

氏 名 高 橋 由美子

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第506号

学位授与の日付 平成13年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 物質構造科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 反強誘電性液晶局所層構造の動的電場応答

— 時分割マイクロビームX線回折法による解析 —

論文審査委員	主 査 教授	大隅 一政
	教授	飯田 厚夫
	教授	河田 洋
	教授	野村 昌治
	教授	松下 正
	教授	雨宮 慶幸（東京大学）
	講師	木村 康之（東京大学）

論文内容の要旨

液晶は液体の流動性と結晶の異方性を併せ持つ中間相としてその多様な状態や外場に対する反応・変化の大きさが多くの研究者を引きつけてきた。多様な液晶相の中でもある種のス멕ティック液晶に見られる(反)強誘電性は基礎物性・応用開発の両面から近年多くの研究者の興味を引いている。応用面では、反強誘電性液晶の三安定スイッチングによる高速応答特性から次世代ディスプレイへの期待が高い。一方、基礎物性としては(反)強誘電性液晶における強誘電性・反強誘電性の発現原理に関係して、電場誘起相転移のメカニズム、多様な副次相の構造とその相転移機構、層構造と分子配向、電気光学応答などに興味を持たれ、広くはソフトマテリアル物性の立場から研究が進んでいる。

(反)強誘電性液晶の外場に対する応答、特に興味深い電場応答に対する実験的アプローチとしては電気光学測定、偏光顕微鏡による組織観察等があるが、これらは液晶分子の応答を観察する方法であるため、ス멕ティック液晶の特徴である層構造に関しては間接的な測定に留まり、電場に対する応答を直接理解することができない。特に反強誘電性液晶においては電場誘起相転移が層構造変化を伴う一次転移であることから層構造の重要性が認識されているが、変化過程の詳細は未知な部分が多い。

本研究においては反強誘電性液晶の電場下でのスイッチング過程における層構造変化を直接観察し、層構造と液晶分子の応答との関係から電場誘起相転移の実態を理解することを目的とした。

層構造を直接観察するには X 線回折法が最適であるが、液晶が一般に有する組織は $\mu\text{ m}$ オーダーであるため層構造の詳細を検討するためには同程度の空間分解能が必要である。また電場応答を観察するためには数 $10\ \mu\text{ s}$ から数 ms の時間分解能を要する。このような条件を満たすために、放射光の高輝度特性を利用した時分割マイクロビーム X 線回折法を開発し、これによって局所層構造の動的観察を行った。実験は高エネルギー加速器研究機構・放射光研究施設の BL-4A において、Kirkpatrick-Baez 型集光光学系による X 線マイクロビームを用いて行なわれた。X 線回折と同時に偏光顕微鏡による組織観察、透過光強度測定を行い、マクロ構造と液晶分子配向との対応を観察した。

試料には代表的な反強誘電性液晶 TFMHPOBC を用いた。試料は ITO を電極材として塗布したガラスセルに配向処理(片面ラビング)を施し封入したものを使用し、セル厚は $4\text{--}5\ \mu\text{ m}$ とした。比較のために強誘電性液晶(TK-C101)も同様の形状で使用した。

局所層構造の変化過程は初期状態から高電場印加状態に至る不可逆的過程と高電場中での可逆変化過程(スイッチング過程)に大別できる。前者では積算マイクロビーム X 線回折法とその空間分布測定により層構造モデルを検討した。後者については時分割マイクロビーム X 線回折法によって三角波電場下での準静的層構造変化と階段波電場下での過渡的応答を観察し、層構造と液晶分子の応答との関係を考察した。以下にその結果をまとめる。

(1) 不可逆的層構造変化過程

電場印加前の反強誘電相(AF 相)における試料の構造は基板垂直方向における層の折れ曲がり(v-chevron)と基板面内での層の折れ曲がり(h-chevron)が共存し、層の連続性を保つための幾何学的条件である v-chevron 角 δ \cong h-chevron 角 α を満足する($\alpha \cong 17^\circ$)。印加電場を徐々に増加して行くと強誘電相(F 相)の出現する閾値電圧(V_0)以上で層構造は大きく変化して v-chevron 構造が消失する。そして h-chevron が支配的な構造となるが α は著しく減少する($\alpha \cong 4^\circ \sim 6^\circ$)。その後電場を切っても初期構造には戻らず、場所に依存して $\delta \cong 4^\circ$ の v-chevron、基板垂直方向で層の湾曲した h-chevron 等に緩和する。この結果から、高電場で F 相の分子配列が出現するとき、界面近傍の分子も再配列し、新たな安定条件をもたらすと考えられる。

偏光顕微鏡観察ではラビング方向に平行なストライプ組織が観察される。h-chevron の周期性とストライプの幅がほぼ一致することからストライプ組織は h-chevron 構造と強く関連していることが分かった。

(2) 準静的層構造変化

三角波電場下での時分割マイクロビーム X 線回折法により、高電場 (F 相) での h-chevron 構造と低電場 (AF 相) での v-chevron + h-chevron 構造間の可逆的変化を観察した。局所層構造変化は電場に追随している。この変化過程は光学応答に対応するヒステリシスを示すことが分かった。これらの結果から層構造の応答は以下のように説明できる。即ち、高電場では P_s と電場の強い相互作用により F 相の h-chevron 構造が実現する。このときの構造は不可逆過程を経た結果得られた状態である。低電場では電場の減少とともに層構造は層の連続性を保つための幾何学的条件を保ちつつ緩和するが、AF 転移によって分子の反強誘電的結合状態による歪みの導入がバルクの h-chevron 角を増加させる。FLC の準静的過程で観察される、高電圧での h-chevron 構造、低電圧での bookshelf (または弱い v-chevron) 構造が AFLC の F 相における変化に対応することも上記の結果を裏付けるものである。

(3) 過渡的応答

高電圧から 0V、0V から高電圧に変化する状態での層構造の応答を階段波電場下で観察した。前者が F → AF 相転移、後者が AF → F 相転移に対応する。

F → AF 過程は電場によって強制された h-chevron 構造の緩和過程であり、F 相での連続的な層構造変化と AF 転移による不連続な層構造変化の 2 段階からなる。F 相での変化は h-chevron 角 α の減少を伴い、FLC での緩和過程と同様な挙動を示す。AF 相への転移は α が増加する時点であることは準静的過程における分子挙動と層構造の関係から理解できる。AF → F 過程は電場による層変形過程であり、中間状態 (一時的な α の減少) を伴わず F 相の h-chevron 構造へと直接転移する。

層構造変化は概ね光学応答に対応する。しかし応答速度は必ずしも一致せず、マクロな領域を測定する光学応答と局所領域における層構造変化の差が一因であると考えられる。測定結果の中には 20 ~ 40 μ s の応答を示すものもあり、局所層構造の電場応答が分子の応答速度に近いものであることを示唆する。

分子の挙動と層構造の関係は、自発分極と電場の相互作用による層変形等、一部は静的な層構造観察から予測されていたが、局所層変形の実時間観察によりその動的挙動が初めて明らかにされた。特に不可逆過程における界面分子の層構造に対する影響、基板面内での層構造の空間的挙動 (h-chevron)、電場誘起相転移に伴う動的層構造変化は本研究により得られた知見であり、液晶の物性を層構造の立場から理解するための基礎的な情報が得られたと考えられる。

時分割マイクロビーム X 線回折法は局所構造の応答・変化過程を直接観察する方法として優れていることが明らかになった。今後物質科学における動的現象を、本手法を用いて研究することにより、新たな分野の基礎物理とその応用に貢献できると考えられる。

液晶はその多様な状態や外場に対する反応・変化の大きさから多くの研究者を引きつけている。なかでも反強誘電性液晶は基礎物性・応用開発の両面から注目される液晶である。特に反強誘電性液晶における電場誘起相転移のメカニズム、層構造と分子配向、電気光学応答などに興味を持たれ、広くはソフトマテリアル物性の立場から研究が進んでいる。

高橋由美子氏は、代表的な反強誘電性液晶である TFMHPOBC の電場下でのスイッチング過程における局所層構造変化を、放射光時分割マイクロビーム X線回折法により実時間で直接観察し、局所層構造の動的変化を捉えることに始めて成功した。さらに表面安定化状態での局所層構造と液晶分子の応答との関係を考察し、電場誘起相転移における層構造の役割を明らかにした。局所層構造の変化過程は、初期状態から高電場印加状態に至る不可逆過程と、高電場中での可逆過程(スイッチング過程)に大別でき、それぞれの過程について詳細に検討を行っている。

初期構造は基板垂直方向における層の折れ曲がり(垂直シェブロン)と基板面内での層の折れ曲がり(水平シェブロン)が共存した状態であることが明らかとなった。印加電場を徐々に増加して行くと強誘電相の出現する閾値電圧以上で層構造は大きく変化し、新たな水平シェブロンが支配的な構造となる。その後電場を切っても初期構造には戻らない。この結果から、高電場で強誘電相の分子配列が出現するとき、界面近傍の分子も再配列し、新たな安定条件をもたらすことが分かった。

この不可逆過程を経た後の反強誘電性液晶に対し、準静的層構造変化と過渡的応答を観察した。三角波電場下の準静的過程では、強誘電相と反強誘電相間の水平シェブロン可逆的变化が生じる。実験結果から層構造の応答は、高電場では自発分極と電場の強い相互作用により水平シェブロン構造が実現し、低電場では反強誘電相への転移によって分子の反強誘電的結合状態による歪みが導入された構造をとると考えられる。

一方過渡的応答に対し、強誘電相から反強誘電相への過渡応答過程は、強誘電相での連続的な層構造変化と、反強誘電相への転移による不連続な層構造変化の2段階からなる。一方反対の反強誘電相から強誘電相の過渡過程は電場による直接的な層変形過程であり、中間状態を伴わず水平シェブロン構造へと直接転移する。これらの層構造変化は概ね光学応答に対応する。以上の研究では、強誘電性液晶についても同様な実験を行い比較検討を行っている。

以上本研究では、反強誘電性液晶における局所層構造の動的電場応答につき詳細な実験を行い、不可逆過程における界面分子の層構造に対する影響、基板面内での層構造の空間的挙動、電場誘起相転移に伴う動的層構造変化を始めて明らかにし、液晶の物性を層構造の立場から理解するための基礎的な情報を得た。

本論文により得られた手法と知見は専門的にも総合的にも極めて優秀な研究であると認められる。従って以上の研究は数物科学研究科物質構造科学専攻の博士学位論文としてふさわしい内容を持つものであると判断した。