

交流高電場下での強誘電性液晶の光学的性質

友善 由美¹⁾・祢宜田啓史¹⁾

(平成20年11月30日受理)

Optical Property of Ferroelectric Liquid Crystal under AC High Electric Field

Yumi TOMOYOSHI¹⁾ and Keishi NEGITA¹⁾

(Received November 30, 2008)

Abstract

In our previous study on the electrorheological (ER) effect on a suspension composed of starch particle and ferroelectric liquid crystal (FLC), a “light-emission like” phenomenon was observed under ac high electric field. To clarify this behavior, optical properties of FLC and starch/FLC suspension are studied, finding that the light emission does not occur in FLC and starch/FLC suspension, but the intensity of the reflected light changes largely in synchronization with the ac electric field. Through these studies, it is clarified that the change in the reflected light intensity is strongly associated with the field-induced polarization inversion.

1. 序

液晶は棒状または円盤状の分子からなる物質で出現し、秩序構造の違いによりいくつかの液晶相に分類される。代表的な液晶相にはネマティック (N) 相, スメクティック A (S_A) 相, スメクティック C (S_C) 相などがある[1-5]. もっとも単純な秩序構造をとるネマティック (N) 相では、分子の向きがある方向にそろって配向秩序のみが存在する。また、スメクティック相では、周期的な層構造をとり、層内ではネマティック相と同様な配向秩序が存在する構造となる。また、分子長軸の方向は S_A 相では層法線方向に向き、 S_C 相では層法線方向から傾いた構造になる。本研究で取り上げた強誘電性液晶 (FLC) は、 S_C 構造となるが分子が不斉炭素をもつため層法線方向にラセン構造を形成し、キラルスメクティック C (S_C^*) 相とも呼ばれ

る[5-7]. この S_C^* 相は分子長軸に垂直な方向に自発分極をもつことで強誘電体となり、交流電場を印加するとFig. 1のように自発分極の向きが反転する(分極反転).

これらの液晶は様々な応用に使われているが、最もよく知られているのはディスプレイへの応用である[4]. このディスプレイには通常ネマティック液晶が使われるが、FLCは電場印加の際の応答速度が速いため、次世代のディスプレイ材料として注目され、基礎・応用両面から盛んに研究されてきた。ディスプレイへの応用は、電場による液晶の配向変化を利用するものであるが、その配向変化と粘性の変化(電気粘性効果=ER効果)の研究も行われている。我々の研究室では、N相、 S_A 相、 S_C^* 相などのER効果を研究してきたが[8-14], デンプンをFLCに分散させた系に交流高電場を印加すると“発光”らしき現象が出

¹⁾ 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈8-19-1

Department of Applied Physics, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan

現することを観察してきた[15]. 電場の印加によって液晶が発光するという報告はないが, 強誘電体に交流電場を印加すると強誘電体表面に捕捉された遮蔽電子が自発分極の変化に伴って放出されるとともに発光することが報告されている[16,17]. このような強誘電体の特性を考えると, 交流高電場を印加することでFLCが発光することは可能性のあることと思われる. 本研究では, 低温から S_C^* 相, S_A 相, キラルネマティック(N^*)相, アイソトロピック(I)液体相と相転移する液晶材料を用い, FLCおよびそのデンプン/FLC分散系(starch/FLC)に交流高電場を印加した場合の“発光”らしき現象が, 液晶自身による発光現象かそれとも他の効果によるものかを明らかにすることを試みた[18].

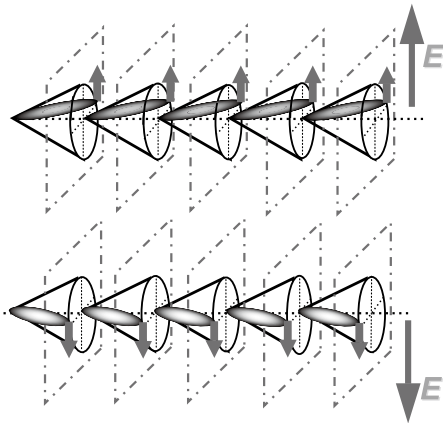


Fig. 1 Structure of ferroelectric liquid crystal (S_C^* phase) and polarization inversion due to electric field. The spontaneous polarization is indicated by small arrows.

2. 実験

(試料)

FLCには光学不活性なピリミジン系化合物(82.5%)と光学活性な三種類のエステル系化合物(17.5%)からなるCS-1023(チッソ石油化学)を用いた. この液晶は低温から S_C^* 相, S_A 相, N^* 相, I相へと相転移し, 相転移温度は341.5 K ($S_C^* - S_A$), 351.8 K ($S_A - N^*$), 366.2 K ($N^* - I$)で, 298 Kでの自発分極の大きさは 13.4 nC cm^{-2} と報告されている[19]. また, 分散系試料には, CS-1023に粒径 $100 \mu\text{m}$, 吸水率13.5%のデンプン微粒子(馬鈴薯由来, 日澱化学)を濃度20 wt%になるように分散させたものを用いた.

(測定)

[液晶組織およびD-Eヒステリシス]

自発分極および液晶組織(texture)の測定に

は, In-Sn酸化物(ITO)透明電極を蒸着させたガラス試料セル(電極面積: 25 mm^2 , 電極間距離: $50 \mu\text{m}$)を用いた. 偏光顕微鏡(OLYMPUS, BHS-P)にホットステージを取り付け, そのステージ上に試料セルをのせ, 液晶組織の観察とD-Eヒステリシスの測定を同時に行った. D-Eヒステリシスは, 発振器(YOKOGAWA, FG 110)と高電圧アンプ(NF, HVA 4321)で発生させた高電圧を電極間に印加しSawyer-Tower法[20]で測定した. その際, 電気変位および電場波形をデジタルオシロスコープ(YOKOGAWA, DL 750)で取り込んだ. また, ホットステージの温度制御には温度コントローラ(CHINO, DB)を用い, 試料温度の測定はデジタル温度計(ADVANTEST, TR 2114 H)で行なった. [光強度]

測定セルには電気粘性効果測定用セルと同様な二重円筒型構造の光学測定用セル(Fig. 2)を用い, 内筒と外筒の間に高電圧を印加できるようにした. 発光の測定は, セルの蓋部に取り付けたPhoto-Diode(HAMAMATSU, S2386-18K)で, また, 反射光強度は, 蓋を取り去り, 試料表面に約45度の角度で白色LED光を入射し, 入射光方向とは反対方向に設置したPhoto-Diodeで検出できるようにした. 光強度は, Photo-Diodeからの信号を自作した回路(Fig. 3)で電圧に変換し, その出力信号をデジタルオシロスコープ(YOKOGAWA, DL 750)に取り込みモニターした.

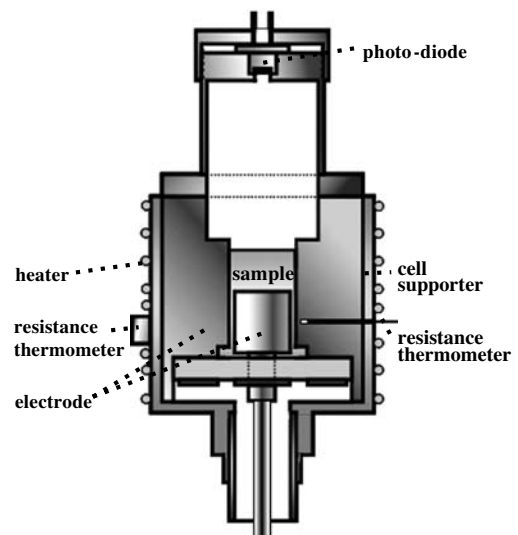


Fig. 2 A cell to measure the electric-field-induced light emission and intensity of reflected light.

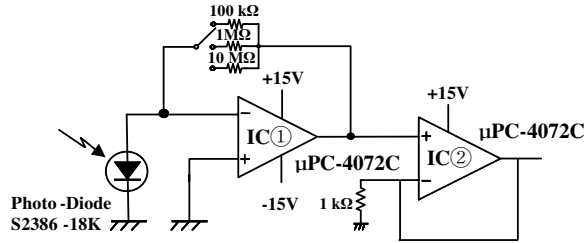
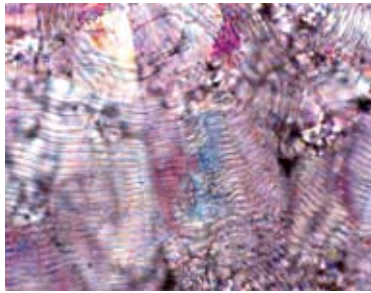


Fig. 3 An electronic circuit to measure the intensity of light.

3. 結果と考察

3-1 組織とD-Eヒステリシス

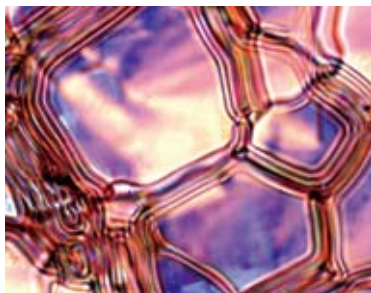
各液晶相の texture を偏光顕微鏡で観察した結果が Fig. 4 である。S_C*相では、FLCに特徴的なラセン構造に由来する縞状のフォーカルコニック組織が観察された。温度を上げていくと、S_A相では縞状組織は消失しS_A相に特有なファン組織が、N*相ではコレステリック液晶に特有のプレーナ組織が観測された。



(a) Sc* phase (300 K)



(b) S_A phase (350 K)



(c) N* phase (355 K)

Fig. 4 Textures of S_C* , S_A and N* phases.

S_C*相 (295 K) において、液晶組織を観察しながらD-Eヒステリシスを測定した結果が Fig. 5 で、強誘電体を特徴づける明瞭なヒステリシスループが観測された。その際、交流電場の周期に同期して組織が大きく変化する様子が観測された。

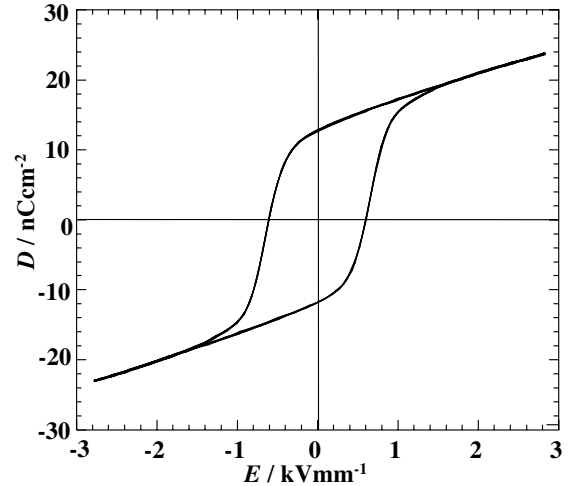


Fig. 5 D-E hysteresis loop, obtained by Sayer-Tower method, at 295 K.

3-2 自発分極の温度依存性

光強度測定セル (Fig. 2) に試料を入れて高電場を印加すると、後述するように、分極反転によるピーク電流 I_p が観測される。自発分極 P_s とピーク電流 I_p の間には、 $2AP_s = \int I_p(t)dt$ の関係 (A: 電極面積) があり、この関係を用いて FLC および starch/FLC 分散系における自発分極を決定した。その温度依存性を求めた結果が Fig. 6 で、FLC の自発分極が starch/FLC 分散系

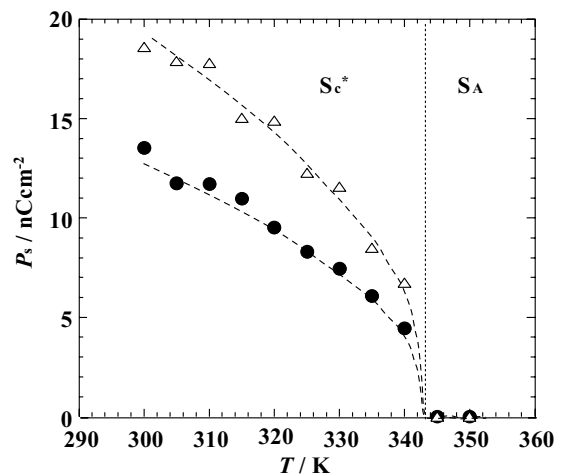


Fig. 6 Temperature dependence of the spontaneous polarizations in FLC and starch/FLC suspension.

のものよりも大きくなる。この結果はstarch/FLC分散系では非強誘電性のデンプン微粒子が20 wt%含まれていることに起因すると考えられる。また、温度を上げていくと、両試料とも、自発分極は連続的に減少して $S_C^*-S_A$ 相転移点 T_{CA} で消失し、 $S_C^*-S_A$ 相転移が二次転移であることを示した。FLCの自発分極は大きいものでは数 100 nCcm^{-2} であり[4, 5]、本研究で用いたFLC材料の自発分極の大きさ ($\sim 10 \text{ nCcm}^{-2}$) は中程度のものといえる。

3-3 発光測定

光強度測定セルにFLCを入れ、室温 (300 K) で交流高電場を印加した際に発光現象が出現するかどうかを調べた。Fig. 7は電圧を印加した際に流れる電流、および、光強度の時間依存性を測定した結果である。図のように、電流波形には分極反転によるピークが観測され、交流高電場を印加することで分極反転が起こることが確認された。しかし、光強度には電場の時間変化に対応した変化は観測されなかった。なお、光強度の時間依存性に見られる周期的な小さな変化は、電

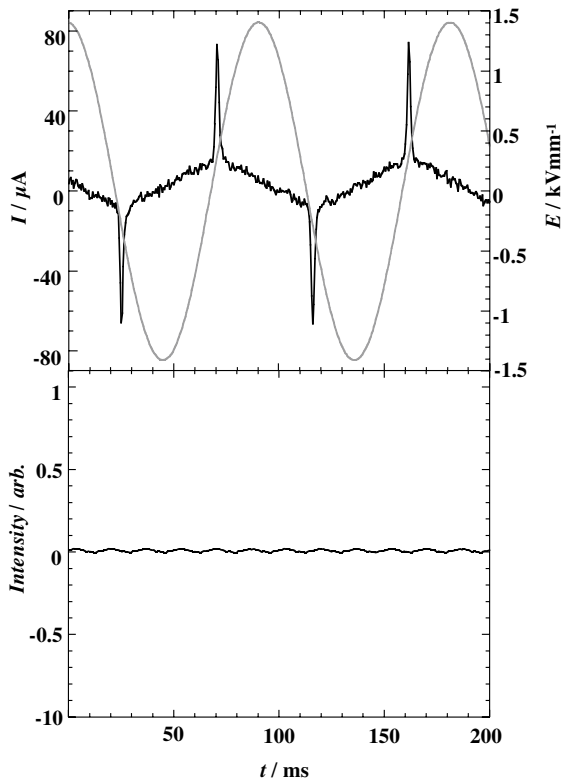


Fig. 7 Time dependence of applied sinusoidal electric field (1 kV mm^{-1} , 11 Hz), current passing through the specimen, and the intensity of emitted light in FLC. The peak in the current waveform is due to polarization inversion, and the periodic noise in the light intensity is due to power line (60 Hz). The measurement was made at 300 K .

源ノイズ (60 Hz) によるものである。電場の条件を変化させて、電場強度を 2 kV mm^{-1} まで、電場周波数を $1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ Hz}$ の間で変化させたが、やはり発光は確認できなかった。また、starch/FLC分散系においても交流電場の印加による発光は観測されなかった。このように電場印加によるFLCからの発光現象は観測されなかったが、照明下では発光しているように見えることから、高電場を印加した際の光反射強度を測定した。

3-4 反射強度測定 (強誘電性液晶)

FLCに交流高電場を印加して光反射強度の時間変化を測定した結果がFig. 8である。この図から明らかのように、反射強度は、交流成分の Int_{AC} と直流成分の Int_{DC} からなる。 Int_{AC} の時間変化を見てみると、電場強度の絶対値が最大になる際、すなわち分極が電場方向に配向するとき最大になり、分極反転ピークが出現する際、すなわち分極が反転するとき最小となった。この結果、 Int_{AC} は電場周波数の2倍の周波数で変化する。また温度を上げていくと、 Int_{AC} は次第に減少し $S_C^*-S_A$ 転移点 $T_{CA} = 341.5 \text{ K}$ 以上でゼロとなった。同様に、直流成分の Int_{DC} も温度とともに減

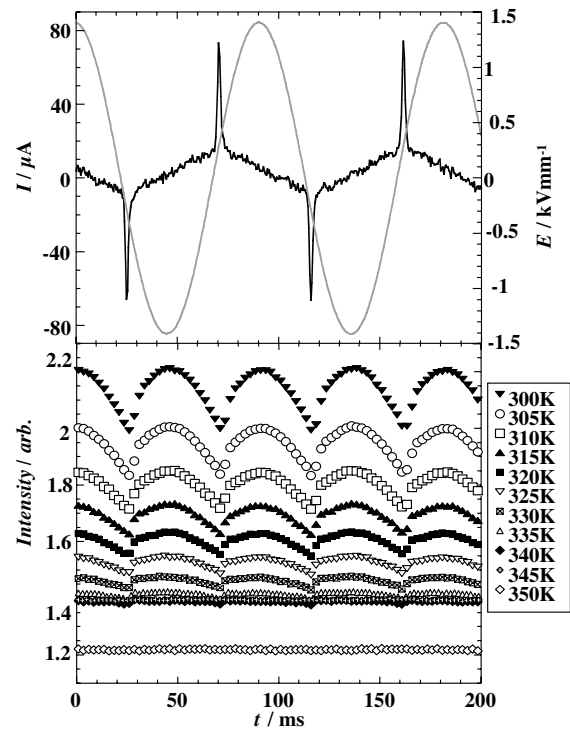


Fig. 8 Time dependence of applied sinusoidal electric field (1 kV mm^{-1} , 11 Hz), current passing through the specimen, and the intensity of reflected light in FLC. The peak in the current waveform is due to polarization inversion. The measurement was made at 300 K .

少し、 T_{CA} 以上で急激に減少した。この Int_{DC} の結果は白濁している FLC が温度が高くなることで S_C^* 構造の秩序度が次第に減少して透明度を増していくことで生じたと考えられる。これらの結果および前述した発光測定の結果から、“発光”らしき現象は電場印加による光反射強度の変化によって引き起こされることが分った。

反射強度 Int_{AC} の peak-to-peak 強度 Int_{pp} の電場強度依存性を測定した結果が Fig. 9 である。自発分極の電場依存性と同様に、 Int_{pp} は電場強度とともに増大し約 1 kV mm^{-1} の電場でほぼ一定となった。また、 Int_{pp} の温度依存性を測定すると、Fig.10 のように、 Int_{pp} は温度とともに減少し S_A 相ではゼロとなった。これらの結果も、反射強度の交流成分が自発分極の反転によって生じることを示すものである。

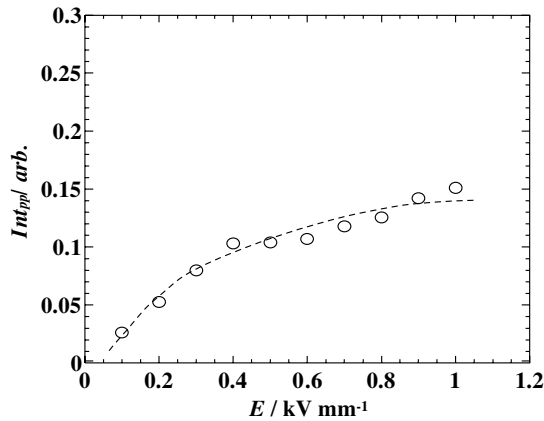


Fig. 9 Intensity of ac component of reflected light, Int_{pp} , as a function of the strength of electric field (11 Hz) in FLC. The measurement was made at 300 K.

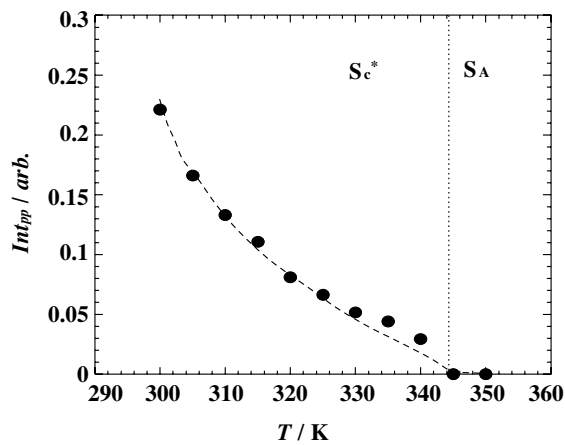


Fig.10 Intensity of the ac component of reflected light, Int_{pp} , as a function of temperature in FLC. An electric field (11 Hz, 1 kV mm^{-1}) is applied.

(starch/FLC分散系)

starch/FLC分散系についても同様な測定を行った (Fig.11). S_C^* 相における反射強度波形は、FLC のみの場合とは少し異なり、分極反転直後に最大となりその後減少するため非対称なものとなったが、交流成分 Int_{AC} および直流成分 Int_{DC} の温度依存性は FLC の場合とほぼ同様な結果となった。 S_A 相では、FLC の場合とは異なり、電場と同周期の交流成分 Int_{AC} が観測された。この現象はデンプン微粒子と FLC の界面に分極が誘起され、分極一分極相互作用で微粒子がチェーン状の構造を形成したことで生じたものと考えられる。また、交流成分の反射強度 Int_{pp} の電場強度依存性は Fig.12 のようになり、FLC の結果 (Fig. 8) とほぼ同様なものとなった。 Int_{pp} の温度依存性は、FLC の場合 (Fig.10) のように単調に減少するのではなく $S_C^* - S_A$ 相転移点 T_{CA} に近づくにつれ、急激に減少した (Fig.13)。

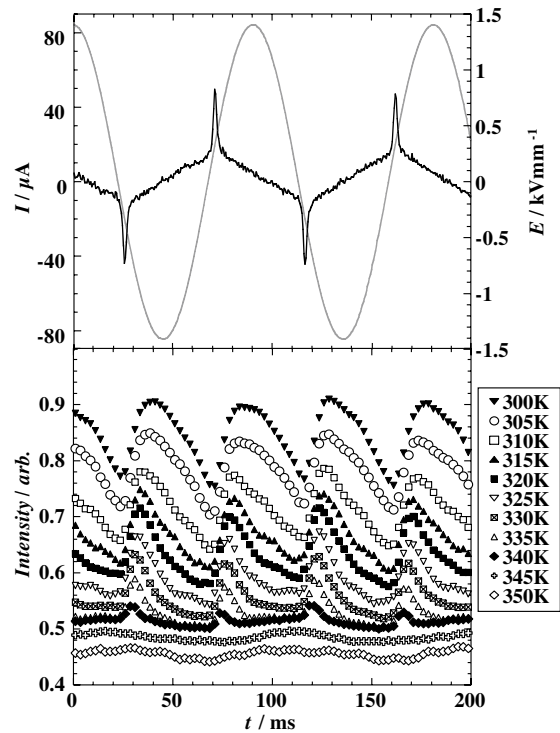


Fig.11 Time dependence of applied electric field (1 kV mm^{-1} , 11 Hz), current passing through the specimen, and the intensity of reflected light in starch/FLC suspension. The peak in the current waveform is due to polarization inversion. The measurement was made at 300 K.

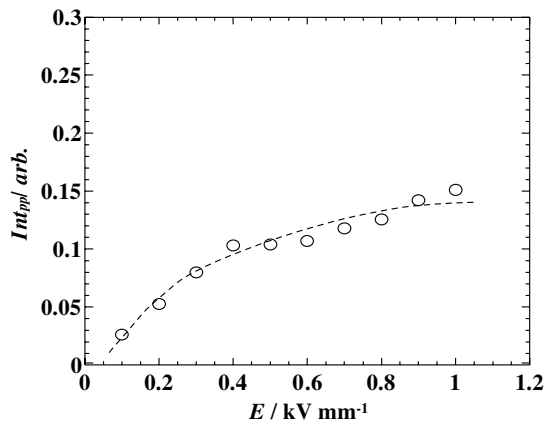


Fig.12 Intensity of ac component of reflected light, Int_{pp} , as a function of the strength of electric field (11 Hz) in starch/FLC suspension. The measurement was made at 300 K.

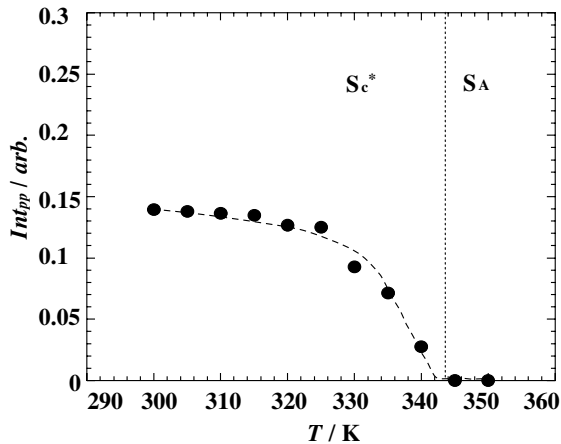


Fig.13 Intensity of the ac component of reflected light, Int_{pp} , as a function of temperature in Starch/FLC suspension. An electric field (11 Hz, 1 kV mm^{-1}) is applied.

4. まとめ

強誘電性液晶に交流電場を印加した際に出現する“発光”らしき現象が液晶の自発光によるものかそれともその他の効果によるものかを明らかにする研究を行った。その結果，“発光”らしき現象は液晶の自発光によるものではなく、強誘電性液晶に交流高電場の印加で誘起される分極反転によって光反射強度が変化し、発光しているように見えることが分った。また、デンプン/強誘電体分散系についても研究を行ったが、同じ結論であった。光反射強度については、交流電場を印加した際の光反射強度変化の周波数は電場周波数の2倍になる、交流電場による光反射強度変化は

強誘電性液晶に特有なもので自発分極が大きいほど大きい、微粒子を強誘電性液晶に分散した系においても同様な電場印加による光反射強度変化が起きる、などの結果が得られた。

参考文献

1. P. G. de Gennes, *The Physic of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford,1993).
2. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
3. 岡野光治, 小林俊介共編, 「液晶－基礎編」, 培風館, 1985.
4. 液晶便覧編集委員会編, 「液晶便覧」, 丸善, 2000.
5. 福田敦夫, 竹添秀男共編, 「強誘電性液晶の物性と構造」, コロナ社, 1990.
6. S. T. Lagerwall, *Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1999.
7. I. Musevic, R. Blinc, and B. Zeks, *The Physics of Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals*, World Scientific, 2000.
8. K. Negita, *J. Chem. Phys.* 105, 7837 (1996).
9. K. Negita, *Chem. Phys. Lett.* 246, 353 (1995).
10. K. Negita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 300, 163 (1997).
11. K. Negita, *Liq. Cryst.* 24, 243 (1998).
12. K. Negita, *J. Mol. Liq.* 90, 131 (2001).
13. K. Negita, *Phys. Rev. E* 70, 021702 (2004).
14. 柘宜田啓史, 福岡大学理学集報 34, 67 (2004).
15. 神野貴史, 福岡大学理学部化学科 学士論文 (2006).
16. 安岡康一, 石井彰三, 応用物理 68, 546 (1999).
17. K. Omura and S. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys* 43, L689 (2004).
18. 友善由美, 福岡大学理学部化学科 学士論文 (2007).
19. チッソ石油化学, データシート.
20. C. B. Sawyer and C. H. Tower, *Phys. Rev.* 35, 269 (1930).