようにとった場合、この作用によるポテンシャルは模式的に同図bの実線ようになる。強誘電性液晶でなければ界面との作用はこれで終わりであるが、強誘電性液晶ではもう一つ自発分極と界面

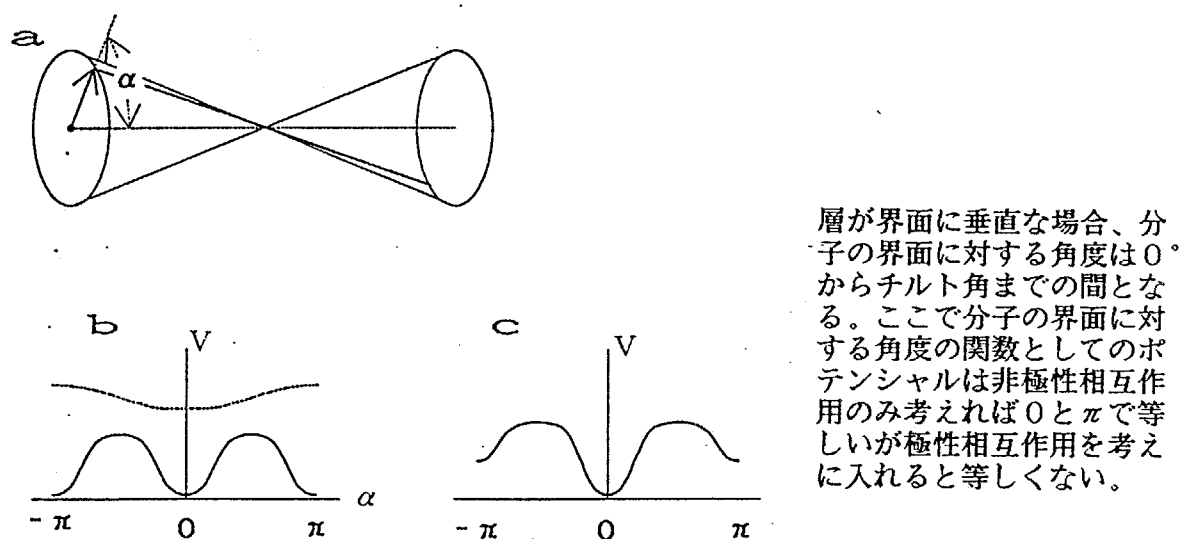
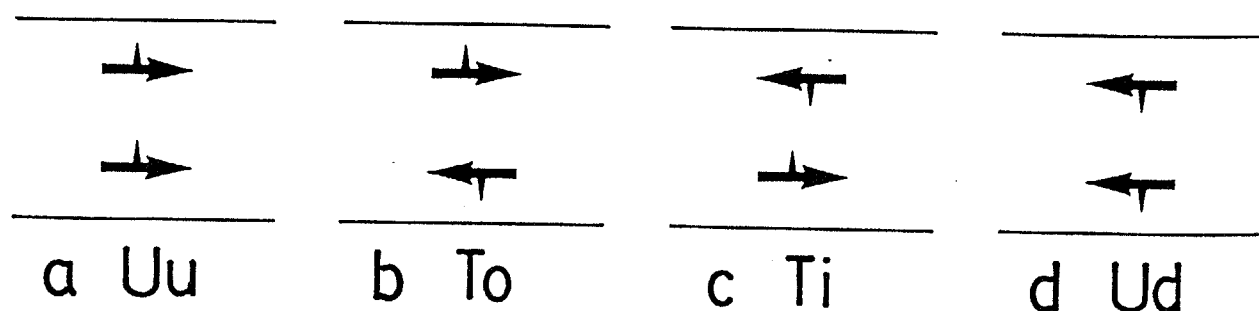


図2-20 界面での分子配向とポテンシャル

との間の極性相互作用がある。これが同図bの破線である。このためポテンシャルはこれらの重ね合わせでcのようになる。このため歪みによるエネルギーを考えなくとも図2-21に示した4つの配向はエネルギー的に等しくない。aとdが等しくbかcのどちらかがそれより低く残りが高い。図では便宜上自発分極の方向も書き入れた。aとdでは $\vec{C}$ ダイレクター及び自発分極はセル中で平行である。このような状態を均一状態又はユニフォ

ーム状態 (U) 呼ぶ。自発分極の向きによってさらに Uu (up) と Ud (down) と呼び分けることもある。それに対して b と c では上下で $\vec{c}$ ダイレクターが反平行になっている。この状態をツイスト状態 (T) と呼ぶ。(ダイポールの配向に注目してスプレイ状態と呼ぶ人もいる。) さらに界面での自発分極の方向に着目して b を To (out; 自発分極が外向きのもの)、c を Ti (in; 自発分極が内向きのもの) と呼ぶ場合もある。実際のセルでは界面でのエネルギーと変形による歪みのエネルギーとダイポールの配向に関連したエネルギーの兼ね合いで、どの状態になるか定まっている。



界面での分子配向にはこの4つの状態が考えられるが、極性相互作用のため、ある系では b か c のどちらかはエネルギーが高くほとんど存在しない。

図2-21 界面での4つの配向

(図の見方については2章補節を参照のこと。)

2-13 らせんピッチをめぐる問題

界面での分子配向とバルクでのダイレクター分布が分かったのでいよいよ実際のセルでの分子の配向に話を進めよう。らせんが存在するセルでの分子の配向及びらせん周期に対応した縞模様が見られる機構については幾つかの説が出されているが、それらの中では今のところは Glogarova の提案²⁶⁾²⁷⁾したものが一番受け入れられている。それによると界面では分子はツイスト状態に配向し、セル中央ではらせんを巻いている。この2つを整合させるためセルの両界面付近には $s = \pm 1$ の回位が系統的に存在している。図2-22 (次頁) はある部分での切断面を示したものである。図からは回位は独立したもののような印象を受けるが、実際にはセル上面と下面の回位はループとなっている。そして、セルに電圧が印加された時にはこの回位ループが縮小して消滅し均一状態に移行する。

回位の存在は系の自由エネルギーを増加させる。従ってセルが十分に厚くて回位の存在によるエネルギーの不利が系全体のらせんピッチを変えるのに要するエネルギーに比較してはるかに小さい時にはらせんピッチは事実上変化しないが、セルが薄くなってゆくとら

この図は電場が印加されていない状態のものである。電場が印加された場合には片方の界面でダイレクターが反転すると共に、そちらの界面に存在する回位がセルを横切って移動し反対側の回位と合体し、消滅する。

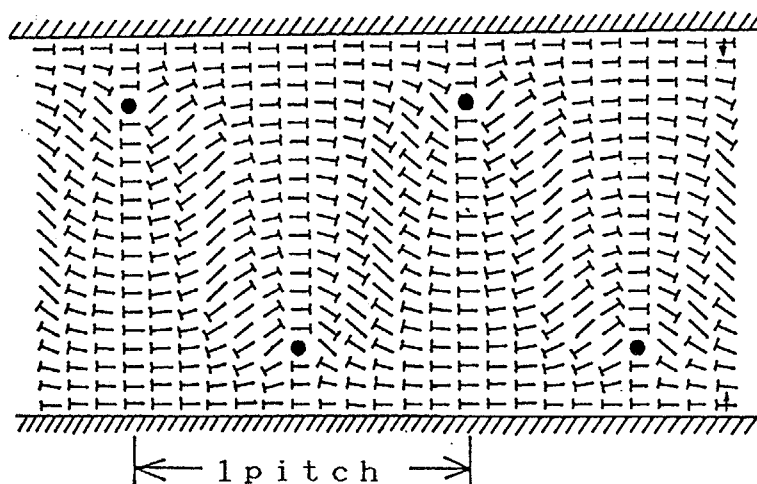


図 2-22
Glogarova のモデル
(図の見方は 2 章補節参照)

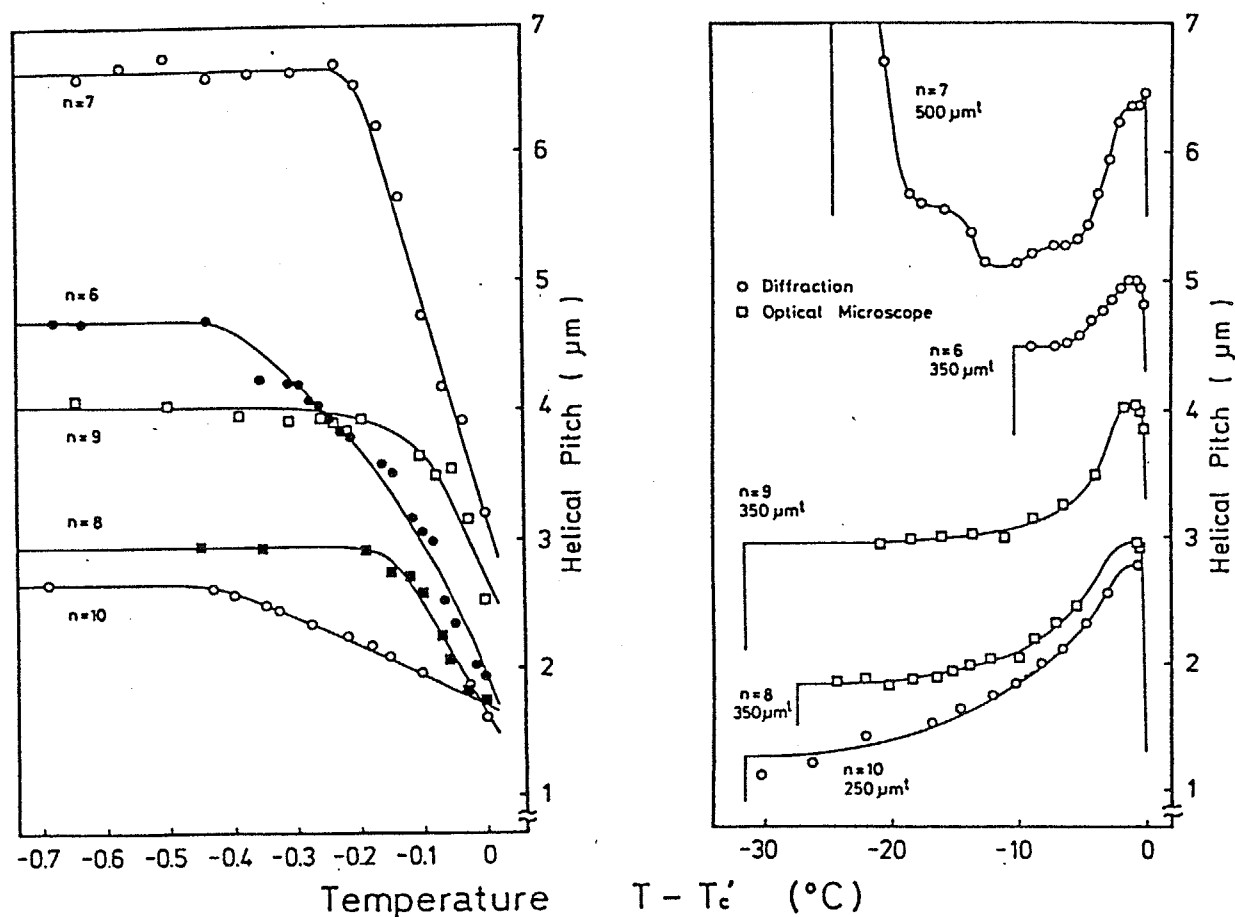


図 2-23 DOBAMBC の同列族でのらせんピッチの測定例²⁸⁾

せんピッチを伸ばして歪みが生じてても回位の数を減らした方がエネルギー的に有利になってゆくのので観察されるらせんピッチも長くなっていく。そして極限で、らせん構造は存在しなくなる。このため水平配向セルで、らせんピッチを測定する時はセル厚に注意しなければならない。らせんピッチの測定は顕微鏡で直接らせんの間隔を測ることによって、あ

るいはらせんによる周期的な屈折率の変化を利用して水平配向セルに垂直にレーザー光線を入れ、その回折角を測ることにより行われる。また、垂直配向セルでは、界面のらせんピッチに対する影響は、水平配向セルに比較して小さいと思われるので、それを用いて特性反射の波長からピッチを求めるようにすれば界面の影響はほぼ無視できる。図2-23にらせんピッチの測定の一例²⁸⁾を示した。らせんピッチは $SmA-SmC^*$ 転移点から離れると温度にあまり依存しなくなる。転移点近傍での急激な変化はチルト角の揺らぎによる巻き込みのためと説明²⁹⁾されている。

ここまではGlogarova のモデルが定説であるかのように話を進めてきた。しかし、実際には決してGlogarova のモデルですべてが説明される訳ではない。たとえば同じセルの中でらせんピッチの見えかたに明らかに2種類ある場合がある。はっきりとした方は回位として理解できるがコントラストの弱い方は回位とは考えにくい。近藤により光学的な集光作用による縞のモデルが提案されており³⁰⁾、コントラストの弱い所にはそれを考えるべきかもしれない。また、等方相から直接 SmC^* 相に転移する液晶で転移中の等方相の中に浮いた SmC^* 相の塊にすでに縞が見えているという話³¹⁾もあり、これについては固体との界面は存在しないので、等方相との界面での自由エネルギーの異方性の大きさによるが、縞の原因として回位以外のものを考えなければならない必要性が高い。さらに最近、土屋

図では4通りの界面での配向の組み合わせを描き入れているので、複雑な印象を与えるものになっている。
らせん周期に対して、何故1組ではなく2組の回位ループが存在するかはよく分かっていない。おそらくは5章で簡単に触れるように、層の屈曲構造とダイレクターのカップリングが重要な役割を果たしているであろう。

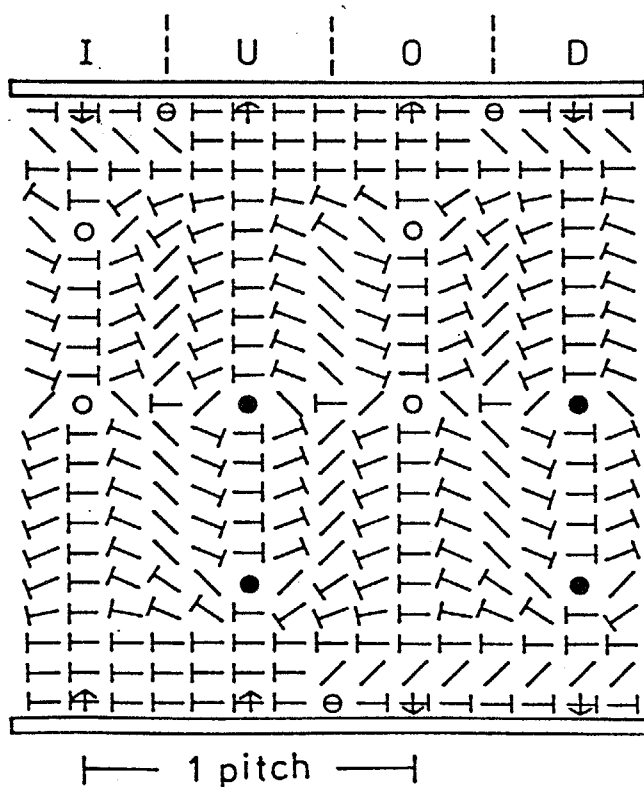


図2-26 1ピッチに2組の回位ループがあるモデル

によってセル中に2グループの回位ループがある事を示す写真も撮られ、それに対する図2-24のようなモデルもだされており³²⁾、回位ループが存在する場合でもGlogarovaのモデルほど単純ではないことがあるのが分かってきている。

2-14 チルト角の測定

強誘電性液晶に特有の物質定数としては上に述べたらせんピッチの他、チルト角、自発分極の大きさがある。チルト角はSmA-SmC相転移のオーダーパラメーターでもあり(そういう意味からは強誘電性液晶というよりチルトしたスメクチック液晶に特有の量と言った方が正しい。)転移後チルト角の値は $(T_c - T)^\beta$ という形で変化すると理論的に予言されている。臨界指数 β は平均場理論からは $\frac{1}{2}$ となる。チルト角の温度依存を測定し臨界指数を求めるのは興味あることである。チルト角の測定法としてはX線回折で層間隔を求め、これとSmA相での層間隔の値から傾きを求める方法と、水平配向セルで電場や、セルを薄くすることでらせんをほどこき、偏光顕微鏡の消光位から決定する方法がよく用いられている。前者はSmA相とSmC*相で分子のコンフォメーションが変化しないことを前提としている。また、SmA相を持たない物質では分子の長さを推定して傾きを求めなければならない。さらに、チルト角が小さい時には精度が出にくい。これに対して後者ではダイレクターの方向を直接決定できる強みがある。しかし後者を用いる時には、SmA相-SmC*相の転移温度が図2-25に示したようにセル厚に依存しており、セ

転移温度のセル厚依存性については2つの実験結果が知られている。両者の定量的な違いは、Pikinと吉野による実験が1軸配向処理をしたセルで行われたのに対して、ウェッジセルでの実験は配向処理をしていないセルを用いたためと考えられている。

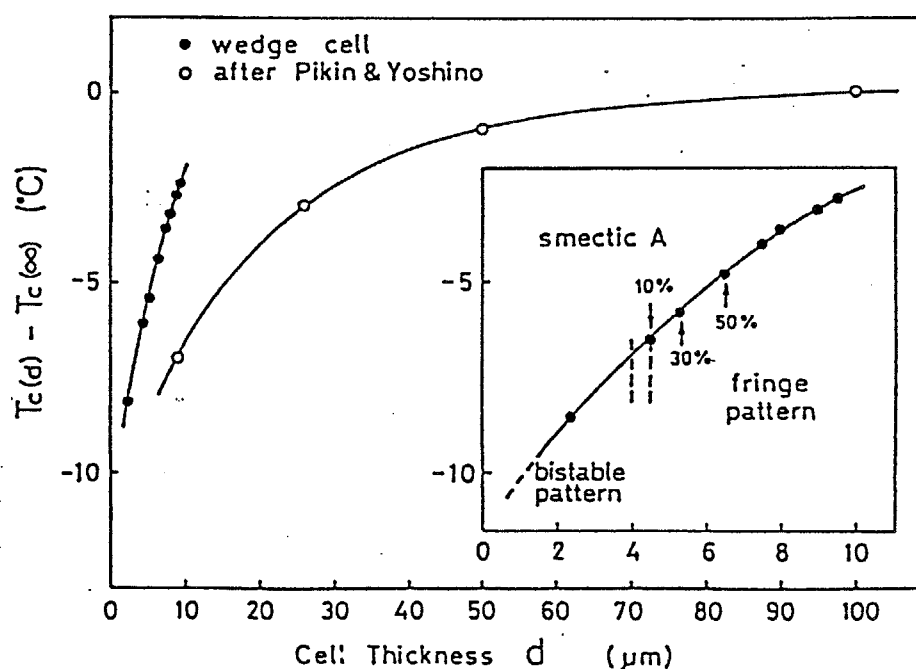


図2-25 転移温度のセル厚依存性

転移点より、上の温度でも電場により有限のチルト角が観察されているのは興味深い。しかし、転移点の決定はツイスト状態状態がからむ場合にはかなり難しく、これがツイスト状態の存在が知られていなかった頃の実験であることを考えると、この結果に多少の不安がない訳でもない。

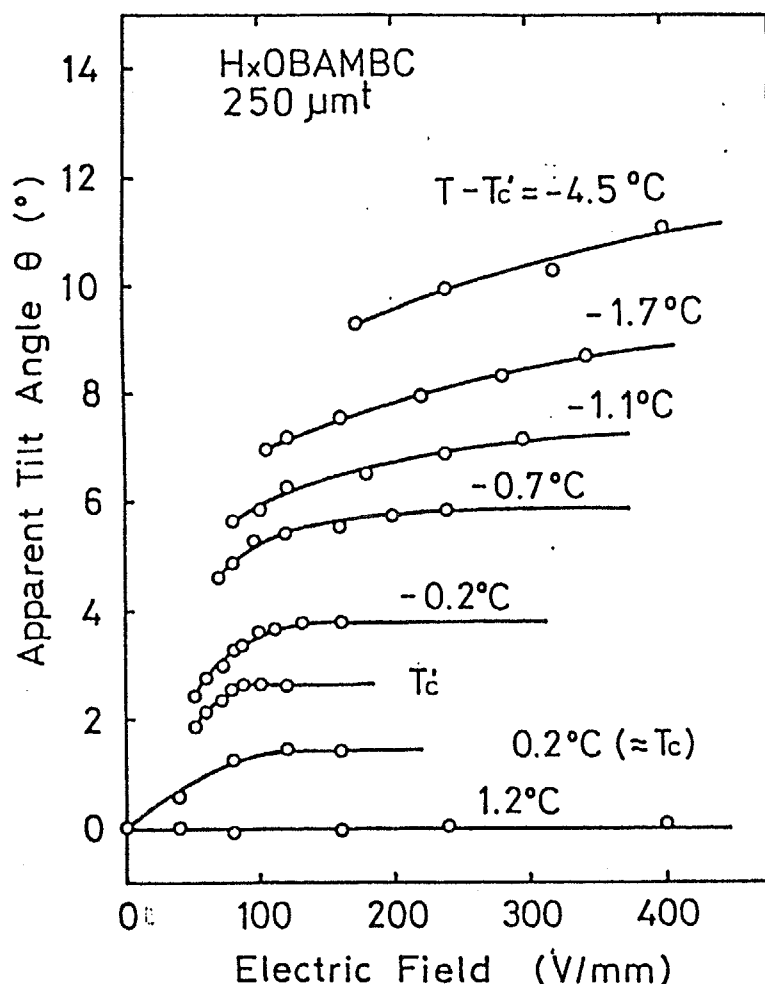


図2-26
チルト角の電場依存性³³⁾

ルを薄くしてらせんをほどくとかなり低下する³³⁾し、また電場によって転移温度は上昇するのでバルクの転移点でのチルト角の変化は必ずしも正確に求められなくなる。それに、セルを薄くした時にツイスト状態と均一状態を見誤ると奇妙な結果を出してしまう。さらに電場でらせんをほどいてチルト角を求める時には界面での分子の配向がツイスト状態から均一状態になるのに十分なだけ電場を印加して測定しなければならない。このことは、らせんピッチを測定するための厚いセルでチルト角をも測定しようとした時は特に問題となる。というのは薄いセルでの経験から界面で分子を反転させ、ツイスト状態から均一状態にするのにには数MV/m程度の電場が必要であるので、数百 μm のセルではそのために1000V以上の電圧を印加しなければならないからである。図2-26に250 μm のセルでの電圧による見掛けのチルト角の変化を示したが、普通に印加できる電圧の範囲では転移点からある程度以上低温では電圧が足りずに界面で分子が完全に反転出来なくみかけのチルト角が一定値に収束しないのが分かる。

チルト角の測定法としてこの他に垂直配向セルでの特性反射の角度依存性を調べる方法が考えられる。大内らによって4×4マトリックス法を用いてSmC*相の特性反射の様

子が計算されている³⁴⁾。それによると、チルト角より小さい角度で入射した光線には全反射を起こすような波長が存在する。このことを利用すれば角度を変えながら反射スペクトルを測定することによって原理的にはチルト角を求められる³⁵⁾。実際には極めて手間のかかる方法ではあるが、この方法はらせんが存在したままで測定できるので転移点近傍について、より正確な値を求められる可能性がある。

2-15 自発分極の測定

強誘電性液晶を名乗る以上その自発分極の大きさは重要な物質定数となる。この値を求めるために色々な方法が試みられている。ただし、この系に対してのみ使われているような特殊な方法はなく、通常の固体の強誘電体を測定するのに使われているのと同じ方法を転用している。具体的にはソーヤータワ法、焦電流の測定による方法、誘電率から求める方法、スイッチング電流から求める方法、三角波を用いる方法などである³⁶⁾。いずれの方法でも測定は出来るが、強誘電性液晶の自発分極の大きさは結晶のそれと比較して数桁小さく、また試料によっては抵抗があまり高くないので測定には注意が必要である。さらに、液晶である特殊性から電場によりダイレクターを反転させる方法ではチルト角の測定の時と同様に十分高い電圧で界面での分子の反転を完全に起こさなければならないとか、ソーヤータワ法や三角波法など交流の電場を印加するものでは、セルが厚くてらせん構造と回位ループが存在する時には、それらが完全に消滅できるほど低周波の交流にしないと、正確な値がでなくなるといった問題が加わる。このために測定者により値が数倍異なることがある。

いくつかの測定法の中で三角波法は分子の反転過程をダイボールの反転と顕微鏡下の観察とを対応づけて追えるので興味深いものである。特にこの方法では印加電圧の変化が直線的なので、ある電圧の所でストロボをたいて写真を撮るのに都合がよい。

誘電率から自発分極を求める方法に関連して、強誘電性液晶の誘電率には印加電場依存性があるという実験結果³⁷⁾がある。その様子を図2-27(次頁)に示した。図から見て取れるように測定周波数によらず $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ V/cm}$ の領域にしきい値がある。この現象はしきい値以上の電場で協力的な南部ーゴールドストーン・モードのダイレクターの動きが熱振動に打ち勝って誘起されたためと説明されている。

ところで自発分極の原因には圧電的なものとフレクソエレクトリック効果によるものと2種類あった。これらを実験的に分けて測定することはできるだろうか。今のところはそ

通常の測定法では、このように広い電界強度範囲に渡って誘電率を求めることはできない。そこで、この実験では、高電場領域では、ブリッジ測定法を、中間電場強度では、ロック・イン法を、そして低電場領域では熱雑音測定法を用いている。

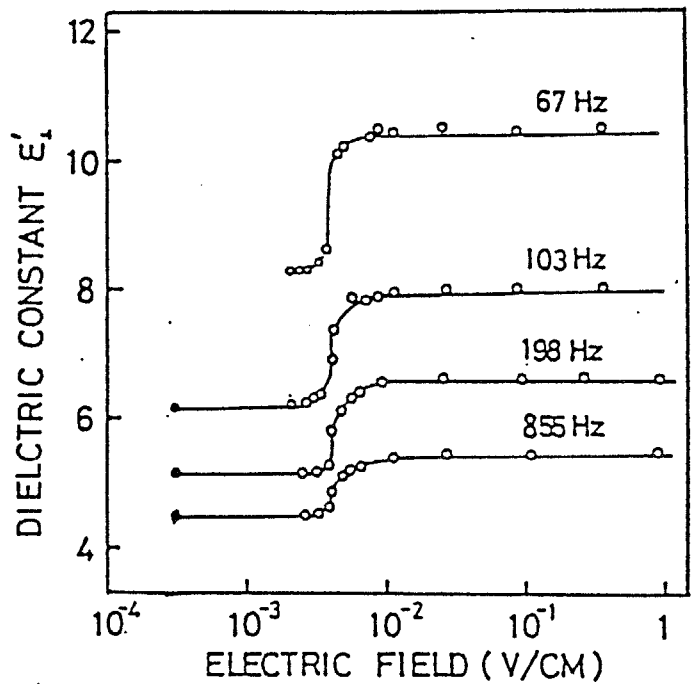


図2-27
誘電率の電場依存³⁷⁾

のような報告はない。しかし、薄い、らせんのないセルを用いた測定では、厚い、らせんのあるセルに比較して小さい自発分極の値しか与えないともいわれており、系統的に測定すれば何らかのことを言える可能性がある。

現在存在する強誘電性液晶の平均的な自発分極の大きさは数十 $\mu\text{C m}^{-2}$ であるが最近開発された物の中にはその十倍以上の値を示すもの³⁸⁾も出てきている。それらの新しい液晶では、その大きな自発分極が相転移やSmAでの電場に対する応答に、従来のものと質的な差を与えるようにさえなっている。これは、なかなか興味深いことではあるが、一方でその物性の単なる測定があたかも重要な研究であるかのようになる危険性もあるように思える。

2-16 その他の物質定数

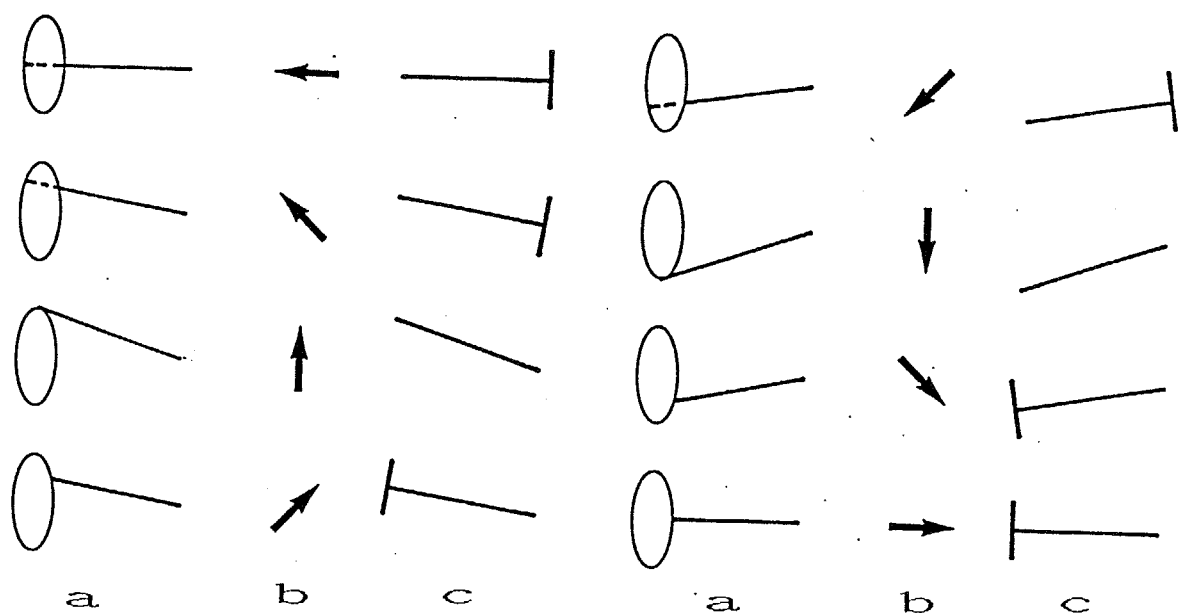
チルト角、自発分極、らせんピッチなどの他にも通常の液晶と同じような物質定数、すなわち弾性率・粘性係数・屈折率・温度範囲などがあり、これらについても色々な測定が行われている。ただし弾性定数・粘性係数についてはネマチック液晶のようにいくつかの独立した成分が測られているのではなく、 $\bar{\epsilon}$ ダイレクターの反転に関係したものが測られているにすぎず、それぞれの値を独立に定めることは将来的な課題として残っている。また屈折率はSmC*ではらせん構造のため測定しにくく、SmA相での値で代用されたりしている。温度範囲はDSCや偏光顕微鏡による観察で定められているが、先程述べたよ

うに薄いセルでは転移温度が変化するので注意が必要である。

2-補1 SmC相での分子の配向の表示方法について

SmC相で分子の主軸は3次元的な分布を持っている。これを2次元の紙の上に表すために現在2つの表記法がよく用いられている。一つはダイレクターを矢印で表す方法で例えば図2-21はこの表記法で描かれている。もう一つは釘を用いた表記で図2-22がその例である。本文中ではそれらの図の見方を説明しなかったのでここでそれを説明することにする。

図2補-1にSmC相での分子の配向の投影図を示した。aでは分子を直線で示し、また分子の一方の端を固定した時にもう一方の端がチルト角が一定という条件下で取り得る場所を実線の楕円で示している。現実には分子の両側に区別は無いので、両方の端に楕円を記さなければならないのではあるが、図が繁雑になるために、楕円は片方だけになっている。いわば、分子の重心から片側半分だけを図にしている訳である。



この図は2列になっているが、それぞれの列で矢印と釘が右側の分子の実際の配向に対応している。

図2補-1 2つの表記法による配向の表示

このとき、楕円の中心から分子の端がいる位置へのベクトルで分子の配向を表示するのが矢印による表示方法(b)である。つまり、この方法では層の法線方向から分子の配向を見ている感じになる。これに対して、層に平行な方向から分子を見たのが釘による表記

法(c)である。この方法では分子の向きを示す線は矢印のように任意の方向を向いたりはしない。また、層の法線に平行な面に分子軸を投影しただけでは、分子の頭が手前にいるのか、奥にいるのか分からない為に、手前にいるときには、そちらに釘の頭をつけ、奥にいる時には反対側に頭をつけ、区別している。

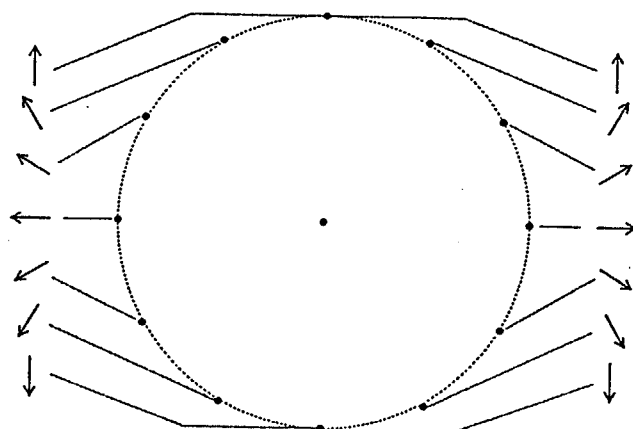
両者の表記法とも層が定まっている時には元の分子配置と対応しており、どちらの表記からでも元の状態を復元できる(ただし、層がメビウスの帯のようになっていて裏表区別不可能な場合にはこれらの表記法は破綻する。)。一般には層の法線方向から見た図では矢印による方法が、層を横から見た図では釘による表記法が用いられている。しかし、この両者の表記法は欠陥の様子などについて極めて異なった印象を与えるので、これらを使った図から何か物理的な性質を考える時には注意が必要である。

この論文ではこれらの表記法の他に線と矢印を使った描きかたも用いている。この方法は矢印の方法と等価であるが、作図が場合によっては簡単であるという利点がある。この論文中でこの方法も用いられているのはそのためである。

2-補2 回位の分類について

本文中で述べたようにN相中には回位強度が1の線回位は安定に存在しないのに、SmC相中には安定に存在する。あるいはまた、N相中でも強度 $\frac{1}{2}$ の線回位は存在する。これらのことは、回位のエネルギー的な安定性によってではなく、トポロジカルな安定性によって定まっている。回位のトポロジカルな性質全体に対する議論は、私の手に負えるところではないので、ここではその一部を紹介する。

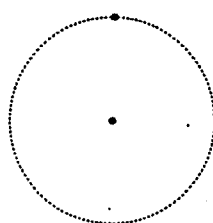
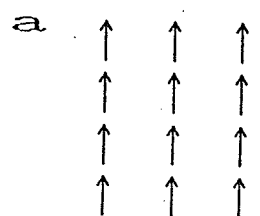
一番簡単な回位の例として、2次元の矢印の並びを考えることにしよう。これは、SmC相の $\vec{d}$ ダイレクターに相当する。この時に、各矢印の方向は単位円の円周上に写像できる(図2補2-1)(次頁)。この単位円が2次元の矢印のオーダーパラメーター空間である。例えば、図2補2-2a(以下次頁)のように、一様な配向の場合には(SmCでは均一状態となる)、実際の矢印空間の破線で示した円周上を動いたときの矢印の向きはオーダーパラメーター空間上の1点に写像される。次に、図2補2-2bのように、配向に変化がある場合には、オーダーパラメーター空間上への写像はオーダーパラメーター円周上に示したループのようになる。また、図2補2-2cのように配向が不連続に変化している場合には(2次元の線欠陥[SmCではダイレクターの面欠陥となる])、オーダーパラメーター空間上の2点に写像される。しかし、これらのループおよび2つの点は



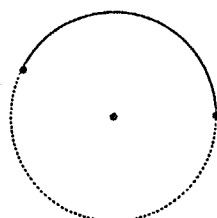
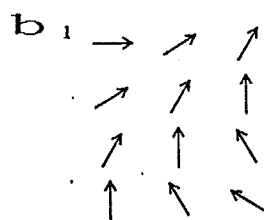
図の破線の円がオーダーパラメーター空間で、矢印は実空間でのダイレクターの配向を示してある。それぞれの矢印はオーダーパラメーター空間上の円の中心から矢印の方向に伸ばした半直線が円と交わる点に写像される。円の中心の点は便宜上描き入れたものでオーダーパラメーター空間ではない。

図2補2-1 実空間とオーダーパラメーター空間の対応

連続的に図2補2-2 aのオーダーパラメーター空間上に示された1つの点に収束できる。つまり、両者は質的に同一の、トポロジカルな欠陥のない状態である（このことは、SmC相ではCダイレクターの面欠陥はトポロジカルに不安定であることを示している。）。しかし、変形が進んで図2補2-2 dのように実空間からの写像がオーダーパラメーター円周上を1周してしまうような場合には、どこかで線を切断しない限りは連続した変形で1点に収束させることは不可能となる。d図の状態はa、b、cの3つと質的に異なっている。この状態（点欠陥 [SmCでは線欠陥]）はトポロジカルに安定である。



aでは実空間での分子の配向は一樣であり、オーダーパラメーター空間上の一点に写像される。



bでは実空間での分子の配向に変化があるので、オーダーパラメーター空間への写像はaの様に点ではなくある範囲をもった実線となる。しかし、この場合はb₁からb₂へと連続的に緩和可能で、最終的にはaのような一樣な配向へと収束する。

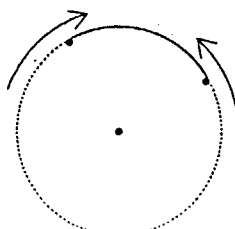
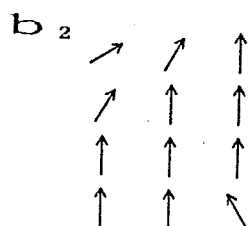


図2補2-2（続く）

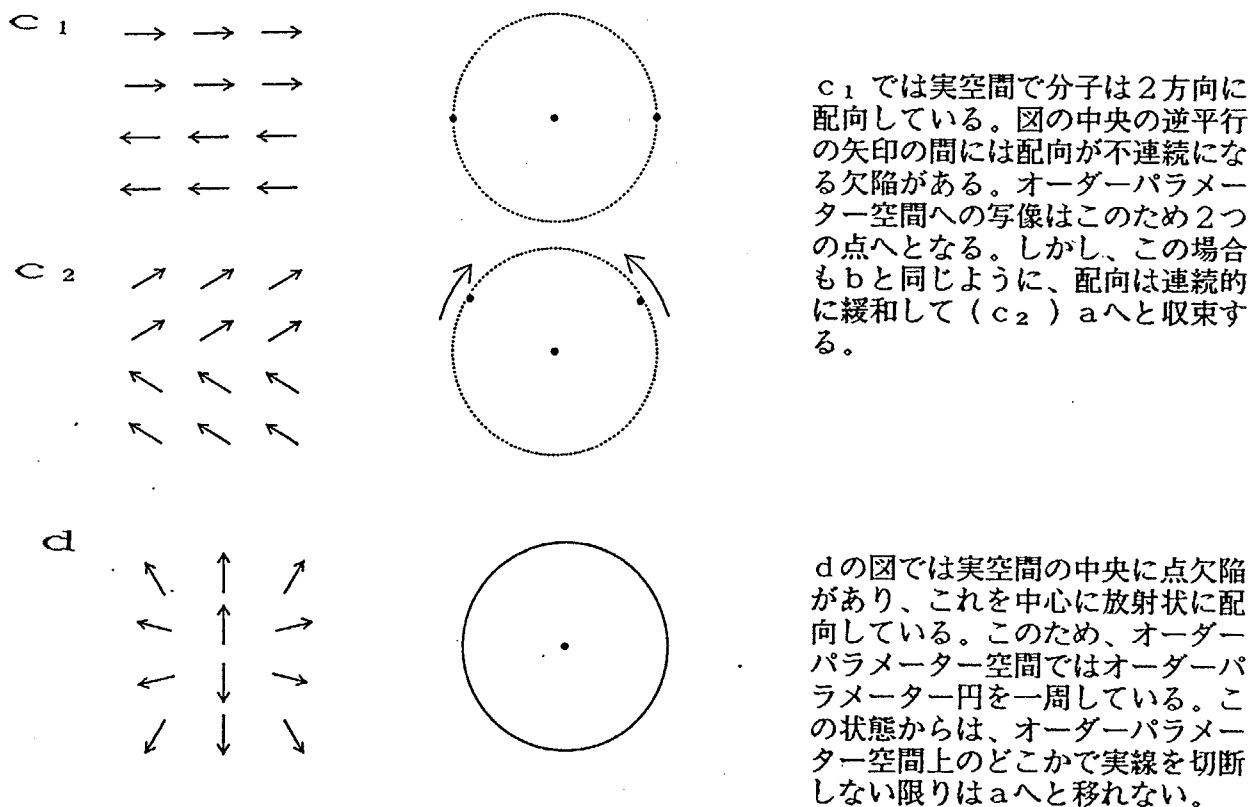


図2補2-2 幾つかの配向状態のオーダーパラメーター像

このまでの話では、矢印は2次元面内のみ向くことができるとしていたが、ここで、次元を拡張して3次元空間内の任意の方向をむけるものとしよう。するとオーダーパラメーター空間は、先程の円周上から、球面上になる。このオーダーパラメーター空間においても先程と同様に単なる配向の変化や、面欠陥はトポロジカルに不安定である（連続的に1点に収束できる）。

ここで、先程の2次元の場合にはトポロジカルに安定であった2次元面内の放射状の配向（線欠陥）を考えると、その写像はオーダーパラメーター球上の大円を1周したものになる。この状態は、先程と異なり、連続的に1点に収束可能である。3次元的な配向が許される場合には線欠陥はトポロジカルに不安定なのである。3次元に配向する系では、オーダーパラメーター球を包み込むように、配向した状態（1点から全方向に放射状に配向しているような）しか、安定ではない。

ここまでの話では、矢印に方向があったが、N相のダイレクターのように $\vec{n} = -\vec{n}$ となっている場合には話が異なってくる。180°回転した状態が区別がつかないために、オーダーパラメーター空間が単純な円や球ではなく、表と裏の区別がつかない面になる。数学の言葉では、このオーダーパラメーター空間は射影平面とよばれ、その空間では $\frac{1}{2}$ に相当する線回位がトポロジカルに安定であることが示されている。

第2章参考文献

- 1) ランダウ・リフシッツ統計物理学(第3版) 岩波書店 (1980) 第13章.
- 2) キッテル 固体物理学入門(第5版) 丸善株式会社 (1978) 第1章.
- 3) G. W. Gray and P. A. Winsor: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 26 (1974) 305.
- 4) J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, J. D. Litster and C. R. Safinya: Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 352, 1626.
- 5) R. J. Birgeneau and J. D. Litster: J. Phys. (France), 39 (1978) L69.
- 6) D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen and H. Sackmann: Z. Naturforsch., 23a (1968) 84.
- 7) 岡野光治, 小林駿介: 「液晶」 基礎編 培風館 (1985) 第1章.
- 8) P. E. Cladis: Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 48.
- 9) 福田 敦夫: 月刊 フィジクス, 7-2 (1986) 107.
- 10) 岡野光治, 小林駿介: 「液晶」 基礎編 培風館 (1985) 第4章.
- 11) A. Ciferri, W. R. Krigbaum and R. B. Meyer: Polymer Liquid Crystal, Academic Press, INC., (1982).
- 12) H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugal and H. Ringsdorf: Makromol. Chem., 179 (1978) 2541.
- 13) C. H. Brown: Advances in Liquid Crystals 1, Academic Press INC., (1975) 1-142.
- 14) P. G. de Gennes: The Physics of Liquid Crystals, Claredon (1975).
- 15) H. J. Deuling : Mol. Cryst. Liq. Cryst., 19 (1972) 123.
- 16) 秋山隆一: 博士論文 東京工業大学 1983年.
- 17) F. M. Leslie: Arch. Rational Mech. Anal., 28 (1968) 265.
- 18) P. G. de Gennes: J. Phys. (France), 30 C4 (1969) 65.
- 19) R. B. Meyer: Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 918.
- 20) D. Schmidt, M. Schadt and W. Helfrich: Z. Naturf., A27 (1972) 277.

- 21) W. P. Harris: 別冊サイエンス (日本語版) 特集 固体物理学
日経サイエンス, (1983) 60.
- 22) Klemm: Points, Lines and Walls, John
Wiley & Sons (1983) Chap. 10.
- 23) G. Friedel: *Annls. Phys.*, 18 (1922) 273.
- 24) S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram and
G. S. Hammond: *Organic Chemistry*, 4th
edition, McGRAW-HILL, Inc., (1980) Chap. 4.
- 25) D. W. Berreman and T. J. Scheffer: *Mol.*
Cyst. Liq. Cryst., 11 (1970) 395.
- 26) M. Glogarova, L. Lejcek, J. Pavel,
V. Janovec and J. Fousek: *Mol. Cryst. Liq.*
Cryst., 91 (1983) 300.
- 27) M. Glogarova and J. Pavel, : *J. Phys.*
(France), 45 (1984) 143.
- 28) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze
: *J. J. Appl. Phys.*, 21 (1982) 224.
- 29) M. Yamasita and H. kimura: *J. Phys. Soc.*
Jpn. 52 (1983) 333.
- 30) K. Kondo, A. Fukuda and E. Kuze: *J. J. Appl.*
Phys., 20 (1980) 1779.
- 31) 近藤克巳 博士論文 東京工業大学 (1983) 第4章.
- 32) T. Tuchiya, Y. Ouchi, K. Ishikawa,
H. Takezoe, A. Fukuda, K. Kondo, S. Era and
A. Mukoh: *J. J. Appl. Phys.*, 24 (1985) 896.
- 33) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze,
K. Flatischler and K. Skarp: *J. J. Appl.*
Phys., 22 (1983) L294.
- 34) 大内幸雄: 修士論文 東京工業大学 (1983).
- 35) H. Takezoe, K. Kondo, A. Fukuda, E. Kuze:
J. J. Appl. Phys. 21 (1982) L627.
- 36) 宮里桂太: 修士論文 東京工業大学 (1983).
- 37) Y. Maruyama: *Ferroelectrics* 58 (1984)
187.
- 38) K. Yoshino, M. Ozaki, T. Sakurai,
K. Sakamoto and M. Honma: *J. J. Appl. Phys.*,
23 (1985) L175.

第3章

試料、セル、配向

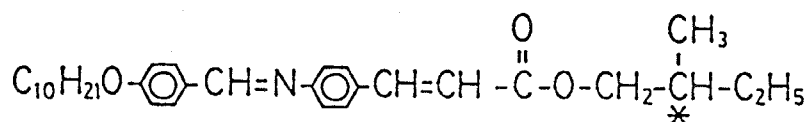
第3章 試料、セル、配向

3-1 緒言

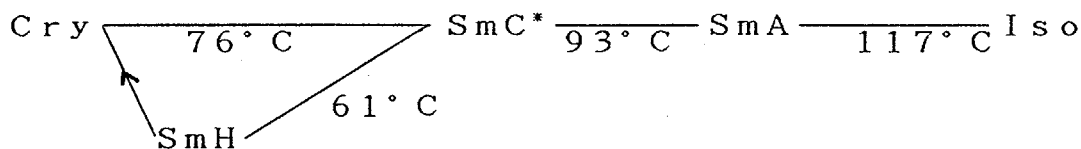
本章では液晶セルの作製法について述べる。液晶はその流動性故に通常の固体試料とは異なりそれ自体では自らの形態を一定には保てない。そこで、何らかの支持体で保持しなければならない。極めて特殊な『自由支持膜』の場合を除き、この保持は他の固体物質によって液晶をはさみ込むように行われ、そこでは固体界面と液晶との相互作用が生じる。この界面での相互作用は興味深い問題であり、また応用上も重要であるが現在のところ必ずしも良くは解明されていない。もし、界面現象が十分に解明されれば、それを積極的に利用する道が開かれるであろう。しかし、現時点ではむしろ、界面からの影響をなるべく少なくし、単純にして話を進めた方が賢明である。そこで、本章ではなるべく自由な界面を作ろうという立場からの配向技術について述べる。本章の中心は液晶の配向制御法であるが、それを論じる前に先ず本実験で用いた液晶を紹介し、セルの作製法など配向以前の事を説明する。

3-2 液晶材料

本実験で主に用いた液晶は初めての強誘電性液晶として有名なDOBAMBC²⁾、すなわち4-decyloxybenziliden-4'-amino-2-methylbutylcinnamateである。DOBAMBCの構造式は



で、図中*で示した炭素が不斉炭素である。この物質の相系列²⁾は



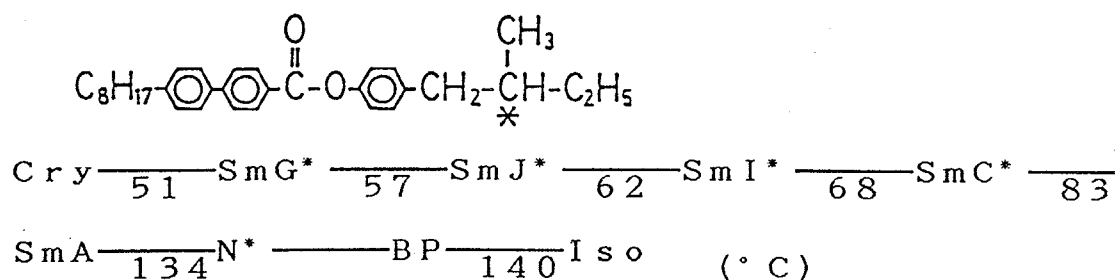
である。DOBAMBCは、市販されている2つの物質から一段階反応で容易に合成できる³⁾。出発物質の一つは東京化成製の4-decyloxybenzaldehydeで、これを一度減圧蒸留して使用した。この化合物のアルコキシ基の炭素数は10ヶであるが、それ以外の数の物も市販されており、それらを用いれば同族列を作ることができる。ただし、これらは同族列

だけあって性質にほとんど差は無く、炭素数6と7のものはSmC* 相より低温側のスメクチック相が安定に存在しやすいので、それらを観察したい時に便利なほかは、研究を行う上で特別に興味のあるものではない。さて、もう一つの出発物質は米国コダック社製のS-2methylbutyl-4-amino-cinnamateである。この物質はその分子構造等から考えて本来は淡い黄色をしていると思われるが製品に含まれている不純物のためか実際には製品により黄色からきついだいだい色をした薄片状の結晶であった。こちらについては特に精製はせずそのまま用いた。この2つの化合物をほぼ等モル取って、ベンゼン中で加熱し、脱水反応を起こせば2つの化合物はシッフ塩を作り結合して目的の物が出来上がる。価格としてはアルデヒドの方が遙かに安価であるため、収率を上げるためにアルデヒドを少し過剰に加える。アルデヒドを大過剰に加えると、反応後ベンゼンを飛ばした後にも液はオイル状で結晶が現れず、精製に手間取る原因になる。尚、溶媒のベンゼンは試薬特級のものをそのまま用いた。ロータリーエヴァポレーターを使用してベンゼンを飛ばした後、適量の試薬特級エチルアルコールで再結晶する。得られた結晶をもう一度ベンゼンに溶かして、メンブレンフィルター（富士フィルムFM-22）またはテフロンフィルターを通してほこりを除いた。ほこりを除くのは後に述べる配向過程で必要以上に多くの場所からほこりを核として液晶相が成長を始めてしまうのを防ぐためである。この作業は密閉型のセルを用いる場合には重要であるが、開放型のセルを用いた場合にはどこまで効果があるかは厳密には検討されていない。試料をこの後エチルアルコールでもう一度再結晶した。このときにはメンブレンフィルターを通したエチルアルコールとそれを用いて洗った器具を用いた。

キラルのDOBAMBCはコダック社の試薬を用いれば容易に合成出来るが、ラセミ体のDOBAMBCについてはそれに相当する試薬が市販されていないため合成は遙かに困難である。そのため研究室での合成はせずに、中外薬品（株）より提供された試料を用いた。

ゾーンメルトを行うと試料の純度が上がることが知られてはいる³⁾が、ほとんどの実験はゾーンメルトしていない試料で行った。これは、私が用いていた薄い非密封型のセルでは試料の劣化が早くゾーンメルトまでやる必要性が感じられなかったのと、ゾーンメルトの効果が顕著に現れる電気的な測定を行わなかったためである。また、これ以外にも昇華法、カラム法等の精製法がこの系に適用できると思われるが、研究室にその伝統がなかったために行ってはいない。

DOBAMBC以外で主に使用した試料は8SI* (4-(2'-methylbutyl)phenyl-4'-n-octylbiphenyl-4-carboxylate)で構造式と相系列は



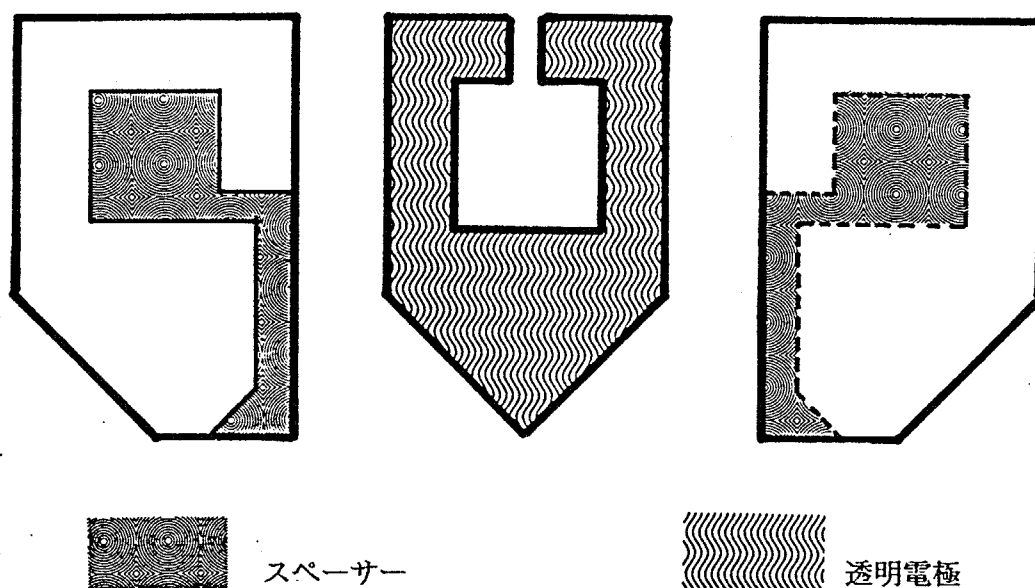
である。8SI* は松下電器産業（株）の上村氏の御好意により、片山化学製の物を用いた。

すべての液晶試料は褐色の試料瓶にいれ、さらにアルミ箔で包んで、シリカゲルを十分に入れたデシケーター中で保管した。

3-3 セル

液晶試料をはさむセルの材料としては、ほとんどすべての場合、透明電極付きのガラスを用いた。透明電極としては SnO_2 、又は In_2O_3 と SnO_2 の混合膜がよく用いられる。前者は通常ネサ、後者はITOと呼ばれている。本実験では主に松崎真空工業（株）製のITO透明電極付きのガラスを用いた。透明電極の抵抗は通常のもので一辺1cmの正方形の対角線をはさんだ2つの頂点に外部電極をあてた場合に100～数100オームの値となるが、特に低抵抗の20オーム程度のものを用いた。これは電気系のインピーダンスが高くなりすぎて、矩形波の形がなまるのを少しでも防ぐためである。

図3-1に典型的な自発分極測定用セルを示す。スペーサーは2枚のガラスを適当な均一な間隔に保つため用いる。材料は、ポリエステル（東レ、ルミラー フィルム）で厚さは自発分極測定用セルで、数100 μm 、スイッチング観察用セルで数～10数 μm である。2枚のガラス板の間にスペーサーをはさみエポキシ樹脂系の接着材で固定する。接着剤が固化するまでの間セルをクリップで仮固定する。このとき、押さえ方が良くないとセルの厚さにむらが生じるので厚さを均一にするように注意する。このためには、セルの干渉模様注意到して干渉によって生じる色がセル内で均一になるようにすれば良い。



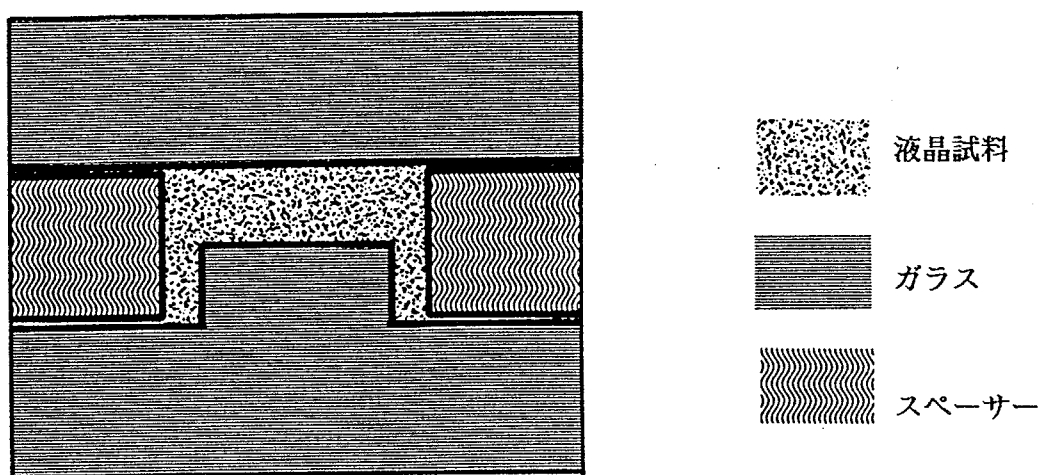
セルの電極パターンは上のガラスと下のガラスで線対称に見えるがこれは一方が裏から見た図であるためで、実際には1種類である

図3-1 自発分極測定用セル

セルへの電線づけには旭硝子のセラソルザと専用の超音波半田こてを用いた。また、電線にはふっ素樹脂系の被覆を持つものを耐熱性を考慮して使用した。

市販の透明電極はガラス全面についている。このままでは、自発分極の測定の際に電極面積が正確に定められなくなるし、また透明電極に試料に電場を印加する以上の働きを要求する事もできない。そこで、透明電極は目的に応じて不必要な部分をエッチングしてから用いた。エッチングするのに使用したのは蒸留水100mlに塩化第二鉄100gを溶解した後塩酸5mlを加えた液⁴⁾で、エッチング条件は液温が50～60℃で数分であった。ただし、この液でエッチング出来るのはITOのみで、ネサ膜はこの液にたいして不溶である。ネサ膜をエッチングするためには発生期の水素を用いて錫を還元する必要がある、そのためには亜鉛の粉と塩酸を用いるか、エッチングする膜を陰極にして塩酸を電気分解して水素を発生させながらエッチングをしていく必要がある。

エッチングのマスク付けは、荒いパターンを作る時には透明電極面に直接ポリエステル製の透明粘着テープをつけて、カッターナイフで不必要部分を切り除いて行った。セルロース製のテープはエッチング液に対する耐久力が弱いために用いない方が無難である。精密なパターンを必要とする場合にはフォトレジストで行った。フォトレジストは初期の試作的な場合にはポジ型（東京応化 OPFR）を用い、フォトレジストを塗布したネサガラスに直接インスタントレタリングでパターンを付けた。ある程度、パターンが定まった後は、メタルマスクとネガ型（東京応化 OMR-83）を組合わせた。



この図では縦方向を横方向に較べて遙かに強調して描いている。実際の段差のエッジがこの様に垂直に切り立っているかどうかは観察していない。また、エッチング後のガラスの平面性についても、その程度の測定は行っていない

図3-2 段差付きセルの断面図

入手出来たスペーサーのうち最も薄いもので $2\mu\text{m}$ の厚さがあった。このスペーサーを用いてセルを作った場合でも実際のセル厚を干渉色等から測定すると $3\mu\text{m}$ 台であった。そこで、それより薄いセルを作る場合には、図3-2のようにセルの片方のガラス板の電極が無い部分をエッチングして段差を作り、測定部分の厚みを薄くするようにした。この方法によって $2\mu\text{m}$ 厚のスペーサーフィルムより取り扱いの容易な $4\mu\text{m}$ 厚のフィルムを使用しながら電極部分のセル厚が $1\mu\text{m}$ 台のものが作れるようになった。ガラスのエッチングはフッ化水素1~2%、硫酸2%の水溶液で行った⁵⁾。ガラスはフッ化水素によってエッチングされる。硫酸はフッ化水素に不溶なマグネシウム塩などがガラス表面に付着していた時のために添加してある。エッチングにあたっては特に温度の調節はせずにその時の室温で行った。およそそのエッチング速度を求めるためにエッチングするのと同じガラス基盤を同時に凹形にエッチングしその凹面の深さを分光器で干渉間隔を調べることから求めた。エッチングの速度は実際に用いたエッチング深さの範囲でエッチング深さに依存せず、およそ数分で $1\mu\text{m}$ である。エッチング時のマスクは透明電極のエッチングのときのマスクをはがさずに用いた。

パターン作製後透明電極付きガラスはごみ等が付着するのを避けるためセルを組み立てる前までフォトリジストをはがさないでおいた。セルを作る前にフォトリジストの剝離液で剝離し、アセトン、エキシトラン洗浄液、流水、イオン交換水で洗浄後、イソプロピルアルコールでリンスし温風で乾燥した。

3-4 保温炉

実験に用いたほとんどの液晶は室温より数十度高い温度で強誘電性相となるので、実験にあたっては液晶をその温度に保持しなければならない。そのために、研究室で作った2重の電気炉を用いた。温度センサーにはサーミスタを用いており、室温から百数十℃の範囲で、 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 程度に調節できる³⁾。液晶のセルは小さな銅のマウントに固定された後にこの炉のなかに固定される。また、一度配向させた試料が室温になって結晶化すると配向が乱れてしまうので約 90°C に設定した保温器で保存した。このときに試料の劣化を防ぐために空気中の酸素、水蒸気を除くことはしなかった。

試料を配向させる為に炉の温度をゆっくりと下げる必要が生じることがある。そのような時にはコントローラーの温度設定つまみを、シンクロモーターなどでゆっくりと変え、炉の温度を変えていった。温度の変化の様子はチャートレコーダーでモニターした。

3-5 偏光顕微鏡、測定装置

電気炉が二重構造になっているので、偏光顕微鏡の対物レンズの先端からセル中の液晶までの距離は10mm程度ある。このため、普通の顕微鏡用対物レンズでは低倍率(4×)の物を除き作動距離が足りず使用できない。そこで、特に長作動距離の対物レンズを用いた。用いたのは日本光学のユニバーサルステージ用対物レンズ(13×)とユニオン光学の高温顕微鏡用の長作動距離対物レンズ(20×)であった。ユニオン光学の対物レンズは極めて大きいため、普通の偏光顕微鏡にこれをつけるとステージとの間に何も入らなくなってしまう。そこでオリンパスPOS型偏光顕微鏡と日本光学POH型偏光顕微鏡ではラックピニオン焦点調節部と鏡筒を本来の位置からずらして付け直して使用した。また日本光学OPTIPHOTO-POL型偏光顕微鏡は支柱を改造して伸ばしたものを使用した。写真撮影には、オリンパスEMM-7型、日本光学MICROFLEX-AFX II型写真撮影装置を用いた。

試料に電場を印加するには菊水458A型ファンクションジェネレーターを用いた。厚いセルで高電圧が必要な時にはケプコBOP-1000M高圧増幅器を用いた。セルのスイッチング特性の測定では光電倍增管を抵抗で受けてトランジェントメモリー(川崎エレクトロニカM50E、日立VC-6041CB)で記録した。記録したデータはマイクロコンピューター(富士通FM-7)に取り込んで処理した。

3-6 液晶の配向制御

液晶の配向制御法は基礎的にも応用的にも重要なものである。もっとも両者の間には、先にも述べたように基礎的にはなるべく素性の分かった界面を用意すべきであるのに対し、応用的にはとにかくうまくいく界面を作れば良いといった差があり、そのためにそれぞれに最適な配向制御法にも違いが生じる。

液晶の配向制御には大きく分けて2つの方法がある。界面を使った配向制御法と外場による配向制御法とである。界面を用いた配向制御法は界面と液晶の相互作用を利用したもので、界面で液晶分子を配向させ、それをバルク内部につなげて行く。そのため、この方法を用いる場合には界面になんらかの処理をするのが普通である。界面での分子の配向には2つのパラメーターがある。一つは界面に対する分子の長軸の角度で、もう一つは長軸の界面への投影の方向である。一般的な処理では分子の界面に対する角度はほぼ 0° または 90° に限定されている。しかし、特定の系についてはある温度範囲でそれ以外の角度をとる場合もある。また、界面にSiO等を斜め蒸着することにより、かなり任意の角度に向けられる。ダイレクターの射影の方向は斜め蒸着の場合にはその方向により、それ以外の場合には、なんらかの一軸処理の方向によって定まる。一軸処理の最も簡単なものは布、綿等でガラス面を一方向に擦ることでこの手法はラビングと呼ばれている。通常はこのラビングの効果を高めるための表面処理剤の塗付が行われる。この他一軸配向処理としては延伸した高分子フィルムを用いる方法や、結晶の適当なへき解面を使う方法があるが、現在では特殊な方法といって良い。

垂直配向を実現するには単純には液晶に対して引力を及ぼさないような界面を用意すればよい。その場合には界面での排除体積効果により垂直配向が実現する。しかし、一般には極性基が一つついたアルキル鎖系の界面処理剤を塗付して、あたかも液晶が垂直に配向しているかのような界面を作ることが行われている。

水平配向の場合でも垂直配向の場合でもセルに液晶を入れた後に内部に生じた欠陥を消す為にセルの上下のガラスを僅かに相互にずらして(シェアリング)機械的にアニールすることが行われることがある。

外場による配向制御法は、これに対して、液晶分子と相互作用する場の中にセルを入れて液晶を配向させる。ただし、分子一個一個に対して働く外場の力は弱く、とても等方状態の分子を熱による攪乱に逆らって有意に配向させることはできない。しかし、幸いなことに液晶は自発的にマクロな範囲で配向するので、外場による力はこの領域全体に働き、

領域全体をある方向に揃えるのに十分となる。外場としては、電場と磁場、それにずりの流れ場（シェアリング）が用いられる。

3-7 配向制御法に関してのネマチック液晶とスメクチック液晶の違い

ネマチック液晶の配向制御にはラビング⁶⁾が用いられている。この手法はネマチック液晶に関して、はなはだ強力であり、また工業的にも簡便でもあるので企業ではスメクチック液晶にも当然のようにこの方法を適用している。経験的にはスメクチック液晶の方がネマチック液晶よりはラビングにより配向しにくい。しかし、ラビング効果を高める表面改質材の研究も行われており、結果的にはネマチック液晶と同様にスメクチック液晶についてもラビングによる配向制御法は一応確立したと言ってよい。だが、配向の過程を検討してみるとネマチック液晶とスメクチック液晶とでは配向の機構が同じとは考えにくく、その違いを明確に認識してスメクチック液晶の配向制御法を考えていかなければならないことが分かる。この両者の差がはっきりと現れるのはラビングしたセルにネマチック液晶とスメクチック液晶をそれぞれの液晶相で充填したときである。ネマチック液晶はラビング方向に配向する。それに対してスメクチック液晶はマルチドメインの無配向状態になる。ネマチック液晶ではセル界面で分子配向が特定の方向に強制されると系はトポロジカルな欠陥がない限り、自由エネルギーを最小にするように連続的に緩和していく。それに対しスメクチック液晶では層構造の存在故に、自由エネルギー最少の状態に連続的に緩和できない。変形していく過程で層の間隔を変えたり再配列するような変形も必要となる。前章でも触れたようにこれに関連した弾性定数は大きくダイレクター配向の歪みの緩和によって得られる程度のエネルギーではこの障壁を越えてドメインを再配列することは出来ない。つまりスメクチック液晶は一次元とは言え固体なのでありネマチック液晶のように欠陥なしの任意の変形は出来ないのである。

3-8 スメクチック液晶はなぜ配向するか

前説で述べたようにスメクチック相は層構造故に簡単には再配列しないので、モノドメインを得るためにはとにかく強力な外場により強引に再配列を起こす⁷⁾か、スメクチック相になった時には既に配向してしまっているようにするかしなければならない。前者を実行したのがシェアリング⁷⁾であり後者がラビング、磁場配向、スペーサーエッジからの配向法である。

後者の方法はスメクチック相が一次元結晶でその上の相がネマチック液晶であろうと等方相であろうと液体であることに着目すれば熔融状態からの結晶成長の一種と考えてよく、配向した試料を作製するには結晶成長で用いられている方法をヒントにすれば良いと期待される。経験的には配向したスメクチック相が得られればより低温のスメクチック相に転移した場合でもその層の配向はほぼ保持される。従って降温時に初めて出現するスメクチック相をどうやって配向させるかが重要になる。SmC* について言えば、高温にはリエントラントを考えなければ等方相までの間に、SmD、SmA、N*、BP、が存在し得る。これらの組み合わせとして考えられる高温側の相系列はBPをN* の一部と考えることにすれば

- 1、Iso ————— SmC*
- 2、Iso ————— (BP) N* ————— SmC*
- 3、Iso ————— SmA ————— SmC*
- 4、Iso ————— (BP) N* ————— SmA ————— SmC*
- 5、Iso ————— SmA ————— SmD ————— SmC*
- 6、Iso ————— (BP) N* ————— SmA ————— SmD ————— SmC*
- 7、Iso ————— (BP) N* ————— SmD ————— SmC*
- 8、Iso ————— SmD ————— SmC*

の8つとなる。これはあくまで可能性であって、たとえば7、8の相系列の例は、私の知る限りでは現実には見つかっていない。そこで、これらは考慮の対象からはずすことにする。また5、6の系もSmAで作られた層構造がSmDで大きく変化してしまい、上で述べた初めて出現するスメクチック相の重要性が当てはまらない系であるのでここでは検討の対象からは外すことにする。

残った4つの相系列は最初に出現するスメクチック相に注目すればSmC* が現れる1、2とSmAが現れる3、4に分けられる。この分類は配向法と物性の両面から意味ある。まず、配向法の面からはSmA相は一軸性なので、ある界面に対してダイレクターを一方方向に揃えれば層の法線も一方方向に定まる。それに対してSmC相は単斜晶系なのでダイレクターの方向を揃えても層の方向は一つに定まらない。つまり配向制御はSmCが直接出現する系のほうが難しい。また、物性面からはチルト角がSmA相経由のものでは温度に依存し、最大で30°程度になるのに対して、直接SmC相になるものは温度に依存せず45°近くになる傾向がある。その他にSmAを経由する系ではフォーカルコニックと呼

ばれる層の変形による欠陥がよく存在するのに、直接SmCになる系では見られなかったという話⁹⁾もある（これはおそらく層の同心円状の変形に対する弾性定数が直接SmC相になるものの方がかなり大きい事を意味している。）。

本研究では主に使用した試料が3の系列のものであったためこれを中心に議論する。また厚いセルと薄いセルでは配向制御法が異なるので別々に論じる。

3-9 厚いセルの配向制御法

比較的厚い配向した試料を作製するのには磁場印加下で分子の重心に規則性の無い相からSmA相に徐冷するのが有効⁹⁾である。このときに必要な磁場は数kガウス程度である。得られる試料の完全性を上げるためには普通の結晶成長と同じように、フィルターを通して試料中の塵を除去するとか温度の調節をより安定にすればよい。これらについてはDOBAMBCを用いてすでに検討されている³⁾。

DOBAMBCを用いた実験で等方相から温度を徐々に下げていくとSmA相に転移する時に等方相の中にバトネとよばれるSmA相の島が析出してくる。このバトネは仏語でこん棒を意味する言葉で実物もその名の通り棒状のものである。棒の長さ方向がダイレクター方向になっている。棒は通常欠陥で修飾され単純な円筒からはかなり異なる形態をしているが単純な円筒形に近似すればその縦と横の比は約3:1から10:1程度である。これが平衡状態のものであるとすれば結晶形についてのウルフの定理¹⁰⁾（3章補遺参照）からDOBAMBCではSmA相と等方相間でのダイレクターに垂直な面の界面エネルギー密度がダイレクターに平行な面のそれにくらべ3~10倍であることが分かる。ただしSmAの成長は普通のステップごとに育つ結晶成長の感覚から言えばダイレクター方向よりも、それと垂直な方向の方が成長が早そうであるのに実際は逆であり、バトネの形態の決定にはらせん転位の存在がからんでいる可能性もあり、平衡状態であるとする推定が正しいかどうか問題もある。

SmA相の上にN相がある場合でもまったく同様に配向できる。ただし不斉構造がありN*相となる場合には話は少し異なる。磁場が十分に強くキラルネマチック液晶のらせんがほどけていれば恐らく問題はない。そうでなければキラルネマチック液晶の規則性がSmAの配向に何らかの悪影響を与える可能性がある。8SIの磁場配向に関して等方相からN*を飛ばしてSmAに急冷したほうが結果が良いという報告もあり、これは今述べた理由によるのかもしれない。もっとも多くのN-SmA転移は弱い一次か二次であるので、

転移点近傍で N^* のらせんピッチは SmA 相では $\vec{n}$ ダイレクターのツイスト変形が層間隔を変える変形とカップルしているためにほぼ発散する¹¹⁾ので N 相と同様に扱ってよいと期待される。

SmC が直接現れるものについては先にも述べたようにダイレクター方向と層の方向が一意的に定まらないので磁場でモノドメインをつくることはできない。しかし、 SmC^* についてはらせん軸方向が層の法線と一致するのでチルト角が極端に大きい時を除き磁場方向にらせん軸を向けた方がエネルギーが有利になり一つの方に配向する。このことは少なくとも、 $S-4-(6\text{-methyl)octyl-resorcylicidene-4'-actylaniline}$ については確かめられている¹²⁾。 SmC^* の上に N^* をもつ場合にも十分強い磁場で N^* のらせんをほどけば同様に配向可能である。しかし、そうならない場合には問題がある可能性が高い。というのは、この系では転移点で N^* のらせんピッチは発散しないし、 N^* と SmC^* とでらせん軸方向が 90° 変わる場合があることが知られているからである。

3-10 薄いセルの配向制御法

厚いセルでは効果のある磁場は残念ながら薄いセルに対しては強力な手段ではない。何故ならば薄いセルではバトネが大きく育てず、バトネにかかる磁場のトルクが厚いセルほど大きくなれないことに加え、セルの界面によってバトネの自由な動きが制限されてしまうからである¹³⁾。従って薄いセルで有効な配向制御法は等方相の中でスメクチック相を配向させるようなものではなく配向したスメクチック相を成長させていくものとなる。つまり結晶成長という種結晶からの成長あるいは基盤上でのエピタキシャル成長である。このような方針さえ定まれば、残る問題はこの種結晶または基盤を何にするかだけである。

一つの選択は基盤としてポリイミドを塗布した透明電極付きガラス面を選ぶことで、企業で活発に研究されている。この場合は基盤がセル厚に較べて遙かに大きいこともあり特にそれ以上のことをしなくても配向した試料が得られるようである。実用上はこれで十分なのかもしれない。しかし、ラビングした界面では SmC^* 相の対称性とは相容れ難い配向を強制されるし、ラビング方向によってプレチルトが起こる可能性もあり基礎的な性質を検討する上では望ましいものではない。将来的にはラビングした界面の性質を巧く利用してセル内で起こっていることを検討するような場合も出現すると考えられるが、現時点ではなるべく自由な界面を作る方が必要である。

セルの界面を結晶成長の開始点として使うのを諦めると、セルの中に種結晶となるもの

を入れなければならない。配向した試料を得るためにはこの種結晶の方向を揃えなければならない。これはなかなか大変なことである。しかしセルにはもともとセル厚を一定にするためにスペーサーが挿まれているからそのエッジを種結晶の代わりになるような物にすればなんとかなりそうである。もちろん現実にはこんなに論理的に話が進んだのではなく近藤（現日立製作所日立研）が磁場配向中にスペーサーエッジの所で液晶が配向しているのに気がついたのが話の始まり³⁾であった。この配向制御法においてもスペーサーエッジとの界面では一軸性の配向を強制し、 SmC^* 相の対称性とは相容れない。だが、この部分の面積が極めて小さいのと、測定・観察用の電極部からは離せるのでラビングの場合ほど問題はない。

液晶を配向させるスペーサーとしてはポリエステルフィルムを使用した。使用したフィルムは既に延伸処理されておりガラスとスペーサーの間に浸透したDOBAMBCは延伸方向に配向するのが見られた。スペーサー用にポリエステルフィルムを切断する時にはこの延伸方向に平行になるよう注意した。しかし、実際は剃刀でフィルムを切る時にフィルムの切断部で再配向が起こるらしく、たとえフィルムの延伸方向に垂直に切断しても巧くやれば液晶を配向させることができる。実際、偏光顕微鏡の暗視野下でスペーサーの切断部分だけが明るく見えることがあり、その部分のポリエステルの配向が他の部分と異なっていることが確認された。 SmA 相を成長させる時に温度勾配を併用すればスペーサーの切断はかなり適当にやっても問題はない。しかし、単に全体を徐冷するだけのときは特に薄いスペーサーでは巧みに切断しなければ液晶は配向しない。

スペーサーエッジから SmA 相が成長するのはエピタキシャル的な現象だと考えている。だが本当のエピタキシャル成長のようにスペーサー材料の格子定数と SmA 相の層間隔との間にきれいな関係が在るとは思いがたい。第一スペーサーエッジで高分子フィルムがそれ程結晶化しているとは考えにくい。スペーサーエッジの所では液晶相はダイレクターの方向だけ規制されているはずである。従ってスペーサーの材料としては液晶を面に平行に配向させかつ何らかの処理により配向を強力に一方向に制御出来るものがよい。スペーサーと液晶分子の相互作用としては、アルキル鎖間の相互作用、アロマチック基の相互作用、水素結合等の極性相互作用が考えられる。現実にはこれらのうちで何が重要なのか、またどのような割合で利いているのかは今の所、研究されていない。いずれにせよスペーサーエッジからの結晶成長は方向のみ制御されたものであり、それ故に厳密な意味でエピタキシャル成長とは言えず、エピタキシャル的なものである。もちろん液晶相の層間隔と等しい

格子定数を持つ物質を使ってエピタキシャル成長をさせることも出来るであろう。しかし、その場合はその物質自体がおそらくは液晶分子と同じような構造を持つ必要があるであろう。そして、逆に液晶分子に近い構造であるが格子定数が異なる界面があった場合には不整合を起こしてきれいに配向しないことが考えられる。後者は、それ自体がライオトロピック液晶になるPoly-p-phenylenediamine-terephthalate（ケブラー）のスペーサーからはDOBAMBCが配向しない¹⁴⁾ことの理由である可能性もある。

現時点でスペーサーとして界面で液晶が平行になるような物を用いているのはDOBAMBCなどでは分子が等方相－液晶相界面で界面に平行になる方が安定であり、成長時には界面がそうなるようにした方が好ましいからである。実際、DOBAMBCを空気との界面から液晶相が界面に垂直に配向した状態で成長させ始めると平行に配向した状態で成長させていく時に較べてはるかに容易に成長の不均一が始まりモノドメインが得³⁾られなくなってしまう。DOBAMBCなどとは逆に等方相の中に出現した液晶相が平衡状態でひらべった円盤状の形態となる液晶の場合には界面からダイレクターが垂直に育っていくものを選ばなければならない。また自由支持膜も液晶分子が垂直に配向する界面（空気）があるからこそ安定に存在できる。

3-11 温度勾配の併用

スペーサーエッジからの配向制御法は一応それ自身で完結した方法であるが、特に薄いセルでは確実な手法ではない。経験的にはこの方法により測定可能な面積の配向した領域を持つ薄いセルを得る確率は数10～100分の1程度であった。これを改善するには結晶成長との類推から温度勾配を持ち込めばよい。実際企業でも温度勾配によってかなり大きなモノドメインを作っている所もあり¹⁵⁾、量産を考えなければ良い方法であろう。温度勾配を作る一般的な方法は結晶成長でよく用いられるブリッジマン法を基本にしたものである。我々はこの方法も試みた¹⁶⁾が、実験の多くはより簡便にセルの透明電極に模様をつけて温度勾配用の発熱電極にするという方法を用いた。この方法はスメクチック相の熱書き込みで液晶を溶かすのに電極を使っているのをヒントにしている。しかし結晶成長のための温度勾配用電極という考えは従来なかったものである。一番初めには測定用の電極と発熱電極は同一であったが、このデザインでは測定電極の中心で両側から育ってきた液晶が合体して配向が乱れてしまうので、すぐに2つの電極を分離した形に改められた。図3-3にこの改良された電極パターンを示す。このパターンでは発熱用電極と測定用電極は

一番初期のセルではこの図のB-Cの上に見られる測定用電極がなく、発熱電極が測定用電極を兼ねていた。このため、液晶相はその電極の上で両側から合体し、その部分に配向の乱れが生じてしまい易かった。このパターンには本分中に記した他に、液晶試料に電場がまったくかからないように、育てることが困難であるという欠点があったため改良型に替わっていった。

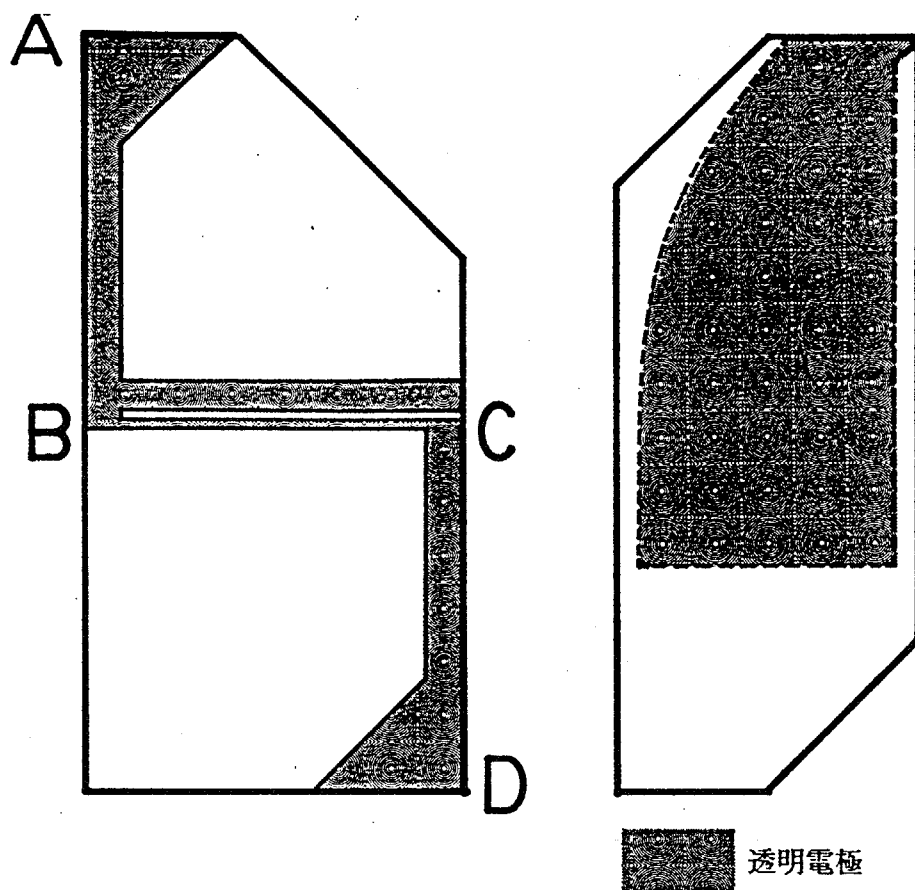


図3-3 温度勾配用電極パターン（改良初期型）

極はつながっていて、外に出すリード線は反対側の電極を含めて3本になっている。これはもちろん4本にしてはんだ付けの手間を増やすのを嫌った設計者の横着さを物語っている。図で反対側の電極にもある程度のパターンが付けられているのは、薄いセルではガラスのエッジ部の電極をはがしておかないとそこでよくショートするからである。発熱電極はなるべく等温線が電極に平行になるようにデザインするのが望ましい。そのための一つの方法は図3-3のパターンのB-Cの部分を実線A-B、C-Dに較べて細くすることである。こうすれば等温線の平行を乱すA-BとC-D部の発熱を比較的小さくできる。又、発熱電極の端では平行性は崩れるからなるべくそれを長くして中心部を多くしたほうが良い。前者は実験室でのフォトリソ技術では0.1mm程度が限界であったため、それほどの進展はない。後者についてはセルパターンの改良が行われ後には図3-4のものが標準になった。このセルでは発熱電極と測定電極が完全に分離している。

実際の実験の手順は、まずリード線をすべて付け終えたセルをホットプレートの上に置き、その実験で用いる試料が等方相になる温度まで加熱しておく。つぎにスパチュラで試料をセルの口の所につける。すると試料は融けてセルに吸い込まれていく。この時に注意しないとセル中に気泡が取り込まれそれまでの努力が水泡に帰す。試料が入ったらセルを

この透明電極パターンは初期型に比較して発熱電極の長さが長くなっており、温度勾配の均一部分も長くなっている。また、発熱電極と測定電極が完全に分離しているので、配向時には測定用電極から出ているリード線を反対側のガラスの電極と短絡させておけば、測定電極上には電場が印加されない。

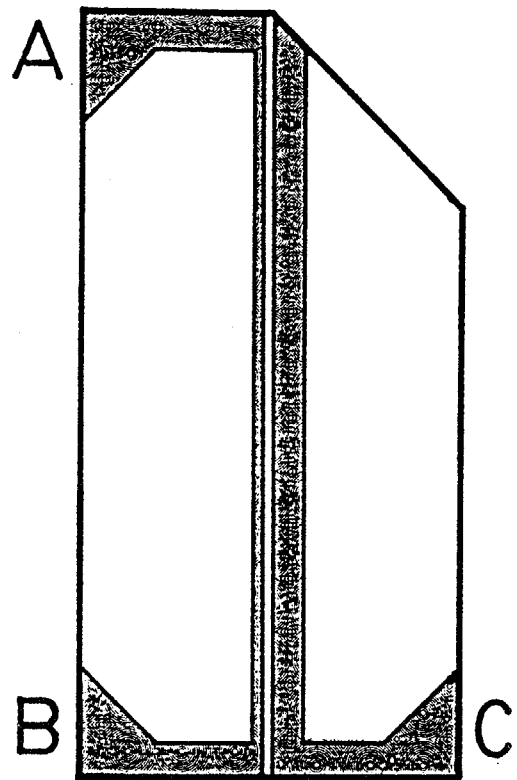
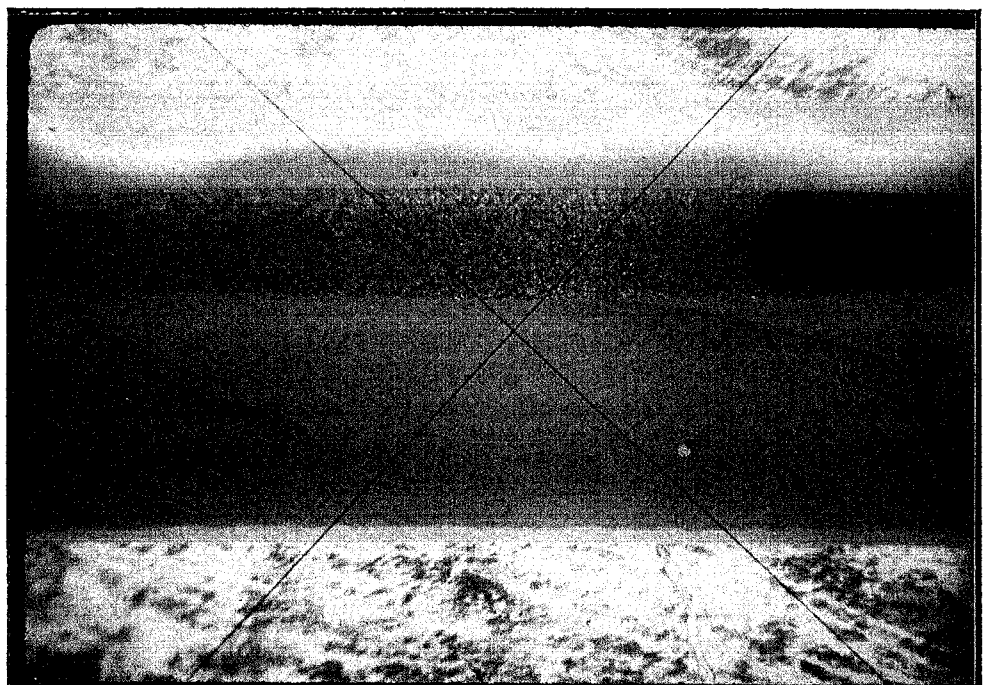


図3-4 温度勾配用電極パターン（改良型）

銅のマウントにセットし保温器に入れる。保温器を適当な温度にセットした後、温度勾配



図をよく見るとスペーサーのすぐ上の液晶部分は淡い灰色でそれから紫の部分になっている。これは、このセルが段付きセルのため、ここでセル厚が異なっているからである。また、写真右側部分が色が異なっているのは、反対側の電極のこの部分のITOがエッチングされていて、セル厚が微妙に異なっているためである。ランダム配向の下部で色が僅かに変わっているもの、ここにITOの境界があるためである。また、写真上で液晶の色が連続して変化しているのは、エッチング深さが連続的に変化しているためである。紫色の領域の中に、左四分の一にあるほこりの部分から左端に配向に乱れが見られる。しかし、この部分をさければ、測定上は問題ない。

図3-5 温度勾配法によって液晶のスペーサーエッジから成長したS m A相

用発熱電極を直流電源につなぐ。そして顕微鏡で見ながら電圧を印加していく。急激に電圧をかけると温度変化に耐えられずセルにひびが入り実験が続行できなくなったりする。顕微鏡で試料が融けたのを確認してから印加電圧はそのままにして保温器の温度を下げていく。下げる速度は1時間に数10℃である。温度勾配下でDOBAMBCの等方相とSmA相とSmC*相が、偏光顕微鏡の視野中で同時に見えることがあり、その時のSmA相の幅から温度勾配は1mm当たり数10℃と推定された。

図3-5に温度勾配下でスペーサーエッジより成長させたDOBAMBCの写真をしめす。図3-5ではその影響が見られないが、先にも述べたように現実のセルでは等温線は直線ではなく、このため等方相-SmA相界面は湾曲し、液晶は界面のそれぞれの場所で界面に平行になろうとしている。このためセル全体ではダイレクターは一様ではなく、そのために欠陥が生じる。またセル中のほこりなどによって配向の乱れが生じる場合もある。しかし、多くのセルでは場所を選ぶことにより実験が可能である。

3-12 DOBAMBC以外の試料の配向¹⁷⁾

以上の手法はすべてDOBAMBCを用いて開発された。液晶材料によってはスペーサーの材質を選ぶことがあるかもしれないが、DOBAMBCと同じ様に等方相からSmAになるものについてはそのまま適用できると考えている。それ以外の相系列の場合には厚いセルの配向制御法の時と同様に問題があるかもしれない。

SmA相の上にN*がある場合はN*は液体であるので原理的には問題はない。実際8SIはDOBAMBCと同様にスペーサーエッジからきれいに配向する。コレステロールの誘導体の液晶相のように粘性が高いものでもゆっくり降温すれば問題はないだろう。

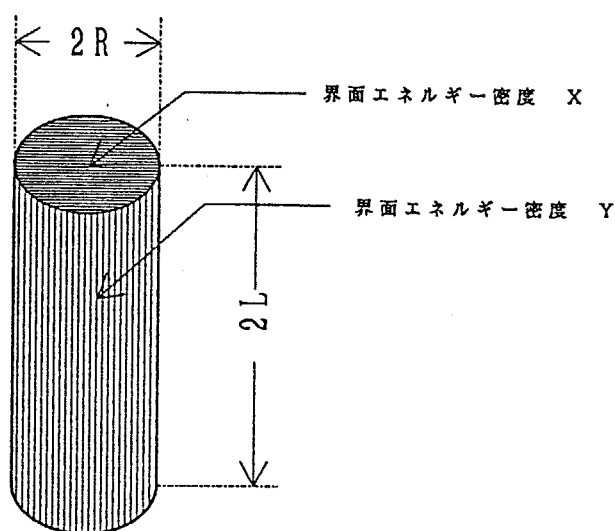
それに対して、SmC相が先ず出現するものは厚いセルの時と同じ理由で双晶的ドメインの発生を防げず問題がある。しかし、SmC*相で強誘電性を示すものならスペーサー部分での規制に加えて電場を印加することにより分子長軸の方向と層の方向を一意的に指定できるので配向できてもおかしくない。現実にはこれらの相系列の強誘電性液晶があまりポピュラーではなく、あまり実験が行われていないが、等方相-SmC*相のものはほぼ問題なく配向するものの等方相-N*-SmC*のものはN*のねじれがきつい時にはスペーサーエッジから配向が乱れていて素直には配向しない様子である。これらの相ではDOBAMBCなどと異なった挙動も報告されており、よりよい配向制御法の確立が望まれている。

3-13 まとめとして

スパーサーエッジから温度勾配下でスメクチック相を成長させる方法は他の大学でも採用した所もあり、実験室レベルでは簡便で標準的な方法を確立したと言えよう。工業的にはラビングが用いられているが、これは目的が異なるためであり、我々の方法に問題があるためではない。しかしながら、液晶が配向することとは裏腹にその成長機構についてはほとんど研究されていない。液相から液晶相という現在の結晶成長の研究者が扱っていない問題だけに新たな展開や掘下げが期待される。またエピタキシャル成長にからんだ話題にしても何も分かっておらず、課題のみが山積みされている。界面現象と関連してこれから研究されていくことを希望する次第である。

3-補 結晶学のウルフの定理について

ある物質と他の物質の間の界面エネルギーや物質の表面エネルギーは「ぬれ」の問題と関係が深く、そのため「ぬれ」の接触角の測定から議論されることが多い。しかし、接触角の測定は、固体-気体間では不可能であるし、固体-液体間でも、ある物質の固相と熔融相との間などでは、きわめて難しいものである。実際問題とした、DOBAMBCのSmA相と、等方相との間で異方性を含め接触角を計り、それからDOBAMBCのSmA相と等方相との間の界面エネルギーを論じるのは不可能である。



実際のバトネはこのようなきれいな形はしていない。しかし、SmA相の対称性より、荒い近似としてこの形は正当であると考えられる。実際のバトネでは円柱の角はシャープではなく、どちらかと言えば、回転楕円体のような形に、様々な欠陥が取り付いたようなものになっている。

図3補-1 バトネの近似形

そこで、方針を変えて接触角を用いなくて、「結晶の平衡形は、ある一定の体積に対して全界面エネルギーを最少にするようになっている。」という考え方から、界面エネルギー

一の異方性を測定できないか調べてみよう。今、考えている対象はS m A相と等方相で、S m A相は1軸性なので、S m A相を図3補-1のような円筒形で近似して話を進めることにする。

すると、この円柱と、回りの液体間の全界面エネルギー、Gは

$$G = \pi R^2 X + 2 \pi R \cdot 2 L Y \quad \text{.....式3補-1}$$

ここで、両辺をYで割って式を直すと

$$G' = 2 \pi R^2 Z + 4 \pi R L \quad \text{.....式3補-2}$$

ただし $Z = X/Y$

また、全体積は一定なので

$$\pi R^2 \cdot 2 L = \text{C o n s t} \quad \text{.....式3補-3}$$

式3補-3と補-2よりLを消去してRのみの式とし、これよりG'の最少を求めると

$$R = \sqrt[3]{\frac{C Z}{2 \pi}} \quad \text{.....式3補-4}$$

この式を式3補-3に代入してLを求めさらにR/Lを計算すると

$$\frac{R}{L} = \frac{1}{Z} \quad \text{すなわち} \quad \frac{Z}{L} = \frac{1}{R}$$

となり、これよりR/Lを測定すれば、界面エネルギー密度の比が求められることが分かる。これは一般的に「結晶学のウルフの定理」と呼ばれるものの、特別な場合で、より一般的には結晶のある点から、各々の界面までの垂線の長さRと、その界面の界面エネルギー密度Zとの間には

$$\frac{Z_1}{R_1} = \frac{Z_2}{R_2} = \frac{Z_3}{R_3} = \text{.....} = \text{C o n s t}$$

という関係がある。

第3章参考文献

- 1) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller: J. Phys. (France), 36 (1975) L69.
- 2) 近藤克巳 博士論文 東京工業大学 (1983) 第2章.
- 3) 近藤克巳 博士論文 東京工業大学 第3章.
- 4) 工藤一浩 博士論文 東京工業大学 (1982).
- 5) 東京工業大学無機材料工学科 山根教授より.
- 6) 松本正一, 角田市良: 「液晶の最新技術」 工業調査会 (1983).
- 7) N. A. Clark and S. T. Lagerwall: Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 899.
- 8) A. Perez, M. Brunet and O. Parodi: J. Phys. (France), 39 (1978) L353.
- 9) K. Kondo, F. Kobayashi, A. Fukuda and E. Kuze: J. J. Appl. Phys., 20 (1981) 1773.
- 10) 黒田登志雄: 「結晶は生きている」 サイエンス社, (1984) 4章.
- 11) L. Cheung, R. B. Meyer and H. Gruler: Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 349.
31 (1973) 349.
- 12) K. Kondo, Y. Sato, K. Miyasato, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, K. Flatischler and K. Skarpet al.: J. J. Appl. Phys., 22 (1983) 566.
- 13) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: J. J. Appl. Phys., 22 (1983) L13.
- 14) 石川 謙 修士論文 東京工業大学 (1984).
- 15) 佐藤謙 私信.
- 16) 土屋 剛 卒業論文 東京工業大学 (1984).
- 17) 幡野 智彦 修士論文 東京工業大学 (1985).

第4章

6 状態、回位、スイッチング

第4章 6状態、回位、スイッチング

4-1 緒言

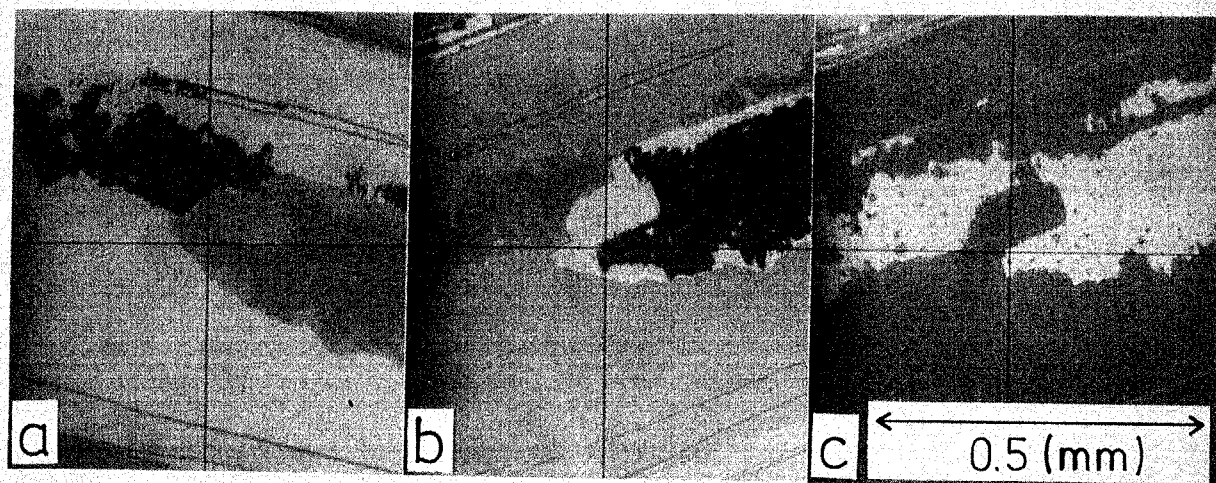
第2章でふれたように薄いセルで界面の分子の配向にのみ着目すれば2つのユニフォーム状態と1つのツイスト状態と計3つの状態が観察され、それで全てのはずである。しかし現実にはそれ以上の状態が観察される。その数は少なくとも4¹⁾、そして、我々は6つ数えている。この章では界面での配向から考えられるより多い状態が何故起こるのかを検討し、その分子配向を明らかにする。さらにそれらの間のスイッチングを論じる。

4-2 薄いセルに見られる4つの状態

まず、比較的薄く、極性相互作用の強い界面を持ったセルのスイッチングの様子をまとめておこう。話の筋道として初めには数MV/mの電場が印加されていてダイポールはセル中で平行でどちらかの界面を向いているとする（ $\vec{c}$ ダイレクターは界面に平行でどちらかに倒れている。）。そして偏光顕微鏡はこの状態で消光位になるようセットしておく。印加電圧をゆっくり下げていくと0Vになる前に第1のスイッチングが起こりセルは明るく見えるようになる。0Vを越えて逆向きの電場が加わり始めると第2のスイッチングが起こる。セルの色調は変化するが、明るさはそれ程変化しない。その後電圧が増加するにつれて明るさは少し増していく。このとき注意しているともう1度、3番目のスイッチングが起こっているように見える。これらのスイッチングのうち1番目と3番目のスイッチングは感じが似ており、セルの様々な所から同時にランダムに核が発生して広がって行くように見える。各々の領域の境界はきわめて不規則で、セル全体としてはリアス式海岸か多島海の航空写真でも見ているかのような印象を与える。それに対して2番目のスイッチングは、少なくとも電圧の変化がゆっくりの時には欠陥やほこりなどを中心にセル中の幾つかの所のみから発生し滑らかな閉じた線が広がって行き進行する。

3番目のスイッチングの後のセルを回転すると、チルト角の2倍程回転した所で消光状態になる。これよりこの状態はダイポールがセル中で平行で下を向いているものと同定できる。このことは印加電場の方向からも納得できる。この状態での界面での分子の配向は両界面とも初期状態と $\vec{c}$ ダイレクターが逆になっているので、初めの状態からこの状態に移る間には上と下の界面で一回ずつ $\vec{c}$ ダイレクターの反転があったはずである。それが何

番目のスイッチングであるのかを確かめるには、それぞれのスイッチングの後でセル中で分子の配向が一樣かどうかをクロスニコル下で消光位が存在するかどうかで調べればよい。すると、1番目と3番目のスイッチングの間では2番目のスイッチングの前後にかかわらず消光状態は実現できない。従って、この間ではダイレクターの方向には空間分布が生じている。単純な界面のモデルからは、この時には両界面でダイレクターが反平行になっていると予想されるので、それを確かめるために偏光子と検光子を90度からチルト角の2倍を加えた角度にセットしなおして消光状態が実現出来るか調べてみる。図4-1に試料と偏光子を回した時の様子を示した。2番目のスイッチングの前後でセルは同じツイスト状態のままであることが分かる。ただし、このときにセル厚が十分に厚くモーガン条件が満たされていないと完全な消光状態は出現しない。また2つのツイスト状態は明確に見られる線で区切られている。



この図では、2つの均一状態とツイスト状態が共存している。aとbはクロスニコルでそれぞれの均一状態が消光状態になるように試料をセットしてある。しかし、これだけではかなりの面積が消光状態にならないことが理解頂けると思う。cはクロスニコルからチルト角の2倍ほど検光子を回転させたものでクロスニコルでは消光状態にならなかった部分が暗くなっている。

図4-1 クロスニコル下とツイストニコル下での観察

これら2つのツイスト状態間には上の写真のようにクロスニコルで観察すると色調の違いを含めたコントラスト差が見られる。大雑把な傾向として、このコントラストはセルが厚いと弱くなり薄くなるにつれ強くなる。とくに1 μm 近いセルではほとんど黒と薄いブルーになる。このことは既に佐藤²⁾によって気付かれていた。彼は、さらにその理由を2つ提唱している。一つは淡い色の部分が出現するのは、セル中でダイレクターが大きく揺らいでいる部分があるためだとするもので(図4-2)、この考えはそれ以前に言われていた、らせんがほどけるときの臨界的な揺らぎを意識したものである。もう一つは、セル

の上下のガラス面が平行ではないために、電場を印加しない時にセル中でダイレクターの不均一を生じて、消光状態でなくなるというものである。さらにまた、その後、私もこれらの状態についてのモデルを考えたが、佐藤のモデルにしても、私のモデルにしても、ツイスト状態と極性相互作用により片方のツイスト状態が安定になること等を考えていなかったために、モデルとして極めて不完全なものでしかなかった。

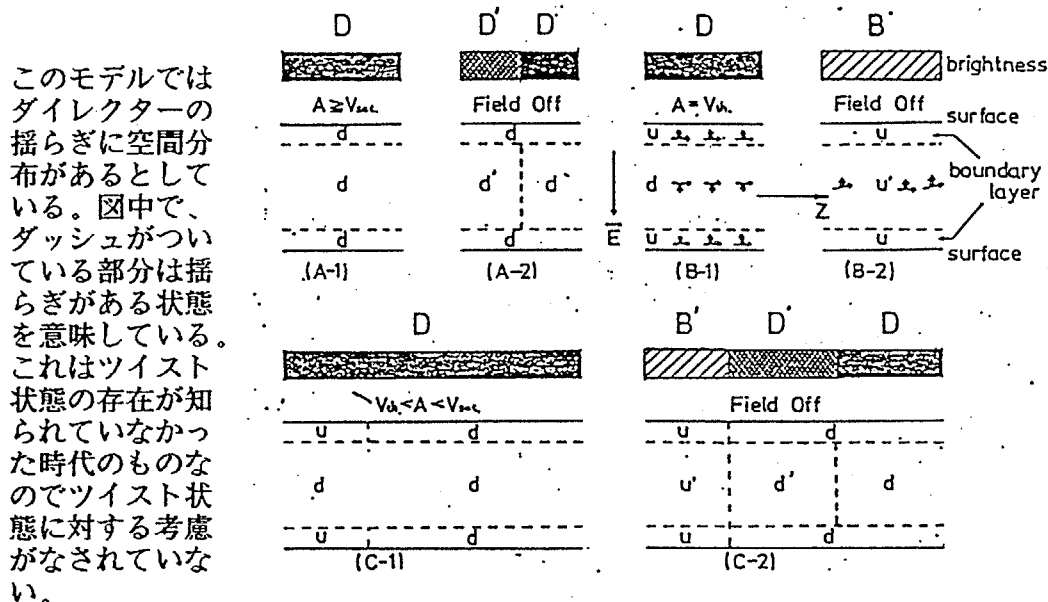


図4-2 佐藤による4状態のモデル

4-3 もう2つの状態

上の4つの状態に加えて実際のセルではさらに2つの状態が出現することがある。この、もう2つの状態はセルが厚く ($\geq 5 \mu\text{m}$)、界面での極性相互作用が相対的に弱いときに見られる。こちらの条件は界面の材質を選ぶ他に SmA 相 - SmC^* 相転移点より十分 ($20 \sim 30^\circ\text{C}$) 温度を低くすることによっても実現される。何故なら近似的には極性相互作用はチルト角に比例するのに対して、非極性の方はチルト角の自乗に比例するからである。このセルを先程と同じような初期状態 (両界面で分子を平行) にし、その後、電圧を下げていくと、この時には印加電圧が 0 V になってもスイッチングはおこらない。電圧が逆転して、少し逆電場がかかるとスイッチングが起こる。このスイッチングは、しかしながら、薄いセルの1番目のスイッチングとは異なり、むしろ薄いセルの2番目のスイッチングの時と似た感じの、はっきりとした線のループが出現し広がっていくタイプのものである。 $5 \mu\text{m}$ 程度のセルではこのスイッチングが終わった領域は赤く見える。セルを厚くしていくと領域間のコントラストは弱くなっていき、 $10 \mu\text{m}$ 以上の厚いセルではスイッ

チングの直後ではコントラスト変化がほとんど見られない。しかし、さらに逆の電場を加えていくとセル全体が明るくなって行くので、厚いセルでもこのスイッチングの後ではダイレクターがセル中で均一には配向していないことは明らかである。ただし、このスイッチングの後でツイスト状態で視野が暗くなるような配置に顕微鏡をセットしても視野は暗くならないのでツイスト状態になっているのではない。また、ダイボールが逆向きの状態から出発しても、このスイッチングが見られる。

1 番目のスイッチングの後、逆の電圧を増加していくとセルの色調は連続して変化していくが、やがて不連続に 2 番目のスイッチングがおこる。このスイッチングは先程の過程での 1 番目、3 番目と同様の印象を与えるものである。顕微鏡の偏光子を回すことにより、この 2 番目のスイッチングが起こった後にツイスト状態になったことが確認された。さらに電圧を上げていくと、薄いセルで見られたツイスト状態での滑らかなループによるスイッチングが起こらないまま 3 番目のざわざわしたスイッチングが起こって、セルは均一な状態へと移行した。

1 番目と 2 番目のスイッチングの完了後 3 番目のスイッチングの前に電圧の変化方向を逆転すると、0 V を横切ったすぐ後でツイスト状態間のスイッチングが見られる。このスイッチングは、薄いセルのツイスト状態中でのスイッチングとまったく同一にみえる。また 1 番目のスイッチングの後、2 番目のスイッチングが起こる前に電圧の変化方向を逆転すると、0 V に戻る前に 1 番目のスイッチングが逆に起こり、セルは最初の均一状態に回復する。

ここで、厚いセルの均一状態で見られるスイッチングとツイスト状態中で見られるスイッチングが、実際には同じ物で両者の違いはただ異なった配向状態の中で起こっていることだけなのか、両者は本質的に異なったものなのかが重要な問題となる。何故なら、それがどちらであるかによって、この先のモデルを考える方針が大きく変わってくるからである。そこでツイスト状態と均一状態が共存したセルでスイッチングの実験を行った。するとツイスト状態にみられる滑らかなスイッチングの線がそのまま電圧を変化させると均一状態中に動いていき、均一状態間の第 1 のスイッチングになることが観察された。従ってツイスト状態間の滑らかなスイッチングと均一状態間の滑らかなスイッチングは同一のものであると結論づけられた。

4-4 2つのモデル

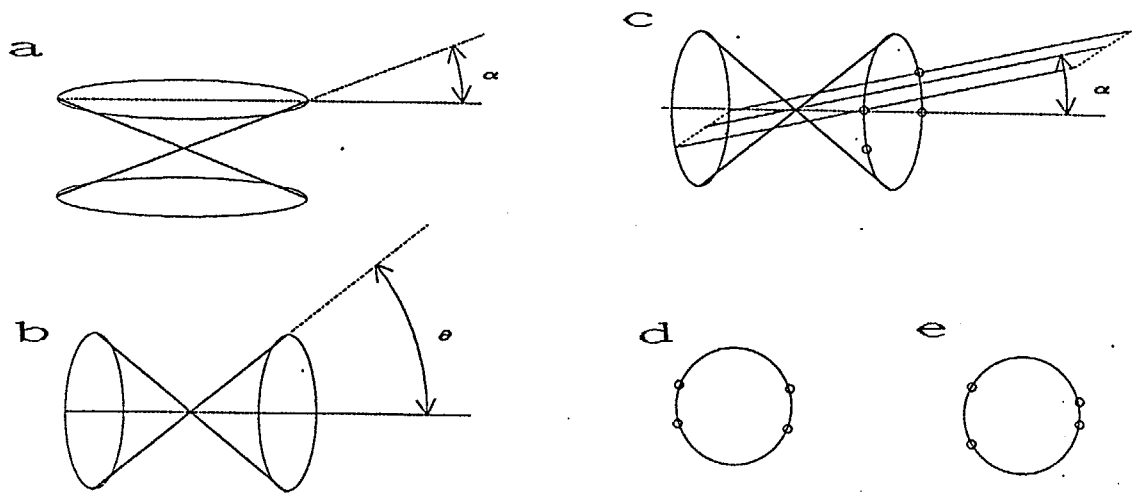
観察された幾つかのスイッチングのうち、スイッチングによってセルが均一状態からツイスト状態へ、或はツイスト状態から均一状態へ移るものについては、界面での分子のひっくり返りによるものとして問題はない。薄いセルでの1、3番目、厚いセルでの2、3番目のスイッチングがこれに相当する。両方の界面でスイッチングが同時に起こらないのは極性相互作用のためである。これに対してスイッチングの前後で界面での分子の配向が変化していないように見えるツイスト状態間でのスイッチングや、厚いセルでの1番目のスイッチングは単純には理解できない。

また、薄いセルで2番目のスイッチングをはさんだ2つの状態は、両方とも0 Vで安定である。従ってこの2つの状態は0 Vでエネルギー的に等価である。しかし、0 Vをはさんで電場の方向を逆転すると相互にスイッチングするので、平均的な自発分極の向きは逆になっていると考えられる。このことは後でモデルを考えて行く上でのより所である。

これらのスイッチングのモデルを立てる上で大きく分けて2つの候補がある。1つはこれらのスイッチングも基本的には界面での分子の配向の変化によるものであろうとするものである。この場合には分子は界面に平行ではなくプレチルトして界面での分子の安定な配向が3つ以上あることになる。もう1つはスイッチングの前後で界面での分子の配向に変化はなく、セル中での分子の配向に大きな変化が起こったとするものである。後者が我々のモデル³⁾であり前者がClark¹⁾らのモデルである。本論文ではまず、Clark らの主張について検討して問題点を明らかにし、その後に我々のモデルに話を移していく。

4-5 一般的な界面条件¹⁾

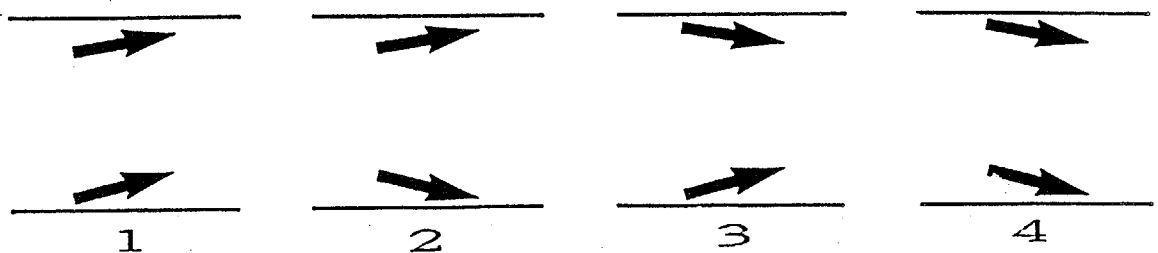
2章で極性と非極性の分子と界面との相互作用を考えたときには、いずれの場合でも分子は界面と平行であるとしていた。しかし、非極性相互作用による液晶分子の界面に対する角度は $0^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の間で任意の値となりうる。この値は単純には非極性相互作用と界面と液晶分子の排除体積効果との兼ね合いによって定まっている。いま分子と界面の間の安定な角が α° であったとすると層を考えなければ、図4-3 aのように $\vec{n}$ ダイレクターの末端は界面に α の角度を持った円錐のペアの底面の円周上にあることになる。それに対して層構造と分子のチルトによってダイレクターの方向は図4-3 bのように限られている。この2つを重ね合わせるとcのように、チルト角が一定の円周上の4つの点で交差する。この4つの点を層に垂直な方向から見ると、dのように円周上の4点となる。ここで極性相互作用も考えるとeのように点の位置が微妙に変化する。



図aでは $\vec{n}$ が界面から α° 傾いている場合のベクトルの両端の軌跡を示した。bはチルト角一定の場合の両端の軌跡である。 α がチルト角 θ より小さい場合にa、b両図を合成して4つの点が定まる(c)。dは層の垂線方向から見たもので、チルト角が一定の状態での分子の動きが円周上になる。eは極性相互作用を入れたもので、その結果片方では α より小さい角となっており、逆に左の方では α より大きい角になっている。

図4-3 2つの円錐とそれによって定まる4つの安定点

この考え方に対してまず生じる疑問はダイレクターが界面に対して α° 傾くのは何故かということである。というのはもしSmC相で α° 傾いているとしたら、理論的にはそれより高温のSmA相ではさらに傾いているはずなのにSmA相に関してそのような傾きが観察されていないからである。しかし、この点にはこれ以上こだわらずに、この場合のスイッチングを考えてみよう。まず均一状態では図4-4のように4つの状態が考えられる。ダイボールの平均の大きさは2と3が等しく1と4より大きい。しかしいずれの場合でも2、3の状態に逆方向の電圧を印加した場合のトルクは片方の界面のダイレクターを反転させる方向には働いても2、3から1、4へのスイッチングを引き起こすようには働かずこのようなスイッチングが起こるとは考えにくい。

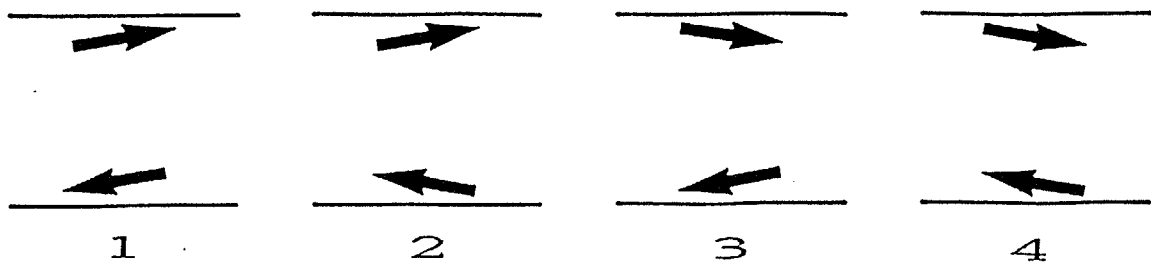


1と2はセル中でダイレクターの配向が均一である。それに対して2と3ではセル中央ではダイレクターがガラス面に平行になるように変形している。このため2、3の方がダイボールの平均値が大きくなっている。

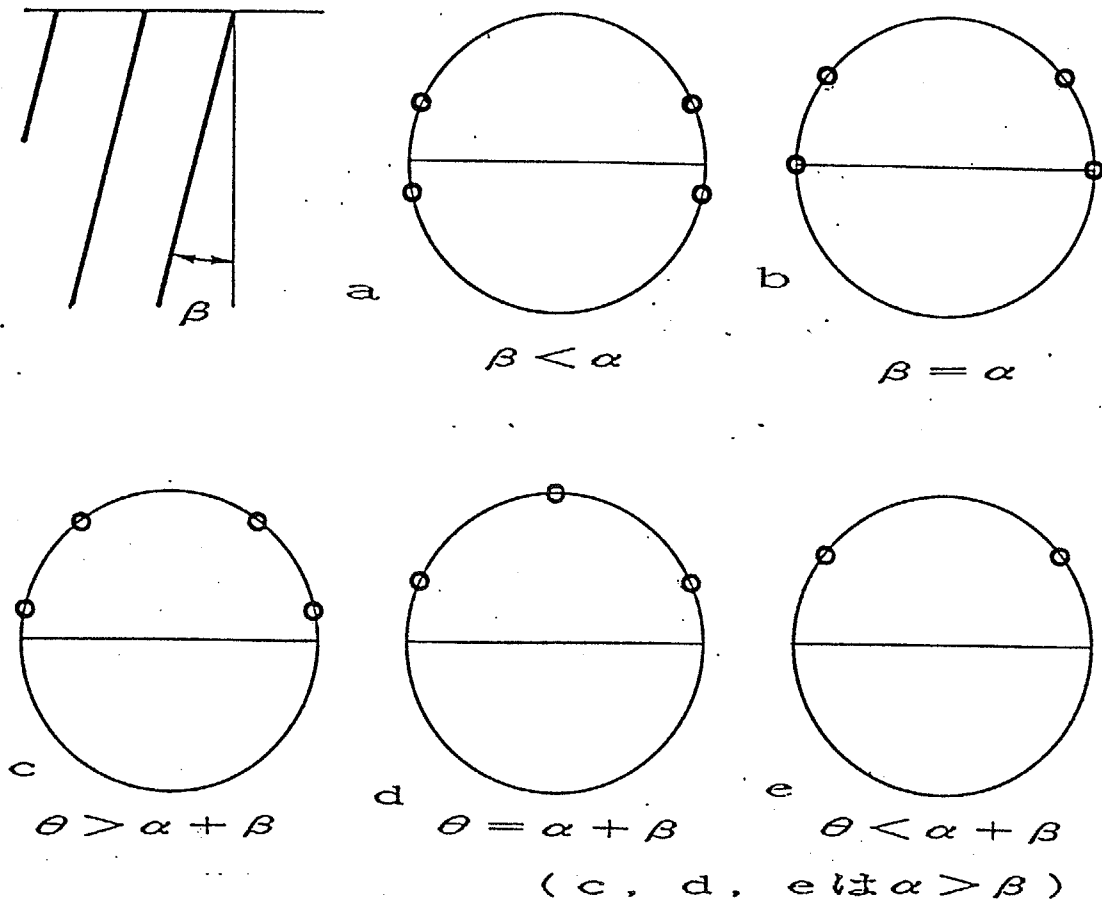
図4-4 均一状態での界面の4つの配向

ツイスト状態でも図4-5のように4つの状態が考えられる。この場合1と4は平均として逆向きの同じ大きさのダイボールを持ち2と3は平均としてはダイボールは0である。

従って両界面でスイッチングが同時に起これば1→4へ、別々に起こるのなら1から2あるいは3を経て4に至るスイッチングが観察されるはずである。実際には2つのツイスト状態しか観察されていないので両界面で同時にスイッチングが起こっていることになる。だが、これはどちらかといえば考えにくいことである。



ダイボールのセル厚方向の平均値は2と3が0で1と4は大きさが等しく向きが逆になっている。従ってスイッチングは1→2(3)→4という順で起きるはずである
図4-5 ツイスト状態での界面の4つの配向



層の傾きを β 、層の法線に対する分子長軸のチルト角を θ 、界面に対する分子のチルトを α としてある。 β が 0° の場合には分子は方位角 0 と π を結んだ線に対称にプレチルトするが、 β が有限の値になるとそれからのずれが生じる。この図は α が θ に比較して小さい場合のもので、もし α が大きい場合には様相は少し異なる。しかし、その場合でもスイッチングに対する定性的な差はない。

図4-6 層が傾いた場合の界面での分子の方向

上の2つの結果からして、層が界面に垂直である限りは界面のスイッチングによるモデルでは観察結果を説明しにくい。そこで層と界面が垂直でない場合を考えることにする。ただし層は変形していないものとする。図4-6（前頁）に示したように層が界面に対して β 傾いているとする。また分子は界面に対して先程と同じく α の角度を維持するとする。すると層の法線方向から見た場合に、 β が α より小さい場合には図4-6 aの状況が出現し、等しいとbのようになる。傾きがさらに大きくなるとcのようになり、また、 α と β の和がチルト角に等しくなるとdのようになりそれ以上になればeとなる。しかしこのような界面を考えても定性的な変化はなく、均一状態でのスイッチングは考えにくい。また総てを界面でのスイッチングと考えると均一状態からツイスト状態へのスイッチングとそれぞれの状態内でのスイッチングで異なった様相を示す理由が明確ではない。

また、この考えに執着すると、ツイスト状態から均一状態へスイッチングが連続的に侵入することを無理なく説明することが、困難である。

以上のことより、この考え方はあまり魅力のあるものではない。

4-6 内部ダイレクターの違い

さて、いよいよ界面では分子配向は変化せず、内部の配向が変化するモデルを考えることにする。最終的にはツイスト状態間のスイッチングを明らかにしなければならない。しかし、ツイスト状態の方は手掛かりが少ないので、まず均一状態内のスイッチングについて考察する。

均一状態においてセルがそれほど厚くない場合にはスイッチングによってセルは消光状態ではなくなる。このことは界面で分子が動かないのだとすれば、内部の分子配向が変化していることを意味している。セル厚が十分厚い場合にはスイッチング後もセルは消光状態のままである。しかし、このことは内部のダイレクター配向が均一のままであることを意味するのではない。先程も述べたように、その後セルは連続的に明るくなるので、スイッチング直後に明るさが変化しないのは、セルが十分に厚ければスイッチング直後は内部のダイレクターの配向はゆるやかに変化しておりモーガン近似が適応でき、光の偏光面がダイレクターにそって回転し、出射面では入射面と同じ偏光になっているためと理解できる。セル中の分子の変形としては図4-7 a、bのような2つのモードが考えられる。これらのモードはいずれも完全な均一状態から連続的に変化し始められる（図4-7 a₁、b₁）。変形の過程でaのモードはa₂、a₃と連続して変化できるのに対し、bのモー

ドは b_1 から b_3 へ行く間で b_2 のような、ダイレクターの配向が不連続になるような状態を経なければならない。

もし、均一状態中に a 、 b 、2つのモードが発生しスイッチング後に a_3 、 b_3 、2つのモードが共存することになったら、両者の境界には図4-7 a_3 と b_3 の間のように、回位線が存在しなければならない。この回位は偏光顕微鏡によって観察されると期待される。というのはセルが厚く、らせんのあるセルに見られるらせん周期に対応した回位は、はっきりと偏光顕微鏡で観察されるからである。しかし、実際にはそのようなものは観察されない。このことから、セル中には a 、 b どちらかのモードのみ存在するか、均一状態から a_1 、 b_1 までしか変化しないのかのであることが分かる。そして、実際のセルでは

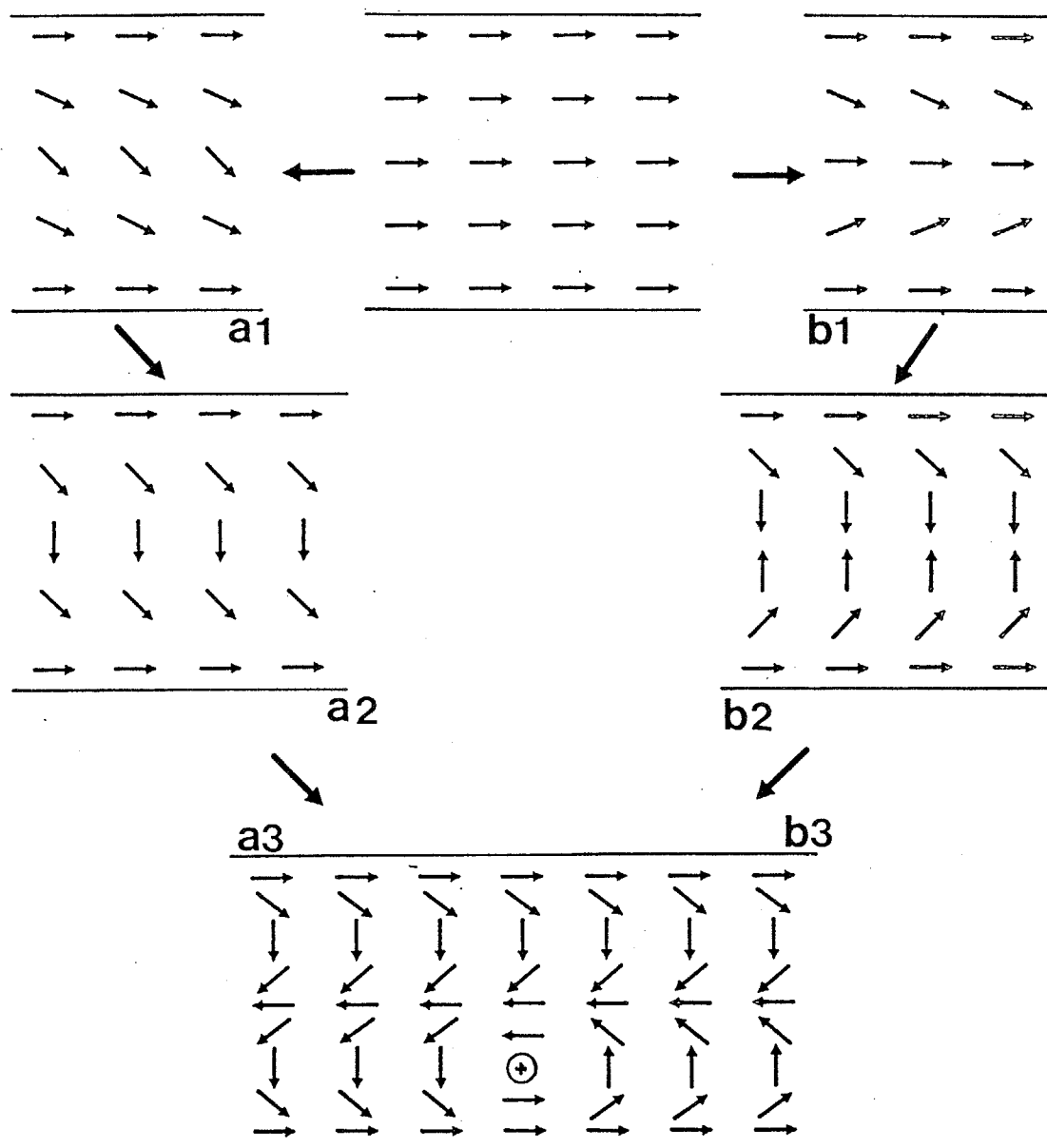
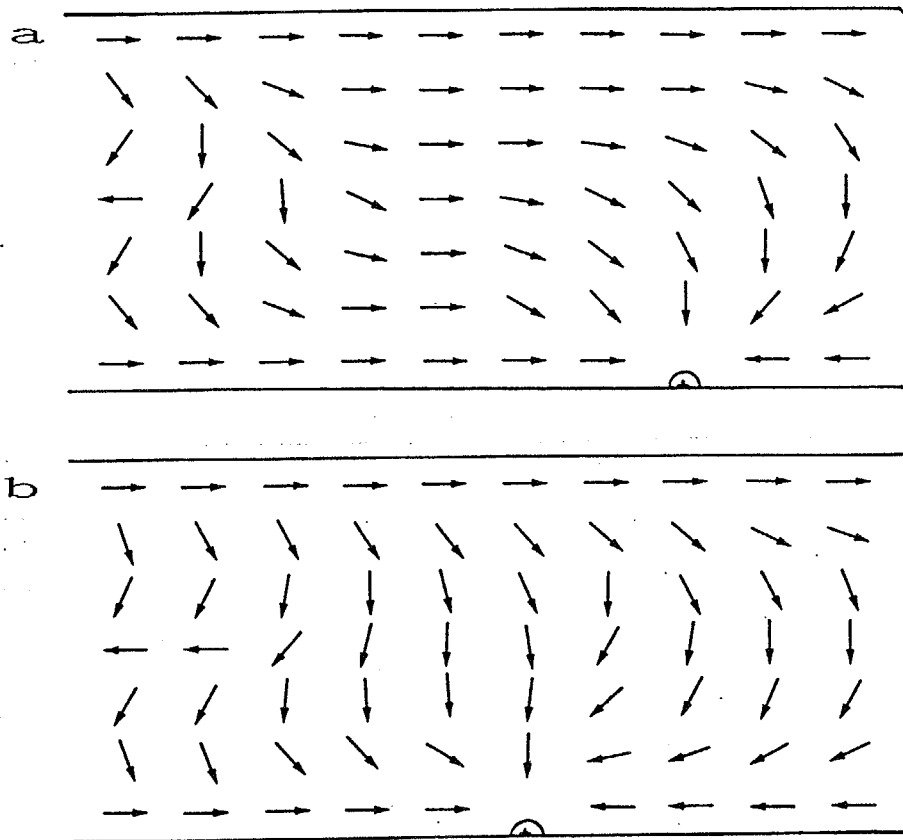


図4-7 均一状態における2つの変形モード

大きな色の変化が観察されるので、少なくとも連続的に変化していけるaのモードの場合には a_1 の状態に留まっているとは考えられない。またa、bいずれのモードにしても均一な状態から a_1 、 b_1 に不連続に変化するとは考えにくい。おそらく、セル中ではaかbのどちらか一方のモードのみ存在している。



aモードでの均一状態とツイスト状態との境界と、変形した均一状態のツイスト状態への移行。aではツイスト状態と普通の均一状態が接している左側から変形した均一状態がツイスト状態との境界に近づく。しかし、境界を越えてツイスト状態に侵入できない(b)。もし、ツイスト状態のこの回転方向が図と逆の場合にはaモードはツイスト状態に侵入するが、その時には境界で新たに回位を作らなければならない。

図4-8 aモードでの均一状態とツイスト状態の境界

ここでまず存在しているのがaのモードであったらどうなるか考えてみよう。現実のスイッチングは不連続な境界の移動でおこる。そこで2つの状態間の境界を考えてみよう。すると、図4-8から分かるように、境界は連続的につながっていて明白な線は存在していない。また、図4-8bのようにこの変形モードのツイスト状態への移行を考えると境界で消滅してしまって不可能となるか、さもないと均一状態とツイスト状態の境で回位を一個作り出さなければならないことが分かる。もし境界で回位が作られているならば、そこで見え方が変わるはずであるがこれは観察と一致しない。従って、このモードが均一状態内で起こっていると考えするには問題がある。

ではbのモードはどうであろう。こちらの最大の問題点は図4-7b₂のようにCダイレクターが全く逆向きの不連続な面が生じるような状態は、エネルギー的に極めて不利で

決して実現しないであろうということである。しかし、現実にはこれに対応すると考えられるスイッチングは滑らかな線の移動として見られる訳だから、このようにセル中で一様に不連続な面が生じていると考える必要はない。それよりは、滑らかな線を回位と考え、その移動でスイッチングが起こっているとする方が自然である。図で示すなら、図4-9のaからcの過程で図4-7の b_1 から b_3 に移ればいい。この過程でも回位のところで

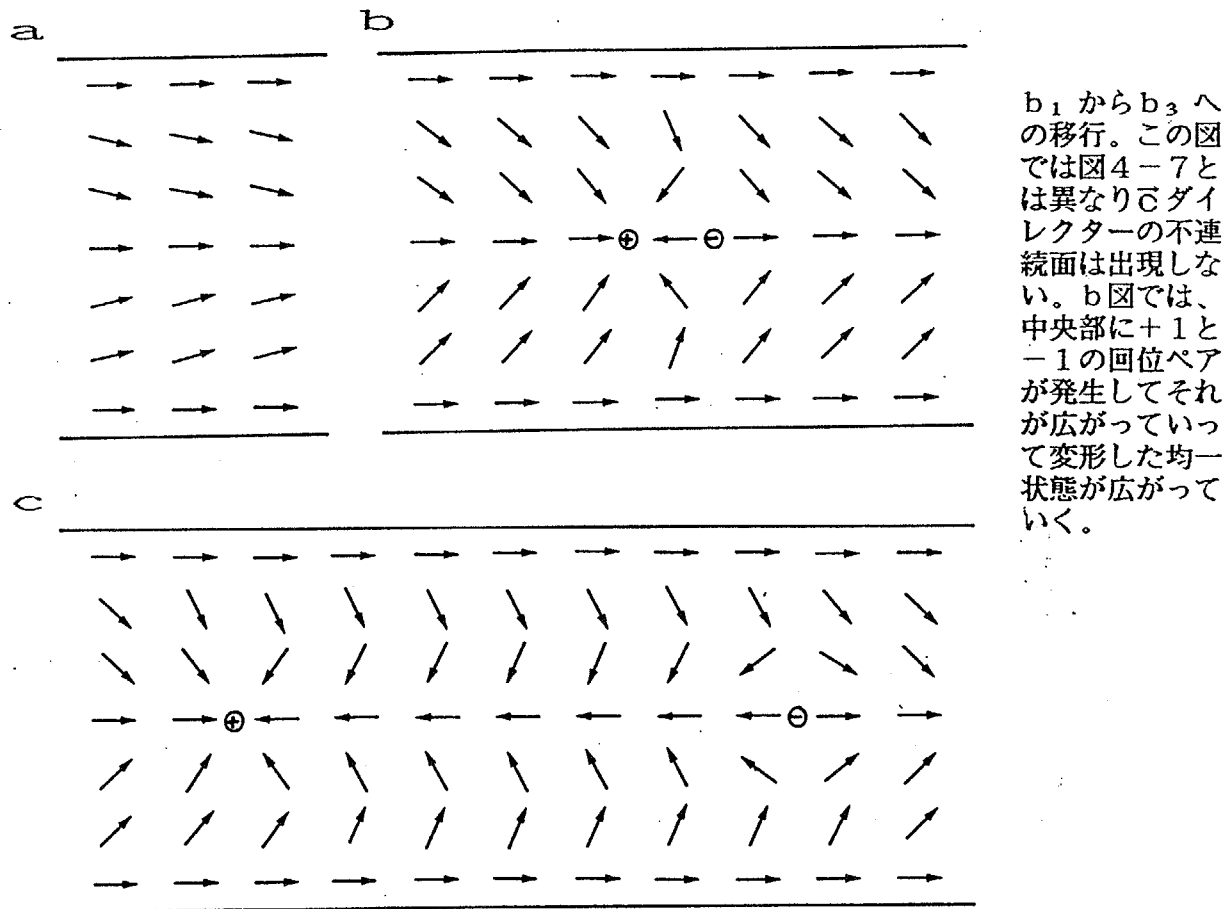


図4-9 回位に因る均一状態から変形状態への移行

は、ダイレクターは不連続になるが線状であり、エネルギーははるかに低くてすむ。このモードによるスイッチングは回位の分だけaモードに比較してエネルギー的に不利ではある。とくに回位が発生するときには、ある程度のバリアの存在が予想される。しかし、それ故に低周期の電場を印加した場合には欠陥やゴミからのみ、この線が発生することは、これを回位線とする一つの根拠を与える。もちろん、この考えを押し進めるためには、こうしたエネルギー上の不利を乗り越えて回位を発生させる理由を、明らかにしなければならない。それはこの章の後半部分で取り扱われる。

さて、次に回位線が均一状態内からツイスト状態内へ移動する様を考えてみよう。図4-10 aでは回位は均一状態内にある。bでは均一状態とツイスト状態の境に移り、cで

はツイスト状態中に入っている。このように、回位の移動を考えると均一状態からツイスト状態へ連続的にスイッチングが伝播できることが分かる。

ここで、図4-10cをよく見ると回位の右と左ではセル上面から下面にかけてのダイレクターの回転方向が逆になっている。回位の右では上から下に右回りなのに左では左回りである。この2つの状態は区別可能である。ここにまったく自然に2つのツイストが見出された訳である。現実との対応からこの2つの右回りと、左回りのものが2つのツイスト状態の姿であると考えて良いであろう。この論文では右回りのものに R 左回りのものに L をつけて表すことにする。ただし、この2つの状態は鏡像関係ではなく添え字も右手系と左手系を意味するものではないことに注意されたい。

図では+1の回位の移動を考えている。-1の回位も同様に均一状態からツイスト状態へ連続的に移動していく。aモードの場合と異なり、回位が均一状態とツイスト状態の境界で発生することもない。

c図ではツイスト状態中回位の両側でダイレクターの回転が変化している。すなわち回位の右で上から下へ右回り、左で左回りである。この図からツイスト状態には2種類あることが分かる。

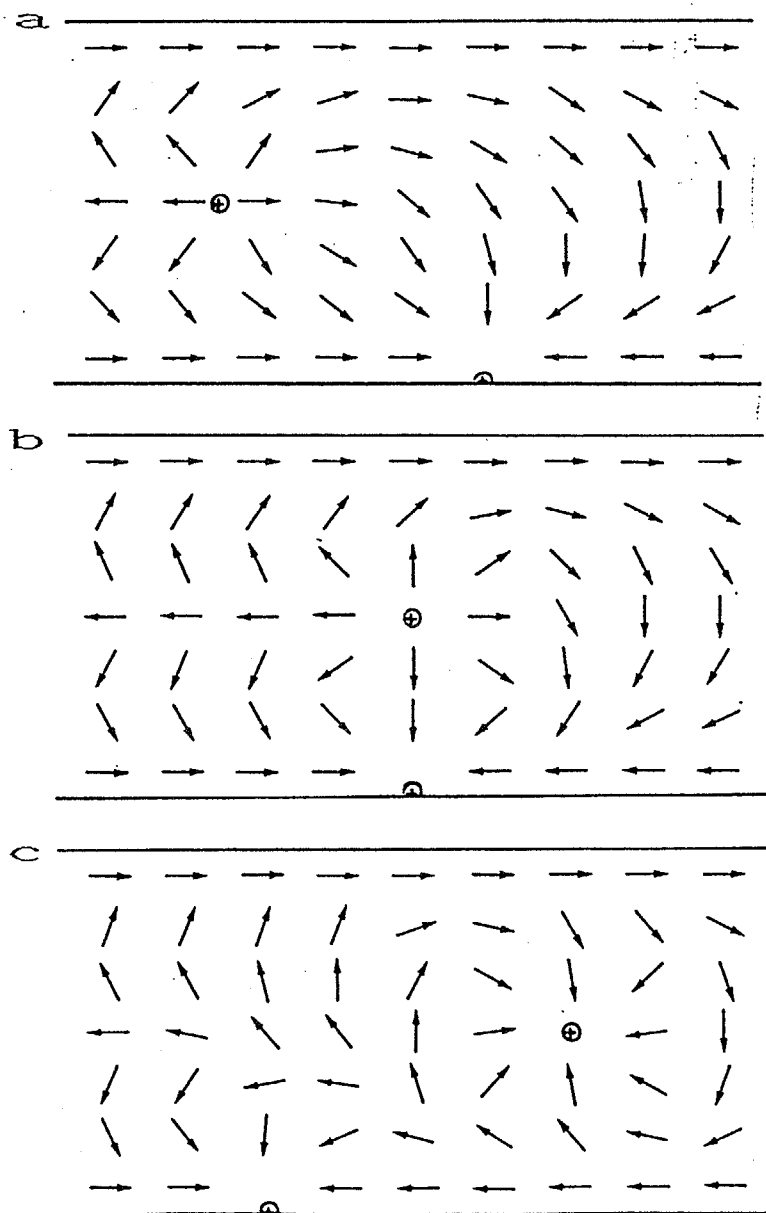
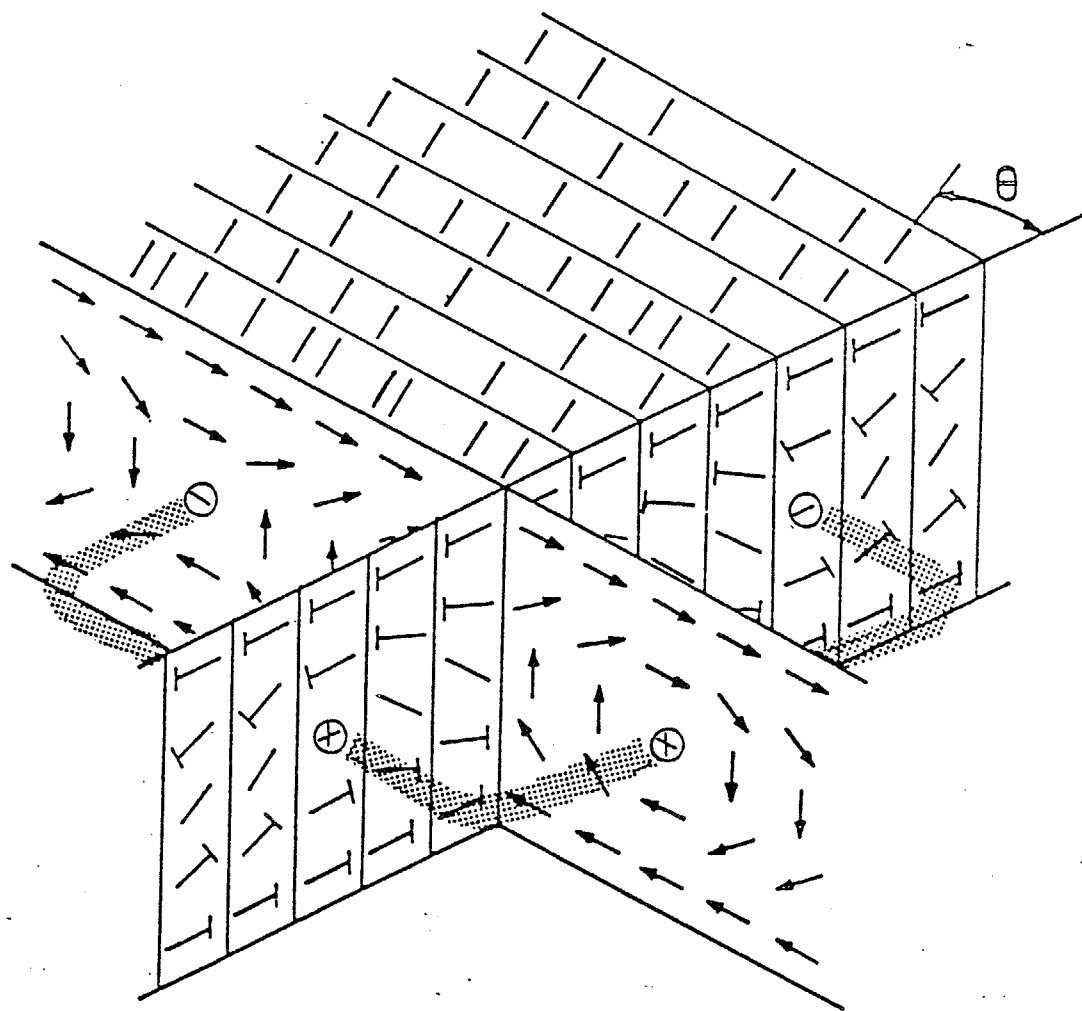


図4-10 回位の均一状態からツイスト状態への移動

T_R と T_L の2つのツイスト状態とその間の回位の移動を伴ったスイッチングというモデルには、その出発にあやしげな所がないわけではないが、現実を説明するモデルの候補として極めて魅力的なものである。以下の節でこのモデルに検討を加えて行くことにする。

4-7 回位ループ

まず、回位ループとそれで区切られた状態についてもう少し詳しく眺めてみよう。図4-11がツイスト状態での、図4-12が均一状態での回位ループである。層への投影はダイレクターで側面は釘の表記法で書いてある。(表記法については2章補節参照)



図の中で回位ループは点の帯で示してある。回位強度はループ上で変わらないが、符号とねじれ、くさび型かは変わっている。

図4-11 ツイスト状態での回位ループ

回位ループのうち層の法線方向の成分は回転ベクトルが回位線と平行であり、くさび型回位である。それに対して層内を走る成分は回転ベクトルが回位線に垂直となり、ねじれ型回位である。回位線の強度の絶対値は1であるが符号は図4-11で向かって右のもの

と手前のものがプラスに左と奥がマイナスになっている。回位の符号が異なればエネルギーも異なる。また、一般にくさび型回位とねじれ型回位ではエネルギーが異なる。つまり回位ループの4辺は原理的にはエネルギーと回位線回りで分子の配向がすべて異なっている。この差異はスイッチング過程で、それぞれの辺の挙動に反映しうる。実際ツイスト状態でも均一状態でもスイッチングの様子をビデオまたはストロボで時間的にくぎって観察すると、図4-13のように非等方的に広がっていくのが分かる。ここで層に平行

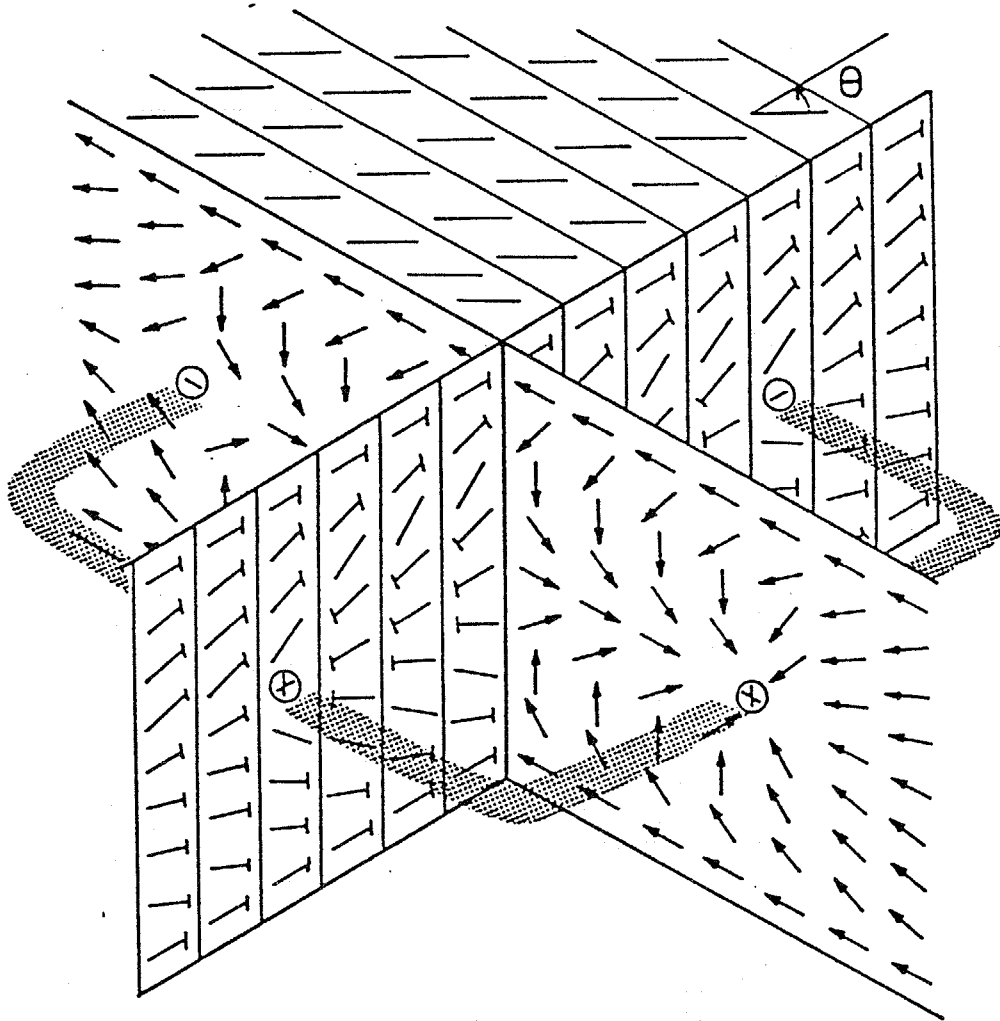
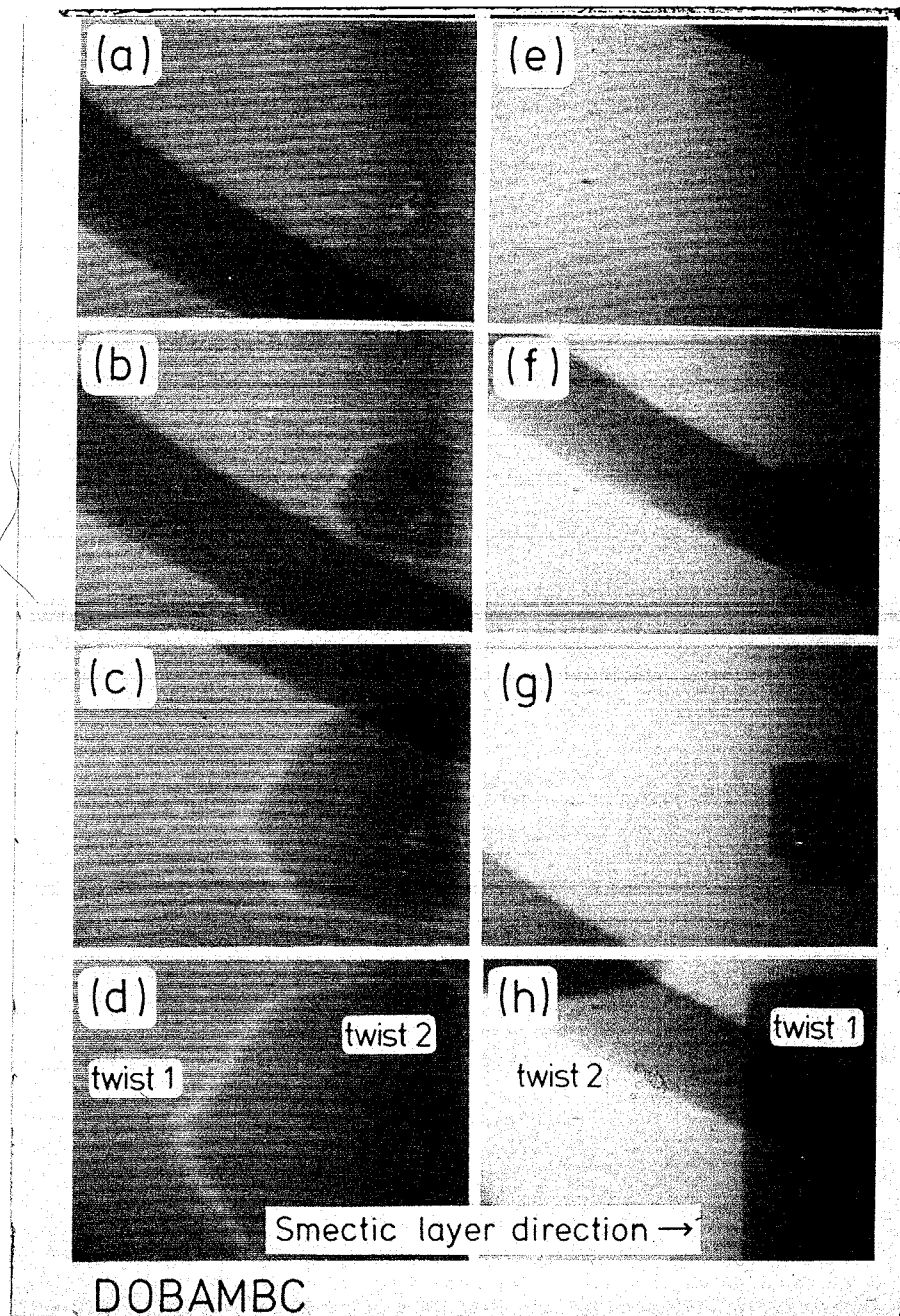


図4-12 均一状態での回位ループ

な方向に広がっていく線には大きな異方性が見られるのに、垂直な方向に進行する線には異方性がほとんど見られない。このことは、図4-11より定性的には理解できる。すなわち、層に平行に進む回位では、プラスとマイナスとで、全く形が異なるのに対して、層に垂直に進むものは、プラスの回位を 180° 反転するとマイナスのものに重なるので、両者の間に、エネルギー・形態的に差がない（この理由は実は正確ではない。実際にはこ

の回位ループに存在するねじれ回位は 180° の回転対称性ではなく鏡映面しか持っていない[これは、まさに3次元を釘や矢印を用いて2次元にしてしまったことから生じた誤解である。]。従って、現実にはキラルな系ではプラスとマイナスの回位の間に0ではない差があると考えられる。しかし、実際にはこの値は小さいものであろう。)



aからdが電場の変化が一連の写真で、eからhまでは、それと逆方向に電場を変化させた写真である。

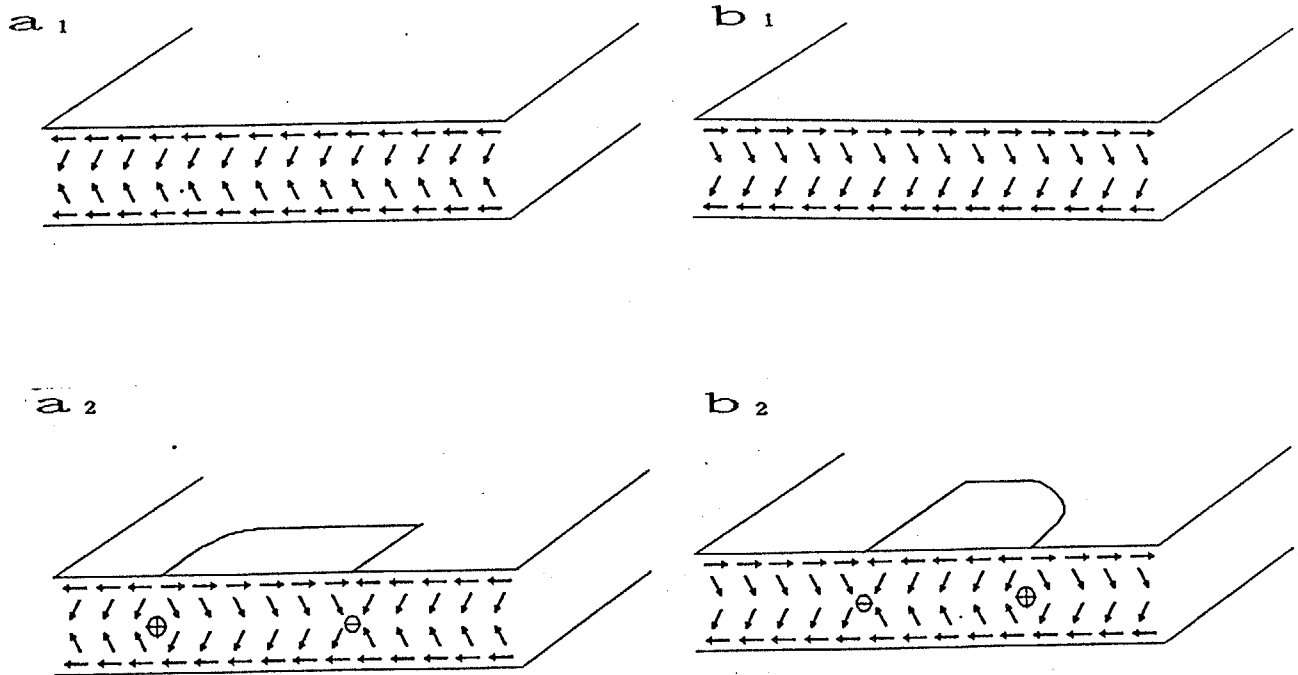
左側のシリーズでは成長していく緑の部分の左側が出っばっているのに対し、右側のものは、成長していくドメインも右側が出っばっている。

この写真は一度ビデオに記録したものを、コマ送りで再生し、モニターのブラウン管を撮影したものである。写真の中に左から右下に暗い帯が走っているものがあるのは、撮影時のカメラのシャッタースピードが十二分に遅くなかったために、走査線回りが足りなかった部分である。

図4-13 スイッチング時に見られる回位ループの異方性

図4-13には印加電場の変化方向を逆転すると回位ループの異方性も反転することが示されている。このことは、図4-14(次頁)に示したように T_R 状態の中に T_L 状態が出現する場合と、反対のスイッチング過程で T_L 状態の中に T_R 状態が出現する場合とでは回位の符号と回位線の左右の関係が入れ替わっていることから理解される。

もちろん均一状態におけるスイッチングにおいても同様な移り変わりが観察される。



前頁の写真と対応して、左側の図ではループの左側が、右側では右が出っばるように描いてある。回位の符号とループの形はここでは、当たっている確立が $\frac{1}{2}$ 程度の推測から定めている。しかし、後で明らかになるように、この図は正しい関係を与えている。

図4-14 T_R 中を拡がる T_L と T_L 中を拡がる T_R

4-8 T_R 状態と T_L 状態の自由エネルギー

さて、話を先に進める前に、ここで2つのツイスト状態の自由エネルギーについて少し調べておくことにしよう。

自由エネルギーは式2-7よりセル厚方向を y とすると、

$$F = \frac{1}{2} \{ K_1 \cos^2 \phi + (K_2 \xi^2 + K_3 \eta^2) \sin^2 \phi \} \eta^2 \left(\frac{d\phi}{dy} \right)^2 + (K_2 \xi q - K_3 \eta q) \eta \left(\frac{d\phi}{dy} \right) \sin \phi + \frac{1}{2} K_2 q^2 + \frac{1}{2} K_3 q^2 \quad \dots \text{式4-1}$$

ただし、 η は自発的なツイストとベンドの変形に関連した項であるとなる。ここで右辺第1項と第3項は T_R と T_L とで等しいので考慮の対象から外す。第2項の ϕ の微分の項には $\sin \phi$ が掛かっているので自由エネルギーが最少の時に ϕ は y に線形ではない。ここでは簡単のため ϕ 微分は定数であるとする、その符号は T_R でプラス、 T_L でマイナスになっている。上の界面で $\phi = 0$ 、下で $\phi = \pm \pi$ 、という境界条件下ではセル厚を d とすると自由エネルギーの第2項は

$$F(T_{OL}) = A(K_2 \xi q - K_3 \eta q) \eta$$

$$F(T_{OR}) = A(K_2 \xi q - K_3 \eta q) \eta \quad \dots \text{式 4-2}$$

となり等しくなる。このことは今の近似をしなくても成立している。というのはセルを 180° 回転すると T_R と T_L は入れ替わるからである。これに対して ϕ が上の界面で $\pm\pi$ 、下で 0 という境界条件を考えると自由エネルギーの第2項は

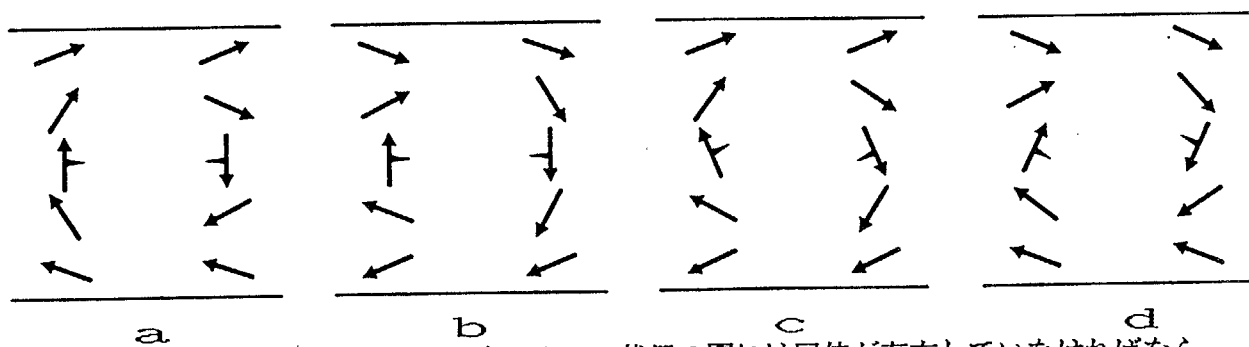
$$F(T_{L\&R}) = -A(K_2 \xi q - K_3 \eta q) \eta \quad \dots \text{式 4-3}$$

となり先程とは異なる。これは界面での極性相互作用の他に自発的な変形も片方のツイスト状態を選択することを意味している。界面と変形が同じツイスト状態を好むかは物質しだいである。

以上の議論では上と下の界面で、ダイレクターが界面に平行であるとして話を進めた。しかし、より一般的にダイレクターが上下の界面で反平行になっているならば成立するので、そのような場合には電圧が印加されていないときに自由エネルギーが等しいことが分かった。

4-9 ダイボールの平均値

ϕ が y に線形で上下の界面で方位角が 0 、 $\pm\pi$ であると、セル中央で ϕ ダイレクターの方位角は $\pm\pi/2$ となり、ダイボールの平均値は x 成分のみで y 成分は無い。たとえ線形でないとしても $\sin \phi$ は $\phi = \pm\pi/2$ に関して偶なので事態は変わらない。つまり、分子が界面で界面に平行になっているとすれば、セル方向にいくら電場を印加しても2つのツイスト状態間のスイッチングは起こらない。実際にはツイスト状態間でスイッチングが起こるので、我々のモデルに固執するためには界面でのプレチルトを導入しなければならない。ただしプレチルトがあっても上の界面で $0 \pm \theta$ 、下で $\pm\pi \mp \theta$ という場合には(図 4-15 a と b) ダイボールの平均値は 0 となりスイッチングは起こり得ない。しかし、それ以外のプレチルトが存在すればダイボールの平均値に y 成分があり、電場によるスイッチングの駆動力となる。もし、上下の界面でダイレクターが完全に反平行になっていない場合には、歪みによる自由エネルギーが印加電圧が 0 V の時に厳密には T_R と T_L とで等しくなく平衡状態ではなくなってしまう。ただ、このことは弾性定数が小さいことを考えればそれほど問題にはならない。



a b c d
a~dの何れの場合でもその中の2つの状態の間には回位が存在していなければならない。また、図では中央の部分についてのみダイポールの方向を示したが、それは、これば、ダイポールの平均値を示すからである。

図4-15 スイッチングするプレチルトとしないプレチルト

図4-15の幾つかのものはClarkらのモデルを説明したときに使った図とよく似ている。実際、Clarkらの2状態と我々の2状態をまとめて書いてみるとスイッチングによるダイポールの平均の変化は等しい。我々のモデルでは、 $a \rightarrow b$ 或は $c \rightarrow d$ のスイッチング

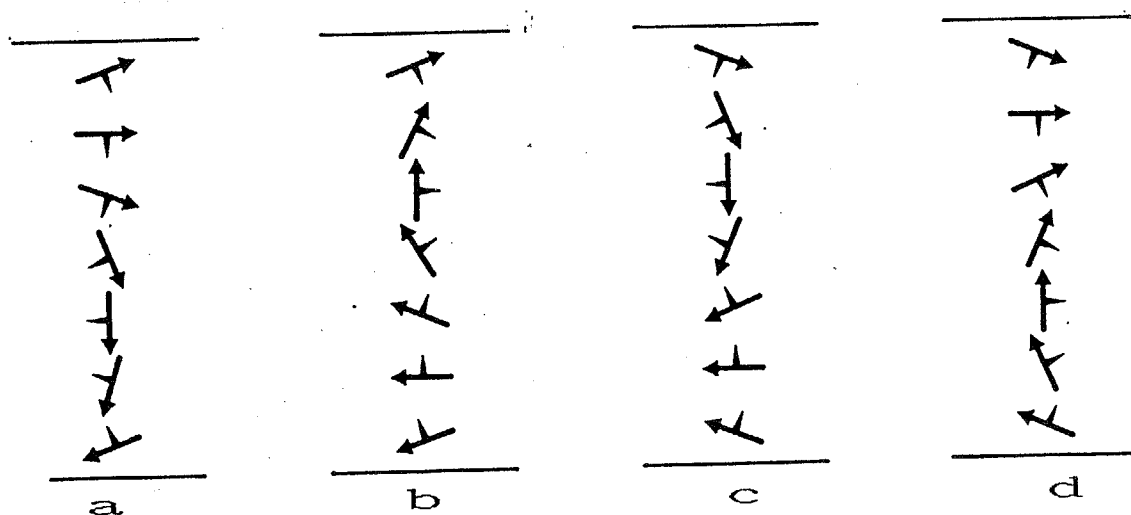


図4-16 2つのプレチルトと2つの非ダイレクターの回転方向

を考えている。これに対してClarkらは、 $a \rightarrow c$ と $b \rightarrow d$ のスイッチングを考えている。Clarkらのモデルでは2つのプレチルトを同等に考えて2つの回転方向を考えていないのに対して、我々は2つの回転方向を考えてプレチルトについてはどちらかに制限している(図4-16)。

4-10 選択的なプレチルトとスイッチングの過程

この選択的なプレチルトというのはかなり場当たりの仮定と感じられるようなものである。しかし、この過程を均一状態に適用すると均一状態でのスイッチングの様子を説明

できる。先程も述べたように均一状態内でのスイッチングで、回位を伴ったモードが優先的に起こることは、ダイレクターが界面で界面に平行であるとする限り説明のつかないことであった。しかし、図4-17のa、bのようなプレチルトを考えるとこのような界面

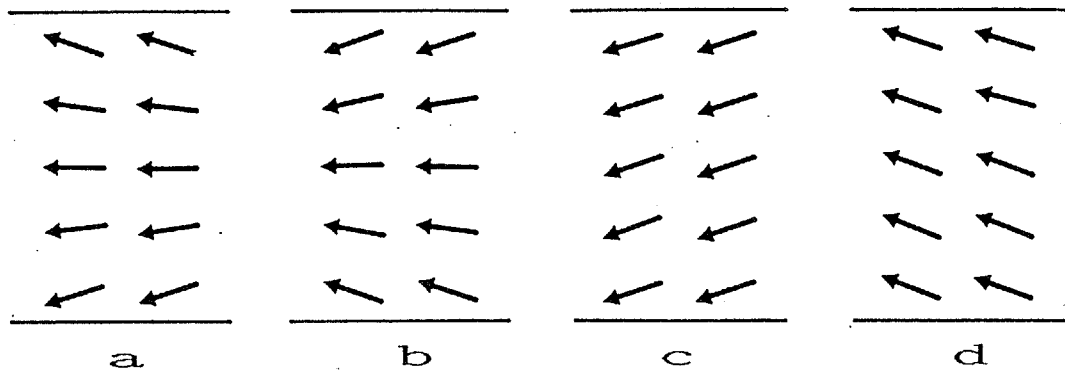
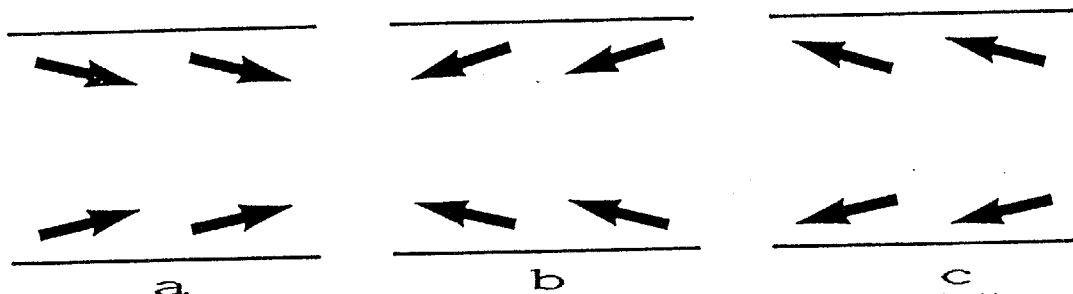


図4-17 4つの均一状態

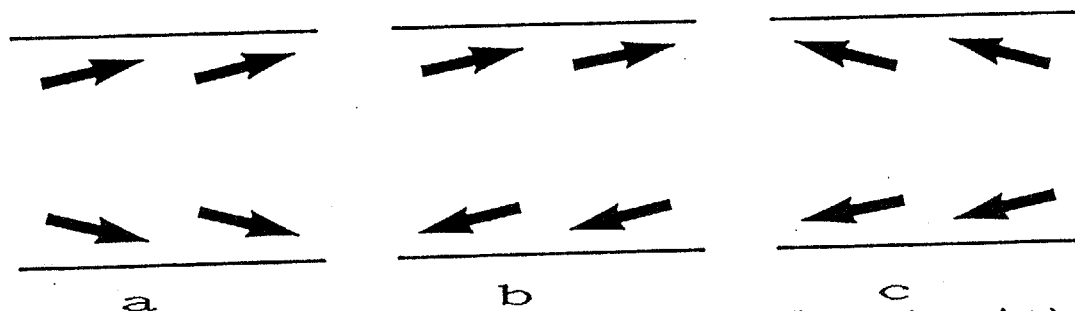
状態の場合には図4-7のbのようなモードが選択的に発生することが容易に理解できる。ところで、界面でのプレチルトを考えるとa、bの他にc、dのような場合も存在する。ここで、c、dのプレチルトの方がセル中でのダイレクターの変形量が少ないので弾性エネルギー的に有利なはずである。ところが、このc、dの状態からは電圧の印加によって、回位を伴わずに反転するような変形モードしか誘起されない。だから、実験結果とモデルとを矛盾なくつなげていくためには、弾性エネルギーの不利を越えて、a、bのモードを選択させる理由を見い出さなければならない。その理由づけは後の節に回し、ここではa、bのタイプのプレチルトを選択した場合のツイスト状態でのプレチルトの様子とスイッチングの過程についてまとめておく。

まずそのための第一段階として2つの均一状態(UUとUD)での界面でのプレチルトを考えてみよう。もし片方の均一状態でプレチルトが図4-18aのようにになっているのなら、ダイレクターが反対を向いた均一状態でのプレチルトは図4-18bのようになり同図cのようにはならない。というのは上下の界面が同一である限りは図4-18に示された面に垂直な軸回りに180°回転の回転対称性を持っているからである。また、ツイスト状態になった時には極性相互作用が好ましい方向に働いている面でのプレチルトは変わらないので、2つの均一状態とその間のツイスト状態でのプレチルトは図4-19のようになるであろう。このようなプレチルトが存在すればスイッチングの過程で準静的には一度はそしてただ一度だけ回位の移動によるスイッチングが起こらなければ2つの均一状態間を移行できないことが理解される。その様子を図4-20に示した。



aの図を 180° 回転するとbになりcにはならない。従ってaの界面が実現していれば、逆の均一状態はbになっている。

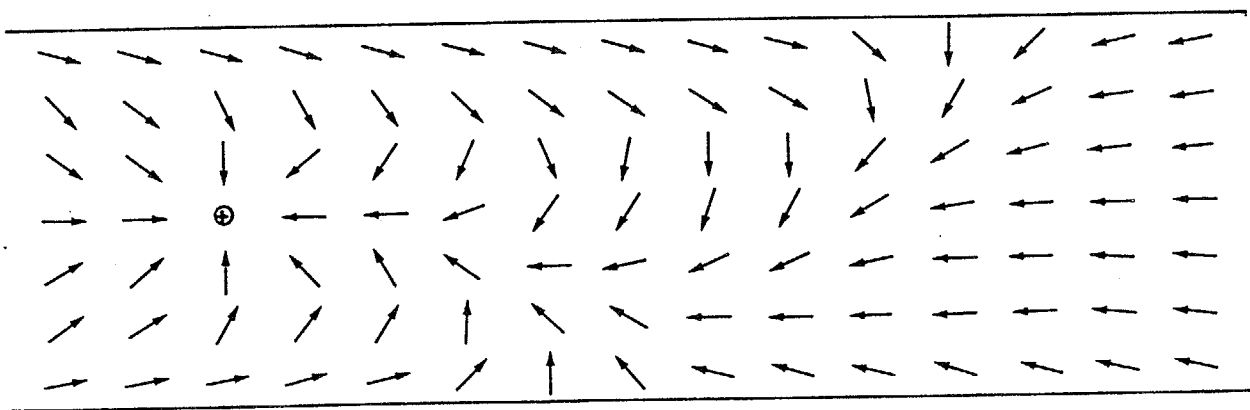
図4-18 2つの均一状態での界面のプレチルト



この図ではaの上側とcの下側が極性相互作用が好ましく働いている。ツイストではこれらの面は動かないから、必然的にbようになる。

図4-19 3状態でのプレチルト

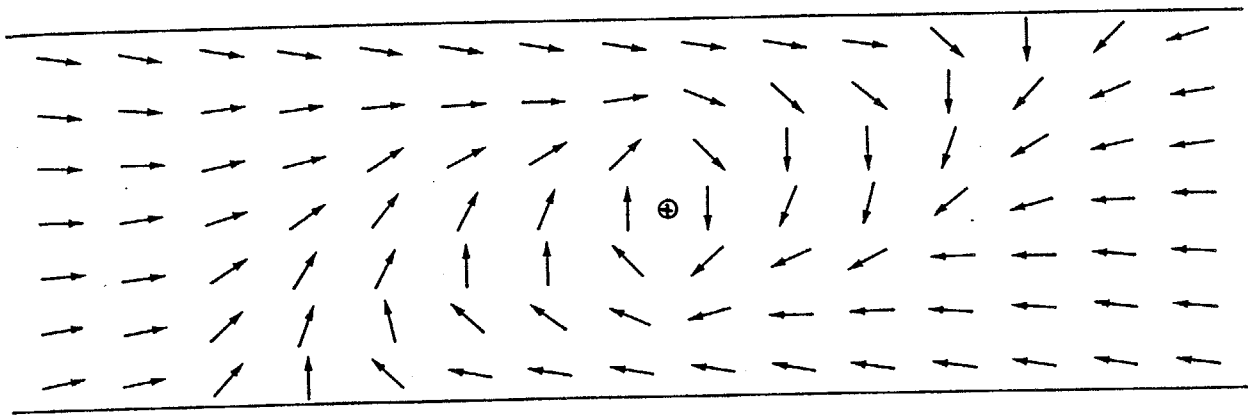
1. 厚い、均一状態で回位のスイッチングがある場合



この図では左から右にかけて、印加電場が変化したときの様子を連続的に示したものである。一番左では、セルは一応均一状態である（図からすると既に、このでダイレクター配置にとっては好ましくない方向の電場が印加されているようである。）。プラスの回位がある所では既にダイボールの方向に対して逆方向の電場となっている。その後、まず下の界面の反転が起こり、ツイスト状態になり、そのままスムーズに上の界面が反転して、反対の均一状態へと移行する。

次頁の薄いセルの場合の図も上の図と同じく電場が連続的に左から右へ変化している。しかし、この場合には回位のある場所が0Vである（電場の変化が緩やかな場合）。

2. 薄い、ツイスト状態で回位のスイッチングがある場合



もし電圧の変化が激しくて、回位のスイッチングが追いつかない場合には、右の図のように過渡的に変形した均一状態が出現すると考えられる。実際、ストロボ写真では、両界面が反転したと思われる後に回位の物としか考えようがないスイッチングが起こるのが、見られる。

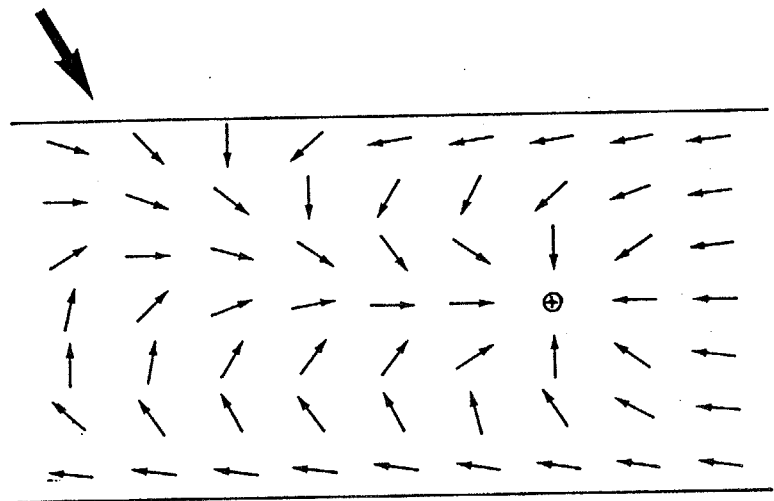
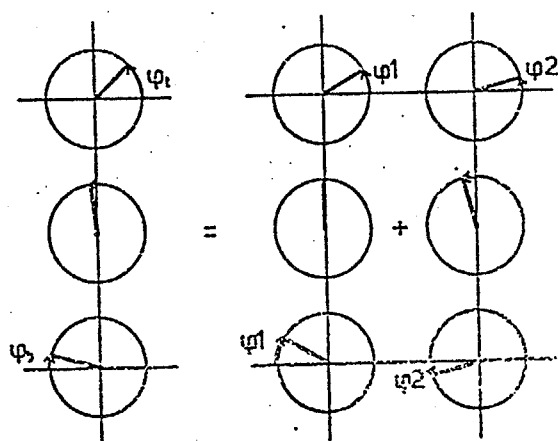
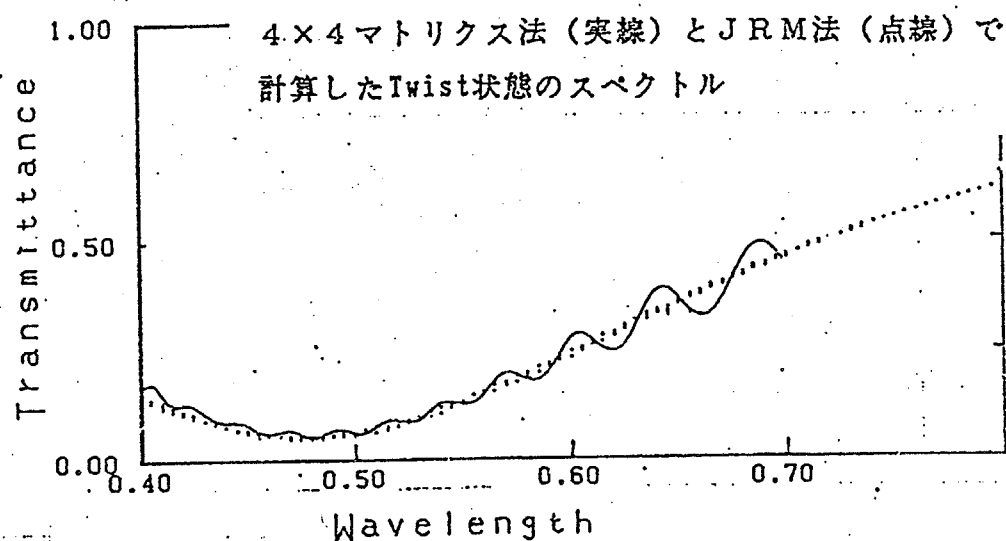


図4-20 プレチルトがある場合の移行プロセス

4-11 2つのツイスト状態間のコントラストについて

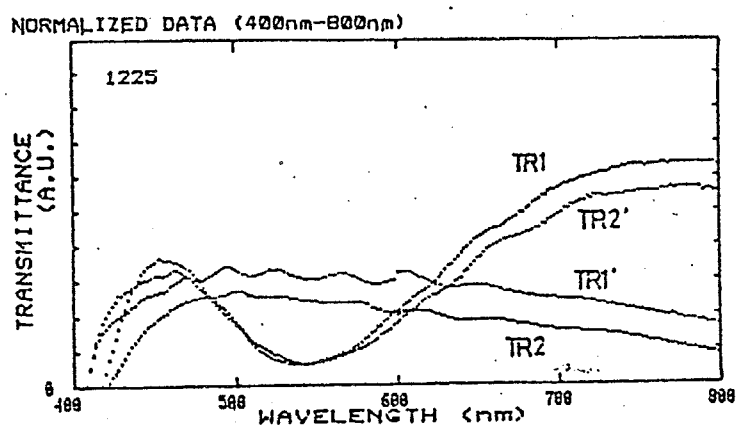
ここで、選択的なプレチルトを支持する一つの実験を紹介しよう。先に、2つのツイスト状態の間にはクロスニコル下でコントラストが生じるということを話した。これは、そのままでは定性的な観察に過ぎないが、顕微分光法でそのスペクトルを測定すれば、数値計算によって計算された色調と定量的に比較できる。セルの色調の数値計算は 4×4 マトリックス法⁴⁾とJonesの遅延マトリクス法⁵⁾によってなされ、いずれの場合でも上で述べたモデルが要求するプレチルトがある場合にのみコントラストが生じることが示された(図4-21)。また、顕微分光による測定も行われ、実験との対応づけが行われている(図4-22)。



プレテルト ϕ_1 , ϕ_2

上の図がツイスト状態のスペクトルを2つの計算法により計算した例である。上の例では $\phi_1 = 0^\circ$ 、 $\phi_2 = 60^\circ$ としている。逆に ϕ_2 を 0° とした場合は有限の ϕ_1 を与えても色は現れない。

図4-21 数値計算による透過スペクトルの例⁵⁾



図中のダッシュをつけたスペクトルはセルをチルト角の2倍回転して測定したものである。計算上はTR1とTR2'、TR2とTR1'は等しくなる。測定で差が見られるのは層が平均としてセルに対して僅かに傾いている影響等が現れたためと考えられる。

図4-22 計算と実験の比較⁵⁾

4-12 選択的プレチルトの要因

この章の締めくくりとして、選択的なプレチルトの要因を考察することにしよう。

まず、思い付くのはネマチック液晶でラビングによって特定の方向にプレチルトが起きるのと同様に、今の系でも透明電極膜の特性か、あるいは処理過程での取り扱いのため界面で選択的なプレチルトが起こっているというアイデアである。しかしこれは透明電極つきガラスを切りだす時に方向を揃えるようなことはやっていないことや、処理の過程でも特に1方向にぬぐったりしてはいないことからありそうにない。

また、層が界面に垂直な時には通常の相互作用を考える限りは選択的なプレチルトは発生しない。界面近傍ではネマチック液晶などで、界面に垂直に $\vec{n} \neq -\vec{n}$ となることがあるのが知られているが、今の場合はたとえそうなったとしても界面に平行な方向では非対称性はないから、選択的なプレチルトは発生しない。

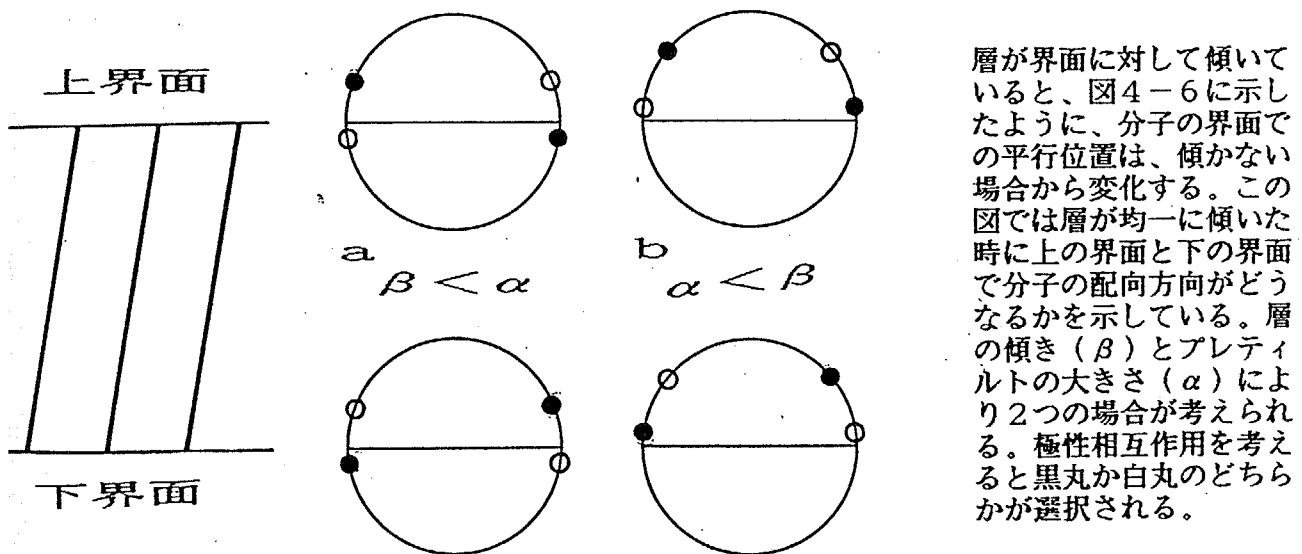
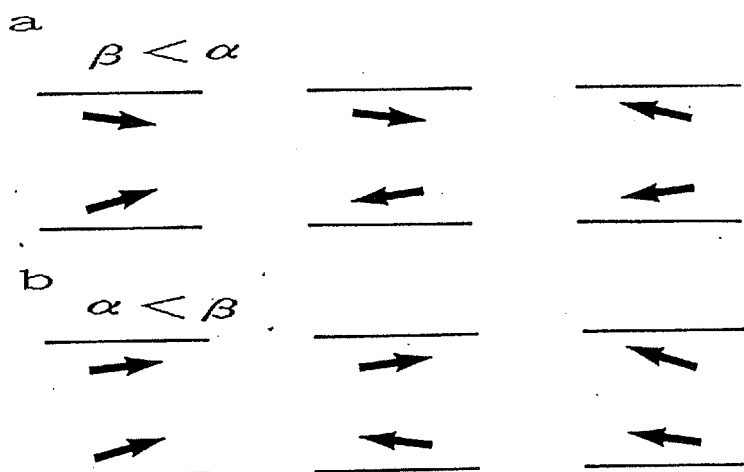


図4-23 界面での分子配向

では、層がガラス面に対し垂直でないときはどうであろうか。先程の図をもう一度持ち出すと、界面での分子の配向は層の傾きとプレチルトの大きさによって図4-23 a、b のようになる。ここで極性の相互作用を考えると、ダイボールの界面に垂直な成分は層の傾きによらず、方位角が0又は π の時に最大となるので、図4-23で極性相互作用が好ましい方に働く時には方位角が0または π に近いほうが選択され逆の時には遠い方が選択されることになる。この考えに従って層が傾いた場合のセル上下界面での分子の配向を考えたのが図4-24である。この図から分かることは残念ながらこのような一様な傾きで

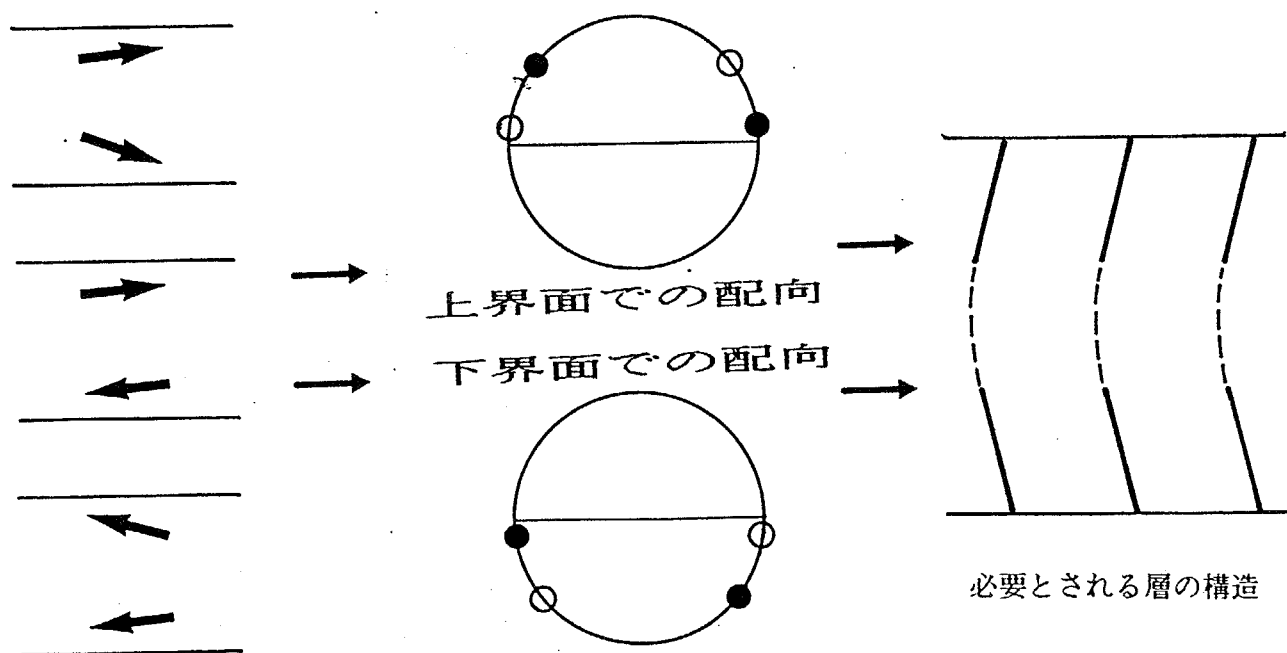
は望ましいプレチルトは発生しようがないということである。



この図は図4-23の円の中心から黒丸へ矢印を引いたものである。 $\beta < \alpha$ (層の傾きがプレチルトより小さい) 場合には、均一状態で好ましい配向をしているものの、ツイスト状態の配向に問題がある。 $\alpha < \beta$ の場合には均一状態でもツイスト状態でも、配向状態は好ましくない。

図4-24 層が傾いている時の界面での分子の配向

そこで、発想を逆にして我々のモデルに必要なプレチルトが発生した場合には層がどのように傾いていれば良いのかを考えてみよう。ここで、図4-24の上界面でのプレチルトはそのままでもいいとすると、下界面でのプレチルトが図4-24とは逆にならなければいけない。そのためには下界面での層の傾きが図4-24とは逆になり、結果的には図4-25に示したように層がたわんで傾いていれば良い。

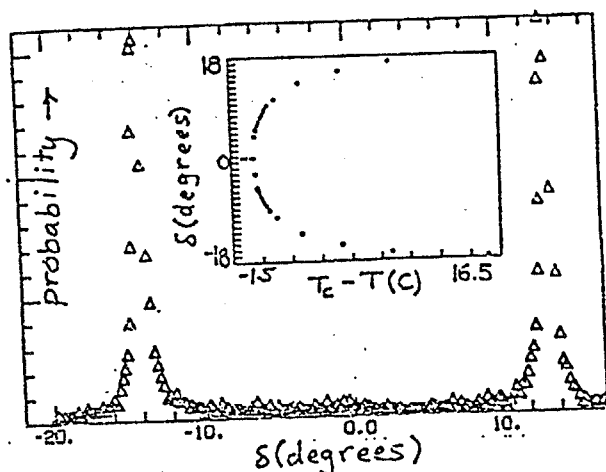


好ましいプレチルト

aに示したプレチルトは図4-19に示したようになっている。この状態が実現されるためには、チルト角一定の円周上でのダイレクターの平衡位置がbのようになっていけばよい。これが、層の界面に対する傾きから起こっているとすると必要な傾きはcとなる。

図4-25 好ましいプレチルトとそれを与える層の形

この、層のたわみは、Clark らによって実験的に確かめられている。彼らは非常に細い X 線のビームを用いてモノドメイン領域内の回折実験を行い、SmC 相で X 線の回折方向が、層の法線方向に対して傾きを持った 2 つのピークに分裂することを見出した (図 4-26)。それぞれのピークは等しくまた形状は鋭く層はほとんどの部分で平行であることを示している。これより彼らはセル中で層が「<」の字形に折れ曲がっていると結論している。



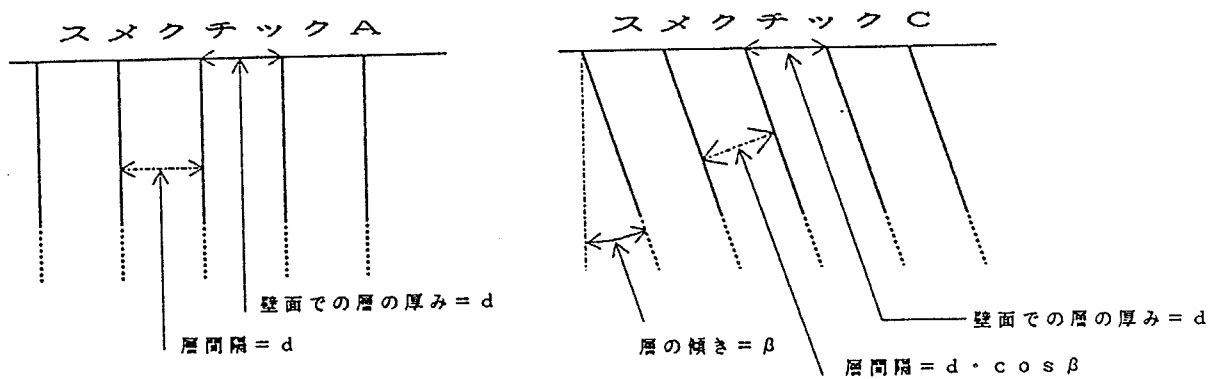
この回折実験は転移点より数度下で行われている。0 度をはさんで、14 度と 13.4 度付近に鋭い回折信号が見られる。回折像がシャープなので、セル中の大部分で層はきれいに平行になっていると考えられる。また、< に折れ曲がっているとすると、その上下を結んだ線は界面にほぼ垂直になっていることが、回折ピークの対称性から推測される。

図 4-26 Clark による X 線の実験結果

次のステップは層がたわむ理由を見い出すこととなるが、この理由について我々が首を捻っている間に一つの解答が既に Lagerwall らによって出されていた。彼らは層構造も考慮した自由エネルギーを計算しておりそれによると分子のキラリティーは層をベンドさせるような作用をする。しかし、ベンドの変形は層の間隔を変化させる筈で Clark らの出した数 10 度という値が単にキラリティーに因るベンド力で実現できるのか疑問もある。例えば、コレステリック液晶が SmA 相に転移する時に、層は平行でピッチが発散するのを考えれば、層の平行性を乱すのに必要なエネルギーとキラリティーに因る自発的変形の強さの違いが、かなりよくイメージ出来る。また、ラセミ体でも層の折れ曲がりがおこるという話もあるので、層が屈曲する原因がキラリティーに関係しているとは思えない。

これに対してより単純に層間隔の変化がたわみの理由だとする考え方もある。図 4-27 (次頁) のように層の間隔がせばまるとそれ以前と同じ層の数を保つためには層が傾いて実質的な層の厚さをもとの値に保ようにするというものである。この考えは比較的説得力があるように思える。しかし、現時点では実験、理論的に確かめられてはいない。

最後にもう一つ層の傾く理由を挙げることにしよう。2 章 14 節の SmA 相 - SmC* 相転移温度のセル厚依存性の話を思い出して頂きたい。あそこでは簡単にセル中での転移



S m C 相になってチルトが生じるとチルト角と同じだけ層が傾かないと界面での見掛けの層間隔を保てなくなる。もちろん、界面で新しい層を作ることがもう一つの解決法であるが、実際には層が傾くことから、界面のアンカーリングはかなり強力であると思われる。

図4-27 層間隔の減少と層の傾き

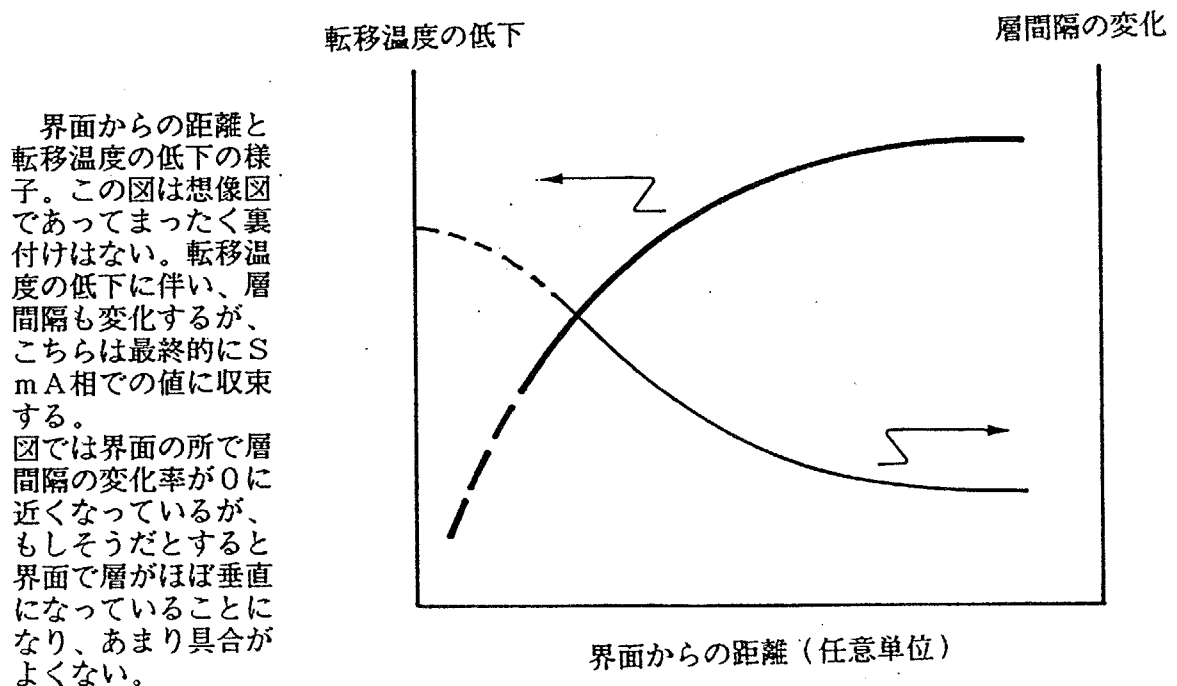


図4-28 界面での転移温度と層間隔の変化

温度は一樣であるとしていたが界面との相互作用で転移点が低下することからガラス界面では転移温度が下がりそれから或る特性長でセル内に転移温度の低下がしみこんでいると考えた方が、自由支持膜での相転移の研究結果との比較などからは現実的である。セル中で転移温度が一樣でなければチルト角もそれに応じて分布しており別の言葉で表すなら、層の厚みが場所によって異なることになる。転移温度の低下は界面近傍で激しいから層は界面で厚くて中央部で薄くなる。このことは図4-23のように層がたわんで傾いていることの理由となりうる。この場合の層の傾きと先程の単純な考え方による層の傾きとは

界面の極近傍で層が曲がっているか、真っすぐなままかだけの差であり、その場所での構造が正確につきとめられればどちらがより真実に近いかが決定できる。

4-13 まとめ

この章ではセル中での分子の配向とスイッチングの過程をまとめた、初めは荒削りだった回位の移動によるスイッチングのモデルはここ2年の間に様々な実験的な支持を受けて一応、確立したものになった。

最後に一つ、図4-26 aのような層の変形が生じているとしたら、それがセル中全ての場所で一様にそうになっているとは期待すべきではないということを付け加えておこう。というのは図4-26 aを紙面に垂直な軸回りで180°回転した変形もまったく同等に考えられ、実際のセル中でどちらかのみ起こっていると考え理由はないからである。セル中でこの2つがランダムに等しく現れたら、この2つの境界には不整合が発生するであろう。そして、それは $\vec{c}$ ダイレクターの配向も巻き込んだ欠陥になるに違いない。それが次の章のテーマである。

4 章参照文献

- 1) N. A. Clark, M. A. Handschy and S. T. Lagerwall: Mol. Cryst. Liq. Cryst., 94 (1983) 213.
- 2) 佐藤 譲 修士論文 東京工業大学 (1983).
- 3) K. Ishikawa, T. Uemura, H. Takezoe and A. Fukuda: J. J. Appl. Phys., 24 (1985) L230.
- 4) T. Shingu, T. Tuchiya, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: J. J. Appl. Phys., 25 (1986) L206.
- 5) 永治 直樹 卒業論文 東京工業大学 (1987).

第5章

フォーカルコニック、転位、回位

第5章 フォーカルコニック、転位、回位

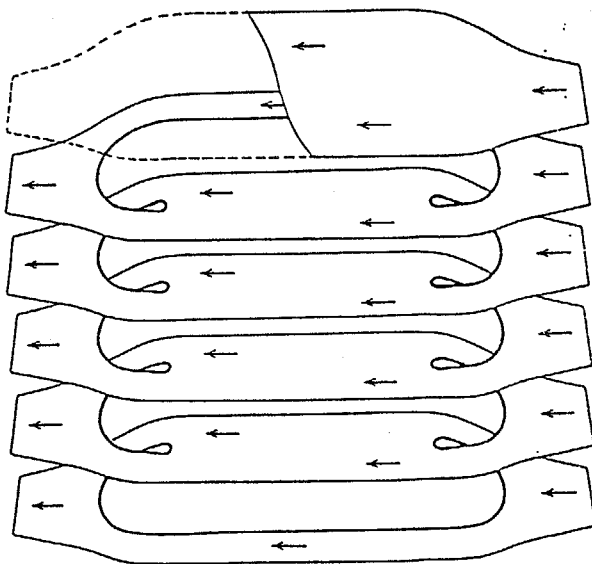
5-1 緒言

かなりの領域に渡ってほぼ一様に配向したセル中にさえも幾つかの明確な線が見られる。これらの線はかなりの直流電場を印加しても前章で扱った回位ループのように消滅したりしない。それ故、これらの線には回位ループ以外の何物かが関連している。そして、その候補としては、何らかの層構造の欠陥を考えるのが妥当であろう。層構造の欠陥としては2章で述べたようにフォーカルコニックと転位が存在する。そこで、本章では、この2つの役者を中心に、層構造の欠陥と思われるものの構造について検討する。

5-2 一様に配向したセル中の転位

層が、欠陥から十分に離れた場所では平行になっているセルの中にはどのような層構造の欠陥が存在するだろうか。このことをこれからの議論の前提として考えておこう。

刃状転位とらせん転位については、その存在は層の微小な回転を生じさせるので、複数の同じ符号の転位が存在するとマクロに層が回転してしまい、一様な配向とは相容れなくなる。しかし、図5-1のようにバーガーズ・ベクトルが互いに打ち消すような（反対符号の）刃状転位とらせん転位がループを作っていれば、その外側では層は平行なままであり、一様な配向と調和できる¹⁾。実際にセル中に見られる折り返している線欠陥が転位だ



層に対して垂直な軸回りにらせんを描いているのがらせん転位で、そのらせん転位の両末端を結んでいるのが刃状転位である。らせん転位に注目すると、右のものでは、層の上をらせん転位の回りを時計回りに動くと、一つ下の層に移動しているのに対し、左のものは上に移動する。これから、両者のバーガーズ・ベクトルは大きさが等しく逆符号であることが分かる。また、刃状転位も、上のものは、奥の方に一層余分に挿入されているのに対し、下のものは、手前に入っており、逆符号になっていることが分かる。このループの外側でバーガーズ回路を考えると転位が存在しない場合と等しくなっている。

図5-1 らせん-刃状転位ループ

とすれば折り返しの回りの領域で層はつながっており平行であるべきであるから、らせん

転位の符号は折り返しで逆転していなければならない。らせん転位の符号が逆になることは実際の転位では巻きが逆になることである。らせん転位には右巻きと左巻きがある。

スメクチック液晶では層の間隔を変える変形に対応する弾性定数は通常の固体と同程度の大きさである。それ故、スメクチック液晶中の転位の大きさは結晶のそれとほぼ同じオーダーと考えてよい。このことはスメクチック液晶中の転位がそのままでは顕微鏡では観察されないことを意味している。スメクチック液晶の転位を直接見る為にはその大きさからいって電子顕微鏡の御厄介にならなければならない。サーモトロピックの液晶はその状態で真空に引けば蒸発して無くなってしまうから、電子顕微鏡にかけることは不可能である（もちろんものすごく蒸気圧の低い液晶ができれば話は別である。ただしその場合でも表面しか観察できない。）。そこで現実にはライオトロピックスメクチック液晶を急冷して凍らせ、それを破断して断面を電子顕微鏡にかけることが行われている¹⁾（サーモトロピック液晶を急冷しても結晶化してしまい液晶のときの状態は保持しないであろう。）。こうすれば刃状転位は破断面の綫状の模様が1本抜けている出発点として、らせん転位はある層の面を見たときにある段差が終わる点として確認できる。これらの観察かららせん転位はかなりの密度で存在していることが分かっている²⁾。

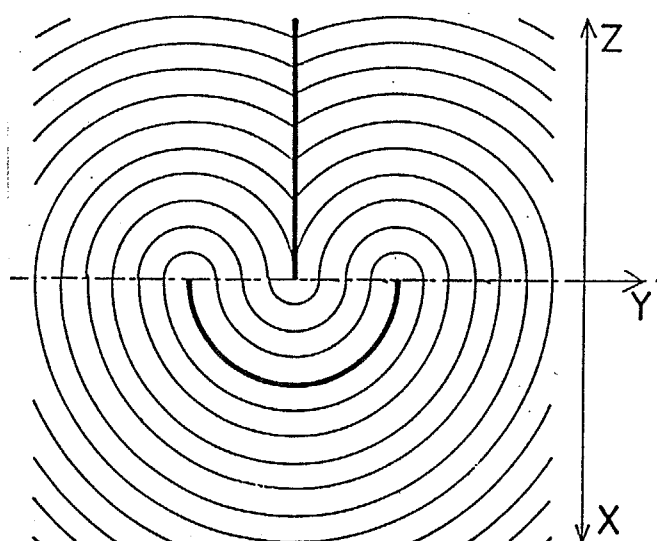
普通の結晶中の転位がエッチングによって、あるいは転位線の周囲に不純物が集まることによって通常の顕微鏡下でも見えるようになるのと同様に、スメクチック液晶でも何らかのデコレーション（修飾）機構がある場合には顕微鏡で転位線を確認できる。たとえば、SmA相-SmC相転移をする系では刃状転位の所では層の法線方向に歪みが生じており、そこではその歪み場の影響で転移温度が僅かに上昇するので、本来の転移温度より少し上からその場所のみ転移し始めるのが見えるという報告³⁾がある。彼らは垂直配向させたくさび型セルでわざと刃状転位を作って観察している。また、彼らによると刃状転位部では $\vec{e}$ ダイレクターが転位線と平行な方向に固定されるというので、強誘電性液晶などで弱い電場によりダイレクターを振った時に固定されて残る部分があれば（層と平行方向で）刃状転位である可能性がある。

SmC*相などのキラルスメクチック液晶で、らせん構造をとっているものではらせん転位にそってバーガーズ・ベクトルだけ移動した時に、 $\vec{e}$ ダイレクターの方向が回転して元の状態とは重ならない。元の状態と重ねるためにはさらに、回転操作をする必要がある。つまり、欠陥の基本操作が平行移動と回転の組み合わせになっている。このような欠陥は転位、回位と区別され、捩位⁴⁾（ディスピレーション）と呼ばれている。SmA相

でのらせん転位は $S m C^*$ 相ではらせん-くさび振位に、刃状転位は刃状-ねじれ振位になる²⁾。

5-3 一様に配向したセル中の回位

回位は単独に存在した場合には遠方でも層の方向が変化してしまい一様な配向とは相容れない。逆に言うなら一様に配向したセル中では回位は必ず複数個集まって総体で回位強度が0になるようになっている。ネマチック液晶では回位の組み合わせはかなり自由であるが、スメクチック液晶では層構造ゆえに幾つかの形に制限されている。それらが2章で簡単に触れたフォーカルコニックである。

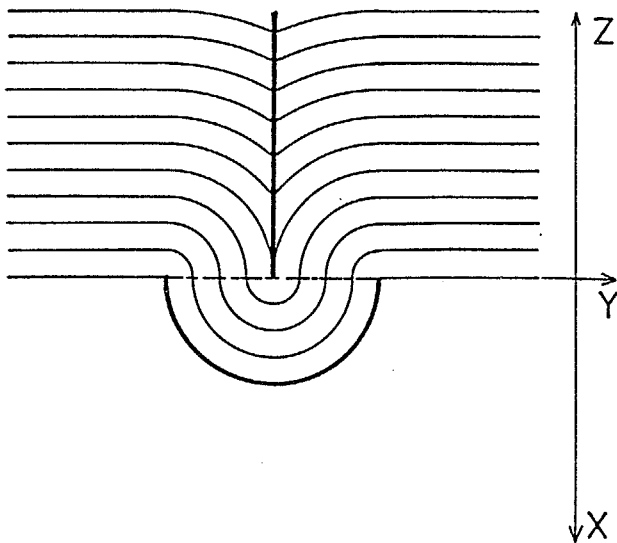


この図は $Z-Y$ 、 $Y-X$ の2つの直交した断面での層の様子を示したものである。フォーカルコニックのループの中心の回位線は $Y-X$ 面内に見えている。また、 $Z-Y$ 面の中央を通っている直線が、もう一方の特異線である。この図は立体的に描いていないために、見にくいかもしれない。経験的には、このような図をおよそ一ヶ月見ていると、立体図を想像できるようになる。この図では両方の断面とも、層は曲がったままで、無限遠方においても、曲率は0にならない。したがって、層を平行に配向させたセル中にはこの欠陥は存在できない。

図5-2 フォーカルコニック

まず2章でも図に示した回位線の強度が+1のフォーカルコニックを取り上げてみよう(図5-2)。回位線のループ全体では強度+2の点回位と等価になっている。フォーカルコニックの中心には層間隔が一定になるという条件の為に-1の点回位が存在するのでフォーカルコニック全体では強度が+1の点回位となっている。従ってこの形のフォーカルコニックはほぼ一様に配向したセル中には存在しない。これに対して図5-3のように+ $\frac{1}{2}$ の回位線がループを作っているフォーカルコニックでは、ループが全体で+1の点回位と等価であり中央の-1の回位と相殺し、フォーカルコニック全体では回位強度が0になっている。

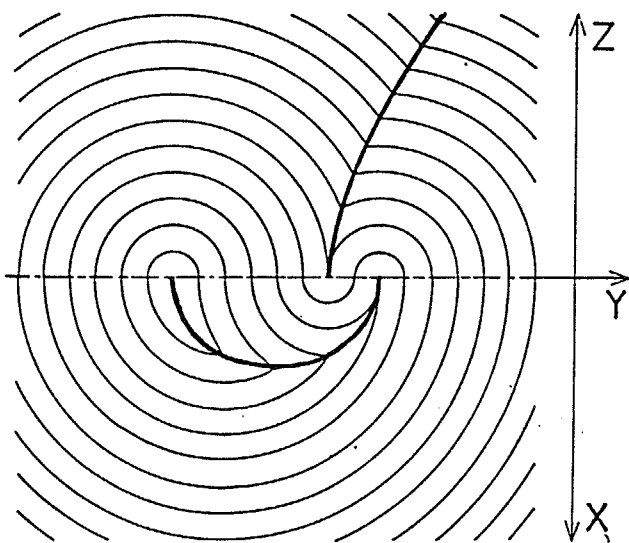
図5-2のフォーカルコニックは回位線が円であったが、図5-4のように回位線が楕円のフォーカルコニックも考えられる。図5-4の例は図5-2と同様に全体の強度が+



このフォーカルコニックは前のものと違いループ線の回位強度が $\frac{1}{2}$ になっている。このため、ループ線の外ではY-X面が層を横切ることがない。また、Z-Y面でも、ループの外側の部分は層が平行になっている。これは、十分遠方では完全に平行な状態に緩和できるので、平行に配向したセル中にも存在できる。じっさい、磁場配向中の試料にフォーカルコニックが見えるが、それらは、基本的にこのタイプである。

図5-3 $\frac{1}{2}$ 回位線のループ

1のため、ほぼ一様に配向したセルには存在しないが回位線が $+\frac{1}{2}$ になったものは存在できる。



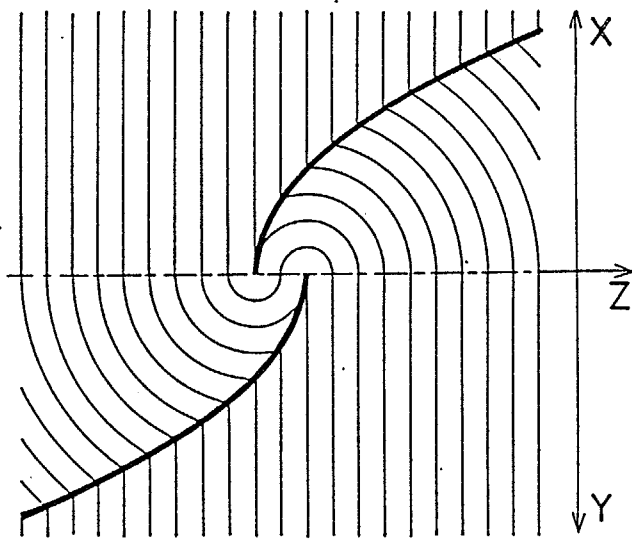
このフォーカルコニックは回位線の回位強度が1のため、図5-2のフォーカルコニックと同様に平行に配向したセル中には存在できない。しかし、図5-3と同様に回位強度が $\frac{1}{2}$ になったタイプも考えられ、それはほぼ平行なセル中に存在するのがみられる。

このタイプのフォーカルコニックでは特異線は楕円と双曲線になっている。楕円は回位線であるが、双曲線は回位線ではない。また、このタイプのフォーカルコニックが連なると、結果的に有限のバーガーズ・ベクトルを与え、刃状転位と同じ影響を与えるようになる。実際には、バーガーズ・ベクトルが大きい場合にはフォーカルコニックの方がエネルギーが低いので、刃状転位がフォーカルコニックに緩和していく。

図5-4 楕円のフォーカルコニック

$+1$ の強度を持った回位が線ループとなったフォーカルコニックについても、その回位線ループがどんどん伸びていって、ついにその形状が楕円から放物線になってしまった場合には、もう一方の特異線も双曲線から放物線となり図5-5のようにそれぞれの断面で $+1$ と -1 の回位が打ち消し合うようになり、ほぼ一様に配向したセル中出现する。このようなフォーカルコニックでは、一方の特異線はセル壁面に垂直な面内にあることが多

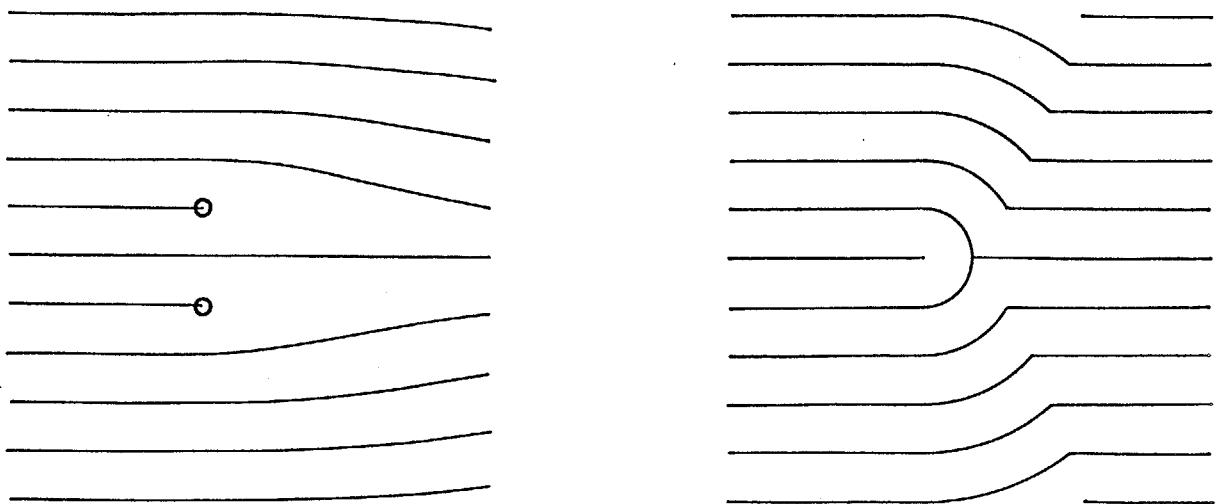
く、顕微鏡下では放物線と直線が交差しているように見える。



このフォーカルコニックは楕円と双曲線のフォーカルコニックが楕円→放物線、双曲線→放物線となった極限と考えれば理解できる。2本の放物線の特異線は何れも回位線ではない。それは、基本的には放物線は開曲線であり、トポロジカルには双曲線に等しく、楕円や円とは異なっているためである。

図5-5 放物線のフォーカルコニック

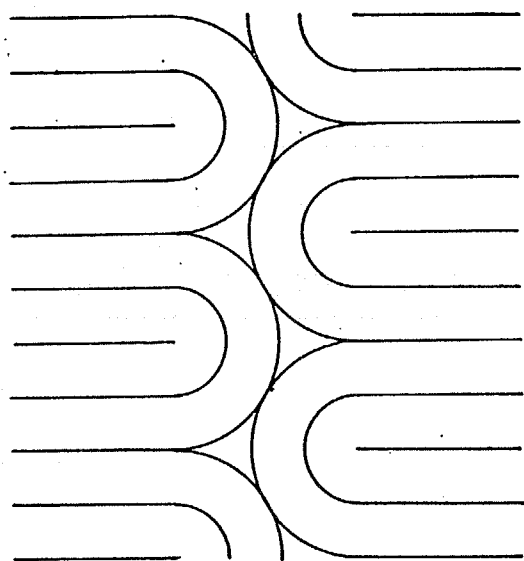
大きさが等しく逆符号の回位の組み合わせは回位強度は0であるが有限のバーガーズ・ベクトルを持つことがある。つまり刃状転位と等価になる（図5-6）。刃状転位のエネルギーはバーガーズ・ベクトルの自乗に比例して大きくなるが、回位ペアのエネルギーは一組の回位の芯のエネルギーと、転位に比較してはるかに小さいダイレクターのスプレイの変形のエネルギーの和である。このためバーガーズ・ベクトルがある値より大きい時には刃状転位は緩和して回位のペアへ、さらに楕円の回位ループのフォーカルコニックの連なりへと緩和していく²⁾。



この図は緩和の途中までしか示していない。最終的にはさらに緩和して $\frac{1}{2}$ の回位線ループの楕円フォーカルコニックの連なりになっていく。

図5-6 回位ペアと刃状転位（両者のバーガーズ・ベクトルは等しい）

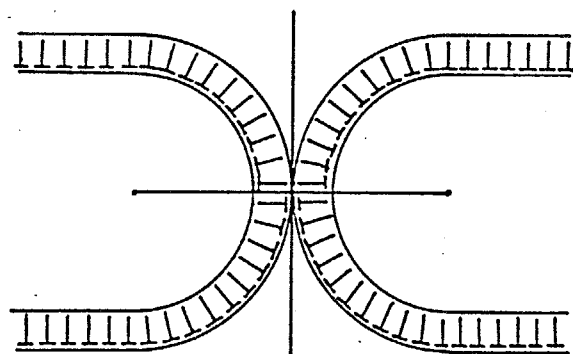
らせん転位に対してもそれと等しいバーガーズ・ベクトルを持つフォーカルコニックが存在する²⁾。それは図5-7のように $+\frac{1}{2}$ の回位線ループのフォーカルコニックを一回りしたときに元の位置からフォーカルコニックの回位線ループの直径分だけ上または下にずらしたもので、回位線がらせん状になっている。



らせんフォーカルコニックを図にするのはなかなか難しい。実際、この図を見ながら「私でも見にくい図なのだから、他の人には理解できないかもしれない…」とため息をついている。基本的には水道のホースを棒の回りととぐろを巻いて巻きつけた様子を思い起こしていただければ、理解の手はずけになるのではないかと思います。

図5-7 らせんフォーカルコニック

SmA相では系の対称性が C_{∞} であるため、同じ C_{∞} の対称性を持ったフォーカルコニックの回りで分子の配向は連続である。それに対してSmC相では系の対称性が C_2 であるため、フォーカルコニックの回りで分子の配向が完全に連続にはなれない⁵⁾。そのためにSmC相のフォーカルコニックでは中心の -1 の層構造の回位からリング状の層構造の $+\frac{1}{2}$ 回位線へ2本の $\vec{c}$ ダイレクターの回位が走っている。(図5-8)



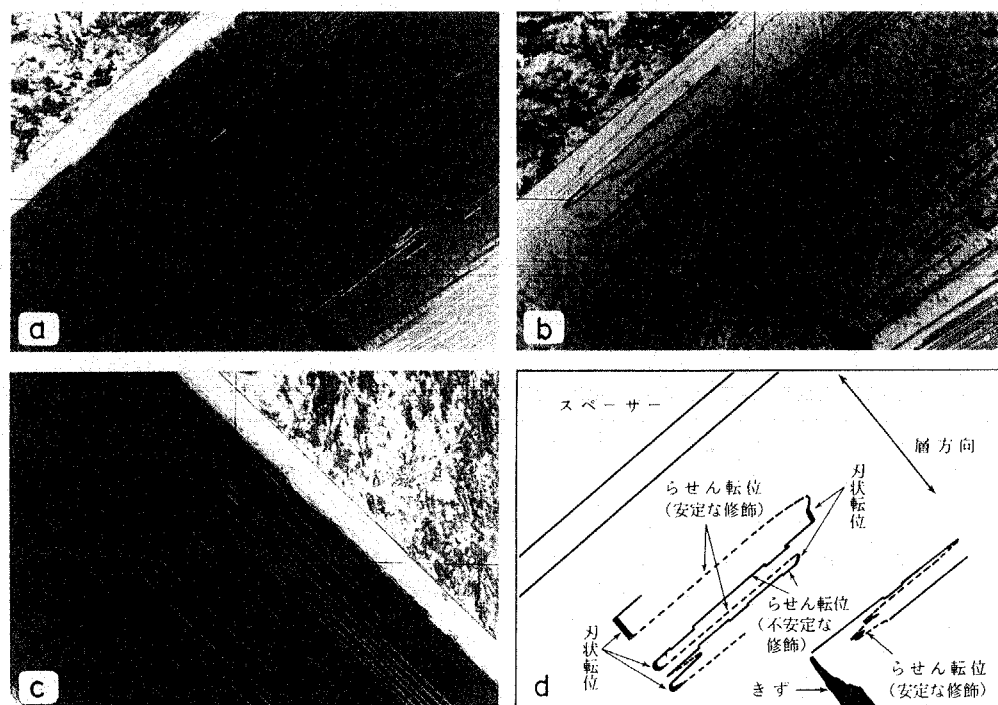
この図もあまり分かり易いとは言えないものである。SmC相の分子の方向は釘の表記法で示してあるが、フォーカルコニックの回位線を結んだ線の所では、釘の頭が逆になっているのが御理解頂けると思う。ここで、 $\vec{c}$ ダイレクターの回位が生じている訳である。

図5-8 $\vec{c}$ ダイレクターとフォーカルコニックのカップリング⁵⁾

5-4 静的な観察から考えた欠陥のモデル⁶⁾

セル中の欠陥の観察は初期の研究では静的に、つまりある程度の電場を印加したあとで、無電場に戻した状態で写真を撮影して行われた。また、当時はツイスト状態の存在を意識しておらず、さらに現時点から振り返ると欠陥線上での別の欠陥の動きなど、重要な情報を逃しており、考えられたモデルは、今から見れば問題の多いものである。しかし、ここでは一応そのモデルについても触れておく。

まず、次の写真を見ていただきたい。



この3枚が欠陥のモデルの基本構造を考えるのに使ったものである。aの写真を見ると欠陥が層の法線方向では折り返しごとに異なって見えているのが分かる。また、層に平行方向では見え方に一本おきということはない。ただし、垂直方向に比較して幅が広がっている。この一本おきの見えかたが偏光子と試料の方向による光の悪戯でないことは、偏光子を回転すれば容易に確認できる。また、cのように電場（およそ数MV/m）を印加した状態でも線がはっきりと見られる。またaの状態の前に印加したのとは逆の電場を印加した後ではbのように垂直方向の欠陥の一本おきの見えかたが逆になる。欠陥線上のスイッチングとでも言えるようなことが起きている訳である。さらに、注意して見ると電場を印加していない状態の写真で細く見える方の線は所々にキンクを持っているようである。

図5-10 セル中の欠陥

SmC* 相の欠陥として最も代表的な回位のみでこれらの写真を説明しようとする、この章の初めにも述べたように、電場を印加した状態でも線がはっきりと見えていることではつまずく。回位のみなら、同じく回位によって見えているらせんピッチと同様に、電場によって均一状態が実現された時には消滅してしまうはずである。では転位はどうだろう、欠陥線を転位とすると、大きさからそのままでは見えないはずなので、何らかの修飾機構を考えなければならない。しかし、それさえ巧くいけば、電場印加によっても消えない理

由等は理解できるようになる。もう一つの可能性はフォーカルコニックである。しかし、フォーカルコニックだとしたらSmA相においてもはっきりと見えているべきである特異線がこの系では見られないという問題があり、「とりあえず」は候補から外してもよい。それ以外のドメイン境界のような欠陥もおそらくはエネルギーが高くてフォーカルコニックなどに緩和するはずだし、またSmA相で見えるはずであるから候補からはずしてよい。そこで、まず、何かによって装飾された転位という線に添ってモデルを考えていこう。（以上の考察は、欠陥がSmA相で既に存在しているという仮定に基づいている。しかし、この点は現在では疑問である。）

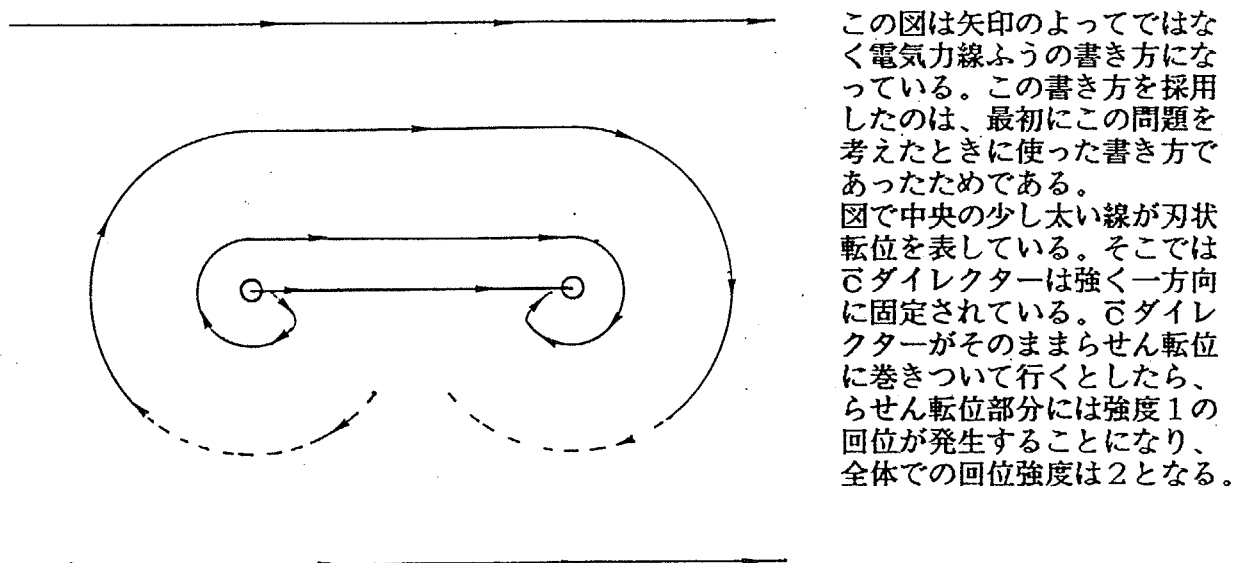
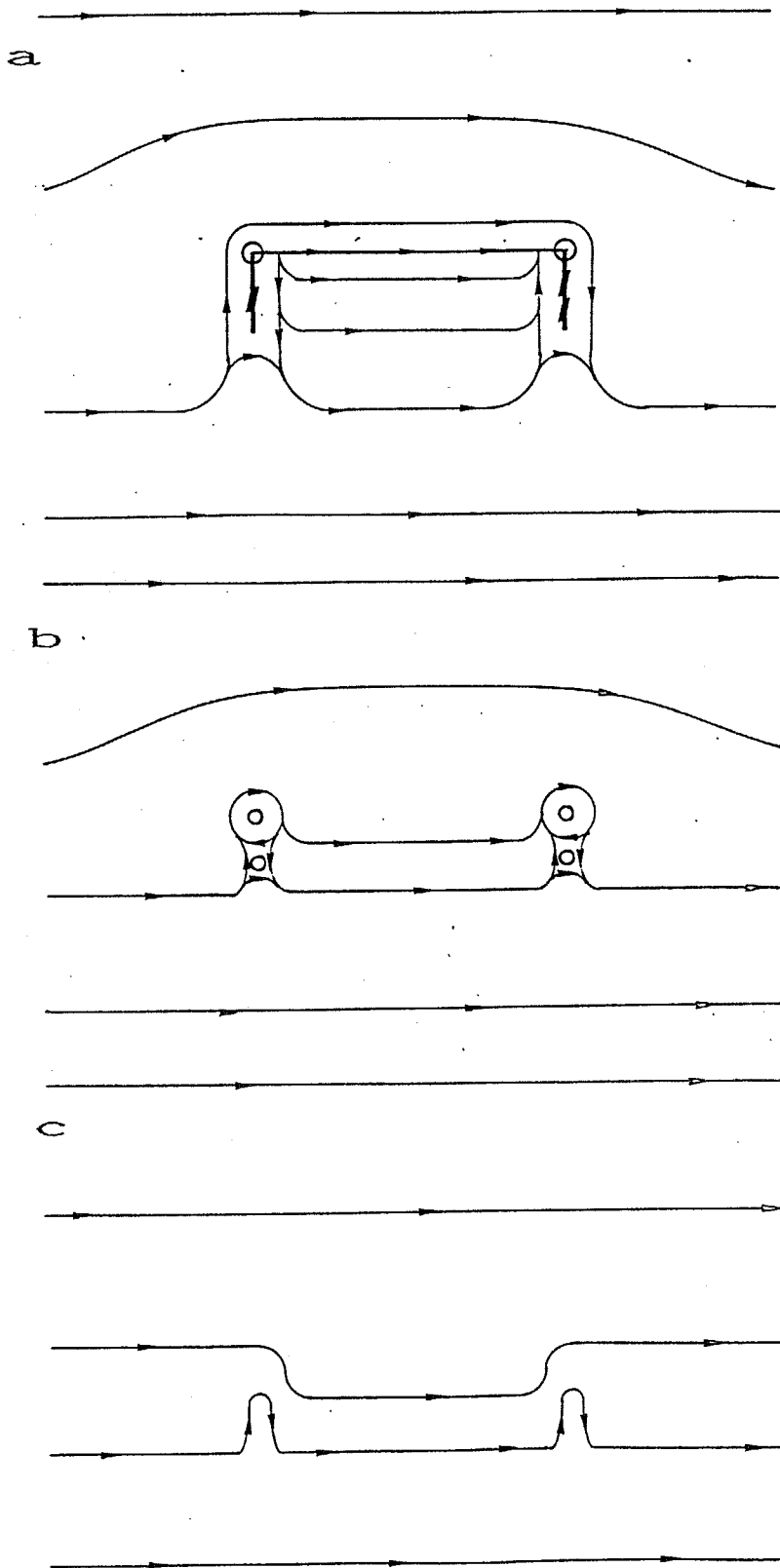


図5-11 刃状転位とその回りのダイレクター

モデルを考えるにあたっては既に分かっていることや、なるべく簡単な所から話を始めるのが一つの方法である。今の場合、それは欠陥が層に平行に走っている部分にあたる。この部分は、欠陥が転位だとすれば刃状転位になっているはずである。Lagerwall らのくさび型垂直配向セルでの観察³⁾によれば、刃状転位の所では $\vec{c}$ ダイレクターは転位線に平行な方向にピン留めされている。ピン留めの方向はエネルギー的に等しい2つの方向が存在するが写真では電場を印加した後なので一方に揃っていると考えてよい。では刃状転位の両端から、 $\vec{c}$ ダイレクターはらせん転位にどのようにつながっていくのであろうか。もしらせん転位でも $\vec{c}$ ダイレクターのピン留めが起こるなら、 $\vec{c}$ ダイレクターは刃状転位の末端からそのまま、らせん転位に巻きついていく（図5-11）。しかし単にまきついただけでは図5-11に示したようにらせん転位上に強度1の回位が出来てしまい、 $\vec{c}$ ダイ

レクターが大局的に平行という条件が満たされない。そこで、らせん転位と刃状転位の接点の近傍に -1 の回位が存在してらせん転位上に出現する $+1$ の回位を相殺する必要が生じる（図5-12）。らせん転位の所ではこの -1 の回位は、らせん転位の近傍に存在す



aは図5-11と同じ面の図である。先程と同じように刃状転位の所では $\vec{c}$ ダイレクターが固定されており、らせん転位に巻きついていくようになっている。しかし、先程とは違いらせん転位から捻じれ回位が層内を下に走っている。捻じれ回位の下端はb図に示した -1 の回位につながっている。このため転位・回位一回位ループの外側では $\vec{c}$ ダイレクターは平行に配向している。

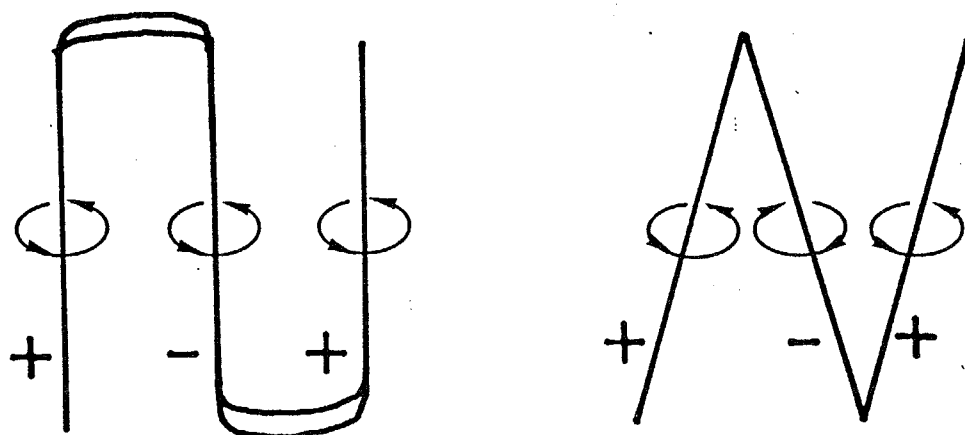
bは転位ループの内側を示したものである。らせん転位上に $+1$ 回位があるが、その近傍に -1 回位が存在して全体の回位強度を0にしている。本来プラスとマイナスの回位の間には引力が働き両者が近くにある場合には合体して消滅してしまうことが考えられるが、今の場合は、 $+1$ の回位が転位で固定され安定になっているために、そのような対消滅が起こらないものと考えられる。

cは転位ループの直ぐ外側での $\vec{c}$ ダイレクターの様子を示したもので、転位線等の影響で大きく配向が変化している部分はあるものの、回位は存在していない。

図5-12 刃状、らせん転位付近の $\vec{c}$ ダイレクターマップ

るだけ（図5-12b）だが、らせん転位が刃状転位につながる面では、+1の回位と-1の回位もつながって強度1のねじれ回位となっている（図5-12a）。そして、回位ループの外側には回位は存在しない（図5-12c）。

では、このモデルで観察結果をどれだけ説明できるか調べてみよう。まず、転位による歪みが刃状転位の方がらせん転位より大きくまた遠方まで広がる³⁾ことから欠陥の層に平行な部分は層に垂直な部分に比較して幅がひろい理由が、定性的に理解できる。また、一本置きに見えかたが変わることの理由は、らせん転位の符号とその回りの強度1の回位の回りかたに気を付ければ説明できる。らせんの回りかたは刃状転位の両端で逆になっている。それに対して $\bar{c}$ ダイレクターの回位は刃状転位で $\bar{c}$ ダイレクターが一方向に固定されているのでそれをそのまま延長すれば同じ回転方向でらせん転位に巻きついていく（図5-13）。従って刃状転位の方端では右（左）巻きのらせん転位に右巻きの回位が巻きついており、もう一つの端では左（右）巻きのらせん転位に右巻きの回位が巻きついている。この両者では回位のエネルギーは異なるであろうから見えかたも異なることに不思議はない。



U字欠陥

V字欠陥

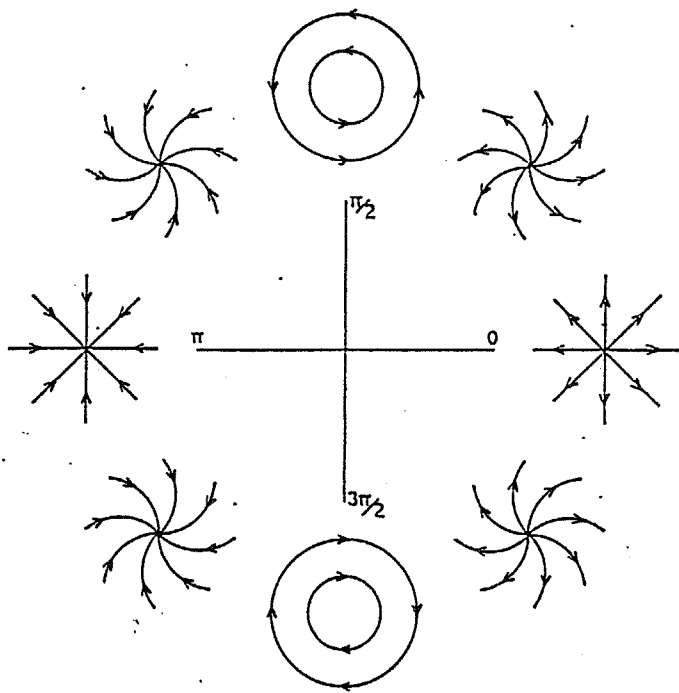
U字欠陥では刃状転位部分で $\bar{c}$ ダイレクターが固定されるので、らせん転位上での回位は同じ回り方に制限される。それに対し、V字欠陥ではらせん転位が直接つながっているので、 $\bar{c}$ ダイレクターの固定がなく、転位線ごとに回位の巻きも逆になりうる。

図5-13 U字欠陥とV字欠陥での転位の符号と回位の巻き

それに対してV字に折り返す欠陥では一本置きに見えかたが異ならない。これはこのような欠陥では刃状転位での $\bar{c}$ ダイレクターのピン留めがなく折り返しの所で図5-13のように $\bar{c}$ ダイレクターも向きを変えられるためと考えられる。

次に、欠陥線上にキンクが見られることがあるのはどうしてか説明しよう。そのための準備としてまず、転位の回りの $\bar{c}$ ダイレクターの回位についてもう少し詳しく眺めてみよ

う。図5-14に+1の回位の動径に対する角度(c)による形の変化を示した。ここで、 c が0と π のものは図からは回位点に対する矢印の向きが逆になっているので、両者は区別可能であり、エネルギーも異なっていてよさそうに見える。しかし、 c が0の回位を裏から見ると c が π になっており、この2つは、同一面にあるときは区別が付くけれども、実際には等しいものである。同様に考えれば $\pi/2$ ($3\pi/2$) $\pm\delta$ の回位はエネルギーが等しい。それに対して c が0(π) $\pm\delta$ の関係にある回位は系がアキラルの場合にはエネルギーが等しく、キラルの場合には異なる。



電気力線との類推からは、 c が0の回位と π の回位はプラスの電荷とマイナスの電荷のような関係にあるのではないかという気がするかもしれない。しかし、電荷とは異なり回位は両方ともプラス符号のものであり、両者が合体して消滅してしまうようなことはない。

図5-14 c の値と回位の形

らせん転位に回位が巻き付く場合には c の値が $\pi/2$ ($3\pi/2$) $+\delta$ と $-\delta$ のものが等確率で出現するであろう。そして、らせん転位上で、 $+\delta$ から、 $-\delta$ ほどの程度の割合で移るかは、その間のポテンシャルの高さによって定まる。ここで、らせん転位と回位の巻きがエネルギー的に有利な場合と不利な場合を考えると、不利なものでは有利な物に比較して巻きが緩くなっている、すなわち、 $\pi/2$ から、より大きく離れていると考えて良いであろう。もしそうならば、そちらでは2つの巻き状態の間での移り変わりが少ない。ところで、図5-12では c が $\pi/2$ の+1回位の回りに-1の回位がある場合であったが $\pi/2$ から $\pm\delta$ 離れた+1回位回りの-1回位を考えると、図5-15のように+1の回位に対して異なる位置に-1の回位が落ち着く。このため、らせん転位上で+の回位の c の値が飛ぶと、+の回位自体は変化しないけれども、それとカップリングしたマイ

ナスの回位の位置が変化し、線の折れ曲がりが生じる。

図中心の座標は c パラメーターの値を示している。 c の値が π ずれると -1 の回位は $+1$ の回位に対してやはり π だけ位置を変える。

ただし、この図の -1 回位の平衡位置はエネルギーによって求めた物ではなく作図時に図の対称性を考慮して決定したものである。

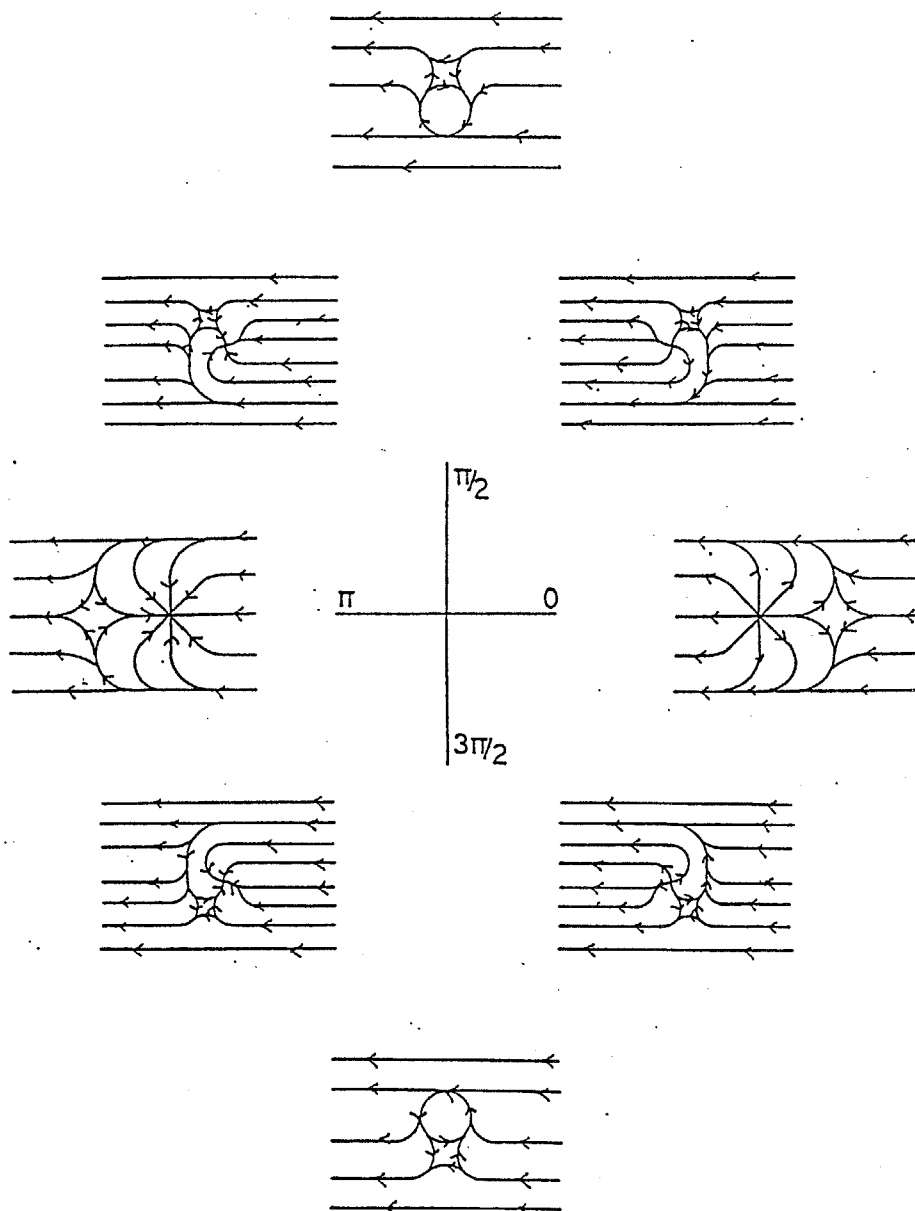


図5-15 c の値と -1 回位の位置

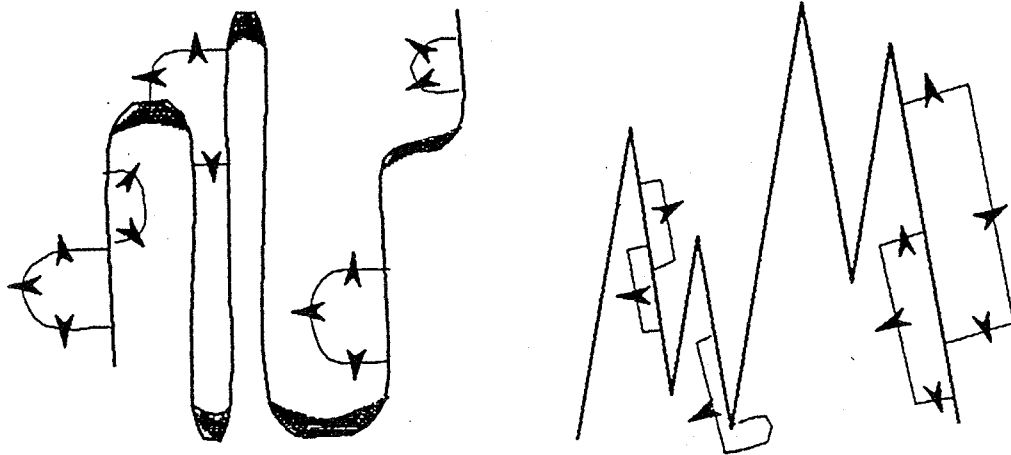
5-5 静的なモデルの問題点

以上述べたモデルはそれが考えられた時期のことを思えばなかなか素敵なものであった。しかし、その後この単純なモデルでは説明できないことが観察され、さらにこのモデルを作るときには考慮されていなかったことも分かり、現在ではかなりの手直しなしでは生き残れないことが明らかになってしまっている。

問題の第1番目はこのモデルを作る時にはツイスト状態が安定に存在することが知られ

ていなかったことである。そのため、写された写真を単純にユニフォーム状態のものと仮定してしまっているが、それが真実かは明らかではない。もし、写真がツイスト状態の物であったとすると、話は全く異なってしまう。というのは、ツイスト状態では欠陥線の所で回位強度の和が0ではなく、+1または-1になっているからである。

次の問題点は、欠陥線から発生する回位の本数である。先程のモデルでは欠陥部で欠陥に+1の回位が固定されており、その回りに-1の回位が存在する。従って欠陥から発生する回位はマイナスのものただ一種類ただ一本のはずである。しかし、現実には欠陥線から2本の回位が発生する場合も見られる。また、モデルでは全ての欠陥線に-1の回位が捕らえられているから、どの線からでも回位が発生し得るはずだが、実際には回位は一本おきにしか発生しない(図5-16)。



U字欠陥

V字欠陥

U字欠陥からは先の丸い側からループが発生するのに、V字欠陥からは平たい方が発生する。このため、U字欠陥部とV字欠陥部がつながっている欠陥線から回位が発生する時には、U字欠陥部では上で折り返す欠陥線から回位が発生し、V字欠陥では下で折り返す方から発生するようになる。

図5-16 欠陥線から発生する回位の形⁷⁾

欠陥線から発生する回位の形も問題である。欠陥線から発生する回位の符号は一種類というモデルの予想とは異なりV字欠陥から発生する回位線の形と平行部を経て折り返す欠陥(U字型欠陥)から発生する回位線の形は異なる。4章の議論からすれば、これは欠陥線から出てくる回位の符号が異なることを意味している(図5-16)。これは、V字欠陥とU字型欠陥ではその構造が異なっている事を意味している。

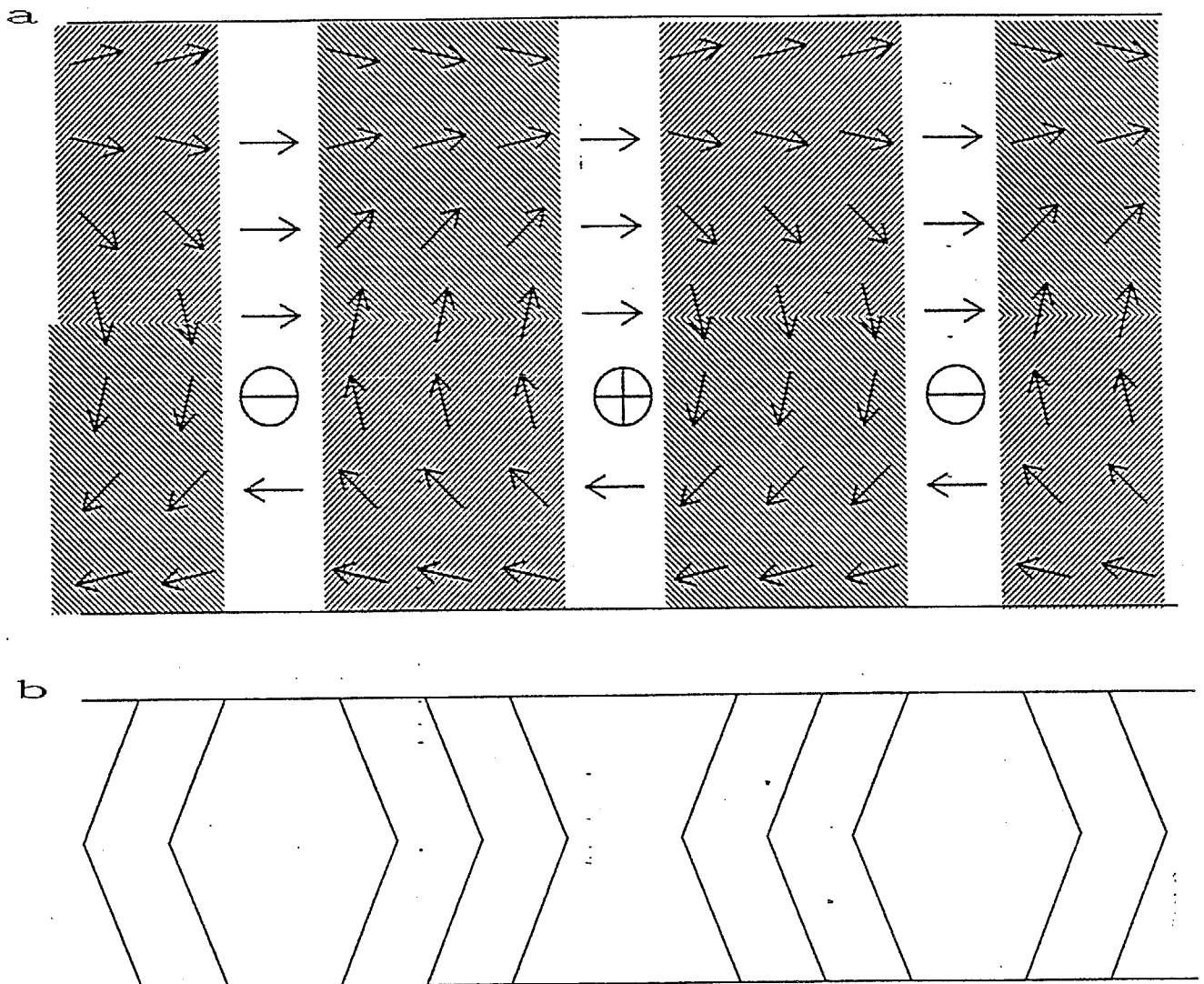
V字欠陥とU字型欠陥が異なったものであることは、スイッチング時の欠陥線上の模様の動きからも確認されている。スイッチング過程でV字欠陥では欠陥線から回位が発生してから欠陥線上で何らかの動きが見られる。これに対して、U字型欠陥では欠陥線上で何

かが起こってから、回位線が発生する。

以上で単純なモデルにどのような問題があるか、ご理解頂けたと思う。以下の節で、これ以外に層の屈曲構造のことも考えてモデルを考えていく。

5-6 ツイスト状態を考慮したモデル

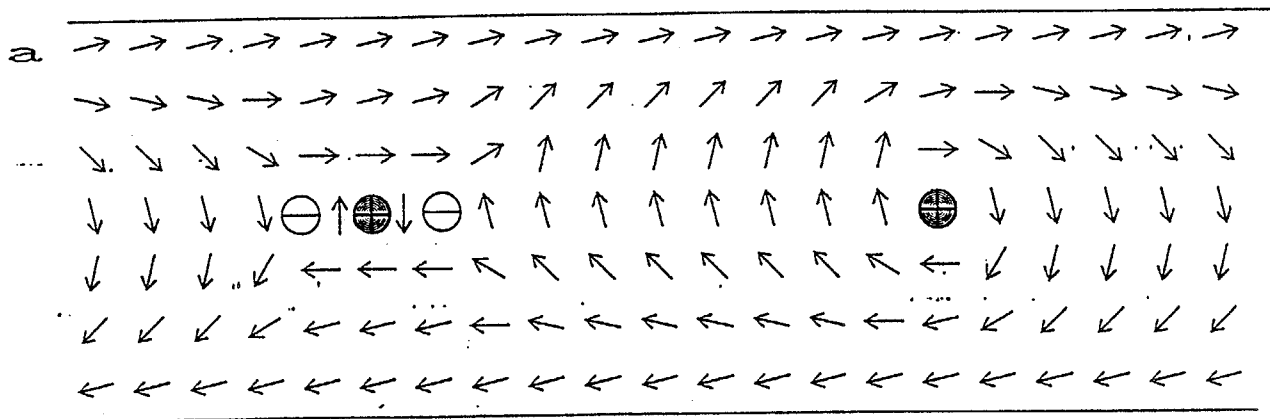
現在のところ我々は層が2通りの逆向きで等価なベンドをとっていると考えている。この仮定の下で、現在問題にしている欠陥は、逆向きにベンドした層の間に存在する。従って図5-17に示したようにダイボールの平均値がセルの厚さ方向に関して同じ方向を向



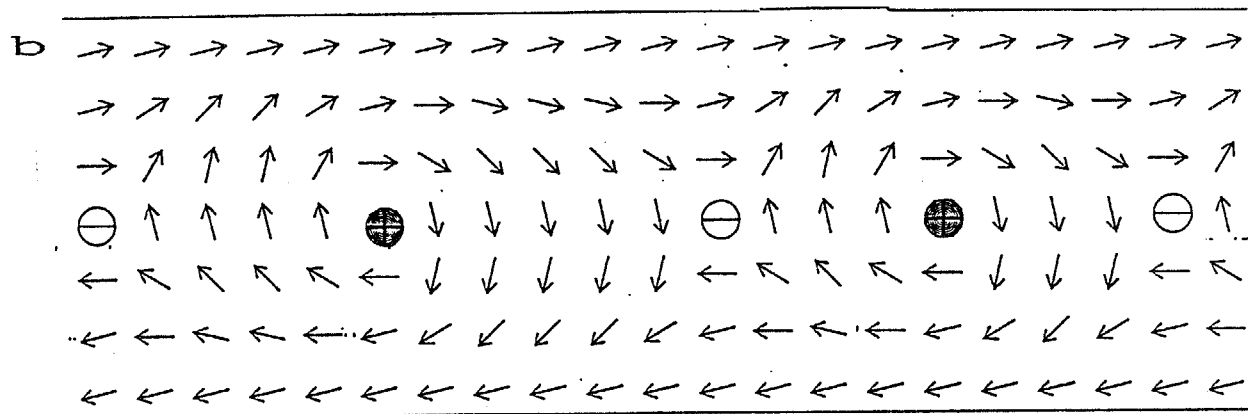
aで $\vec{c}$ ダイレクターの様子をbで層の屈曲の様子を示してある。斜線を引いた部分が層が屈曲している部分で、その間の白く抜けた所が境界領域である。境界領域ごとに、層の屈曲の方向が逆になり、 $\vec{c}$ ダイレクターの回りも逆になっている。このため、ツイスト状態では境界ごとに、 ± 1 の回位が交互に存在することになる。

図5-17 欠陥の両側での層のたわみとツイスト状態の様子

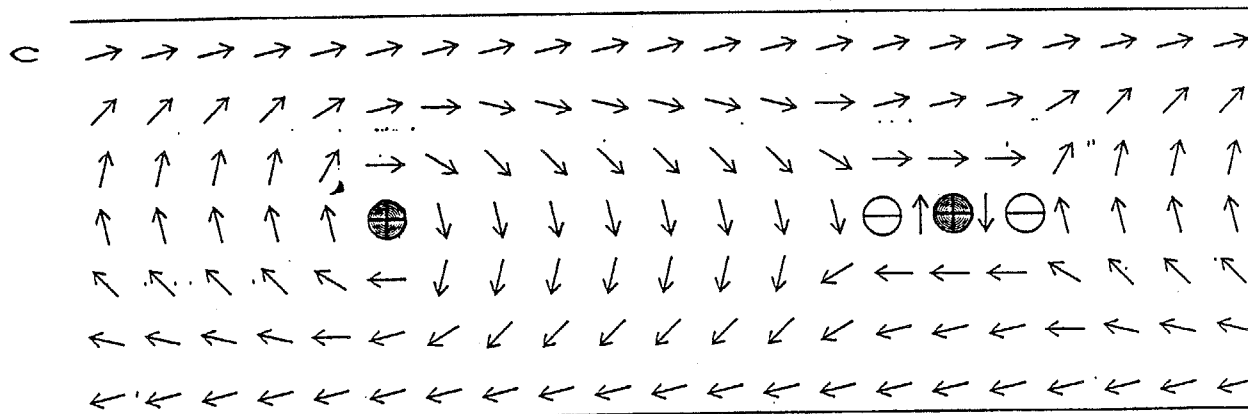
くような状態を考えると、欠陥の両側でツイスト状態での $\vec{c}$ ダイレクターの巻きが逆になる（欠陥線ごとに T_R 状態を好むか T_L 状態を好むかが逆になる。）。このために、欠陥



-1の回位が二つ片方の欠陥線に捕まっている



-1の回位は移動して2本の欠陥線の中央にいる



-1の回位は先程とは逆の欠陥線に捕まっている

図5-18 スイッチング前後の回位線的位置

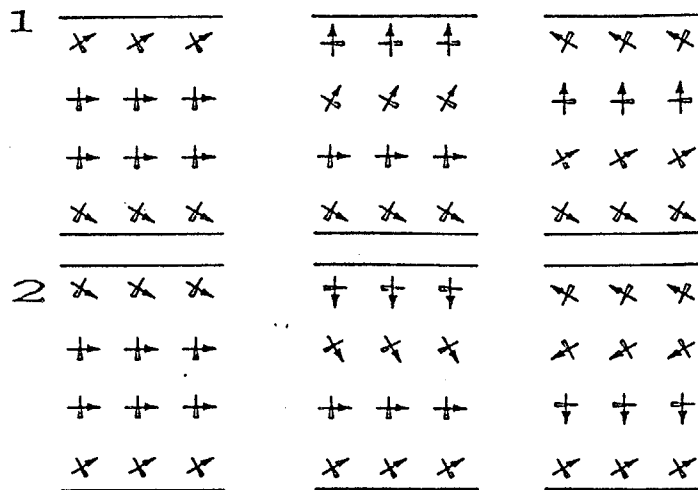
線での回位の強度は大きさは1で一本毎に符号が逆転する。ここに、前の静的なモデルから欠陥線は転位でありそこでは+1の回位がピン留めされているという仮説を流用してみよう。すると、欠陥線のうち回位強度が+1となるべき所では、欠陥線に捕らえられた+

1 回位がその値を与えるのに対して、もう一方の欠陥線では、 -1 の回位が2本、その近傍に存在しなければならない。このため、欠陥線ごとに回位の本数は1本、3本、1本、3本…となり、一本おきに太さが異なることになる。また、一方の欠陥線からのみ回位線が2本発生し、となりの欠陥線からは回位が発生しないのも必然となる。この状態から、ツイスト状態内でのスイッチングが起こると、欠陥部の回位強度が入れ替わる（図5-18）。しかし、この絵からは欠陥線上のキンクや細かい動きは説明できない。

ツイスト状態内のスイッチングの後、さらに電圧をかけてセルが均一状態になったら欠陥回りのダイレクター配置はどうなるだろうか。この問題を考えるためには、界面での分子の反転の様子が重要になる。我々の考えているプレチルトからすれば、欠陥線の両側でツイスト状態が均一状態になるときの分子の反転は図5-19aのようになるはずである。この結果、欠陥線の部分では回位強度が全体で $+1$ の所では -1 の回位が発生し、全体で -1 の所では $+1$ の回位が発生し、何れも均一状態に移行した時には回位強度は全体で0になる。この状態は、先程の静的なモデルと連続につながっている。しかしモデルの妥当性を主張するためには、欠陥線上での回位ループの動きをさらに観察する必要がある。

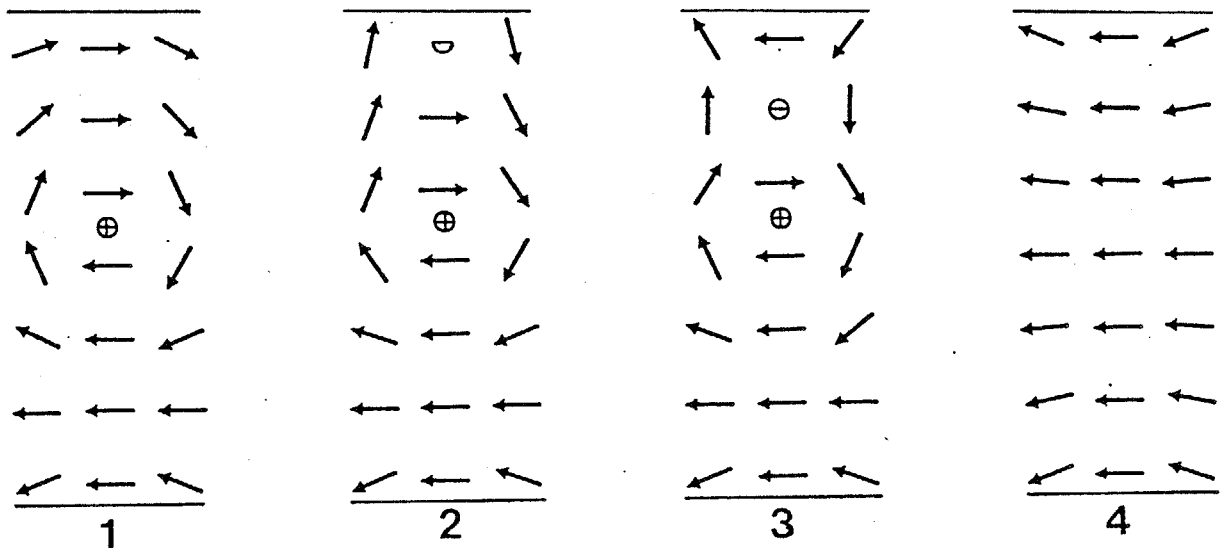
5-7 -1 の回位を抱え込んだ欠陥線の構造

ではもう一方のタイプの欠陥線はどのような構造になっているのであろうか。こちらは $+1$ の回位を吐き出すから、欠陥線には合計で -1 になる回位が抱え込まれているはずである。単純にらせん転位に -1 の回位がピン留めされているとしてモデルの絵を描くことは簡単である。しかし、らせん転位には先程は $+1$ の回位が巻きついているとしていたのだから、それでは余りにも自己矛盾に対して鈍感であることになる。せめてコアの部分の違いについて何らかのコメントを付けなければならない。上のモデルでは欠陥線はらせん転位であるとした。それ故、バーガーズ・ベクトルの大きさによってらせん転位がピン留めする回位の符号は変化するという凡そ信じ難い主張をするのでなければコアの構造としてらせん転位以外のものを考えざるを得ない。そこでここではその候補として静的なモデルの所での議論には目をつぶってらせん状のフォーカルコニックを拾ってくることにしよう。このことは、SmC相になって初めて層が屈曲することが明らかになった今となつてはほとんど後ろめたさを感じずに行えることである。セルが均一状態であるとする、本章3節で述べたようなかたちで、フォーカルコニックの回りは回位強度が0でらせん状の層構造の $+$ と回位線の間にはダイレクターの回位が走っている構造が実現している可能性

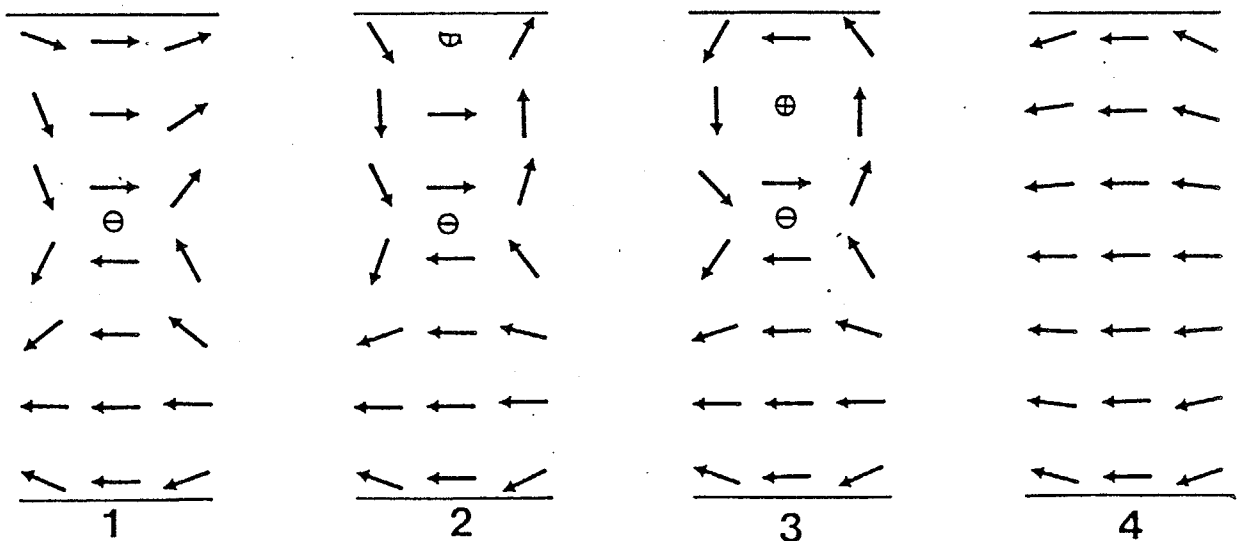


1と2のそれぞれのシリーズは2つの屈曲部分でのCダイレクターの反転を示したものである。分子が界面に平行ならどちら回りになるかは偶然によって定まることになるが、プレチルトがある場合には回る方向は必然的に定まることになる。従って層の屈曲部の境界でCダイレクターの反転がどうなるかも一意的に定まる(bとc)。

a ツイスト状態から均一状態への移行と界面での分子の回転



b 中心に+1回位がある場合には-1回位が界面から発生する

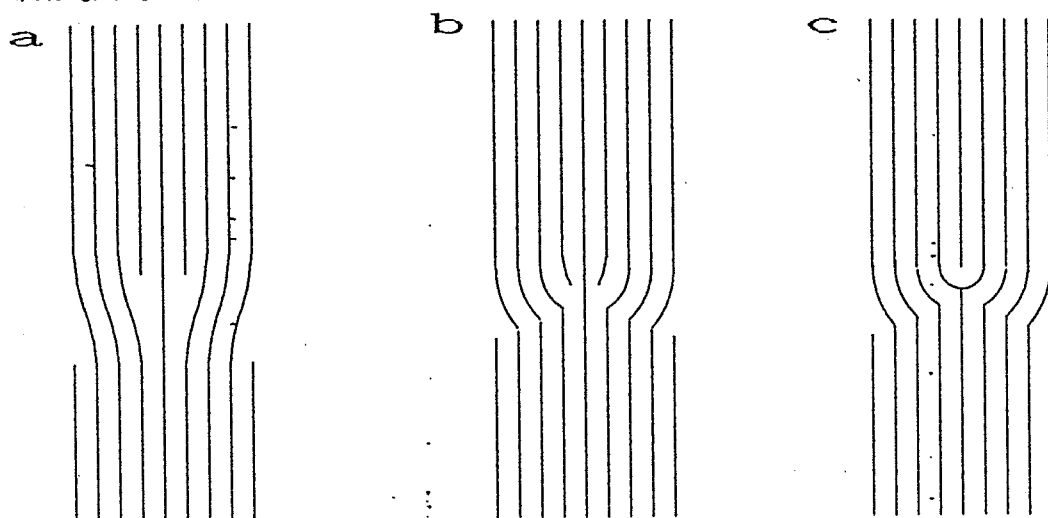


c 中心に-1回位がある場合には+1回位が界面から発生する

図5-19 ツイスト状態から均一状態に移る時の欠陥の変化

がある。フォーカルコニック自身は π ダイレクターの+1回位に相当するものであるから、全体として回位強度が0になるためには欠陥線に-1の回位が取り込まれているはずである。ところで、フォーカルコニック自身は円筒対称性を持っているので内部の π ダイレクターの回位を吐き出した場合には+1回位になるはずである。これらの変換のため、おそらく欠陥線上でかなり複雑な動きが見られることになるであろう。

ところで、実験からは一本の欠陥線の途中から、欠陥線から発生する回位の形(符号)が欠陥線がそれほど変化していないようなのに変わる場合や、それまでは、直線的な回位線を出していた欠陥線が、高電場などのショックを受けた後は曲線的な回位線を出すようになる場合が見つかっており、両者は簡単に移り替わる構造であると考えた方がいい。そこで、ここでらせん転位とらせんフォーカルコニックの移り変わりについて、調べておこう。らせん上での転位からフォーカルコニックへの移り替わりを、そのままらせん上で図にしようとする、極めて描きにくいので、一部を平らに展開して図にした(図5-20)。回位ペアが転位と等しいバーガーズ・ベクトルを持つことから予想されるように、両者は移り替わる。ただし、この時には、転位のバーガーズ・ベクトルは2以上でなければならない。



2本の転位線が、合体して±1/2の回位ペアに移り変わる様子を示した。この図をらせん転位のある断面と思って頂ければ幸いである。

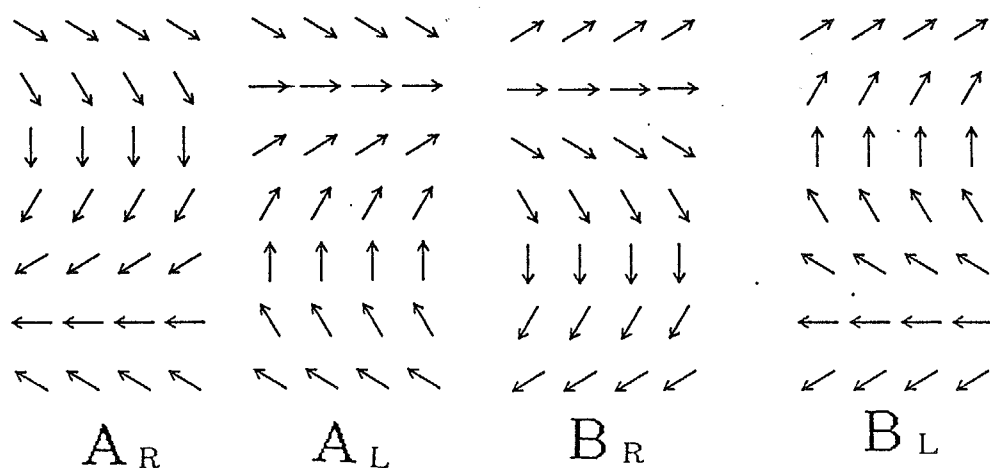
図5-20 転位からフォーカルコニックへの移り替わり

5-8 回位の符号とループの形

ここで大きな問題に直面する。それは、V字欠陥とU字欠陥のどちらが+1の回位を抱え込んでいてどちらが-1の回位を抱え込んでいるかである。この問題に答を出す一つの方法は回位ループの異方性からループの回位の符号を何とか決めてしまうことである。こ

の考えかたによる試みは幾つかはなされたが、現実にはそれらは推測の域を脱しておらず、結果的に正しい答を与えた考え方も確率的な値からどれほど進歩していたかは定かではない。結局、この問題に対する回答は層の折れ曲がりとの関係から、氷治とClark らによって独立に異なった方法で与えられた。ここでは、氷治の方法に従った議論を紹介する。

図5-21を見ていただきたい。界面でのプレチルトの方向とセル上面から下面へのダイレクターの回転方向によって4つのツイスト状態が出現する。これらの状態のクロスニコル下での色調を計算すると、 A_R と B_L が等しく、 A_L と B_R が等しく、両者の間は異なっている。ここで A_R と B_L はダイボールのセル厚方向に対する平均値が等しいので、この方向に電場を印加しても両者は同じ反応を示し、どちらの状態になっているか区別できない。しかし、両者でセル面に平行な方向のダイボールの平均値は逆なので、横方向に電場をかけることができれば、どちらの状態が出現しているか決定できる。氷治は測定用電極と、温度勾配発生用電極のあいだに電場をかけ、色調を観察した。このことから、回位線の符号をもとめると、回位ループの曲線側が+符号の回位であることが確立された。



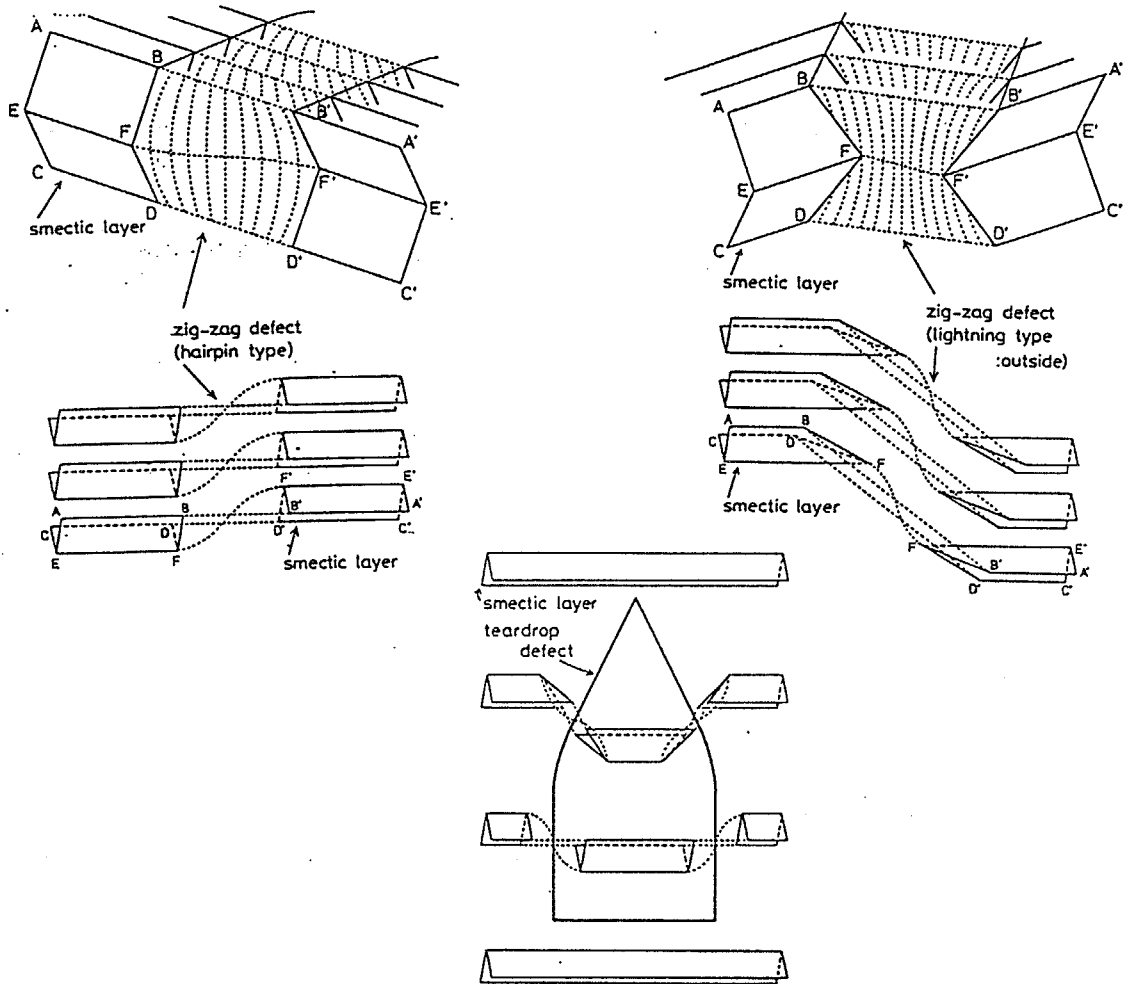
実際のセル中ではこれら4つのツイスト状態状態が実現されている。 A_R と A_L が同じドメイン中にあり、 B_R と B_L がもう一方のドメイン中にある。

図5-21 4つのツイスト状態とそれらの色調

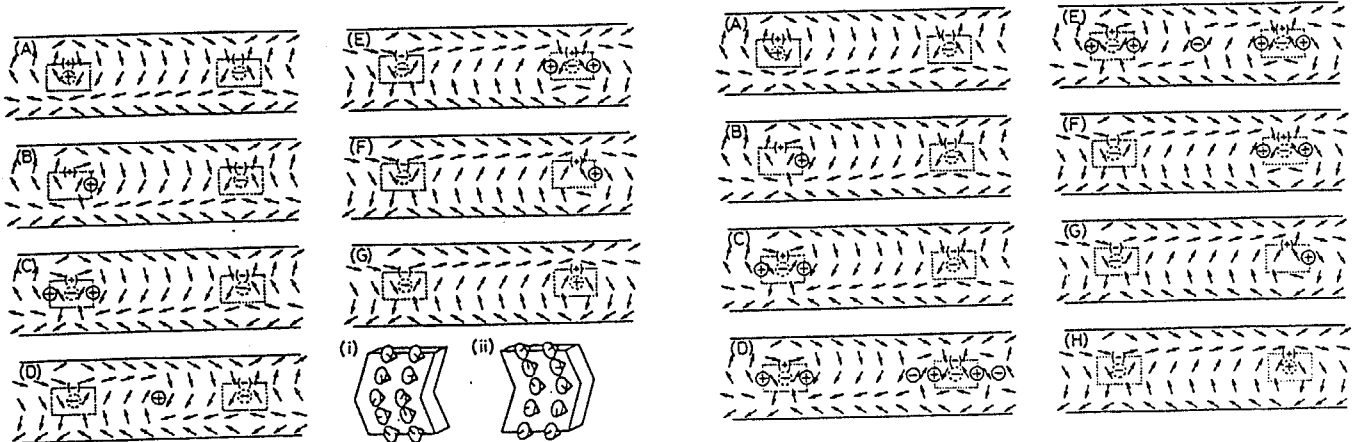
5-9 領域の構造

さて、この章の最後に、これまでの情報を出来るだけ取り入れて、「現時点」での2つの逆の折れ曲がりを持った層の間の欠陥構造を考察することにしよう。この境界の構造については、既に大内(図5-22)とClark によってそれなりのモデルが出されている。

a



b

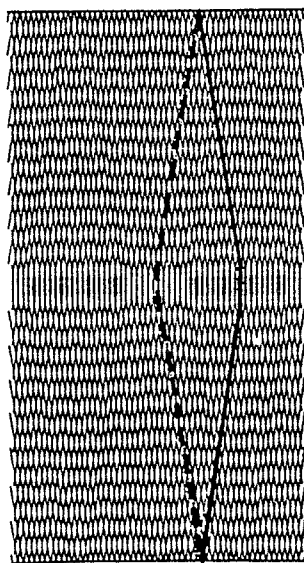


大内のモデルでは基本的に2種類の層の折れ曲がり構造を考えている(a)。片方は界面で層は素直につながっているが、もう一方は界面で層のずれが生じている。これより、この2種類の折れ曲がりの境界では、バーガーズ・ベクトルが層のずれ分の転位を生じることになる。それに対応する変異が実際に存在しているかについて疑問がないでもない。また、このモデルでは欠陥部分での回位の挙動をあまり巧く説明できない可能性がある。層の屈曲によっては、基本的には電場に逆らって回位を固定できないと予想されるので、この考えに従ってスイッチングの様子を説明するためには、この境界部で ± 1 の回位が対になって発生するような状況を考えなければならない(b)。これはかなり不自然である気がする。また、それぞれの欠陥線に特定の回位が捕獲される機構も必ずしも明確ではない。

図5-22 大内のモデル⁷⁾

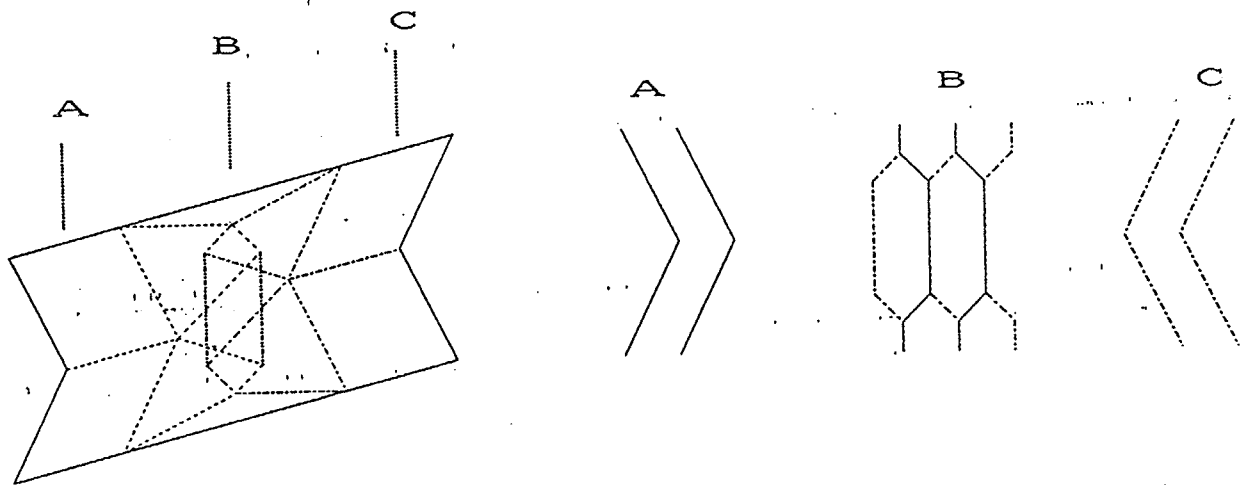
しかし、両者のモデルとも基本的にはトポロジカルな欠陥を含まないものである。Clarkのモデルは、2種類の欠陥線をまったく意識しておらず、この点に問題を抱えている。大内は2種類の欠陥構造を提唱しているが、それぞれの構造が回位を抱え込む機構については必ずしも説得力のある議論を展開していない。また、大内の2種類の構造はかなりの大きさの転位を介さなくてはつながらないように思える。さらに、両方のモデルともU字の折り返しとV字の折り返しの選択理由についてはふれていない。以下の節ではこの章の底流となっている、回位と結合した転位・フォーカルコニックという立場から、大内やClarkらのとは異なったモデルを展開しよう。

図5-23にセルを層に平行に折れ曲がりの「く」がはっきり見える方向から描いた図を示した。折れ曲がりのく領域と>の領域を重ねて描いてある。図では、層の界面に対する傾きは約 10° とし、 $1\mu\text{m}$ を 10cm としてある。図で線の間は 0.7mm でこれは実際には約6層分の厚みに相当する。>とくの関係をはっきり示すために1層だけ太い線で示してある。両者は界面で同じ位置にいるが、中央ではおおよそ15本分…実際の液晶の層では100層近く…ずれている。この図から感じられるのは、従来の層のずれが1層分程度であるような印象を与える図は、誤った認識を与える可能性があるということである。実際、そのように食い違いの少ない図からは、転位の存在は不自然なものに思われるであろう。しかし、ここでは図5-23の印象を頼りに、転位を導入して食い違いを減らした構造を考えよう(図5-24)。この図は2つの領域の近傍での層の様子を描いたものである。この図で、興味深いのは、境界に2本のお互いの符号が逆のらせん転位(フ



図の大きさの都合上混みいったものになっているが、中央の2本の太い線に注目していただきたい。この実線と破線は境界をはさんでの層を示したものである。両界面の部分で層が動かないとしたのは、X線や光学スペクトルの実験から、ある層の上の界面と下の界面を結んだ線は界面にほぼ垂直になっていることが分かっており、これから、界面で層は非常に動きにくいと期待されるからである。

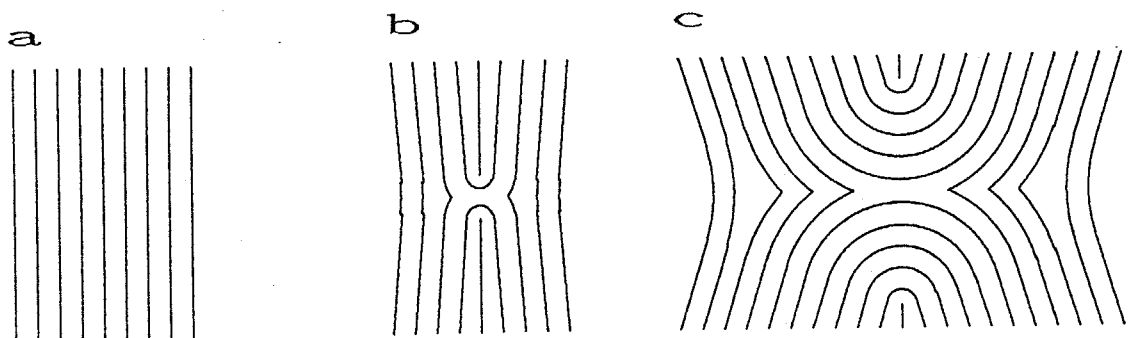
図5-23 折れ曲がりの実際に近いイメージ



左の図のそれぞれの位置での層に垂直な断面を右に示した。Bが境界の転位を含む部分である。転位は境界部で中央より上に一本、下に一本層に垂直に走っている。このような転位が存在すると、境界部の全幅は転位がない場合に比較して狭くなる。このため、系全体のエネルギーも小さくなると期待できる。

図5-24 2本の欠陥線を含む境界構造モデル

フォーカルコニック) が出現していることである。転位線が偶数本なのは、上下の界面で層が動いていないとしたため、2本の転位線のバーガーズ・ベクトルは打ち消しあっている。ここで、図では転位線を2本としているが、実際の欠陥でバーガーズ・ベクトルが大きい場合にはそれ以上の数になっている可能性を指摘しておこう。何故なら、らせん転位は1次近似では自己エネルギーが無いとは言え、他の欠陥との類推からバーガーズ・ベクトルが大きい場合には複数の欠陥に別れた方が全エネルギーが小さくなると期待できるからである。その極限では、境界の断面図は網目構造になる。

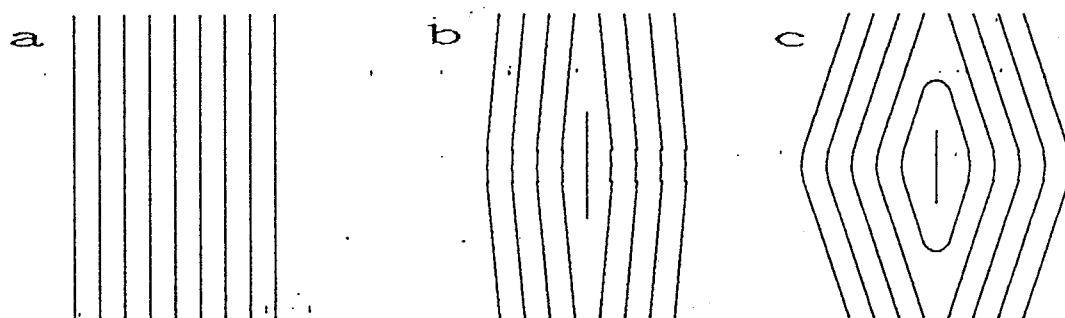


aからcへと層の傾きがきつくなる。この図では層のつなぎ替えは起こるが、既にあった層を完全に消し去ることや、新しい層を作ることはまったくない。

図5-25 ><部での変形の進行と層の再配列

らせん構造につながる折り返しの部分では、らせん転位(フォーカルコニック)は、等しいバーガーズ・ベクトルを持った刃状転位・回位ペアに接続している。まず、「><」部分の構造を考えよう。図5-25に層に屈曲がない状態から、折れ曲がった状態への変形の様子と、境界での層の構造を示した。図ではU字の折り返しにつながる部分からは、

＋の回位が発生することを考慮して、欠陥構造として回位ペアを採用している。ここで、興味深いことに、この変形の過程を通して層のつなぎ変えは起こるが、新たな層の形成や存在していた層の完全な消滅が起こる必要はない。ところが、「<>」部で、同様な層の屈曲過程を考えると中央部に新たな層が発生する必要が生じる（図5－26）。ここでは



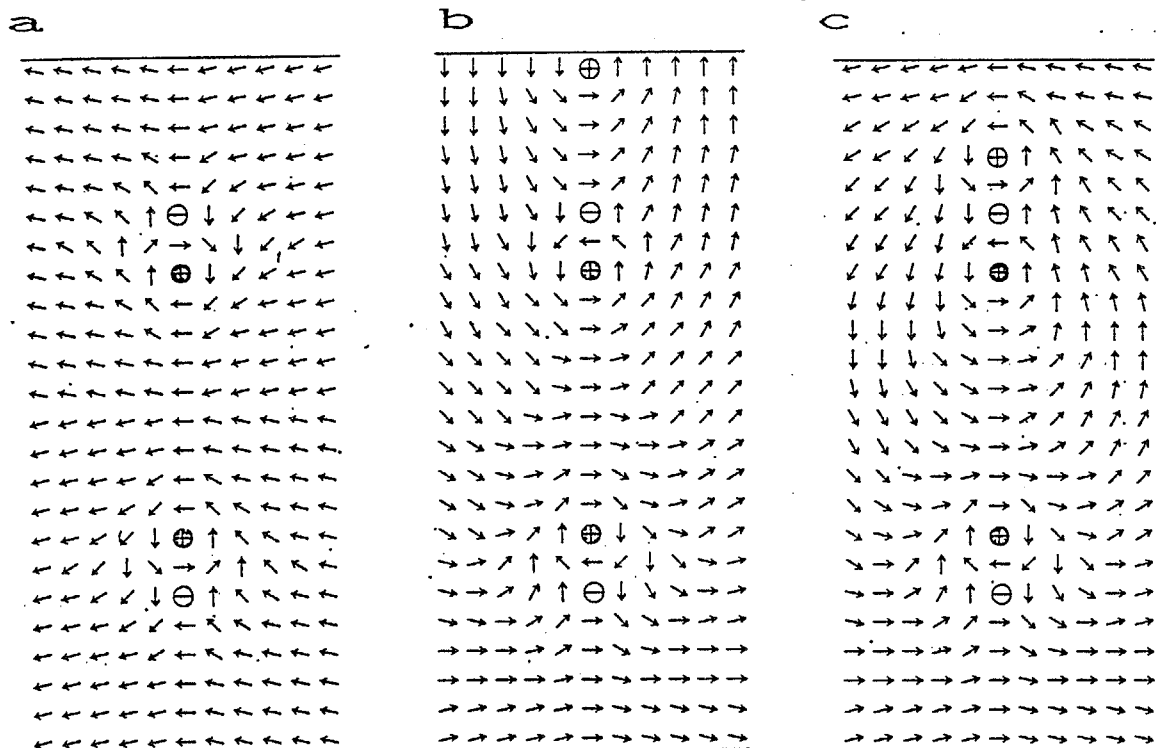
この図では中央部でまったく新しく層が出現している。
図5－26 <>部での変形の進行と層の再配列

新たな層を形成するのに必要な障壁の高さは計算しないが、このことが、「<>」部ではU字型の折り返しとならずに、V字型に…こうすれば、刃状転位の成分を持ったらせん転位の折り返しで、折れ曲がりによる歪みを吸収できる…折り返す理由であろうと指摘しておこう。また、この考えによればV字の折れ曲がりの角度は、大内の言うように層の幾何学的な構造によってではなく、転位線の単位長さ当たりのエネルギー（刃状成分が多くなるほど大きくなる）と全長（刃状成分が多くなるほど小さい）とのかねあいで、全エネルギーが最少になるように定まっていると理解できる。

この欠陥構造と、回位とのカップリングは基本的には1本線の欠陥と同様に考えられる。違いは、欠陥線部分に2つの回位が捕らえられていることになるため欠陥部分の回位の数が、均一状態ではプラス（マイナス）2本とマイナス（プラス）2本に、ツイスト状態ではプラス（マイナス）のもの2本とマイナス（プラス）のもの1本か、プラス（マイナス）のもの2本とマイナス（プラス）のもの3本になるかである。この回位の数は欠陥部分での全体の回位強度から定まっている。欠陥部分での転位と回位の様子をスイッチング過程を通して示す（図5－27、（次頁））。

ここで、転位線の他に回位が1本しかない場合にはそれぞれの転位線のそばに等価な2つの安定した場所を持つと期待される。そして、それらの間での飛びはキンクとして観察されるであろう。

転位線回りのcダイレクターの配向を考えることは大変に興味ある問題であるが、観察された事実が少ないので、ここではこれ以上議論を進めない。



aが均一状態でb、cでツイスト状態に移行している。aで回位のうち、+のものはハッチングを掛けたのは、こちらの回位が転位に捕まっていて、変わらないのを忘れないようにするためである。ここで後にgと比較するために、aでマイナスの回位が+の回位の外側にあることを注意しておいて欲しい。

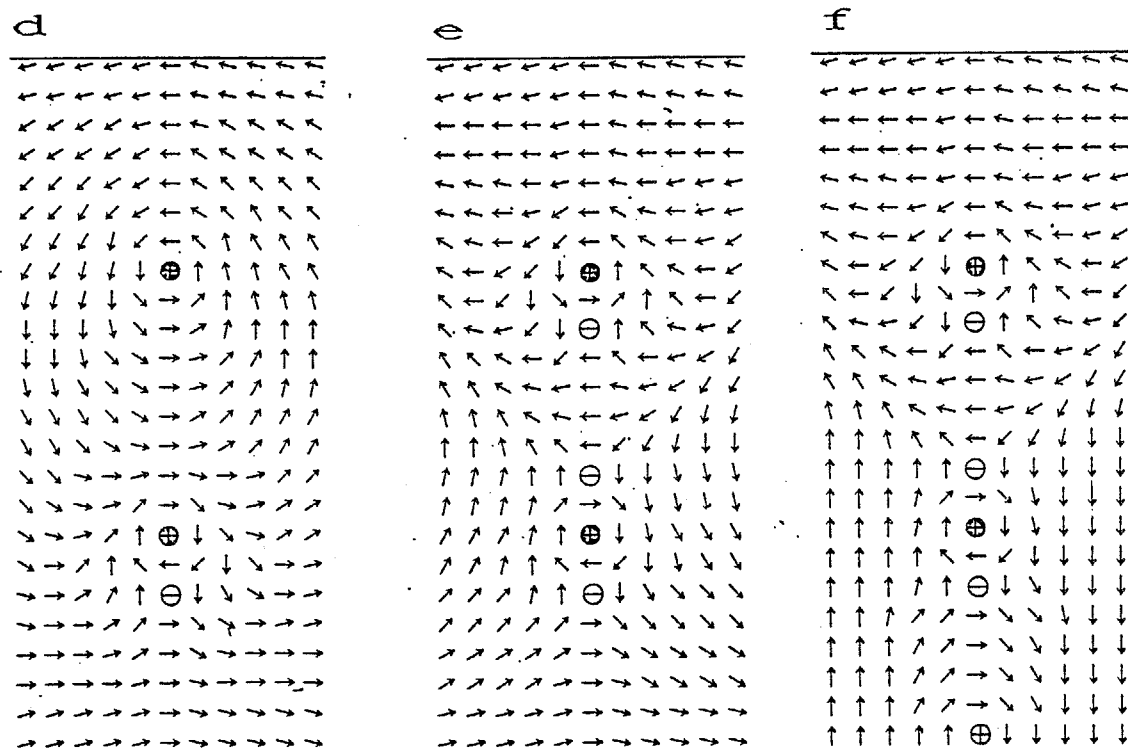
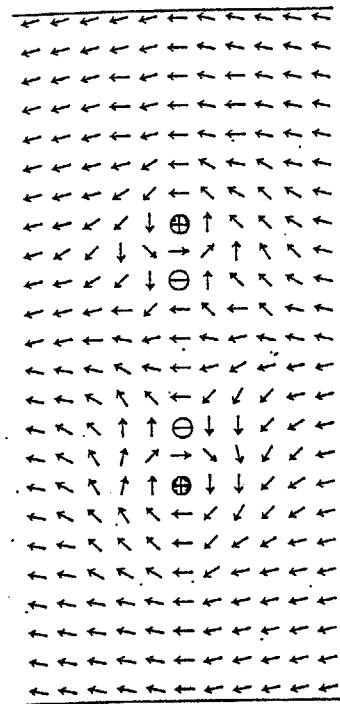


図5-27 2本の欠陥線を含む領域での回位のスイッチング (続く)

g



gの図がaとは逆の均一状態を示している。この図ではaとは逆にプラスの回位の中にマイナスの回位が存在している。このことは、均一状態でもスイッチング終了後に線が異なって見えることの説明を与える。

gからaにスイッチングするときには均一状態からツイスト状態になるときに界面でマイナス1の回位が発生して、eの状態になり、それからdを経て、ツイスト状態から均一状態になるときにまたマイナス1の回位が発生し、aに戻る。この発生する回位の符号は今までの話と矛盾ない。

図5-27 2本の欠陥線を含む領域での回位のスイッチング（続き）

5-10 厚いセルでの層の変形とcダイレクターのカップリング

らせん周期が観察されるような厚いセルでの層の変形とその影響は今の所、ほとんど研究されていない。もし、そのようなセルでも屈曲が生じているのだとしたら、フォーカルコニックが、SmA相からSmC相に転移し、温度が下がるにつれて、傾きあるいは壊れていくのが観察されるはずであるが、そのような報告は未だなされていない。このことは、あるいは厚いセルでは層がそれほど屈曲しないことを意味しているのかもしれない。しかし、50μm厚程度のセルについては、土屋の観察した、1らせん周期あたり、2組の回位ループの存在例からして、かなりの屈曲が生じている場合があると考えられる。

土屋の観察によれば、回位ループはセルの両界面付近からそれぞれ中央部近くへと伸びており、このことはセル中央にらせん構造が存在するとすれば、かなり奇妙なことである。なにしろ、あえてその場所に回位が居る必然が存在しないのであるから。そしてまた、回位ループを2組に分けたところで、回位線の全長は長くなることはあっても短くなることはまず期待できないのであるから。

しかし、ここでセル中央ではらせん構造が存在していないとすれば、問題は全てなくなる。セル中央のらせんのない部分と界面と中央の間のらせんのある部分との間には、回位

が存在しなければならないからである。あるいは、セル中央ではらせんが消滅しているという考えはある困難を別の困難に置き換えただけのものであるように思われるかもしれない。しかし、そうではない。我々は層が屈曲していることを知っており、そして屈曲部分では層の変形とcダイレクターの間にカップリングが生じることを知っているのである。このカップリングを通してcダイレクターがセル中央である方向に固定されていれば、必然的にセル中央にはらせん構造がなくなる。ただし、このカップリングはそんなに強いものではないことを注意しておこう。というのは電場の印加によって2組の回位は消滅するからである。

この場合にセル中の分子の配向は土屋の与えた図(図2-26)とは少し異なり図5-28のようになっていると期待される。現状では1らせん周期に対して2組の回位ループが存在することから、逆にそのようなセルでは屈曲構造があるに違いないと考えている。

X線回折実験をすればセルに屈曲構造があるかは確実に調べられるので、その実験を行っ

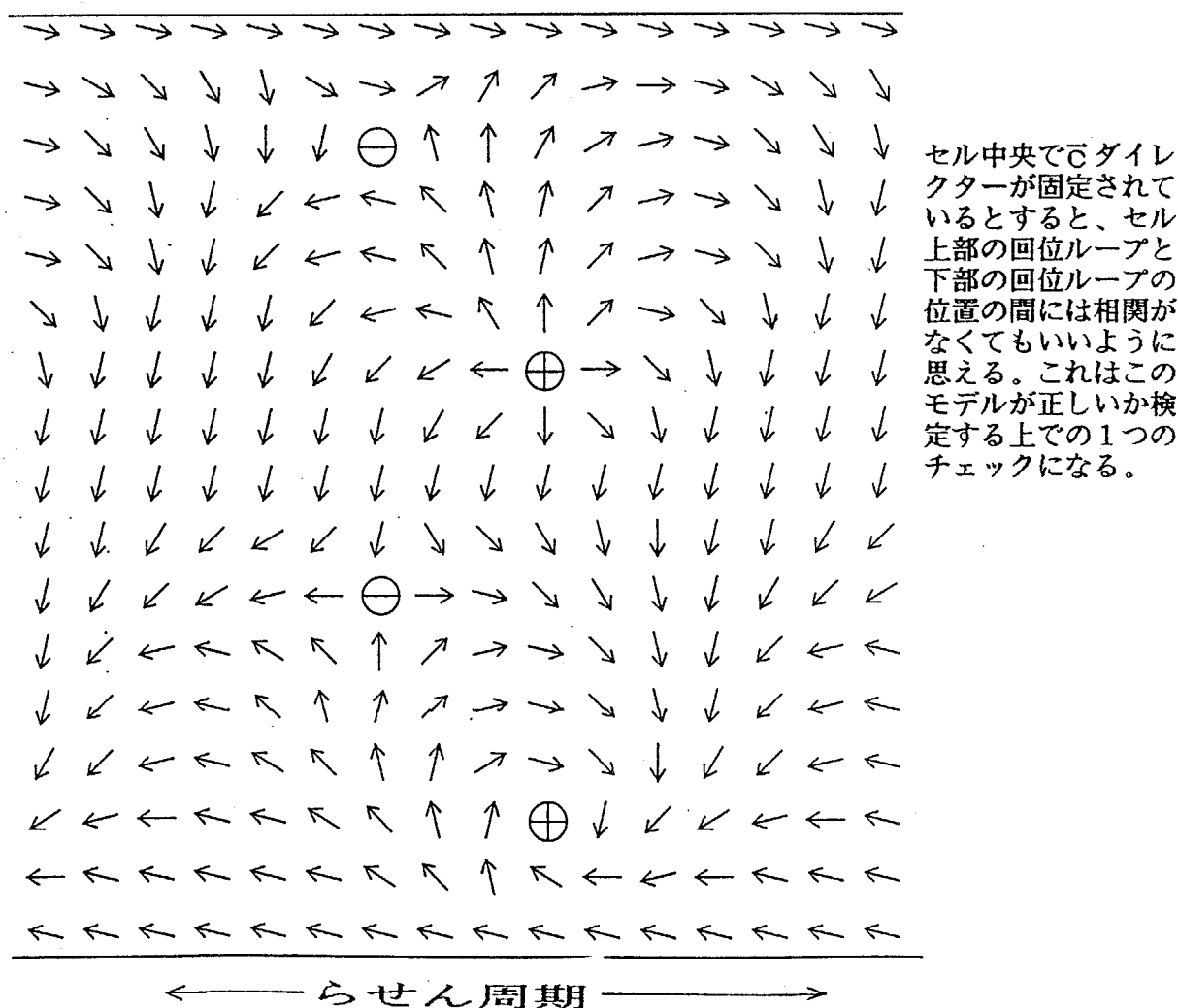


図5-28 中央部でcダイレクターが固定されている場合のらせん構造との兼ね合い

た上で、セル中のらせん構造との対応を検討していけば、セルの屈曲の度合いと、 π ダイレクターのカップリングの強さに関する知見が得られるであろう。

5-11 終わりに

本章では、層の折れ曲がりの境界構造について考察した。従来の欠陥を含まないモデルに比較して、欠陥を含むモデルは今までの観察結果からは現実に近いように思われる。しかし、本章で扱った問題は残念ながら、未だ解決のついていないものである。最近の層の屈曲を意識した観察と、X線による測定等から答の見い出される日も遠くはないと思われるが、その時に、ここで示した、反対のバーガーズ・ベクトルを持つ広い意味での転位ペアのモデルが生き残るかどうかは分からない。だが、この問題は私の修士論文の時から課題でもあるので、私がここで示した答からそう遠くないことを祈るしだいである。

第5章参照文献

- 1) M. Kleman and C. E. Williams: *Philos. Mag.*, 35 (1977) 33.
- 2) M. Kleman: *Points, Lines and Walls* Jhon Wiley & Sons, (1983).
- 3) S. T. Lagerwall and B. Stebler : *Phys. Bull.*, 31 (1980) 349.
- 4) W. E. Harris: 別冊サイエンス 特集 固体物理学 (日経サイエンス).
- 5) A. Perez, M. Brunet and O. Parodi: *J. Phys. (France)*, 39 (1978) L353.
- 6) K. Ishikawa, T. Uemura, H. Takezoe and A. Fukuda: *J. J. Appl. Phys.*, 23 (1984) L666.
- 7) 大内幸雄: 博士論文 東京工業大学 (1987).

第6章

まとめ、そして、これから

6-1 まとめと、そしてこれから

6章より構成される本論文のうち、研究内容を記述したのは3、4、5の3章であった。以下、この3つの章について、簡単に振り返ってみよう。

まず、3章では本研究で用いた試料を紹介し、その後に液晶の配向制御を論じた。

この章で述べた薄膜の配向制御法は、基本的には私の修士論文に記述されたものと変わっていない。この一つの理由は、この配向法を確立して以来、新しい配向制御法の開発を試みなかったことである。しかし、このことは逆に言えば温度勾配を用いる配向制御法が、100点とまでは言わないものの、一応の合格点を与えられるものであることを証明していると考えている。もっとも、本文中では述べなかったが、この配向制御法を1 μm 以下の薄いセルに適用した場合の成功率は低く、とても満足できるものではなかった。この原因は、主にはガラスにフッ化水素でエッチングして作った段差部分からも液晶相が発生するため、あるいは方法にではなく研究室レベルでの微細加工技術に問題があるためなのかもしれない。しかし、考えてみれば温度勾配下で全体の温度を下げ液晶相を育てる時に、セル面を地面に対して平行に配置しており（もちろん、対流を少なくするために、発熱電極を上側にはしていた。）、内部での対流等、配向に悪影響を与える因子を無くしきっていなかった可能性もあり、今から考えればまだ検討することは残されている。また、温度勾配を均一にするセルパターンの設計とか本質的ではないかもしれないが重要な問題も手をつけなかった。

厚いセルでの配向制御に関しては、私はほとんど経験がなく言えることは少ないのだが、等方相から直接SmC相に転移する物質の観察はバトネ中での欠陥の発生の様子を直接見られる可能性があるので興味深い。また、直接SmC相に転移するものとSmA相経由でSmC相になるものとを混合すれば、等方相-SmA相-SmC相、3重点が出現する可能性があり、その近傍での液晶の物性は面白いものに違いない。

4章では、複数のツイスト状態のモデルを提案し、それらの間のスイッチングを議論した。

この2つのツイスト状態は、かなり古くから意識されていたけれども未解決の問題であった。とくに、初期にはツイスト状態の存在が認識されていなかったために、この2つのツイスト状態を均一状態と誤認し、その間の容易な移り変わりをダイレクターの揺らぎの

ためとする考えが提唱されていた。こうした流れの中で、ツイスト状態の存在には気がつかなかったものの、2つのツイスト状態のモデルを早く提唱したのは割合と良い線をいった研究であったと思う。我々のグループがこのモデルを出さなかったら、いつ、どこのグループがこのモデルに到達したかは面白い問題である。おそらくは、1年以内にフランスかチェコのグループが言い出したのではないかと思うのだが、アメリカのグループが2年位もこの考えを認めなかったことを考えると以外と盲点だったのかもしれない。我々のグループがこのモデルに気が付いた背景には、他のグループに比較して良質のモノドメイン試料を手軽に使えるようになっていたことがある。そうしてみると、強誘電性液晶を手がけて以来、モノドメイン試料の作製にエネルギーを注いできた研究室の方針の勝利といつてよいかもしれない。

この、モデルが提案した、スイッチングと界面での選択的なアレチルトは当初はDOBAMBCと松崎真空製のITOガラスに特有な現象ではないかという恐れを抱かれていた。しかし、その後の様子をみると、ラビングの有無に関係無く、そして液晶材料にもそれほど関係無く、SmA相を経由するものについてはかなり一般的な現象であると分かってきた。この現象は応用的にはあまり好ましいものではないので、応用を強く意識した場合にはどうやって屈曲を防ぐかが重要であるだろう。しかし、この屈曲はおそらく界面がらみの現象であり、将来的にはこの現象を基礎的に研究することが液晶の新しい発展につながる可能性を秘めている。また、厚いセルの屈曲構造がどうなっているのかも残された問題である。

本文中では触れなかったが、薄いセルにSmC*相でかなり周波数の高い交流電場（矩形波）を印加すると、領域の移動が起こり、欠陥が消滅することが分かっている。この時に何故欠陥が動くのかは分かっていないし、また、このような処理をした後では顕微鏡下で、セル界面が荒れた印象を受ける理由も分かっていない。

5章では2つの領域間の構造を検討した。

この問題は、修士論文の時に一応満足できたモデルを提案したものの、その後モデルの不備に気が付き、いずれは別のものを出さなければと自分にとっての宿題にしていたものであった。この宿題を片付けるのは実際には簡単なことではなく、今回も途中までしかモデルを提案できなかったのだが、自分ではかなり満足している。私のモデルは他の人々のとは異なり、一貫して欠陥部分に転位線またはフォーカルコニックという層構造の欠陥を

考えている。このこだわりが、最終的に正しいのかそれとも、私の幻想だったのかは今は明らかではないが、他の人々のトポロジカルな欠陥を考えないモデルよりは、はるかに現実に近いと今は信じている。

液晶中の構造を研究するには、直接顕微鏡で覗く他に、X線回折なども有効であり、屈曲構造はそれで確認されたものの、欠陥のモデルは必ずしも、X線等の実験に頼らなくても注意深い顕微鏡観察（ビデオを含めて）によって展開できるものと考えている。ただ、現在のように水平配向セルを垂直方向からのみ観察するのではなく、斜めからの観察やセルの横からの観察といった工夫が必要とされるであろう。

本論文では初めに述べたように、スイッチング速度とかしきい特性についてはまったく触れなかった。しかし、セルの中の様子が比較的分かって来た今では、これらの問題についてかなり掘下げた議論が出来るようになってきていると思う。

スイッチング速度の電場依存性については、初期の電場の逆数に比例するという説や、界面での反転と、中央での反転を考慮した電場の逆数の自乗に比例する部分があるという議論や、折原らによる反転核の形成を考慮した電場の逆数の平方根に比例する部分があるという意見や、回位の動きをソリトンとして捕らえその動きは電場の逆数の平方根に比例するという説など、様々な考えが出されている。しかし、これらの考えは単純な協力的な反転を意識しており、回位を伴った反転を認識した目からはその問題が見えてくる。たとえば、回位の動きをソリトンとして考えている人たちには、新たな回位ループの発生が見えていないし、あるいはまた、折原らが界面での反転核だと思っていたものは、セル中に発生した回位であったようだとか。

もちろん、彼らの努力は無駄ではなく、実際のセルの応答は（それを単なる透過光量の変化として測定するなら）ある程度セル厚に依存して、かれらの式を組合わせたものになっているであろう。そして、それを与えるのはもはや私の仕事ではない。

また、しきい特性は、ツイスト状態の安定性や、界面のプレチルトによって影響を受けるものであり、こうした要素を考慮した後に実験と比較できるような式が提案されるであろう。そして、これらに対する実験としては、過渡的な姿を捕らえる瞬間顕微分光法やフラッシュX線回折が必要とされてくるかもしれない。だが、そうなったとしても、このものを研究するには、簡単な偏光顕微鏡と人間の目という組合わせが、想像力を駆使することにより、現象の本質を見抜く場合も多く残されているように思う。

6-2 本論文の工業的意義についての補足

本論文の内容は応用的な研究と、基礎的な研究という分類をした場合には一応基礎的な研究の方に入るものだと思っている。すると、大きく構えてしまえば、本論文の工業的意義というものは、基礎科学の工業に対する役割という問題の一部ということになってしまふ。基礎研究が工業的に重要視されている例は、ジョセフソン素子とかレーザーとか数限りなくあるので、ここでさらに主張する必要はないであろう。それよりも、ここではこの問題を研究を続ける姿勢、あるいは動機という観点から考え直してみたい。

個人的には、理学部と工学部の違いは、やっている内容よりもその姿勢にあると思っている。理学部における研究が趣味的なのに対して工学部の標準的な研究には「役に立つ」という意識がつきまとっている。そして、このことが日本の工学部での研究に対する意識を固定化し、面白くない研究をやらせている一つの理由だと思う（それ以外の理由は、家庭教育や、幼児教育までさかのぼらなければならないのでここでは省略する。）。もちろんだからと言って面白くない研究を否定する訳ではない。それらは、「役に立つ」のだから「現在の」生活には必要だし、だから企業でやる必然はある。しかし、大学でやる必然が在るかは一部の（多くの？）人が考えているように「自明」ではない。

「役に立つ」研究をやることは対外的に説明しやすいし、また金もとって来やすいので、ある意味で「楽な」ことである。しかも、研究内容は「社会的」に評価される。しかし、こうした外からの「評価」を除いたら何が残るといふのだろう。「人間は社会的動物だから社会的な評価が全てである。」というもっともらしい反論もあるかもしれない。しかし、それに対しては「私は、社会的にいかに評価された研究とはいえ軍事的なものをやる気はない。」と答えることにしよう。そして付け加えるなら、今日のように全ての研究が軍事的に適用可能な世の中では、自分が何をやっているか考えているのは自由な研究者の義務なのである。話をもとに戻そう。研究をやる動機は決して外からくるものではなく、研究者の内部から発生するものなのである。研究は本来趣味的なものであるべきだ。問いは「どうすれば」という形ではなく「何故？」という形でなされなければならない。

以上の主張は研究における創造性と密接な関係がある。なぜなら創造性は想像力を理性で裏打ちしたものであり、社会的な要請とは無縁のものだからである。だからこの話は決して理学的な研究にのみ適用されるものではない。むしろ、自由な研究の可能性を持った大学の工学部にこそ適用されてほしいものだ。そして、本論文の内容は、そのような意味

で工学部の博士論文として意義があると思っている。

6-3 おしまいのおしまい

論文を終えるにあたって、この論文の中にミスがどれくらい残されているのか心配している。実際、最後の荒い見直しの時に、図の番号が1つ飛んでいるのを見付けてしまい、あわてて、適当な図を入れ、その分本文の適当な所を消去して形を整えたりしているくらいだから。それでも、草稿に比較すると、福田敦夫教授のご指摘のおかげで、はるかに問題の少ないものになっているはずである。残っているミスは全て私の責任であるが、後半部、特に第5章のミスについて言い訳をさせて頂けば、草稿の時に比較して、この章は大きく書き直しているために、他の部分と比較して、校正が不十分になっているためである。しかし、その為に、第5章の考察の深さは、草稿時のものよりかなり深くなっている。実際、序論での第5章の紹介も、「…改定の方角を幾つか示す程度である。」から、「現時点でのモデルを提案する。」とニュアンスとして大きく変わっている。この点を御理解頂ければ、幸いである。

自分では強誘電性液晶に関する研究は、応用を意識してではなく、面白かったからやっていたと思っている。このため、この論文も、「いわゆる役」には立ちそうにもないけれど、この論文を読んで、面白く思ってもらえたり、あるいは、何か発見があつて、元気になっていただけたら、こんな嬉しいことはありません。ここまで、論文を読んで下さった方々に感謝すると共に、面白く思ってもらった方々にはさらに感謝いたします。

謝辞

本論文をまとめるにあたって、在学中もそして中退した後も多くを御指導いただき、また私のいい加減さ故にご心配をおかけした福田敦夫教授に心からお礼申し上げます。また研究を進めるにあたって有益な助言をいただいた竹添秀男助教授にもお礼申し上げます。5年間の福田研究室在学中にいろいろとお世話になった、田口氏を初めとする福田研の皆様にお礼申し上げます。

また、私が現在所属している東大物理工学科物理工学第三講座の国府田隆夫教授には本論文をまとめるにあたっていろいろ便宜をはかって頂きました。この場を借りてお礼申し上げます。また、同講座の十倉好紀講師（現理学部物理学科助教授）にも多くの面でお世話になりました。その影響は残念ながらこの論文中には出ては来ませんが将来には出したものだと思っています。同講座の前、現助手の金子博士、岩佐博士を初めとする国府田研の方々にもこの論文のために本来やるべきであった事が手抜きになりご迷惑をおかけしたことをお詫びするとともに暖かく見ていて頂けたことをお礼申し上げます。

それから

私が今までお世話になったすべての方々に、

そして、

私が今この時に生きていることを、

感謝いたします

1987年10月