

圧力下における反強誘電性液晶の 相系列を決める因子

上 原 宏 行

Abstract

今までに報告した反強誘電性液晶の圧力—温度相図と他グループが報告した相図を用いて、圧力下での相系列を系統的に説明できるアイデアを提案する。そのアイデアから、MHPOBC 80%ee (R:S=9:1) の圧力下で現れた相が大気圧下では存在しないフェリ誘電相 (SmC_γ^*) または反強誘電相 (AF) である可能性を示す。

1. はじめに

液晶とは結晶の持つ異方性と液体の持つ流動性を併せ持つ物質であり、温度や圧力による分子間相互作用の変化により、結晶や液体に相転移する。つまり、液晶は固体と液体の混ざった状態ではなく、均一の相である。棒状分子で形成される強誘電性液晶の強誘電相では、分子は層状に並ぶスメクティック相の中で、分子長軸が層法線から傾いたキラルスメクティック C (SmC^*) 相を形成している^[1]。この分子は分子短軸方向に電気双極子モーメントを持ち、隣接層で分子の持つ双極子モーメントの向きがわずかに変化するため、百層から千層程度で双極子モーメントの向きが 360° 回転する螺旋構造を形成している^[1]。

反強誘電性液晶では、隣接層の分子同士はほぼ同じ向きに傾く Ferroelectric 秩序 (F 秩序) と、傾く向きがほぼ 180° 異なる Antiferroelectric 秩序 (A 秩序) が存在する^[2] ので、螺旋が F 秩序のみで構成される場合は 1 重螺旋である Ferroelectric phase (強誘電相、 SmC^*) を、A 秩序のみで構成される場合は 2 重螺旋である Antiferroelectric phase (反強誘電相、 SmC_A^*) を形

成する。このF秩序とA秩序の形成のしやすさ（強さ）が拮抗すると、F秩序とA秩序が一定の割合で混在する副次相がSmC*相とSmC_A*相の間に現れることがある^[2]。高温ではF秩序の方が安定なので、現れる可能性のある相の順序はA秩序とF秩序の割合q_Tで次のように記述される^[3]。

$$q_T = [F]/([F]+[A]) \quad (1)$$

ここで、[F]と[A]は螺旋構造内のF秩序の数とA秩序の数である。図1に代表的な相の分子配列を示す。例えば、すべてA秩序のSmC_A*相はq_T=0、すべてF秩序のSmC*相はq_T=1となるので、温度が上昇するとq_Tが増える順に相が現れる可能性がある。代表的な反強誘電性液晶の相系列は低温側から次のようになる。

$$\text{SmC}_A^*(q_T=0) - \text{SmC}_\gamma^*(q_T=1/3) - \text{AF}(q_T=1/2) - \text{SmC}^*(q_T=1) \quad (2)$$

副次相が出現するのはF秩序とA秩序を形成する強さが拮抗している場合であり、A秩序が強すぎると、副次相やSmC*相は出現しないこともある^[2]。

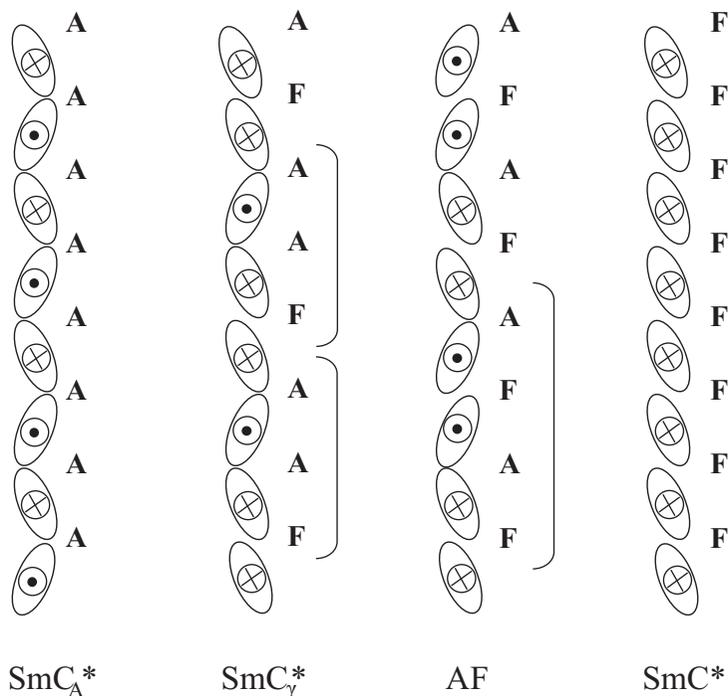


図1 反強誘電性液晶における代表的な相の分子配列。楕円は液晶分子を示し、○内の×印は電気双極子が紙面奥を、●は電気双極子が紙面手前を向くことを示す。AはA秩序をFはF秩序を表している。

このように出現する相を調べることにより、分子間相互作用に関する情報が得られる。2種類の液晶物質を混合することにより、出現相の変化を調べる研究は広く行われている^[2,3]が、圧力印加により分子間距離を変化させれば、1種類の液晶で出現する相に変化が起り、物質そのものの性質が調べられる。しかし、圧力印加による測定方法には制約があるため、強誘電性液晶・反強誘電性液晶において系統的に調べられた報告は少ない^[4]。

この論文では、これまでに報告した結果^[5-7]をもとに、圧力印加により生じた変化を系統的に考察する。

2. 測定方法および解析方法

まず、測定セルについて説明する。液晶を一様に並べるための配向膜と電気測定用に施した Indium Tin Oxide 透明電極付の2枚のガラス基板を厚さ30 μm のテフロン・シートでサンドイッチした測定セルを作成した。その中に毛細管現象を利用して液晶を注入した。圧力媒体が液体シリコーン（信越化学 KF-96-50CS）であるため、試料セル内へのシリコーンの流入を防ぐため、エポキシ系接着剤で隙間を密閉した。また、加圧により密閉性の低減が懸念されることから、測定セル自体をシリコーン接着剤（信越化学 KE-41）で囲み、シリコーン接着剤のところで液体シリコーンをブロックして、測定セル内への混入を防いだ^[5]。

測定装置（光高圧）の圧力容器内に測定セルをセットし、測定用の端子を外部に取り出して測定を行った。加圧・減圧は手動加圧機（光高圧 KP-5-B）で行い、圧力値は圧力計 STD-500K（ミネベア）でモニターし、温度変化に伴う圧力変化を調整しながら、圧力一定のもとで測定を行った。分極反転電流の測定には三角波法^[8]を用い、複素誘電率測定にはインピーダンスアナライザー（HP-4194A）を用いて、100Hz から100kHz の範囲内で測定を行った。

分極反転電流測定は電場により分子配向変化が起こる地点で変位電流に相当する電流ピークが観測されるため、相の同定に用いた。SmC_A* 相では、電場印加によりすべての双極子モーメントが電場と平行になる F 秩序の状態になり、螺旋が解けた状態をとる。電場を弱めると螺旋を巻くようになり、この配向変化に伴う電流ピークが観測される。この状態は A 秩序のみの状態になる。さらに、マイナスの電場を印加すると、再び螺旋が解けるので、この地点でも電流ピークが観測される。つまり、電場が半周期変化する間に2本の電流ピークが観測される。なお、先に述べた SmC_A*(q_T=0) とは電場ゼロの状態における分子配列を表している。同様に考えると、SmC _{γ} * 相では3本の電流ピークが、SmC* 相では1本の電流ピークが観測されるが、SmA 相では電流ピークは観測されない。

複素誘電率は交流の低電場に対する分子（双極子モーメント）の応答を見ているので、

SmC* 相のような螺旋構造を持ち、隣接層の分子の双極子モーメントがほぼ平行（F 秩序）になる場合、低周波数では南部—ゴールドストーン・モードと呼ばれる集団的な分子運動に伴う大きな誘電率^[9]が観測される。このモードは高周波数では観測されないので、複素誘電率の周波数依存性から下記 (3) のように拡張したデバイ式^[10]で解析でき、緩和強度 $\Delta\epsilon$ と緩和周波数 f_r で特徴づけられる。

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^\beta} + \frac{1}{\left(\frac{f}{f_C}\right)^\gamma} \quad (3)$$

ここで、 ϵ_∞ は高周波数における複素誘電率であり、考えている分子運動以外からの誘電率の寄与である。 β は f_r の分布を表すパラメータで、 $\beta=1$ は単分散であり、 f_r に分布がないことを示している。右辺第 2 項は液晶の伝導性に関する項である。

隣接層で双極子が反並行（A 秩序）になると双極子モーメントが打ち消しあい、電場に対して応答しなくなるため、複素誘電率は小さくなる。また、分子長軸が層法線から傾いている SmC* 相などで温度を上昇させると、分子長軸方向の揺らぎが非常に大きくなり、分子揺らぎの中心が層法線方向に変化して SmA 相へと相転移する。この揺らぎに伴い複素誘電率の実部は相転移点でピークを作る。この現象も拡張したデバイ式 (3) を用いて解析ができる。このような情報を元に相の同定を行った。

3. 結果および考察

3.1 MHPOBC について

測定に用いた液晶は代表的な反強誘電性液晶である 4-(1-methylheptyloxy) carbonyl phenyl-4'-octyloxy -biphenyl-4-carboxylate, MHPOBC (チッソ) であり、分子構造を図 2 に示す。測定にはこの液晶の R 体と、R 体と S 体の混合液晶を使用した。R 体と S 体の違いは不斉炭素まわりの分子配置のみである。ここで言う R 体、S 体とはメーカーからいただいたそのものであり、必ずしも 100% ee になっていない可能性はある。この液晶は高光学純度（たとえば R 体、100% ee）と低光学純度（たとえば R:S=6:4, 20% ee）の大気圧下での相系列が以下のように異なり、加圧による相系列の変化や各相の安定性について考察するには最適な材料である。

高光学純度 MHPOBC; SmC_A* – SmC_γ* – SmC* – SmC_α* – SmA – Iso

低光学純度 MHPOBC; SmC_A* – SmC* – SmA – Iso

ここで、 SmC_α^* 相は SmC^* 相と同じ対称性であるが、螺旋ピッチが SmC^* 相に比べ非常に短い相^[11]であり、 SmC^* 相とは区別される。また、Iso は等方性液体相である。

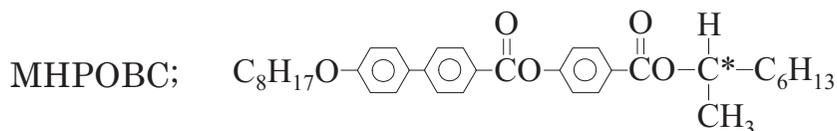


図2 MHPOBC の分子構造

反強誘電性液晶は相系列が複雑なため、相の同定には分極反転電流が有効である。図3に R-MHPOBC の100MPa (1000気圧) で観測された分極反転電流のピーク位置を示す。 SmC_A^* 相では2本の電流ピークが観測され、この電場で配向変化が起っている。このピーク位置は温度上昇とともに低電場側にシフトし、さらに温度を上昇させるとゼロ電場付近に新たなピークが現れた。このピークを含めて3本のピークが観測されたことから、 SmC_γ^* 相と同定した。 SmC_α^* 相は螺旋の解け方が複雑で電流ピークが2本から3本観測されることが報告されている^[3]。観測したピーク位置や複素誘電率の結果から図3の点線のように相転移点を決定した。

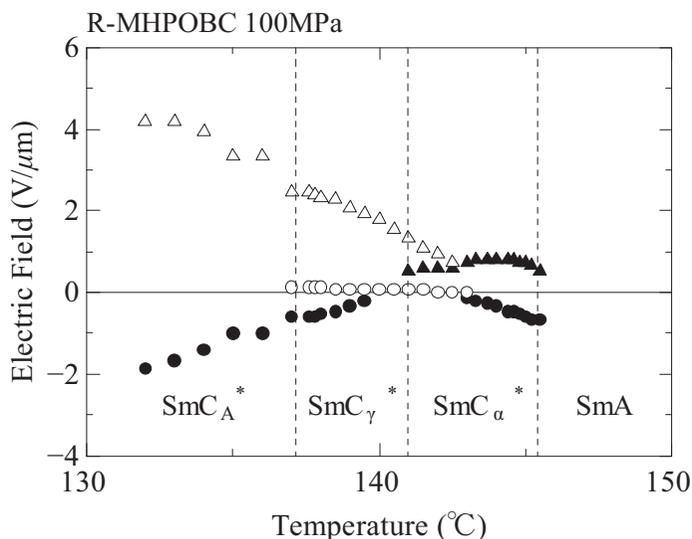


図3 R-MHPOBC で観測された分極反転電流の電流ピーク位置

同様の測定結果から光学純度の異なる試料に対して圧力—温度相図を作成すると、その変化は連続的ではなく高光学純度と低光学純度で特徴的な相違が見られた。この特徴を模式図で表

すと図4のようになる。結果の詳細は参考文献^[6,7]を参照してほしい。強誘電性液晶では加圧により SmC^* が消失している^[5] のに対して、図4に示すように (a) 低光学純度では、強誘電性液晶の場合とは異なり相系列に変化はなく、加圧により強誘電相 (SmC^*) は拡大した。したがって、 SmC^* 相自体が圧力下で不安定になるとは限らないことが分かる。一方、(b) 高光学純度では、加圧により SmC_α^* 相が SmC^* 相を侵食するように拡大し、高圧下で SmC^* 相が消失した。 SmC_γ^* 相は R:S=9:1 (80%ee) では観測されないため、図中の SmC_α^* 相と SmC_γ^* 相の境界線は破線で表している。大気圧下で SmC^* 相の狭い R-MHPOBC では SmC^* 相は約60MPaで消失したが、 SmC^* 相の広い R:S=9:1 (80%ee) では SmC^* 相は100MPaでも存在した。(a)(b)の違いは大気圧下での SmC_α^* 相の有無である。つまり、 SmC_α^* 相が存在する場合は SmC^* 相が消失し、 SmC_α^* 相が存在しない場合は SmC^* 相が拡大している。

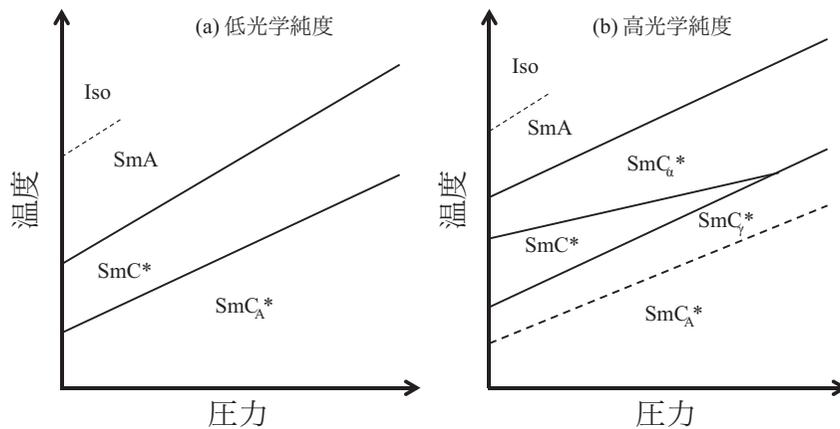


図4 光学純度による圧力—温度相図の相違点を示した模式図

SmC^* 相の広い反強誘電性液晶は F 秩序が比較的強く、 SmC^* 相が存在しない反強誘電性液晶は A 秩序が強く、 SmC_α^* 相が出現することが知られている^[2]。高光学純度では、大気圧下では F 秩序より A 秩序の方が少し強く、 SmC_α^* 相が出現している。加圧により、A 秩序がさらに強くなったため、 SmC^* 相が消失した。低光学純度では、高光学純度より大気圧下の F 秩序が強いため SmC_α^* 相は出現せず、加圧により F 秩序がさらに強くなったので、 SmC^* 相の幅が広がったと考えることができる。 SmA -Iso の相転移点 (破線で表す) は分極反転電流測定では決められず、誘電率測定でも同定には至らなかったため、 SmA 相の安定性については議論できない。

3.2 反強誘電性液晶の圧力下での相系列

我々の結果以外に反強誘電性液晶の圧力下における報告は少ない^[12]。その報告では、加圧により SmC^* 相が拡大し、 SmC_A^* 相が消失したことを報告している。物質が異なるため、この結果も含めた説明は難しいように思えた。しかし、反強誘電性液晶の相系列は (2) のように物質によらず、一定の規則に従って並んでいる。つまり、物質によらずに反強誘電性液晶の結果は一つの規則で説明できるはずである。表 1 は反強誘電性液晶における SmC_α^* 相の有無、 SmC^* 相の幅などの情報を示している。参考文献 12 の物質の大気圧下での相系列は低温側から $\text{SmC}_A^* - \text{SmC}_\gamma^* - \text{SmC}^* - \text{SmA} - \text{Iso}$ である。この液晶は大気圧下での SmC^* 相の幅が約 30°C と MHPOBC に比べてはるかに広く、 SmC_α^* 相も存在しない。MHPOBC (20%ee) では SmC_α^* 相は存在せず、 SmC^* 相の幅は約 7.0°C であることから、参考文献 12 の方がはるかに強誘電性は強いことになる。したがって、表 1 では右ほど強誘電性が強く、左ほど反強誘電性が強いことになる。

表 1 反強誘電性液晶の特徴を表す情報

材料	R-MHPOBC				参考文献 12
	100%ee	80%ee	50%ee	20%ee	
大気圧下での SmC_α^* 相の有無	○	○	×	×	×
大気圧下での SmC^* 相の幅	約 1.5°C	約 3.0°C	約 3.5°C	約 7.0°C	約 30°C
圧力下での SmC^* 相の領域	消失	消失	拡大	拡大	拡大
圧力下での SmC_A^* 相の領域	—	—	—	—	消失

そして、図 5 のように考えれば、圧力下での現象が系統的に理解できる。つまり、大気圧下の相系列で決まる F 秩序と A 秩序の強さを SmC_α^* 相の有無で、その強弱を判定し、 SmC_α^* 相が存在すれば A 秩序の方が強く、存在しなければ F 秩序の方が強いとする。圧力は「強い秩序をさらに強める働きをする」と仮定する。これにより A 秩序の強い R-MHPOBC では、狭い SmC^* 相が低圧力で消失したとみなせる。MHPOBC の低光学純度では F 秩序の方が強くて、 SmC_A^* 相の幅は広い（大気圧下で 30°C 以上）ので、 SmC^* 相の幅が拡大するのみで SmC_A^* 相は消失しなかった。さらに、参考文献 12 は F 秩序が強く、大気圧下での SmC_A^* 相の幅が約 10°C と比較的狭いので、高圧下で SmC_A^* 相が消失した。このように反強誘電性液晶の結果の大枠は説明できたが、各相の温度幅の変化など詳細な点では説明できない点も残っている。ただし、大枠が説明できることから、次のことが予想できる。

加圧の極限では強力な A 秩序、または F 秩序になるので、十分に大きな圧力では、F 秩序と A 秩序の混在する副次相は消失するはずである。A 秩序が強ければ、圧力下の相系列は $\text{Cryst} - \text{SmC}_A^* - \text{SmC}_\alpha^* - \text{SmA}$ に、F 秩序が強ければ、圧力下の相系列は $\text{Cryst} - \text{SmC}^* - \text{SmA}$

大気圧でのSmC_α*相の有無が、圧力下での違いを生む!!

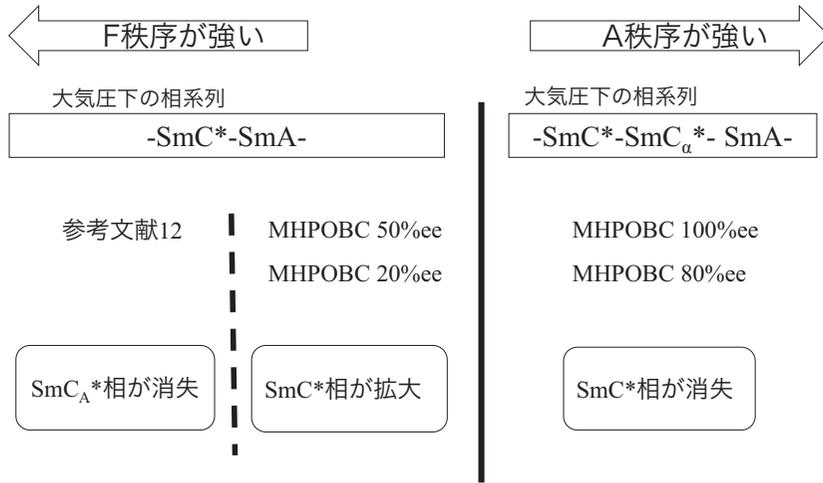


図5 圧力下での相の消失とF秩序とA秩序の強さの関係

となる。また、A秩序が強ければ、F秩序からA秩序への変化が起こりSmC*相 ($q_T=1$) が消失し、 $q_T < 1$ の副次相が現れる。再び、SmC*相が出現するためには、A秩序をF秩序に戻さなければならず、一度消失したSmC*相は再び現れない。つまり、圧力下ではreentrantに存在できない。また、反強誘電性液晶では、圧力により強誘電相SmC*相は誘起されない。これは大気圧でSmC*相が出現していない物質はA秩序が強く、加圧によってもA秩序が強くなるだけで、すべてF秩序のSmC*相は出現しないからである。したがって、圧力誘起相の可能性は $0 < q_T < 1$ の副次相のみとなる。

加圧によりF秩序またはA秩序の強さを変えることができたので、圧力下で誘起される液晶相の出現も期待できる。反強誘電性液晶では報告されていないが、R:S=9:1 (80%ee)の150MPaにその可能性がある。図6は複素誘電率の実部 ϵ' の温度依存性を示している。SmがSmC_α*相やSmC_A*相とは異なった挙動をしている。この場合、加圧はA秩序を強めるので、SmC*相のF秩序の一部がA秩序に変わった反強誘電相AF($q_T=1/2$)相やフェリ誘電相SmC_γ*($q_T=1/3$)相である副次相の可能性がある。測定した周波数範囲内では誘電率に周波数依存性がなかったため、緩和強度 $\Delta\epsilon$ は見積もれなかったが、フェリ誘電相SmC_γ*相ならば $\Delta\epsilon$ が観測されるはずであるが、加圧により緩和周波数 f_r が低周波数側に移動すること^[6]が分かっており、緩和周波数が測定周波数の下限100Hz以下に移動した可能性がある。一方、光学純度をさらに高めたMHPOBCでは、SmC*相ではなくAF相が存在することが報告されている^[13]が、いずれにしても分極反転電流測定によって相の種類を明らかにできるはずである。

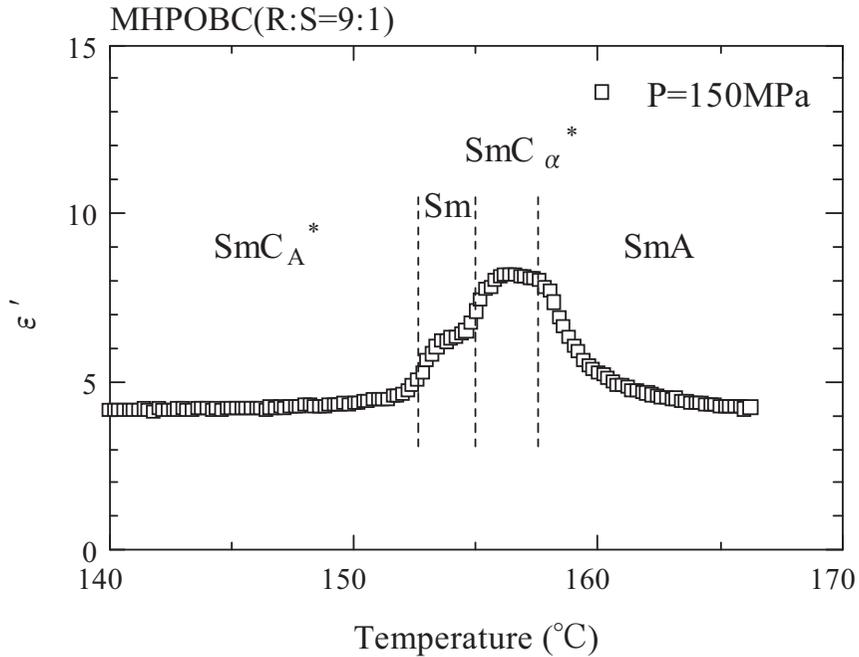


図6 MHPOBC (R:S=9:1, 80%ee) における圧力誘起相の可能性

4. まとめ

圧力下では必ず特定の相が消失するような単純な現象ではなく、反強誘電性液晶では、大気圧下での SmC_α^* 相の有無で圧力下の相図の特徴が決まることを見出した。大気圧下の相系列で決まる F 秩序と A 秩序の強さを用いると、他グループの報告例も含めた反強誘電性液晶の圧力-温度相図を系統的に説明することができた。また、圧力誘起液晶相は強誘電相 SmC^* 相ではなく、副次相（ここでは SmC_γ^* 相または AF 相の可能性はある）であることが示唆された。

参考文献

- [1] 福田敦夫、竹添秀雄著：強誘電性液晶の構造と物性（1990）コロナ社 16.
- [2] T. Isozaki, T. Fujikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, T. Hagiwara, Y. Suzuki, and I. Kawamura: Phys. Rev. B 48 (1993) 13439.
- [3] Y. Takaniishi, K. Hiraoka, V. K. Agrawal, H. Takezoe, A. Fukuda, and M. Matsushita: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 2023.
- [4] S. K. Prasad, D. R. Ranta, R. Shashidhar, and V. Surendranath: Ferroelectrics 58 (1994) 101.
- [5] H. Uehara, and J. Hatano: J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 509.

- [6] H. Uehara, and J. Hatano: *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 7125.
- [7] H. Uehara: *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 09NE13.
- [8] 福田敦夫、竹添秀雄著：強誘電性液晶の構造と物性（1990）コロナ社 294.
- [9] 福田敦夫、竹添秀雄著：強誘電性液晶の構造と物性（1990）コロナ社 308.
- [10] M. Fukui, H. Orihara, A. Suzuki, Y. Ishibashi, Y. Yamada, N. Yamamoto, K. Mori, K. Nakamura, Y. Suzuki, and I. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990) L329.
- [11] P. Mach, R. Pindak, A. M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, C. C. Huang, and L. Furenli: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1013.
- [12] D. S. S. Rao, S. K. Prasad, S. Chandrasekhar, S. Mery, and R. Shashidhar: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 292 (1997) 301.
- [13] E. Gorecka, D. Pocięcha, M. Cepic, B. Zeks and R. Dabrowski: *Phys. Rev. E* 65, (2002) 061703.