

氏 名 林 直 毅

学位 (専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第104号

学位授与の日付 平成14年9月30日

学位授与の要件 学位規則第4条第2項該当

学位論文題目 Investigations of Molecular Orientational Orderings in
Ferro-, Antiferro-, and Ferri-Electric Liquid Crystals by
Polarized Raman Scattering

論文審査委員 主 査 教授 小林 速男
助教授 井上 克也
助教授 加藤 立久
助教授 米満 賢治
助教授 大内 幸雄 (名古屋大学)

論文内容の要旨

The polarized vibrational Raman scattering measurement has some distinguished advantages. First, the vibrational Raman scattering line is accompanied by the vibrational normal coordinate of a molecule, so the polarized signal of the specific Raman line gives the orientational information about the local structure of a molecule. Secondly, the Raman scattering gives not only the second-order parameter $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$ but also the fourth-order one $\langle P_4(\cos\beta) \rangle$. The $\langle P_4(\cos\beta) \rangle$ exhibits a larger sensitivity than $\langle P_2(\cos\beta) \rangle$, so the polarized Raman scattering measurement is much effective in investigating the subtle change or difference in the molecular orientational distribution of the liquid crystal than the other method. The ferro-, ferri-, and antiferro-electricity are found in Smectic C (SmC) and the variant phases. These phases have layered structures. The molecule tilts in a layer with respect to the layer. The c-director is defined as the unit vector pointing the direction that is parallel to the projection of the molecular long axis on the smectic layer. When the c-directors in the adjacent layers are oriented to the same direction, this molecular arrangement is called a synclonic molecular arrangement. Meanwhile, when the c-directors in the adjacent layers are oriented to the opposite direction, this molecular arrangement is called an anticlinic molecular arrangement. The combination of synclonic and anticlinic arrangements characterizes the SmC's variant phase. The thermal agitation triggers the change of the combination and leads the phase transition within the SmC's variant phase. The change of the combination caused by the distribution of the c-director alters the biaxiality in the phase. The observation of the biaxiality by the vibrational polarized Raman scattering can trace the mechanism of the phase transition. The hindered molecular rotation about its long axis increases the interlayer molecular interaction. The interlayer molecular interaction causes the ferroelectric synclonic and antiferroelectric anticlinic molecular orderings. The frustration and the competition between the synclonic and anticlinic molecular orderings bring about many interesting phenomena in the ferro-, antiferro-, and ferri-electric phase.

This thesis contains six chapters. In Chapter 1, the basic concept of this thesis is described. The procedure how the orientational order parameters are obtained from the polarized Raman intensities is described in Chapter 2. The improved analysis of the polarized Raman scattering provides more precise order parameters than those ever reported. The order parameters can be obtained even from the small Raman intensities in the time-resolved measurement during the electro-optic response of a thin sample cell ($\sim 1\mu\text{m}$). In Chapter 3, the analysis is applied to the system of MHPOBC in the thick homogeneous alignment cell [published in Phys. Rev. E, 63, 02176 (2001)]. The close relation of a biaxial molecular ordering to the successive transition between the SmC* variant phases is investigated. An unusual change of the orientational order parameters was observed with decrease in temperature. It was concluded that this irregular variation of the order parameter stemmed from the biaxiality of the molecular orientational distribution, which was attributed to the hindrance of the molecular rotation about its long axis. This result suggests that the growth of a degree of the hindrance as the temperature decreases is closely related to the appearance and the transitions of the phases because the hindered molecular

rotation increases the interlayer molecular interactions. The molecular reorientation induced by an external electric field in SmC_A^* phase is studied in Chapter 4 [Jpn. J. Appl. Phys., in press (2002)]. The reorientation can be described with the electric coherence length which relates to the interlayer molecular interaction, the spontaneous polarization, and the field strength. The theoretical model proposed before is verified. The electric coherence length estimated from the experimental results was much larger than the theoretical prediction. This suggests the necessities of the more precise theoretical description of the interlayer interaction and the dependence of the effective spontaneous polarization on the phase. In Chapter 5, the molecular orientational distributions of two types of the liquid crystal showing V-shaped switching are examined [published in Phys. Rev. Lett., 87, 015701 (2001) and Phys. Rev. E, 65, 041714 (2002)]. The 'random' and 'collective' models have a difference in the molecular distribution during the switching as described before. The difference can be detected by the improved analysis of the polarized Raman scattering. The process of the molecular reorientation in the V-shaped switching is discussed in terms of the interlayer molecular interaction. The interlayer molecular interaction is evaluated by the dependence of the c-director distribution on the dc electric field strength. The obtained distribution of the c-director at the tip of the V was considerably broad for one liquid crystal, while it is narrow in the other liquid crystal. These differences have been explained, mainly, by the barrier between the ferroelectric synclinic and antiferroelectric antclinic orderings. The summary is given in Chapter 6.

論文の審査結果の要旨

本論文は、強誘電性、反強誘電性を示す液晶相の分子配向分布を偏光振動ラマン測定で観測し、相転移に伴う分子配向分布の違いから各相構造形成機構を研究したものであり、序章(第一章)とまとめ(第六章)をふくむ六章より構成されている。偏光ラマン測定では原理的に一軸性の2次と4次のオーダーパラメーターのみが得られるが、本論文ではこの一軸性のパラメータから二軸性を持つ液晶相の秩序度を調べるためにラマンテンソルについて解析的な工夫を凝らし、オーダーパラメーターを求める式を展開すると共に、実際に PCH-5 (trans-4-phenyl-(4-cyanophenyl)-cyclohexane)に適用し、その有効性を確認している(第二章)。

液晶試料に偏光振動ラマン測定を適用するとき、液晶相が持つ光学異方性(透過光の偏光方向により異なる屈折率を示す)を考慮することが重要である。そこで入射レーザー光偏光方向と液晶相配向方向のなす角度を変化させて、振動ラマン散乱光の偏光平行成分と垂直成分を観測し、光学異方性を補正して、液晶分子の分子配向分布を正確に求める解析方法を提案した。この解析方法の最初の応用例として、MHPOBC (4-(1-methyl-heptyloxycarbonyl)phenyl 4'-octyloxybiphenyl-4-carboxylate)液晶、に適用しその反強誘電相・強誘電相間の相転移に伴い分子配向分布に二軸性が顕著に現れる過程を定量的に観測した(第三章)。

電場誘起で生じる反強誘電・強誘電相間の相転移に本方法論を適用した。つまり、強誘電相へ転移するしきい値電位以前の前駆状態の分子配向分布を定量的に決定し、前駆状態においても分子配向分布のオーダーパラメータが予想以上に上がっていることを確認した。これは液晶相内・層構造間の電気相関長が理論的に予言されている値よりも1桁大きいことを示しており、強誘電相相転移のメカニズムに新しい知見を与えている(第四章)。

V字型電場応答を示す液晶系について、連続的に変化する特殊な相内の分子配向分布を調べた。その結果、連続相内・電場ゼロのV字先端領域の観測から、これまで提唱された2つの応答メカニズムが共に存在することを確認した。つまり、液晶の種類によりコレクティブモデルとランダムモデルそれぞれの応答メカニズムに従うことが解った。これまで議論が明快でなかったV字型電場応答を示す液晶系の研究に大きな影響を与える結果である(第五章)。

本論文の内容は非常に明快なものであり、独創性も十分に高いものと考えられる。また、本研究の内容は既に、国際論文雑誌に4報の論文(*Phys. Rev. E*, 2報; *Phys. Rev. Letters*, 1報; *J. J. Appl. Phys.*, 1報)として報告されており、林直毅氏の提出論文は審査に合格したものと判定された。

林直毅氏の博士論文に関する口述試験は7月31日に実施された。強誘電性・反強誘電性液晶の基礎的な解説から始まり、その二軸性分子配向分布の発現の確認、電場誘起相転移の前駆状態での分子配向分布の変化、V字型電場応答液晶系の連続相変化メカニズムに関する偏光振動ラマン分光法による研究について、2時間に渡って活発な質疑応答が行われた。この結果、林氏の研究内容は十分に独創性があり、多くの新知見が得られていると認められた。

語学力については、博士論文が明晰な英文で書かれており、既に発表済みの英文論文等からも十分な水準に達していると判断された。さらに、8月30日の公開発表会では、時間の関係で博士論文の一部が発表されただけであったが、活発な質疑応答が行われ、的確に応答しており、審査員全員一致して合格とした。

分子性磁性体には、その構成分子および結合の種類によって主に次の3種に分類される。i) 分

子同士が全て Van-der-Waals 力で結びついた有機磁性体、ii) Van-der-Waals 力および配位結合で分子が結びつけられた無機ム有機ハイブリッド錯体による分子磁性体、iii) イオン結合および配位結合で分子が結びつけられた無機錯体による分子磁性体である。これらのカテゴリーの分子磁性体は、その構成される結合の強さによって、圧応答性が大きく異なるものと考えられる。すなわち、弱い結合である Van-der-Waals 力や水素結合は、圧応答を受けやすく、堅い結合である共有結合、イオン結合、配位結合は比較的圧応答性が小さいと考えられる。従って上記分類中 i) と ii) に分類される分子磁性体の加圧効果が興味深い。ii) のカテゴリーに属す分子磁性体は、加圧効果を受けやすい Van-der-Waals 力(一次元錯体では鎖間相互作用、二次元錯体では層間相互作用に相当する。)と受けにくい配位結合の両方を持ち合わせているため、様々な圧応答を示すはずである。ところが、i) の加圧効果の研究は多くなされているのに対して、ii) のカテゴリーの分子磁性体の加圧効果の研究例はほとんどない。本研究では ii) の無機ム有機ハイブリッド錯体の加圧効果の研究である。研究対象の磁性体は、1,3-ビスニトロキシドベンゼン誘導体と 2 価のマンガンイオンで構成された、同系結晶の 4 種類の一次元フェリまたはメタ磁性体である。

博士論文は 1 章 Introduction、2 章 Experimental に続いて、3 章で常圧下での磁性を述べた後、4 章から加圧研究が述べられている。

まず 4 章では、常圧下でメタ磁性を示す、1,3-ビスニトロキシドベンゼン(BNO)と 5-フルオロ置換体(F-BNO)の錯体の加圧効果について述べている。これらの錯体は、共に常圧下において、鎖間に反強磁性的相互作用が働き、メタ磁性体へ約 5 K で転移を起こすが、加圧することによって、転移温度(TC)、強磁性転移磁場(HC)が共に、圧に対して直線的に増大することが見いだされている。このことは、これらの錯体では、加圧によって鎖間距離が縮まり、鎖間相互作用が圧に対して直線的に増大したことを意味する。この圧応答係数を求め、他の磁性体の結果と比較している。

5章では、フェリ磁性体の 5-ブロモ置換体(Br-BNO)の錯体の加圧効果について述べている。この錯体は複雑な圧応答を示し、詳細な研究の結果、0-3.5 kbar の範囲で、圧に応じて TC が上昇するフェリ磁性、3.5 kbar-6.0 kbar の範囲が、圧に応じて TC, HC が上昇するメタ磁性、6.0 kbar-10.0 kbar の範囲が、3.5 kbar-6.0 kbar の範囲とは異なるメタ磁性領域に分類されることを見いだしている。3.5 kbar における、鎖間強磁性相互作用から反強磁性相互作用へのクロスオーバーは、錯体の分子磁性体の加圧効果では初めての現象である。

4章では、もう一つのフェリ磁性体である 5-クロロ置換体(Cl-BNO)の錯体の加圧効果について述べている。この錯体も、ブロモ置換体同様の圧応答性を示すことが見いだされた。

以上の結果は、国際的な英文雑誌に 3 報の論文として発表され、博士論文として十分に高い価値を持つものであり、学位を与えるに相応しいと判定した。