論文要旨

総合論文 多成分界面活性剤溶液の臨界現象

窪田 健二

群馬大学工学部 (〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1)

多成分界面活性剤溶液の臨界現象について、カチオン系界面活性剤 BTBAB, 非イオン性界面活性剤 $C_{14}E_7$, アニオン性界面活性剤 SDS を試料として光散乱, 濁度, 粘度, 相図から検討した。臨界異常の解析はくりこみイジングモデル, ならびに 2 重臨界挙動に焦点をあてて行った。いずれの場合も, くり込みイジングモデルの妥当性が明確に示された。SDS/Butanol/NaCl/water の系では, ループ型の相図が得られ, 2 重臨界点の出現が確認できた。また, 2 重臨界点の近傍では, 臨界指数値が 2 倍になるという理論的予測を裏付ける結果が得られ, 2 重臨界性を考慮した臨界普遍性の妥当性を実証した。動的臨界挙動については, ミセルサイズの有限性を考慮した修正クラスターモデルにより矛盾なく再現できることが示された。

(連絡者: 山田 淳) Vol.3, No.6, 287 (2003)

総合論文 三次元周期構造を有する液晶ソフトマテリアル

菊池 裕嗣^a・梶山 千里^b

a 九州大学大学院工学研究院 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

b 九州大学 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

ブルー相は, コレステリック (キラルネマチック) と等方相の間の僅か 1 K 程度の温度域で発現することのある特異な液晶相であり, 可視光の波長オーダーの 3 次元周期構造を有する液晶として知られている。ブルー相は, 光変調素子やチューナブルフォトリック結晶としての応用が期待されているが, 発現温度の狭さが実用化への大きな障害となっている。最近, ブルー相の発現温度域が 60 K 以上に拡大する方法が見出された。その安定化ブルー相においても高速の電気光学効果も示されておりこの分野は今後ますます発展することが予想される。本総説では, ブルー相の基本的な性質と最近のトピックスについて解説する。

(連絡者: 菊池裕嗣) Vol.3, No.6, 295 (2003)

三次元周期構造を有する液晶ソフトマテリアル

Liquid Crystalline Soft Materials with 3-Dimensional Periodic Structure

菊池 裕嗣

九州大学大学院工学研究院
〒812-8581
福岡市東区箱崎 6-10-1

Hirotsugu KIKUCHI

Faculty of Engineering
Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka
812-8581, JAPAN

梶山 千里

九州大学
〒812-8581
福岡市東区箱崎 6-10-1

Tisato KAJIYAMA

Kyushu University
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka
812-8581, JAPAN

Abstract: The blue phases (BPs) are kinds of liquid crystal (LC) phases that appear in a temperature range between a chiral nematic phase and an isotropic liquid phase. Since BPs have a three-dimensional cubic structure with lattice periods of several 100 nm, they exhibit the selective Bragg reflections in the range of visible light corresponding to the cubic lattice. From the viewpoint of the application, although BPs are of interest for fast light modulators or tunable photonic crystals, it has been a problem that the temperature range of BPs is very narrow, usually less than a few K. The stabilization of BPs was shown over a larger temperature range than 60 K (260 K–326 K) across the room temperature. Furthermore, an electro-optical switching with a response time on the order of 10^{-4} s was demonstrated for the stabilized BPs at room temperature. Here, fundamental properties and recent topics on BPs are reviewed.

Key words: Liquid Crystal, Blue Phase, Photonic Crystal, Soft Material, Cubic Structure

1 はじめに

可視光の波長オーダーの三次元周期構造を有する誘電体は光の伝搬を制御できるフォトリソグラフィッククリスタルとして注目されている。液晶の中でブルー相と呼ばれる相は、可視光の波長オーダーの立方晶構造を有し、かつ、電場印加に対して分子配列を高速で変化させることも可能であるため、フォトリソグラフィックバンド域を高速で可変できるチューナブルフォトリソグラフィッククリスタルとして応用が可能である。しかしながら、ブルー相は発現温度範囲が一般に1 K程度しかないため、素子として実用に至ることはこれまでなかった。筆者らは、最近、ブルー相の発現温度範囲を実用可能なレベルに拡大することに成功した。本総説では、ブルー相に関してこれまで明らかとなっている基本物性に関する知見、ブルー相を光学デバイスとして応用した最近のトピックス、筆者らの研究成果、について解説する。

2 ブルー相の基本物性

ブルー相 (BP) はコレステリック (キラルネマチック: N^*) 相と等方相の間に出現することのある液晶相で、その温度範囲は極めて狭く、一般には1 K程度である。この特殊な相の存在は、1888年の液晶の発見当初から示唆されていたが^{1,2)}、熱力学的に明確な相であることが認められたのは1970年代になってからであった³⁻⁹⁾。ブルー相は3種類知られており、発現温度の低い方から、BP I、BP II及びBP IIIと称されている¹⁰⁾。3種全て光学活性であるが光学的に等方性でもある。Fig. 1は、コレステリルノナノエートの熱容量測定の結果であり、各相が熱力学的に明確な相であることを証明する実験データとして知られている⁸⁾。低温側のコレステリック相 (CH) から昇温とともに小さくてシャープなピークが3本あり、大きなピークを経て等方相 (I) へ転移していることが明確に示されている。小さな3本のピークはBP I、BP II及びBP IIIへの転移であり、各相への転移が小さな潜熱の一次転移であることを意味す

連絡者: 菊池 裕嗣
E-mail: hkikutcf@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

Fig. 1 Heat Capacity C_p/R versus Temperature T in Cholesteryl Nonanoate.

る。

ブルー相は立方晶系の対称性を有し BP I は体心立方構造, BP II は単純立方構造をとる。BP III の構造はまだ不明確ではアモルファスと考えられているが, 短距離秩序があるとの推測もある。Fig. 2 に BP I の構造を示す。液晶分子はキラルな分子構造を有するため分子間のパッキングにねじれが発生し, 分子ラテラル方向に沿ってらせん構造を形成する。コレステリック相の場合, らせん軸は分子長軸 (あるいは局所的配向ベクトル) に垂

直方向のある 1 軸だけに限られるが, ブルー相の場合, 分子長軸に垂直方向のすべての方位にねじれ配向が生ずる (Fig. 2(a))。このような配向を二重ねじれ (double twist) と呼ぶ。二重ねじれ構造では, 分子のラテラル方向に隣接する全ての方位にねじれ配向をとるため, 分子のキラリティからくるねじれの要請は, 単軸ねじれのコレステリック相のよりも満足される。したがって, ねじれ配向の弾性自由エネルギーに関しては, 二重ねじれ構造の方が単一ねじれ構造より安定である。しかしながら, 二重ねじれ構造は, 三次元空間を連続的に埋め尽くすことができず, 欠陥の発生を伴うことにより三次元構造を構築する。結果として, 二重ねじれ構造を断面構造とする円柱構造体 (Fig. 2(b)) が互いに交差し, 丸太を組むように, 立方格子を形成する (Fig. 2(c))¹¹⁾。Fig. 2 (b) の円柱構造体は二重ねじれシリンダー (double twist cylinder) と呼ばれ, 分子は円柱の中心線から外へ半径方向に沿って 45° ねじれる。円柱の半径はらせんピッチの $1/8$ であるから一般に 50 nm 前後である。分子の幅を 0.5 nm とすれば分子約 100 個にわたり 45° ねじれていることになる。 45° 以上になると配向の曲がり歪みが増し不安定になるので, それ以上大きくはなれない。Fig. 2(c) は単位格子の構造で, その格子定数は可視光の波長程度の大きさになる。格子の中の二重ねじれシリンダー以外の空間も分子は当然存在しており, できるだけ連続的に配列しようとするが, 配列が不連続な線欠陥 (disclination line) が必然的に発生する。その線欠陥の配置を Fig. 2(d) に示す。ブルー相はこの線欠陥と共存することで初めて実現される相である。要するに, ブルー相の特異な構造は, 分子間のキラルな相互作用と分子配列の空間トポロジーが競合した (frustrated) 状態にあり, 両者の微妙なバランスにより形成されたものであると言える。この意味で, ブルー相はフラストレート相 (frustrated phase) のひとつと分類される。

3 ブルー相の最近の応用

ブルー相の可視光の波長オーダーの三次元周期構造は, 液晶の中でも極めて特異な存在であり, この構造に由来する光学的特徴はブルー相に特有のものとなる。その光学的特徴をまとめると以下の 3 点となる。

- 1) 可視光に対する三次元のブラッグ回折
- 2) 可視光に対する三次元のフォトニック (ストップ) バンド
- 3) らせん構造に起因する旋光性

この中で, 筆者らが特に注目しているのは 2) の特徴である。近年, フォトニックバンドを持つ材料, すなわちフォトニッククリスタルは光の伝搬を司る将来の光学

Fig. 2 Molecular Alignment in Double Twist Cylinder (a), (b), Arrangement of Double Twist Cylinders (c) and Corresponding Unit Cell of Defect Lines (d).

素子として盛んに研究されている。フォトニックバンドによる、特定の波長の光の伝搬を禁制にする性質は、光導波路、光スイッチング素子、ミラーレスレーザー発振媒体等への応用が可能である。最近、米国のケント大学のグループが、ブルー相を共振媒体としてレーザー発振させることに成功した¹²⁾。ネマチック混合液晶とシアノビフェニル系キラルドーパントからなるコレステリック液晶に蛍光色素をドーブし、BP II のモノドメインを徐冷法により育成させた。反射スペクトル測定の結果 610 nm に (100) 面からのブラッグ回折による反射ピークが現れた。このサンプルに波長 532 nm, パルス幅 7.5 ns の Nd:YAG レーザを照射すると、Fig. 3 に示すように、波長 617.23 nm, 波長半値幅 0.11 nm のレーザー光の発振が認められた。この波長は、反射バンドの低エネルギー側のバンドエッジに相当する。発振しきい値は 78 nJ で色素が等濃度ドーブされたコレステリック相の場合の半分だった。レーザー発振は (100), (010), (001) の方位から観測された。以上の結果は、ブルー相が三次元フォトニックバンドを有することを強く示唆するものである。また、このような研究とは別にブルー相の電気光学効果は古くから測定されており、応答時間は数 10 ~ 数 100 μ 秒と報告されている¹³⁻¹⁶⁾。したがって、上記光学的性質と μ 秒オーダーの電気光学応答特性を結びつけければ、高速のチューナブルフォトニッククリスタルが実現されるであろう。

3 ブルー相の発現温度範囲の拡大

筆者らは、BP に高分子ネットワークを導入することにより、液晶分子のダイナミクスを失うことなく、BP

Fig. 3 Fluorescence and Lasing Spectra at Different Pump Energy of Liquid Crystal/Chiral Dopant/Fluorescence Dye Mixture.

の発現温度範囲を 60 K 以上に拡大することを検討した¹⁷⁾。これまで、液晶中で高分子の三次元ネットワークを形成させ種々の機能を発現させる試みは盛んに行われてきた。従来は、高分子は液晶の自己支持性の付与、ドメインの細分化、配向の安定化もしくは固定化の目的で使われてきた¹⁸⁻²⁸⁾。ここで紹介する系の高分子の果たす役割は、従来とは異なり、BP にとって不可欠でありながら同時に不安定要因でもあった線欠陥の存在を安定化し、BP の熱力学的安定性を大幅に高める役割を果たす。

高分子ネットワークを形成させるためのモノマーとして 2-ethylhexyl acrylate (EHA, Aldrich), 1, 3, 3-trimethylhexyl acrylate (TMHA, Aldrich), n-hexyl acrylate (HA, Aldrich), 6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy) hexyl acrylate (6 CBA, 液晶性モノマー) および diacrylate monomer (RM 257, Merck Co. Ltd.) を用いた。液晶としてネマチック混合体 (JC-1041 XX, Chisso) と 4-cyano 4'-pentyl biphenyl (5 CB, Aldrich) の等モル混合体を用いた。光重合開始剤として 2, 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (DMPAP, Aldrich) を加えた。各試料における組成を表 1 に示す。各試料をガラスセルに注入し、BP 相を保ちながら紫外光照射により複合系を調製した。

Sample 1 (高分子無し) について偏光顕微鏡観察を行ったところ、330.7 K ~ 331.8 K の温度範囲で BP 特有の板状組織が観察された。同一温度域で 550 nm をピーク波長とする特性反射が観測された。この反射は BP I の (110) 面による反射と帰属される。以上の結果より Sample 1 は 330.7 K ~ 331.8 K で BP I を示すことが確認された。この温度域より高温では等方相、低温では N* であった。

Sample 3 では、326.4 K において等方相の暗視野状態と BP 特有の板状組織の可逆的な転移が観測されたが、260 K 以下に冷却しても N* の出現は観察されなかった。Fig. 4 は 296.9 K で撮影された Sample 3 の偏光顕微鏡観察写真である。反射スペクトル測定においても、260 K (装置下限) ~ 326 K で 540 nm 付近に反射ピークが観測され、N* があれば出現するはずの 410 nm の特性反射はどの温度域でも観測されなかった。Fig. 5 は室温で測定された Sample 3 の反射スペクトルである。以上のことから、Sample 3 において 260 K ~ 326.4 K の 60 K 以上の温度領域に渡り BP が発現したことが明らかとなった。筆者らの知る限り、これほど広い温度幅に渡り BP が観測された報告例はこれまでない。

各種サンプルにおける転移温度の評価結果を表 1 の右側 3 列に示した。Samples 1 ~ 5 の結果より、高分子ネットワークの濃度が BP の安定化に極めて敏感に依存して

Table 1 Chemical Composition (mol %) of Samples and Phase Transition Temperature (K) of N*-BP and BP-Isotropic Liquid, and Temperature Range of BP, Determined by Polarizing Optical Microscopic Studies.¹⁷⁾

Sample No.	Monomer		Initiator	Liquid crystal		Chiral dopant	Transition temperature / K		
	EHA	RM257		JC-1041XX	5CB		N*-BP	BP-Iso	ΔT
1	0	0	0	48.2	47.4	4.4	330.7	331.8	1.1
2	2.4	1.5	0.2	45.1	45.8	5.1	319.5	326.3	6.8
3	4.0	2.6	0.3	44.7	43.4	4.9	<260	326.4	>60
4	5.8	3.7	0.5	42.7	42.5	4.9	<260	326.4	>60
5	6.8	4.3	0.6	39.7	43.7	4.9	<260	327.0	>60
	TMHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	ZLI-4572			
6	4.1	2.0	0.4	44.4	43.9	5.2	<260	326.2	>60
	HA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	ZLI-4572			
7	4.0	2.0	0.3	44.1	44.3	5.2	318.0	326.2	8.2
	6CBA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	ZLI-4572			
8	3.6	0.2	0.2	46.6	44.4	5.0	329.0	330.8	1.8
9	2.8	1.1	0.2	46.2	44.7	5.0	327.7	329.8	2.1
10	1.2	2.7	0.2	45.6	45.4	5.0	328.2	329.9	1.7

ΔT is the temperature range of BP.

いることがわかる。すなわち、Sample 2 と 3 の間のわずか 2.7 mol% の高分子 (EHA+RM 257) 濃度の違いで BP の温度範囲が 50 K 以上変化した。また、BP を示す温度域以外の温度で重合を行っても、BP の大きな安定化効果は認められなかった。重合は、BP の三次元周期構造を鋳型として進行すると考えられる。後で考察するが、特殊な形態のネットワーク構造の構築が BP の安定化に決定的な寄与をしていると予想される。

Sample 6 のように、モノマーとして EHA に代えて TMHA を用いても、同様に顕著な BP の安定化が観測

された。しかしながら、Sample 7 のようにモノマーとして EHA に代えて HA を用いた場合は、BP の安定化は 8.2 K とわずかだった。このことより、アクリレートモノマーの側鎖の分岐構造が BP の安定化に何らかの影響を与えていると考えられるが、明確な結論を得るにはさらに多種多様のモノマーについて検討する必要がある。

一方、液晶性モノマーである 6 CBA を用いた場合は、表 1 の Samples 8~9 に示すように、BP の温度範囲は 2 K 前後に留まった。この結果は、重合した高分子と低分子液晶との相溶性が寄与していると考えられる。

Fig. 4 Polarizing Optical Micrograph under Crossed Nicroles for Sample 3 in BP I at Room Temperature.

Fig. 5 Reflection Spectra Corresponding to (110) Diffraction of Sample 3 at Room Temperature.

Fig. 6 Possible Models of Unit Cells in BP I. (a) Arrangement of double twist cylinders. (b) Corresponding disclination lattices. (c) Possible aggregation state of polymer chains in polymer-stabilized BP.

線欠陥（ディスクリネーション）の中央部（コア）は、分子配列が乱れており、等方的になっていると考えられている。BPの理論的考察は種々の角度から検討されているが²⁹⁻³³⁾、欠陥の熱力学に基づく考察によればディスクリネーションの単位長さ当たりの自由エネルギーは次式で近似できる³⁰⁾。

$$F = \alpha(T_{iso} - T)\pi R^2 + 2\sigma\pi R + \frac{1}{4}\pi K \ln(R_{max}/R) - \pi(K_{22} + K_{24}) \quad (1)$$

ここで、 α は定数、 T_{iso} はBP-Iso転移温度、 R はディスクリネーションコアの半径、 σ はディスクリネーションコアの表面エネルギー、 K はフランクの弾性定数、 R_{max} はカットオフ半径、 K_{22} と K_{24} はそれぞれtwistとsaddle-splayひずみの弾性定数である。

ディスクリネーションコアを T_{iso} 以下で等方相とするにはエネルギーを必要とする。式(1)の第1項はその過剰エネルギーに相当する。第2項はコアとその外部との界面エネルギーである。第3項はコア外部で R_{max} より内側の弾性エネルギーである。最終項はコアとその外部との界面に関する付加的な弾性エネルギーであり、 F を下げBPを安定化させる要因となる。しかし、最終項のエネルギーは通常わずかなため、第1項の $T_{iso} - T$ がわずかでも大きくなるとBPは不安定化する。

複合系ではBPの立方格子を鋳型として重合が進行する。重合によってブラッグ反射が失われることはないで、立方格子構造は重合後も維持されていると考えられる。一般に、高分子と液晶の相溶性は液晶相の秩序度に依存し、液晶相の秩序度が低いほど相溶性は高い。従って、BP中で高分子は、Fig. 6(c)に模式的に示すように、より秩序の低いディスクリネーションコアに選択的に濃縮されると考えられる。その高分子は、液晶分子の秩序を乱す役割を果たすため、ディスクリネーションの存在が T_{iso} 以下においても安定化される。すなわち、高分子のディスクリネーションコアへの濃縮により(1)式の第1項の寄与が小さくなりBPの熱力学的安定性が

T_{iso} よりはるかに低温まで拡大されたと推察される。したがって、この安定化効果は、従来の高分子安定化効果、すなわち、液晶配向ベクトルの方向を安定化させる効果、とは本質的に異なる。

上記の高分子濃度の顕著な依存性は、ディスクリネーション内を高分子が連続的に埋める臨界濃度が存在するという理解でできる。また、液晶性モノマー、6CBAを用いた場合に、安定化効果が認められなかったのは、6CBAが低分子液晶との相溶性が高いためディスクリネーションだけでなく系全体に非局在化したためと考えられる。

高分子安定化BPの分子凝集構造がFig. 6(c)のようになっているれば、DTC内の低分子液晶のダイナミクスは高分子によって大きな束縛を受けないはずである。

ITO電極付ガラス基板でサンドイッチした試料を二枚の偏光フィルターの間に設置し、He-Neレーザーの透過光強度を測定した。Fig. 7は、レーザーの入射角を 45° とし、検光子を回転させたときの透過光強度の極座標プロットである。試料として、(PN(EHA:RM 257=7:3)/BP=7:93, wt ratio)複合系を用い、温度298 Kにおいて測定を行った。電界無印加の時(Fig. 7(a))は、入射光の直線偏光がほぼ維持されており、光学的に等方と言える。ただし、BPの旋光性により偏光方向はわずかに回転していた。一方、電界を印加すると

Fig. 7 Polar Plots of Dependence of Transmitted Light Intensity of Polymer-stabilized BP between Two Polarizers on Difference in Rotation Angle Between Polarizers.

Fig. 8 Electro-Optical Response Curves of Sample 3 upon Application of 60 V.

Fig. 7(b) のようにクローバー型となった。Fig. 8 は、電界印加前後でコントラストが最大となるように検光子の偏光軸を合わせ、100 kHz, 60 V_{rms} の交流電界を印加したときの透過率の変化である。立ち上がり、立ち下がりとも 100 ms 程度の応答時間を示した。高分子の分率を 12 wt% と増加させても応答時間に大きな変化は観測されなかった。この応答時間は、BP 単独で報告されている結果と同程度であり、高分子安定化 BP においても液晶分子のダイナミクスは失われていないと結論できる。

5 おわりに

ネマチック相やスメクチック相などの液晶相の発現温度範囲はブレンドにより自在に調整でき、化学メーカ秘蔵のブレンド技術は今日の液晶産業を支える重要な基盤技術の一つとなっている。しかしながら、ブルー相に関しては、その温度範囲を制御する術が皆無に近かった。ブルー相のもつ優れた特性を実用化に結びつけることを阻んでいたものは、その発現温度範囲の狭さ（僅か 1 K）であることは明白である。筆者らが見出した、ブルー相の発現温度範囲の拡大法はブルー相を実用化へ結びつけるブレークスルーになるものと期待している。

文 献

- 1) F. Reinitzer, *Montash Chem.*, **9**, 421 (1888).
- 2) O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, **56**, 750 (1906).
- 3) D. Armitage & F.P. Price, *J. Chem. Phys.*, **66**, 3414 (1977).
- 4) D. Armitage & F.P. Price, *J. Phys.*, **36**, C1-133 (1975).
- 5) D. Armitage & R.J. Cox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **64**, 41 (1980).
- 6) K. Bermann & H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.*, **34 a**,

- 251 (1979).
- 7) R.N. Kleiman, D.J. Bishop, R. Pindak & P. Taborek, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2137 (1984).
- 8) J. Thoen, *Phys. Rev.*, **A 37**, 1754 (1987).
- 9) G. Voets, H. Martin & W. van Dael, *Liq. Cryst.*, **5**, 871 (1989).
- 10) P.P. Crooker, *Chirality in Liquid Crystals* (H.-S. Kitzerow & C. Bahr, edn), Springer, New York (2001).
- 11) E. Dubois-Violette & B. Pansu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, **165**, 151 (1988).
- 12) W. CAO, A. MUÑOZ, P. PALFFY-MUHORAY & B. TAHERI, *Nature Materials*, **1**, 113 (2002).
- 13) V.E. Dmitrienko, *Liquid Crystals*, **5**, 847-51 (1989).
- 14) P.R. Gerber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **116**, 197-206 (1985).
- 15) H.G. Coles & H.F. Gleeson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **167**, 213-25 (1989).
- 16) G. Heppke, B. Jerome, H.-S. Kitzerow & P. Pieranski, *J. Phys. (Paris)*, **50**, 2991-98 (1991).
- 17) H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang & T. Kajiyama, *Nature Materials*, **1**, 64 (2002).
- 18) T. Kajiyama, Y. Nagata, E. Maemura & M. Takayanagi, *Chem. Lett.*, **1979**, 679-82 (1979).
- 19) T. Kajiyama, Nagata, S. Washizu & M. Takayanagi, *J. Membrane Sci.*, **11**, 39-52 (1982).
- 20) T. Kajiyama, A. Miyamoto, H. Kikuchi & Y. Morimura, *Chem. Lett.*, **1989**, 813-6 (1989).
- 21) A. Miyamoto, H. Kikuchi, S. Kobayashi, Y. Morimura & T. Kajiyama, *Macromolecules*, **24**, 3915-3920 (1991).
- 22) H. Kikuchi, J. Nishiwaki & T. Kajiyama, *Polymer J.*, **27**, 1246-56 (1995).
- 23) J.L. Fergason, *SID Int. Symp. Dig. Tech.*, **16**, 68-70 (1985).
- 24) P.S. Drzaic, *J. Appl. Phys.*, **60**, 2142-8 (1986).
- 25) J.W. Doane, N.A. Vaz, B.G. Wu, & S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 269-71 (1986).
- 26) R.A.M. Hikmet, *J. Appl. Phys.*, **68**, 4406-12 (1990).
- 27) D.K. Yang, L.-C. Chien & J.W. Doane, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3102-4 (1992).
- 28) H.-S. Kitzerow, H. Schmid, G. Heppke, R. A. M. Hikmet, & J. Lub, *Liquid Crystals*, **14**, 911-6 (1993).
- 29) P.G. De Gennes & J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals 2nd edn.*, Clarendon, Oxford (1993).
- 30) J.P. Sethna, *Theory and Application of Liquid Crystals* (edited by J.L. Ericksen & D. Kinderlehrer) Springer-Verlag, New York (1987).
- 31) E. Dubois-Violette & B. Pansu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 151-82 (1988).
- 32) W.F. Brinkman & P.E. Cladis, *Physics Today*, **35**, 48-54 (1982).
- 33) S. Meiboom, P.J. Sethna, P.W. Anderson & W.F. Brinkman, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1216-9 (1981).