

令和 6 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05247

研究課題名(和文) 強誘電性液晶混合系における長周期構造と無閾反強誘電状態の解明

研究課題名(英文) Study of Long Period Structures and Thresholdless Antiferroelectric States in Ferroelectric Liquid Crystal Mixtures

研究代表者

石川 謙 (Ishikawa, Ken)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：10176159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：スメクチックC相(SmC相)は層構造を取り、分子長軸が層法線から傾いた液晶相である。不斉分子から構成されると、構造により強誘電性・フェリ誘電性・反強誘電性となる。これらの液晶の混合系で、連続諧調表示可能で従来の液晶に比べて高速応答性のある無閾反強誘電液晶が見いだされたがデバイス開発の中断により、その構造や電気光学特性の詳細は未解明となっている。本研究では無閾反強誘電性を示す2種の混合系を対象に、光第2高調波発生により、基底状態の検討を行い、反強誘電性であることを確認するとともに、誘電測定・電場誘起複屈折測定による電界との相互作用の詳細および緩和過程の評価を通して、応答機構の解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究対象であるSmC液晶は層内に秩序のない2次元液体で、層間では分子の重心位置がランダムで層法線方向に直接の長距離相互作用は存在しない。しかし、4層以上の周期構造の存在が確認されており、構造の詳細とその構造形成機構は液晶のみならず、ソフトマターにおける自発的構造形成のモデルとして学術的に興味深い。無閾反強誘電性液晶の基底状態は4層周期反強誘電相であると考えられているが、従来知られていた4層周期反強誘電相とは電場応答特性が大きく異なっており、その長周期構造の形成機構や構造間の転移の様相の解明を通して、ソフトマターの構造形成について新たな視点が得られる。

研究成果の概要(英文)：Smectic C (SmC) phase is a liquid crystal phase characterized by a layered structure where the molecular long axis is tilted at a fixed angle from the layer normal. When it is composed of chiral molecules, SmC exhibits ferroelectric, ferrielectric, or antiferroelectric properties depending on its structure. In mixtures of these liquid crystals, thresholdless antiferroelectric liquid crystals (TLAFLCs) have been discovered, which allow fast response continuous gradation display. However, due to the interruption of device development, the detailed structure and electro-optical properties of these TLAFLCs remain unexplored. In this study, we performed second harmonic generation (SHG), electro-optical and dielectric measurements to elucidate the structure and electric field response mechanism of TLAFLCs. We confirmed the ground state of TLAFLCs are antiferroelectric by SHG and dielectric measurements and the existence of an anomalously slow relaxation process is revealed.

研究分野：光機能性材料

キーワード：反強誘電性液晶 連続諧調 キラルスメクチック液晶

1. 研究開始当初の背景

層状構造を持ち分子長軸方向が層法線方向から傾いたスメクチック C (SmC) 相は構成分子が不斉炭素を含むと層面内で分子の傾き方向と垂直方向に自発分極を示す強誘電相 (SmC^{*}) となる。分子が層間で同方向に傾く SmC^{*} に加えて層ごとに傾き方向が反転し、反強誘電性を示す SmC_A^{*} 相、3 層周期のフェリ誘電層、4 層周期の反強誘電相など多様な構造の存在が知られている [1]。これらの相はディスプレイに用いられているネマチック相 (N 相) と比較して 2 桁程度高速の電場応答を示すことから、新規ディスプレイ材料として期待されていたが、電気光学応答が二値的で中間相表示が困難という問題があった。これらの材料のディスプレイ応用研究の過程で、SmC^{*} 相物質と SmC_A^{*} 相物質の混合系のある濃度において連続諧調応答をする無閾反強誘電状態が発見され [2]、フラットパネルディスプレイ (FPD) が試作され [3]、連続諧調の機構について基礎科学面から研究されてきたが N 相ディスプレイの急激な価格低下により応用研究は中断している。しかし、ソフトマターにおける長周期構造の物性という基礎的な観点からは、依然興味深い現象であるものが未解明のまま残されている。

2. 研究の目的

連続諧調性を示す混合系は複数知られているが、その中で三菱ガス化学により開発された、MC452/MC881 混合系は電場応答に対する詳細な相図が作成されてはいるが、連続諧調性を示す領域での系の基底状態や電場印加後の応答機構は未解明であった [4-6]。同じく三菱ガス化学により開発された、MC815/MC881 混合系は、より優れた表示特性を示すとされ、ディスプレイの試作にも用いられたが、電場応答に対する相図は報告されておらず、MC452 混合系と同様の現象が生じているのかも明らかではない状況にある。そこで本研究では、従来の誘電応答測定に加えて、光第 2 高調波発生 (SHG) により、MC452 系の基底状態を解明し、また、無閾反強誘電状態の電場印加後の挙動について、通常の系との比較で、明らかにする。また、MC815 系については、欠落している基礎的な知見の集積を行い、MC452 系との比較の上で、その詳細を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

図 1 に研究対象とした 3 種類の分子構造を示す。MC881/MC452 混合系では MC452 の重量濃度が 55% 近傍で無閾強誘電状態となり、MC811/MC815 混合系では MC815 の重量の同が 33% 近傍で無閾反強誘電状態となる。両混合系とも、無閾反強誘電性を示す混合濃度領域が狭いため、無閾状態近傍の混合物を調整したうえで、それらを混合することにより、濃度の大小関係が保証される試料を調整して測定に用いた。

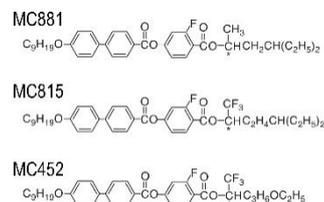


図 1: 試料分子構造

液晶の電気光学応答は界面の影響を受けるため、ディスプレイに用いられる数ミクロン厚で分子長軸が基板面内にある試料では、バルクの性質の評価が困難となる。そこで、層が基板と平行で、厚さ 30 ミクロンのセルを用い、電極間隔を 100 ミクロン以上にし、バルク物性の評価を行った。

評価手法としては、誘電測定に加え、旋光能と電場誘起複屈折測定により大局的な構造評価を行うとともに、電場の印加の必要なく、極性構造の有無が評価できる SHG 測定により、系の誘電状態の評価を行った。

MC815 系については、MC452 系と同様のバルク評価が可能なセルを用いて、電場誘起複屈折測定により、基本的な挙動の解明を行った。電場誘起複屈折測定に先立ち、電場印加により生じる傾き方向の大局的变化の緩和挙動を電場印加/除去時の旋光度評価により実施した。電場誘起複屈折測定では、測定系に超長作動マクロレンズを用いた観察用光学系を組み込み、電場によるイオン流動の有無の確認を行い、測定条件が成立していることを担保した。

4. 研究成果

4-1(a). SHG 測定による MC452 系の基底状態

MC881/MC42 混合系において、無閾反強誘電性を示す MC452 濃度領域の複数の試料を用いて、SHG 測定、電場誘起複屈折測定、誘電測定により電場応答の詳細を検討した。SHG 測定においては、電場未印加時には SHG 発生は観察されず、基底状態が反強誘電性であることが誘電応答と合わせて確認された [7]。また電場印加時には SHG 強度は、ある電場強度で急激に上昇する閾値的挙動を示した。同様の閾値的挙動は、電場誘起複屈折でも見いだされており、この系のバルク状態における基底状態は反強誘電相であることが確認された。一方、これまで知られている反強誘電性液晶では、低電場印加時に誘起される複屈折は電場方向の屈折率が増加する変化を示していたのだが、この系では、低電場印加で複屈折がほぼ変化しないか、電場方向に減少する変化を示していた。挙動の違いは通常反強誘電相が反強誘電状態を保ったまま、らせん構造の歪により複屈折が生じているのに対して、無閾反強誘電性状態では、平均的な構造を保ちながら、熱揺らぎなどを駆動力として、部分的に強誘電状態が誘起されているためと理解できる。SHG 測定では、閾電場近傍で、SHG の増加が確認されており、強誘電状態が誘起されていることは確認できたが、より低電場での測定には感度上昇が必要で今後の課題となっている。これらの結果は理化学研究所、ダブリン大学との共同研究として、Phys.Rev.E 誌 (PRE. 107, 0647011(2023))

に掲載した。

4-1(b)、無閾応答状態の緩和時間評価

SHG 測定により、無閾応答状態の基底状態が反強誘電相であり、基底状態から最初の電場印加では閾値のある応答をすることが確認された。また、電場除去後は数分程度の短い時間で、SHG も減少し、反強誘電状態に戻ることが確認されている。一方で、電場誘起複屈折測定では、バルク状態でも、電場誘起により強誘電状態に転移後に電場を除去して 1 日程度の時間が経過した後も、電場誘起により、連続的で閾値がはっきりしない応答を示すことが経験されている。電場印加後の応答についての知見を、無閾状態を示す濃度を挟んで、3 種類の混合濃度の試料を用いて、電場印加・除去後の誘電応答の測定を行った。

図 2 に、MC452 濃度 56.7 wt% の無閾反強誘電状態試料の電場印加強誘電転移後の誘電応答を示す。電場による転移前の誘電損失は反強誘電性液晶程度の値であるが、電場による強誘電転移後は大きく上昇し、強誘電性液晶に近い値となる。誘電損失の大きさは徐々に低下するが、15 万秒(2 日弱) 経過後も、元の状態には完全には復帰できておらず、部分的にはあるが、強誘電・フェリ誘電的な部分が残存していることが示唆される。これに対して、基底状態が強誘電性の MC452 濃度 58.3 wt% の試料電場除去後に、強誘電状態のままであるし、基底状態が反強誘電性の MC452 濃度 53.5 wt% 試料は電場除去後には速やかに反強誘電状態へと復帰している。

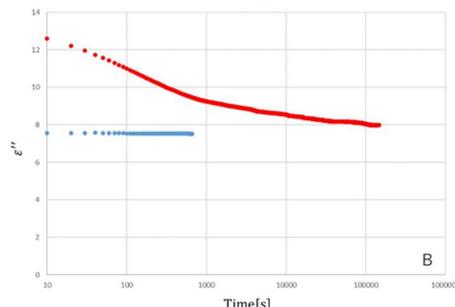


図 2: MC452 が 56.7 wt% 試料の電場印加後の誘電変化。測定周波数 9.9Hz

上述したように、SHG 測定からは系は反強誘電状態へと復帰するという誘電測定とは異なる結果となっている。これは、SHG 測定では光の波長程度のスケールにおける平均構造が評価されているのに対して、誘電測定では、Sm 液晶の層間隔レベルの構造に由来する状態を観察しているためと考えられる。すなわち、数百 nm スケールでは系は反強誘電状態となっているが、nm スケールでは、強誘電やフェリ誘電性を示す領域が分散しており、それらが緩和して基底状態である反強誘電相に復帰するのに 15 万秒以上必要となる。このように緩和が長時間かかる理由としては、1) 強誘電状態と反強誘電基底状態の自由エネルギー差が近いために、復帰の復元力が低い。2) 強誘電状態と基底状態の間に、4 層より多層の未知の中間状態が存在しており、中間状態の存在が、基底状態への均一の復元を妨げている。3) 混合系であるため、微視的に状態の異なる 2 成分に分離してしまっている。といった 3 つの可能性が考えられる。

4-2、MC881 系

電場誘起複屈折は、電場によるらせん構造の歪と、電場による反強誘電状態と強誘電状態の転移の 2 つの機構により生じる。両者は互いに作用しており独立ではないが、電場誘起複屈折測定において、微視的な構造変化を評価する場合には、電場による螺線歪は定常状態まで緩和していることが保証されている必要がある。らせん構造の緩和時間を評価するために、鋸波形の電場により徐々にらせんをほどき、急激な電場遮断後の螺線構造の変化を旋光能測定により評価した。その結果、無閾反強誘電状態の混合濃度近傍で、電場遮断後に約 200 秒でらせん構造の緩和が終了することが確認できた。この結果に従い、電場誘起複屈折測定においては、電場変化後、測定までの待ち時間を 200 秒に設定した。

図 3 に MC881 系の電場誘起複屈折相図の一例を示す。MC452 系の相図と比較すると、(1) 高温側で強誘電的、低温側で反強誘電的な応答をする点では類似しているが、MC452 系では見られた螺線ピッチの発散に伴う谷構造が存在しない、(2) 電場の増加に伴い、複屈折が減少する領域が見られる、といった違いが生じている。この結果は、MC881 系においては、電場印加により複数のフェリ誘電/反強誘電相の間で相転移が生じている可能性を示唆しているが、現時点では、他の手法も含めての確認ができていないため、今回新しく見いだされた知見の詳細を理解するためには、今後のさらなる検討が必要である。

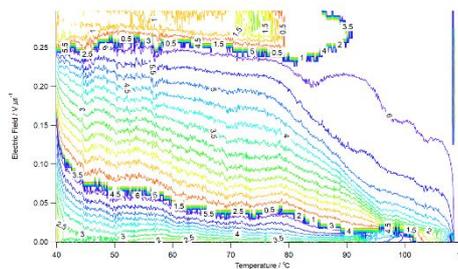


図 3: MC815 が 33.0 wt% 試料の電場誘起複屈折の温度 - 電場ダイアグラム。降温側は強誘電挙動が見られるが低温側はフェリ誘電的な挙動が見られる。

引用文献

- [1] H. Takezoe, E. Gorecka and M. Cepic. Rev. Mod. Phys. 82, 897(2010).
- [2] S. Inui, N. Iimura, T. Suzuki, H. Iwase, K. Miyachi, Y. Takanishi and A. Fukuda, J. Mat. Chem., 6, 671(1996).
- [3] T. Saishu, K. Takatoh, R. Iida, H. Nagata and Y. Mori, SID96 Digest, 703(1996).

- [4] Y. Yoshioka, M. Johono, T. Yui and T. Matumoto, Euro. Pat. Appl., EP1039329(2000).
- [5] K. L. Sandhya, A. D. L. Chandani-Perera, A. Fukuda, J. K. Vij, and K. Ishikawa, Europhys. Lett. 90, 56005 (2010).
- [6] Z. Feng and K. Ishikawa JJAP., 55, 05030(2016).
- [7] Z. Feng, V. Swaminathan, V. P. Panov, A. Fukuda, K. Ishikawa, and J. K. Vij Phys. Rev. E 102, 012703 (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shirota Koichiro, Fukuda Atsuo, Yadav Neelam, Panov Vitaly P., Vij Jagdish K., Yamagata Yutaka, Ishikawa Ken	4. 巻 107
2. 論文標題 Response to an applied electric field in an antiferroelectric 1/2 subphase: The role of thermal fluctuations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 064701-11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.107.064701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中川 佳祐、石川 謙
2. 発表標題 旋光度測定による無関反強誘電性液晶混合物の相転移の観察
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中川佳祐、石川 謙
2. 発表標題 無関反強誘電相を持つMC-815, MC-881混合系液晶の電場誘起複屈折測定
3. 学会等名 2022年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河合 大樹、石川 謙
2. 発表標題 無関電場応答を示す強誘電/反強誘電性液晶混合系の電場誘起相転移後の緩和過程の研究
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 城田幸一郎, Feng Zhengyu, 石川 謙, 福田敦夫, 荒岡史人, 山形 豊
2. 発表標題 SHG顕微鏡による「無閾値」反強誘電性液晶の分極反転の観察
3. 学会等名 日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------