

論 文

高分子強誘電性液晶の非線形誘電スペクトル

田 實 佳 郎*

(1997年5月12日受理)

Nonlinear Dielectric Spectroscopy of Polymeric Ferroelectric Liquid Crystals

Yoshiro TAJITSU*

(Received May 12, 1997)

The frequency dependence of linear to third-order nonlinear complex dielectric permittivity at different temperatures in polymeric ferroelectric liquid crystals (PFLC) was measured. A characteristic dielectric relaxation phenomena, due to "soft-mode" molecular motions in PFLC, were observed in the spectra. We also found that nonlinearity of dielectric constants of PFLC is smaller than it of low molecular weight ferroelectric liquid crystals (LFLC). The ratio of linear to nonlinear dielectric constants was closely related to the coefficients of order parameters in Landau type free energy. The ratio obtained from nonlinear measurements allowed an estimate of the important coefficients which characterized ferroelectricity in PFLC, without the need for any additional assumptions. As a result, we found, in Landau type free energy, the smaller nonlinear term of tilt angle due to the chirality of constituent molecules in PFLC, compared to LFLC.

1. まえがき

最近、液晶の研究は基礎・応用を問わず急速に発展し、その研究成果は、多くの注目を集めている^{1,2)}。その中で、強誘電性液晶は、1975年、その存在が Meyer ら³⁻⁵⁾ によって報告されて以来、基礎物性解明のための研究が理論・実験面から盛んに進められ、その結果、最近では高速表示素子としても用いられるようになった。基礎分野においては、強誘電性液晶の常誘電相であるスメクチック A (S_A) 相から強誘電相であるカイラルスメクチック C (Sc^*) 相の相転移の解明が精力的に続けられている¹⁻⁵⁾。特に強誘電性の起因となり相転移時に顕著に観測される soft mode (液晶分子の傾き角 (tilt angle) の揺らぎ) や Goldstone mode (液晶分子方位角方向の揺らぎ) 等の研究が盛んに行われている¹⁻⁵⁾。それらの研究の中で、誘電スペクトロスコピーの手法を駆使した相転移に関する研究は、液晶の存在状態に関する有益な情報を与えてきた⁶⁻¹²⁾。しかしながら、その測定のは多くは印加電界に電荷が比例する領域すなわち線形領域に限られていたが、最近では線形領域から非線形領域にま

で誘電スペクトロスコピーを拡張した研究^{13,14)} も精力的に行われるようになってきた。液晶の応用を考えたときには必ず製品化のための工程の多さ、特に液晶の封じ込めや配向等の煩雑さが弱点としてあげられる^{1,2)}。これに対して高分子液晶は self-standing という低分子液晶にない性質を持ち、フィルム化などが容易なことから古くから注目を集めてきた²⁾。しかしながら、機能が低分子液晶に比べ数段劣るために実用化にいたっていない²⁾。高分子液晶のさらなる機能化を進めるためには基礎からの物性把握が欠かせないが、現状の研究の中心はやはり低分子液晶であり、高分子液晶については未解明な部分が数多く残されている²⁾。

われわれは、高分子強誘電性液晶について、より詳細な情報を得る目的で、 S_A 相 \rightarrow Sc^* 相の転移点近傍での soft mode に関する非線形誘電スペクトルの測定を行った。さらに実験結果を用いて、低分子液晶と高分子液晶の物性の差異について現象論的^{13,15-18)} に整理を試みた。得られた結果を報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

高分子液晶 (PFLC) として ((2s, 3s)-3-methyl-2-chloropentanoic acid 4', 4" alkoxybiphenyl ester) を測鎖に有するポリシロキサンを用いた。その構造式を図 1¹⁹⁻²¹⁾ に示す。また、併せて実験に使用した低分子液晶 (LFLC) の構

キーワード：非線形誘電性、スペクトル、高分子強誘電性液晶

* 山形大学工学部物質工学科 (992 山形県米沢市城南 4-3-16)

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata 992, Japan

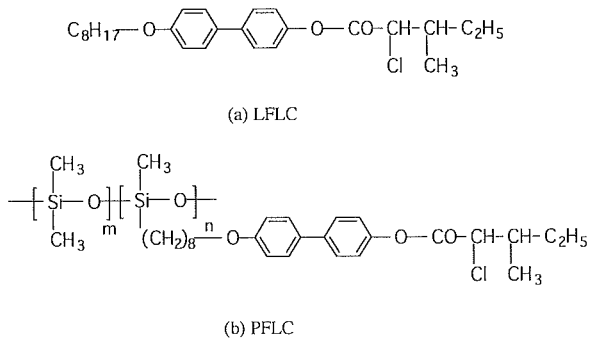


図1 低分子強誘電性液晶 (LFLC) と高分子強誘電性液晶 (PFLC) の構造式

Fig. 1 Structural formula of low molecular weight ferroelectric liquid crystal (LFLC) and polymeric ferroelectric liquid crystal (PFLC).

造式も図1に示した。LFLC, PFLCとも、セル厚 $10 \mu\text{m}$ の白金電極を用いた自作の非線形誘電測定用セルに封入した。また、各試料の配向と S_A 相から Sc^* 相への相転移点 T_c を、DSC 測定と偏光顕微鏡観察を行い、確認した¹⁹⁻²¹。LFLC, PFLCとも S_A 相での配向ベクトルは、基板表面に平行であった。また Sc^* 相で $D-E$ ヒステリシス測定^{2,19-21}) を行い、キュリー一点から 15°C 離れた Sc^* 相では、自発分極が、LFLC は 1.8 mC/m^2 , PFLC は 1.2 mC/m^2 であった。この値はすでに報告されている値と良い一致をみた¹⁹⁻²¹。

2.2 測定原理

一般に非線形誘電率は、電気変位 $D_i (i=1, 2, 3)$ を電界 $E_j (j=1, 2, 3)$ のべき乗で展開したときにその係数として定義される。

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij}^{(1)} E_j + \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_{j,k,l=1}^3 \epsilon_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \tag{1}$$

ここで線形誘電率 $\epsilon_{ij}^{(1)}$, 二次の非形誘電率 $\epsilon_{ijk}^{(2)}$, 三次の非形誘電率 $\epsilon_{ijkl}^{(3)}$ である。一方、ここで扱う強誘電性液晶の場合は、常誘電相では点群が D_∞ , 強誘電相では点群が C_2 となる。本論文では、誘電測定をキュリー一点直下の常誘電相で、試料の表面に垂直に電界 E を印加し、その方向の電気変位 D を測定する。この場合、得られる線形および非線形誘電率は形式的に

$$D = \epsilon_1 E + \epsilon_3 E^3 + \epsilon_5 E^5 + \dots \tag{2}$$

となる。ここで線形誘電率 ϵ_1 , 三次の非形誘電率 ϵ_3 , 五次の非形誘電率 ϵ_5 である。線形・非線形複素誘電率 $\epsilon_n^* = \epsilon_n' - j\epsilon_n'' (n=1, 3, 5, \dots)$ の測定をするために、試料に振幅 E_0 の正弦波

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \tag{3}$$

を印加し、その応答電荷 D を測定する。得られた D をフーリエ級数展開すると

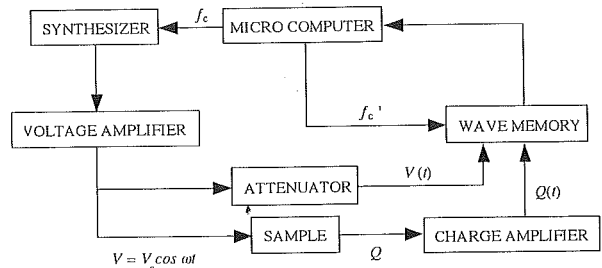


図2 非線形誘電率測定装置

Fig. 2 Schematic diagrams for nonlinear dielectric measurements.

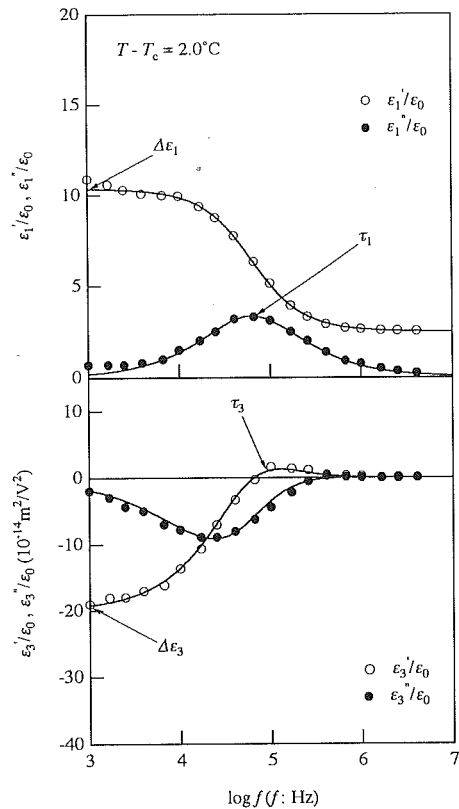


図3 低分子強誘電性液晶 (LFLC) の線形および三次の非線形誘電スペクトル

Fig. 3 Comparison of observed (circles) and fitted (solid lines) frequency spectra of linear and third-order nonlinear permittivities for LFLC.

$$D(t) = \sum (D_n' \cos(n\omega t) + D_n'' \sin(n\omega t)) \tag{4}$$

を得る。(4) 式を (2) 式を用いて形式的に整理すると

$$D_1' = \epsilon_1'(\omega) E_0 + \frac{3}{4} \epsilon_3'(\omega) E_0^3 + \dots \tag{5}$$

$$D_3' = \frac{1}{4} \epsilon_3'(3\omega) E_0^3 + \frac{5}{16} \epsilon_5'(3\omega) E_0^5 + \dots \tag{6}$$

$$D_5' = \frac{1}{16} \epsilon_5'(5\omega) E_0^5 + \dots \tag{7}$$

を得る。全く同様な関係が D_n'' と $\epsilon_n''(n\omega)$ の間にも成立する。従って (5)~(7) 式を用いれば

$$\epsilon_n' = \frac{2^{n-1} D_n'}{E_0^n} \tag{8}$$

となる。同様に

$$\epsilon_n'' = \frac{2^{n-1} D_n''}{E_0^n} \quad (9)$$

を得る。われわれはこの原理に基づいた周波数域 10 mHz ~ 1 MHz で ϵ_n^* ($n=1, 3, 5, \dots$) が測定可能なシステム²²⁾ を構築した。概略図を図2に示す。試料に正弦波を印加しその応答電荷をチャージアンプで検出し, signal を wave memory に格納する。同時に印加電界の信号も wave memory に格納する。その後, マイクロコンピュータ上で (8), (9) 式を用いて $\epsilon_n^* = \epsilon_n' - j\epsilon_n''$ ($n=1, 3, 5, \dots$) を求めた。

3. 実験結果

自作した非線形誘電測定装置を用いて得られた LFLC の soft mode の線形誘電スペクトル $\epsilon_1^* = \epsilon_1' - j\epsilon_1''$ および三次の非線形誘電スペクトル $\epsilon_3^* = \epsilon_3' - j\epsilon_3''$ の代表例を図3に示す。得られた $\epsilon_1^*, \epsilon_3^*$ とともに図中の○が実部 (ϵ_1', ϵ_3'), ●が虚部 ($\epsilon_1'', \epsilon_3''$) を示す。得られた ϵ_1^* のスペクトルは, 図3に示したように, 多くの研究者によって報告されている soft mode に起因するスペクトル^{6-12,19-21)} と同様なものが観測された。さらに ϵ_3^* のスペクトルでも, Hayakawa

ら¹³⁾, Ishibashi ら¹⁴⁾ によって, 他の低分子液晶を用い報告されている ϵ_3^* のスペクトルとほぼ同様の形状のスペクトルが観測された。また, スペクトルの解析関数については, Ishibashi ら¹⁴⁾ によって, 分子論的な基礎の上になつた関数系が詳細に報告されている。ここでは, 簡便に緩和強度等を評価するために古くから知られている経験式を用いた²³⁾。観測された $\epsilon_1^*, \epsilon_3^*$ のスペクトルから, われわれは,

$$\epsilon_1^* = \epsilon_{in} + \frac{\Delta\epsilon_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{\beta_1}} \quad (10)$$

$$\epsilon_3^* = \frac{\Delta\epsilon_3}{(1 + (j\omega\tau_3)^{\beta_3})^3} \quad (11)$$

を用いて²³⁾, 瞬間誘電率 ϵ_{in} , 線形の緩和強度 $\Delta\epsilon_1$, 緩和時間 τ_1 , 緩和時間の分布 β_1 , および, 三次の非線形緩和強度 $\Delta\epsilon_3$, 緩和時間 τ_3 , 緩和時間の分布を表す指数 β_3 を評価した。図3の実線は観測した $\epsilon_1^*, \epsilon_3^*$ をそれぞれ (10), (11) 式を使い, 曲線にあてはめした結果を示す。(10), (11) 式とも線形および非線形の誘電スペクトルの実験結果をよく再現していることがわかる。また, 図4に, 各温度で (10), (11) 式を用い評価した $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0, \Delta\epsilon_3/\epsilon_0$ を示した。次に, 図5に PFLC の $\epsilon_1^*, \epsilon_3^*$ の測定例を示す。LFLC と同様に PFLC の ϵ_1^* と ϵ_3^* のスペクトルを (10), (11) 式を用い曲線あてはめを行った。PFLC の場合, $\epsilon_1', \epsilon_1''$ とともに (10) 式

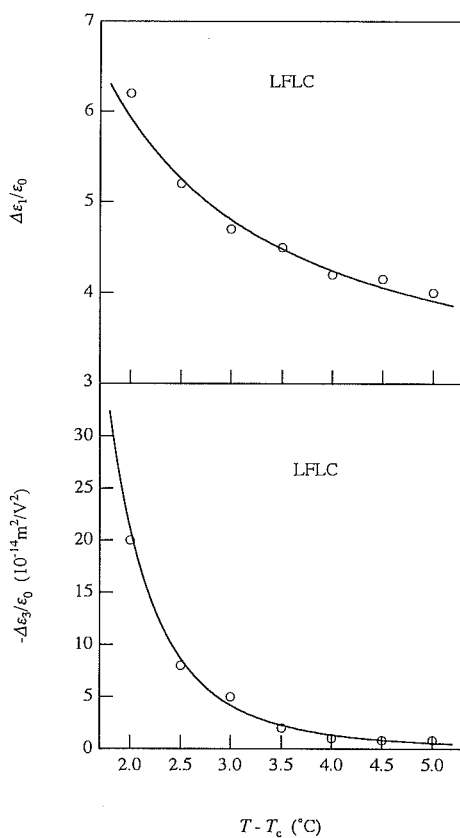


図4 LFLC の線形緩和強度 $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ および三次の非線形緩和強度 $\Delta\epsilon_3/\epsilon_0$ の温度依存性
Fig. 4 Temperature dependence on the linear dielectric strength $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ and third-order nonlinear dielectric strength $\Delta\epsilon_3/\epsilon_0$ of LFLC.

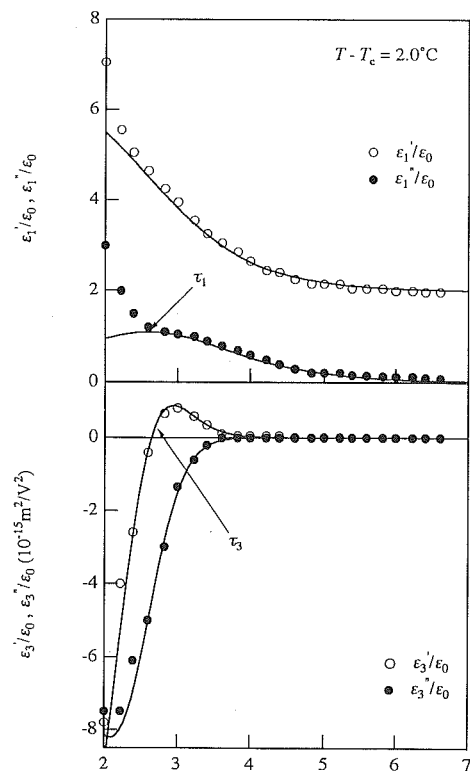


図5 高分子強誘電性液晶 (PFLC) の線形および三次の非線形誘電スペクトル
Fig. 5 Comparison of observed (circles) and fitted (solid lines) frequency spectra of linear and third-order nonlinear permittivities for PFLC.

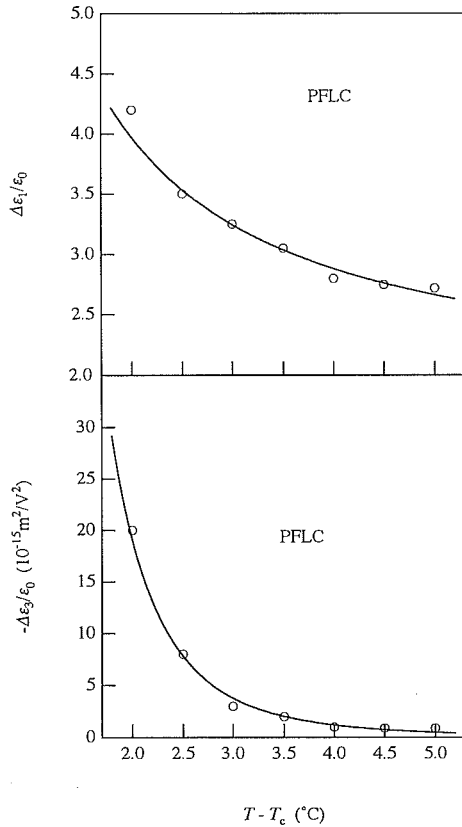


図 6 PFLC の線形緩和強度 $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ および三次の非線形緩和強度 $\Delta\epsilon_3/\epsilon_0$ の温度依存性
 Fig. 6 Temperature dependence on the linear dielectric strength $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$ and third-order nonlinear dielectric strength $\Delta\epsilon_3/\epsilon_0$ of PFLC.

の実線は周波数の減少とともに、実験結果から大きくは遅れている。これは PFLC の τ_1 が LFLC と比べ二桁ほど遅いことから誘電緩和の存在する領域が電極分極の影響が強く現れる周波数領域と重なるためであると考えられる。また、この電極分極の影響は ϵ_3' , ϵ_3'' の実験結果においても低周波数側に顕著に現れている。また、図 6 に、PFLC について、各温度での曲線あてはめによって得られた $\Delta\epsilon_1/\epsilon_0$, $\Delta\epsilon_3/\epsilon_0$ を示した。

4. 考 察

誘電測定の結果は PFLC は LFLC に比べ、soft mode の分子運動が遅く小さいことを示唆している。これは、PFLC の強誘電性の原因となる側鎖のメソゲン基の運動が主鎖のポリシロキ酸に束縛されているためと推察されるが、われわれはこれを Hayakawa ら¹³⁾ によって行われている現象論的方法によって整理することを試みた。以下にその概要を示す¹³⁾。一般にランダウ型の自由エネルギー g は転移点 T_0 近傍で、tilt angle θ と E に平行な分極 P を用いて展開すると¹⁵⁻¹⁹⁾,

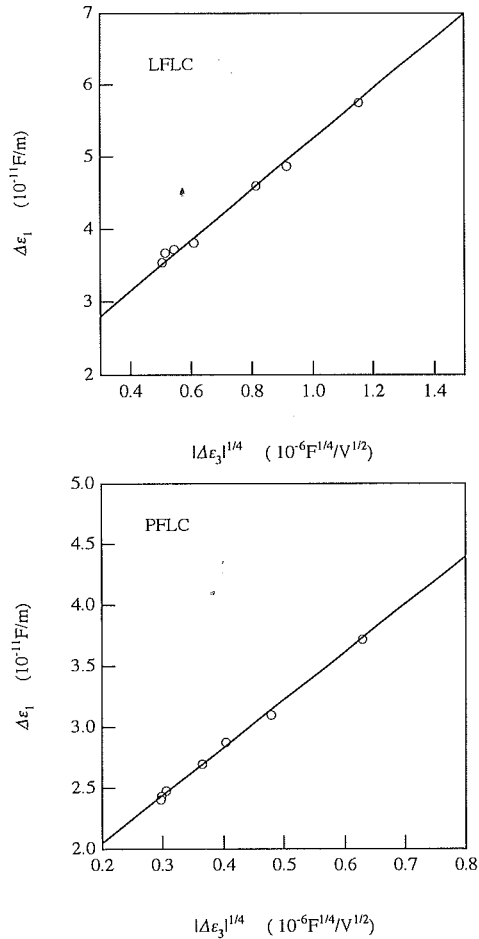


図 7 線形緩和強度 $\Delta\epsilon_1$ と三次の非線形緩和強度 $\Delta\epsilon_3$
 Fig. 7 The relation between the the linear dielectric strength $\Delta\epsilon_1$ and the fourth root of the third-order nonlinear dielectric strength $\Delta\epsilon_3$ at various temperatures.

$$g = g_0 + \frac{1}{2}a(T - T_0)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{P^2}{2\chi\epsilon_0} - CP\theta - PE - \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 \quad (12)$$

と記述される。ここで、 E の存在しない S_A 相での自由エネルギー g_0 , 感受率 $\chi\epsilon_0$, P と θ の間のカップリング定数 C である。一方、定数 a , C , χ は正である。また、定数 b が正であれば二次の相転移、負であれば一次の相転移を表す¹⁵⁻¹⁹⁾。(12)式より、線形誘電率 ϵ_1 および二次および三次の非線形誘電率 $\epsilon_n (n=2, 3)$ を求めると¹³⁾

$$\epsilon_1 = (1 + \chi)\epsilon_0 + \frac{C^2\chi^2\epsilon_0^2}{a(T - T_c)} \quad (13)$$

$$\epsilon_2 = 0 \quad (14)$$

$$\epsilon_3 = -\frac{bC^4\chi^4\epsilon_0^4}{a^4(T - T_c)^4} \quad (15)$$

を得る。また、(13) および (15) 式から¹³⁾

$$\epsilon_1 = \epsilon_0(\chi + 1) + \frac{C\chi\epsilon_0}{b^{\frac{1}{4}}|\epsilon_3|^{\frac{1}{4}}} \quad (16)$$

となる。(13)~(16) 式の ϵ_n は熱平衡での誘電率を表すの

表1 LFLCとPFLCの自由エネルギーの各係数
Table 1 The coefficients of Landau type free energy.

	LFLC	PFLC
$\epsilon_0\chi$ (Fm ⁻¹)	1.38×10^{-11}	7.00×10^{-12}
C (Vm ⁻¹)	1.35×10^8	9.10×10^7
a (Jm ⁻³ K ⁻¹)	5.82×10^4	1.05×10^4
b (Jm ⁻³)	2.78×10^7	2.00×10^5

でここでは以下、 $\Delta\epsilon_n$ を実験値として使用した。

図7にLFLCとPFLCの各温度で得られた $\Delta\epsilon_3$ に対する $\Delta\epsilon_1$ を(16)式に従いまとめた。図4、図6、図7にまとめた結果に(13)、(15)、(16)式を同時に適用し、最小二乗法で(12)式の各係数 $\epsilon_0\chi$ 、 C 、 a 、 b をLFLCとPFLCについて評価した。その結果を表1にまとめた。また、図4、図6、図7中の実線は、表1の各値を用いて、(13)、(15)、(16)式により求めたものである。それぞれよく各実験結果を再現していることがわかる。また表1の結果から、すべての係数が、PFLCではLFLC¹³⁾より小さくなっているが、特に(12)式のtilt angleの四次の非線形項の係数 b の値が著しく小さくなっていることが特徴的である。PFLCの三次の非線形誘電率の大きさがLFLCに比べて小さい原因は b の値が著しく小さいことにあることが、(15)式から理解できる。すなわち、PFLCは、非線形誘電スペクトルの測定からその非線形性がLFLCに比べてたいへん小さいことがわかったが、これは液晶分子のtilt angleに関わる非線形性が非常に小さいことが原因であると定量的に結論できる。これがPFLCの大きな特徴であり、他の特徴ある物性発現の起因になっている可能性がある。このように非線形領域での誘電スペクトルの研究は、通常の線形領域からは期待できないような定量的な結果が、ほとんど何らの仮定の導入なくして得られ、液晶などの物性把握に極めて有益であると思われる。これらの結果を踏まえ、今後、われわれは、高分子液晶の非線形誘電性を構造面からもより詳細に研究を進めていく予定である。

5. 結 論

われわれは高分子強誘電性液晶の特徴を定量化するために、液晶用の非線形誘電率測定装置を開発した。それを用い高分子強誘電性液晶の非線形誘電スペクトルを測定し、以下の結果を得た。

- 1) 高分子強誘電性液晶のsoft modeに対応する線形および三次の非線形複素誘電スペクトルが観測できた。
- 2) 得られたスペクトルを解析し、線形および非線形の緩和強度等を評価した。高分子強誘電性液晶は非線形性が低分子強誘電性液晶よりたいへん小さいことがわかった。

3) 高分子強誘電性液晶と低分子強誘電性液晶の違いをランダウ型の自由エネルギーを基にした現象論により整理することを試みた。その結果、高分子強誘電性液晶の非線形性が低分子強誘電性液晶に比べ小さいのは、tilt angleによる非線形性が小さいことが主な原因であることがわかった。

低分子液晶、高分子液晶を提供いただいた早稲田大学の上野幸彦博士に深く感謝致します。有益なご助言をいただいた理化学研究所伊達宗宏先任研究員、山形大学大東弘二教授に感謝致します。また、実験上のお手伝いをいただいた早稲田大学鈴木賢剛氏、広岡 歩氏にお礼を申し上げます。本研究は一部文部省科学研究費の援助を受けました。

参考文献

- 1) W.H. De Jeu: *Physical properties of liquid crystalline materials*, Gordon & Breach, London (1991)
- 2) 福田敦夫, 竹添秀男: 強誘電性液晶の構造と物性, コロナ社 (1990)
- 3) R.B. Meyer, L. Liedert, L. Strzelecki and P. Keller: *J. Phys.*, **36** (1975) L69.
- 4) S. Garoff and R.B. Meyer: *Phys. Rev. Lett.*, **38** (1977) 848
- 5) S. Garoff and R.B. Meyer: *Phys. Rev.*, **A19** (1979) 338
- 6) L. Benguigui: *J. Phys.*, **43** (1982) 915
- 7) K. Yoshino, M. Ozaki, T. Sakurai, K. Sakamoto and H. Honma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L175
- 8) J. Hoffmann, W. Kuczynski, J. Matecki and J. Pavel: *Ferroelectrics*, **76** (1987) 61
- 9) B.I. Ostrovski, A.Z. Rabinovich, A.S. Sonin and B.A. Strukov: *Sov. Phys. JETP*, **47** (1987) 9
- 10) A.M. Biradar, S. Wrobel and W. Haase: *Phys. Rev.*, **A39** (1989) 2693
- 11) S. Vallerein, F. Kremer, T. Geelhaar and A. Wachtler: *Phys. Rev.*, **A42** (1990) 2482
- 12) K. Hiraoka, H. Takezoe and A. Fukuda: *Ferroelectrics*, **147** (1993) 13
- 13) Y. Kimura, T. Sako and R. Hayakawa: *Ferroelectrics*, **147** (1993) 315
- 14) H. Orihara, A. Fukase, S. Izumi and Y. Ishibashi: *Ferroelectrics*, **147** (1993) 411
- 15) S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987) L1785
- 16) S.D. Lee and J.S. Pate: *Appl. Phys. Lett.*, **54** (1989) 1653
- 17) C. Bahr and G. Heppke: *Phys. Rev.*, **A41** (1990) 4353
- 18) Y.B. Yang, M. Mochizuki, N. Nakamura and S. Kobayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991) L612
- 19) S.U. Vallerien, F. Kremer, H. Kapitza and R. Zentel: *Phys. Lett.*, **138** (1989) 219
- 20) H. Poths and R. Zentel: *Liqd. Cryst.*, **16** (1994) 749
- 21) F. Kremer and A. Sconfeld: *Macromolec. Sys.*, **11** (1994) 181
- 22) Y. Tajitsu: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 2081
- 23) O. Nakada: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15** (1960) 2280