

強誘電性液晶における相転移および分極反転
のカイネティクス

折 原 宏

第 1746 号

強誘電性液晶における相転移および分極反転
のカイネティクス



名古屋大学大学院 工学研究科

博士課程 後期課程 結晶材料工学専攻

折原 宏

目 次

第 I 章	序論	1
I-1	一次相転移の動力学	1
I-2	強誘電体の分極反転の研究の歴史	10
I-3	本研究の目的と各章の概要	14
第 II 章	強誘電性液晶 DOBAMBC	17
II-1	DOBAMBC の分子構造と液晶相	17
II-2	現象論と液晶セルの表面効果	20
第 III 章	液晶セルの作製および実験方法	35
III-1	液晶セルの作製	35
III-2	パルス光による偏光顕微鏡写真撮影	38
III-3	反転分域の面積測定	39
第 IV 章	電場誘起相転移 ($S_m C^*$ 相 $\rightarrow S_m C$ 相)	
	およびその逆過程 ($S_m C$ 相 $\rightarrow S_m C^*$ 相)	42
IV-1	序	42
IV-2	$S_m C^*$ 相から $S_m C$ 相への相転移	43
[1]	パルス光による写真撮影の結果	43

[2]	Disclination の束縛と転移の Glogarova のモデルによる解釈	44
[3]	Disclination の数の時間変化 と電場依存性	48
IV-3	Sm C 相から Sm C* 相への相転移	50
[1]	パルス光による写真撮影の結果	50
[2]	転移の Glogarova のモデルによる解釈	51
[3]	Disclination の数の時間変化 と disclination の空間分布	55
[4]	相転移の温度依存性	65
IV-4	結論	
第 V 章	Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal の分極反転	70
V-1	序	70
V-2	パルス光による写真撮影法による 分極反転過程の観測	71
V-3	反転分域の面積の時間依存性	74
V-4	Avrami 理論による実験結果の解析	77
[1]	Avrami 理論	77

[2]	Avrami 理論による 実験結果の 解析	81
V-5	ゆらぎの効果を 取り入れた Avrami 理論	84
V-6	分極反転過程の 温度依存性	88
[1]	実験結果とスケーリング則	88
[2]	核密度のスケーリング則	90
[3]	核の発生機構	94
[4]	分域壁の移動速度	99
V-7	結論	108
第Ⅴ章	総括	111
Ⅴ-1	本研究のまとめ	111
Ⅴ-2	今後の問題と展望	113
	謝 辞	116

APPENDIX

引用文献

図表

第I章 序論

I-1 一次相転移の動力学

非平衡状態にある系の平衡状態への移行に関する研究は、古くは Gibbs^{I-1)}に始まり、Cahn^{I-2)}, Langer^{I-3,4)}の理論的研究を経て、最近では“一次相転移の動力学”と呼称され、実験・理論の両面から広範に行なわれている。熱力学的に安定な系の温度、圧力および電場などの外部パラメータを急激に変化させ、系を不安定または準安定の状態にもって行くと、系は変化した外部パラメータの下で安定な新しい平衡状態へと一次相転移する。核生成と分域成長の研究は一次相転移の動力学における主要課題である。

一次相転移の代表例は二成分合金の急冷であろう^{I-2)}。Figure I-1に示す相図の一相状態(T_i, c)から二相共存曲線の内部の不安定あるいは準安定な状態(T_a, c)に系を急冷する。この急冷が瞬間的に行なわれた理想的な場合を考えると、系は温度 T_a で安定な二相状態(T_a, c_m)および(T_a, c_p)へと徐々に移行する。この結果、濃度 c_m を持つ相の中に濃度 c_p を持つクラスターが分布する状態が出現する。時間の経過とともに、クラスターの「蒸発・凝縮」(Fig. I-2)および「拡散・合体」(Fig. I-3)により、小クラスターは消滅し大クラスターが生成する。このような相分離過程においては動的スケーリング則が発見されている^{I-9)}。この動的スケーリン

グ則とは、クラスターの成長過程において適当な長さのスケールを採れば、どの時刻においてもクラスターの集合は同じ構造を持っているというものである。この種の一次相転移の特徴は、外部パラメータの変化により一相状態から二相状態が析出し、析出した両相のそれぞれの体積が相分離過程において不変に保たれるということである。

次に強誘電体の分極反転の例を挙げる。Figure I-4 に示す様に、分極下向きの状態に電場を印加すると、分極上向きの核が発生し、それが成長し、最後は分極上向きの分域で結晶が覆われ転移が完了する。この場合、一相状態から(分極下向き)から新しい一相状態(分極上向き)が生じ、反転の過程で新しい相の体積は、当然のことながら、増大する。従って、強誘電体の分極反転と二成分合金の急冷は異なる種類の一次相転移である。

さらに例を挙げれば、強誘電体の常誘電相から強誘電相への急冷、incommensurate 相から commensurate 相への急冷^{I-22)}など多種多様な一次相転移が見出される。

以上、二元合金の急冷、強誘電体の分極反転の例をあげて、一次相転移の概略を述べて来たが、なぜこれらの研究が“一次相転移の動力学”と呼ばれるかについては触れなかった。また、核生成と分域成長が一次相転移の動力学においてなぜ重要なのかも述

べなかった。そこで、以下では強誘電体の分極反転を例にとり、これらの説明を詳しく行ない、その過程で核生成もいくつかの型に分類する。

簡単の為、系は一次元とし、現象論的扱いで話を進める。系の全自由エネルギー F を平均的分極 P で展開すると^{I-23)}

$$F/V = \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 - PE \quad (I-1)$$

となる。但し、 E は外部電場であり、 V は系の体積である。強誘電相($\alpha < 0$)における種々の E の値に対する自由エネルギーをFig. I-5に示す。 $E=0$ で $P = \pm \sqrt{-\alpha/\beta}$ に同じ深さの極小がある(Fig. I-5-a)。 $E > 0$ とすると、 P が負の側にある極小が上がり、正の側にあるのが下がる(Fig. I-5-b)。さらに電場を強くすると $E_c = 2b(-\alpha/(3\beta))^{3/2}$ で負側の極小が変曲点となり、 $E > E_c$ では正の側の極小のみとなる(Fig. I-5-c)。今、 $E=0$ で分極が下向き(負側の極小)である系に突然電場 $E (< E_c)$ を印加したとする。するとFig. I-5-bよりわかる様に、分極下向きの状態は準安定となるから、絶対安定な分極上向き(正側の極小)の状態に系は転移しようとする。この時、ポテンシャルの山に抗して、系を分極下向きから上向きの状態にもって行くのが熱的ゆらぎである。この様に、始状態と終状態の間にポテンシャルの山がある転移は、一次相転移であり、この時間発展を扱うので“一次相転移の動力

学”と呼ばれる。

$E > E_c$ の電場を印加した場合には、系は不安定となり、熱的ゆがぎの助けを借りることなく、“決定論的”に、絶対安定の分極上向きの状態へと連続的に転移する。この転移は、平衡系の相転移との類推では、二次相転移と言えるかもしれないが、このような相転移過程においては核生成も分域成長もなく、系が一様に変化するだけであり、一次相転移と比べるとあまりおもしろいものではない。従って、“二次相転移の動力学”なる言葉も存在しない。

一次相転移における核生成および分域成長を扱う場合、(I-1)式の自由エネルギーでは全く役に立たない。なぜなら(I-1)式は一様な系の平均分極 P で展開した自由エネルギーであって、系が一様でない場合には適用できないからである。そこで、Ginzburg-Landau^{I-23)}型の自由エネルギーで考察を行なう。分極 P の空間変化も考慮に入れて、系の自由エネルギー密度 f は

$$f = \frac{\alpha}{2} P(x)^2 + \frac{\beta}{4} P(x)^4 + \frac{k}{2} \left(\frac{dP(x)}{dx} \right)^2 - PE \quad (I-2)$$

となる。但し、 $\alpha < 0$, $\beta > 0$, $k > 0$ とする。上式の第3項で分極の空間変化が考慮されており、分極が空間的に変化すると常にエネルギーを上げるので、分極を空間的に一定にする働きを持つ。平衡状態は系の全エネルギー

$$F = \int f(P(x), \frac{dP(x)}{dx}) dx \quad (I-3)$$

を $P(x)$ に関して極小にする条件

$$\frac{\delta F}{\delta P(x)} = 0 \quad (I-4)$$

より得られる。

まず、核発生の問題を考える。系は最初、分極下向きの状態にあり (Fig. I-6-a)、これに電場 $E (< E_c)$ を印加したとする。印加した直後、分極は電場誘起によりわずかに大きくなる (Fig. I-6-b)。この状態は Fig. I-5-b で示した準安定状態なので、系は熱的ゆらぎによって絶対安定である上向き状態に転移しようとする。熱的励起によって、分極 P は無秩序に変化し (Fig. I-6-c)、ある臨界点を越えて大きく変化した部分が核となる (Fig. I-6-d)。

どのような分極の変化が核になるのかも (I-2) 式をもとに考察してみる。今、仮想的な分極の変化 $P(x)$ を考える。この様な $P(x)$ がゆらぎによって出現する確率は $\text{Exp}(-F[P(x)]/kT)$ に比例する。仮想的変化として一様な変化 $P(x) = P_0$ をとると、(I-3) 式よりわかる様に、この時の全自由エネルギーは系の体積 (長さ) に比例し、非常に大きくなる。従って、この様な状態、つまり一様反転が起こる確率は非常に小さい。これに対して、小さな核 (ある小さな領域のみで $P(x) \neq 0$) では、微分項による寄与 (分域壁の工

エネルギー)が零でなくなるが、全自由エネルギーははるかに小さくなる。従って、核の大きさは (I-2) 式において微分項と他のポテンシャル項との兼ね合いで決まることになる。これが一次相転移において核発生が起こる理由である。核が発生しはじめる臨界状態 $p_c(x)$ は Fig. I-5-b の極大点に対応するが、これはまだ求められていない。

熱的ゆらぎによる核発生を真正面から扱おうとすると、以下の様な揺動力を加えた時間に依存する Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式を解かなくてはならない。

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta p} + g(x, t) \quad (I-5)$$

但し、 $g(x, t)$ は熱的ゆらぎによる揺動力であって

$$\langle g(x, t) g(x', t') \rangle = C \delta(x - x') \delta(t - t')$$

を満たす。この方程式を解析的に解くことは不可能で、ある種の近似または計算機によるモンテカルロシミュレーションの方法が一般に用いられる。しかし、強誘電体に電場を印加した時の核発生の問題については、この様なアプローチはまだなされていないようである。

以上、熱的ゆらぎによる核生成について説明してきたが、もう一つこれとは異なる核生成過程がある。現実の系には種々の

defectが存在し、これらの defect から核が発生することがある。
 これらの defect では、越えなくてはならないポテンシャルの山が defect の無い部分と比べて小さいか、または Fig. I-5-C の様になくなっているものと思われる。これを模式的に描いたのが Fig. I-7 である。局所的なポテンシャルは (I-2) 式の第 3 項を除いた部分を表し、バネは第 3 項を表している。defect の部分ではポテンシャルが他の defect の無い部分とは異なっている。ポテンシャルの山（極大点）が残っている場合（Fig. I-7-a）では、熱的ゆらぎにより defect の部分で核が発生する確率が他の部分より大きい。ポテンシャルの山が無い場合（Fig. I-7-b）には、熱的ゆらぎによらず、即座に defect の部分の分極が反転し核になるであろう⁺。両者は質的にも異なる過程であることに注意しなくてはならない。一方は熱的ゆらぎによる確率過程であり、もう一方は決定論的過程である。

次に defect からの核発生に二種類のものがあることを指摘しておく。まず、defect があると、(I-2) 式の $P(x)^2$ の係数が変化するであろう。

$$f = \frac{1}{2} (\alpha + \alpha_{\text{def}}) P(x)^2 + \frac{\beta}{4} P(x)^4 + \frac{K}{2} \left(\frac{dP(x)}{dx} \right)^2 - P(x)E \quad (\text{I-6})$$

$\alpha_{\text{def}}(x)$ は defect の部分でのみ値を持つ。Figure I-8 に α_{def} が正で

⁺ 厳密にはバネの力をも考慮しなくてはならない。

である様な defect があり、正 (a) および負 (b) の電場を作用させた時のポテンシャルの模式図を示す。defect のある所ではポテンシャルの山が小さく核になりやすい。これは電場の方向を変えても同様である。

これに対して、 $\text{TGS}^{\text{I-24}}$ などでは分極がある一定方向を向き、電場を印加しても反転しない defect が存在する。この場合、defect の分極の方向と同じ向きに電場を作用させた時のみ核の成長が起こる。

以上述べた核生成過程は以下の様に分類できる。

I) 理想的な系における熱的ゆらぎによる核生成

II) defect がある場合

i) defect からの熱的ゆらぎによる核生成

ii) defect からの決定論的核生成

defect から核が発生する場合にはさらに

a) 作用させる電場の向きを変えても核発生が同じように起こる。— 電場の向きに対して対称的な defect —

b) 特定の向きの電場が作用した時のみ核発生が起こる。— 非対称な defect —

と分類できる。

次に、分域成長も強誘電体の一次元モデルで説明する。核生成

によりある部分の分極が反転すると、その両端に分域壁ができて (Fig. I-6-d)、それらが左右に移動する (Fig. I-6-e)。E = 0 の時の分域壁の形は次の式で与えられる。

$$P_K(x) = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \tanh\left(\sqrt{-\frac{\alpha}{2K}} x\right) \quad (\text{I-7})$$

これは $P_K(-\infty) = -\sqrt{-\alpha/\beta}$, $P_K(+\infty) = +\sqrt{-\alpha/\beta}$ で $x=0$ に分域壁のある one kink 解である。これに電場 E (>0) が作用すると分域壁は速度 v

$$v = \frac{3}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{\beta K}}{|\alpha| \Gamma} E \quad (\text{I-8})$$

で左方向へ動く。この結果は電場 E が小さい時の摂動計算の結果である (APPENDIX 参照)。(I-2)式で与えられるモデルでは、分域壁は無限小の電場で移動できることがわかる。このことは、Fig. I-9 から容易に理解できる。分域壁の分極は隣の分極からバネを通して引き上げられるので、わずかな電場⁺で反転できるのである。しかし、現実の結晶では defect による分域壁のピン止めがあり、有限の電場 (しきい値) 以上にならないと分域壁は動き出さない。

電場が作用している時の分域壁の移動は、熱的ゆらぎにあまり

⁺ Figure I-9 の様に離散化してしまうと、分域壁を移動するのに有限の電場が必要となるが、これは非常に小さいものである。

依存しない決定論的過程である。これに対して、核生成には、すでに述べた様に、確率的に起こるものと決定論的に起こるものがある。核生成が決定論的過程であれば、それに続く分岐成長が決定論的過程であるから、分極反転自体が決定論的過程となる。確率論的分極反転と決定論的分極反転は実験的には、同じ条件で何回も同じ測定をくりかえすことによって互別できる。確率論的分極反転が起っていていれば、測定結果は毎回異なるであろう。一方、決定論的分極反転の場合には、毎回の測定結果は同じになるであろう。

本研究では以上述べたことを念頭において、強誘電性液晶で観測される二種類の一次相転移の時間発展つまりカイネティクスを研究する。一つは電場誘起による SmC^* 相 から SmC 相 への転移とこの逆過程であり、他の一つは強誘電性結晶と類似の分極反転である。強誘電体の分極反転については、過去に多くの研究があり、本研究との関連を明らかにする為に次節で強誘電体の分極反転の研究を概観する。

I - 2 強誘電体の分極反転の研究の歴史

1954年 W.J. Merz はチタン酸バリウムの分極反転の研究において先駆的な仕事を行った。^{I-25)} この実験では、チタン酸バリウムに

矩形電圧を印加した時のスイッチング電流 i が測定された。

Fig. I-10-a からわかるように、スイッチング電流 i は分極 P の時間変化に比例する。

$$i \propto \frac{dP}{dt} \quad (\text{I-9})$$

Merz は Fig. I-10-b に示すようなスイッチング時間 t_s および最大スイッチング電流 i_{\max} の印加電圧・温度依存性を求め、以下の経験式を得た。

$$t_s \propto \frac{1}{E - E''}, \quad i_{\max} \propto e^{-\alpha/E} \quad (\text{低電場}) \quad (\text{I-10-a})$$

$$t_s \propto \frac{1}{E - E''}, \quad i_{\max} \propto (E - E'') \quad (\text{高電場}) \quad (\text{I-10-b})$$

また、ストロボスコープによる写真撮影も行なわれており、分域反転の概要もわかっている。Fig. I-11 に示す様に、^{I-26)} まず表面に逆向きの分域の芽(核)が発生し、これが電場の方向に伸びてゆき結晶の他の面に到達し、さらに分域壁が横に移動し結晶全体が逆向きの分域で覆われる。

Merz は i_{\max} の電圧依存性を以下の様に説明した。低電場領域では核生成が横方向への分域壁の移動よりも i_{\max} への寄与が大きいとし、スイッチング電流 i は核の数の時間微分に比例するとした。

$$i \propto \frac{dn}{dt} \quad (I-11)$$

さらに核生成は確率過程であるとし、ボルツマン分布を採用した。

$$\frac{dn}{dt} \propto e^{-\frac{\Delta F^*}{kT}} \quad (I-12)$$

ここで ΔF^* は核の活性化エネルギーである。Merz は巧妙に

$$\Delta F^* \propto \frac{1}{E} \quad (I-13)$$

を示し、(I-10)式を説明した。しかし、ここで我々は核生成に対して (I-12) 式の様なボルツマン分布を適用したことについて疑問を持つ。なぜなら (I-12) 式は defect のない完全結晶の中で、与えられた電場の下で、熱的ゆらぎによって核が発生する時に限って使えるのであって、defect から決定論的に核が発生している時には使えないからである。Merz 自身が彼の論文^{I-25)}の中で、核は defect から発生していることを指摘している。したがって、defect もも考慮に入れた核生成機構の考察が必要であると思われる。本論文ではこの様な立場で、DOBAMBC の分極反転における核生成の研究を行なった。

Merz に続いて Miller と Savage^{I-27)} は横方向への分域壁の移動速度 v の電場依存性を精密に測定した結果

$$v = v_{\infty} e^{-S/E} \quad (I-14)$$

を得た。Merz は低電場での式 $i_{\max} \propto e^{-d/E}$ を核発生のみで説明しているが、(I-74) 式と (I-10-a) 式を比べればわかる様に、横方向への分域壁の移動からの寄与をつけ加えても (I-10-a) 式は説明できる。実際、Miller^{I-27)} により低電場では分域成長により反転が起きていることが観測されている。

BaTiO₃ 以外でも、ロッシェル塩^{I-29,30)}、TGS^{I-31~33)}、NaNO₂^{I-34)}、Colemanite^{I-35)}、Thiourea^{I-36)} などで分極反転が観測されているが、いずれの場合にも分極反転は核生成と分域成長によって起こることがわかっている。この種の核生成と分域成長に関する理論的研究を合金の析出過程において行なったのが Avrami^{I-37~39)} である。この Avrami の理論は Ishibashi と Takagi^{I-40)} により Kolmogorov の方法^{I-41)} を用いて簡単化、拡張され強誘電体の分極反転に適用された。

彼らは分極反転の核のでき方（電場を印加した直後でのみ核が発生するのか、それとも電場を印加している間中核が発生し続けるのか）と分域の広がり方（球状に広がるのか、それとも円柱状、帯状に広がるのか）によって $i_{\max} t_{\max} / P_s$ (i_{\max} は最大スイッチング電流、 t_{\max} は i_{\max} を与える時刻、 P_s は自発分極) の値が異なることを示した。そして BaTiO₃、TGS などに対する実験結果から $i_{\max} t_{\max} / P_s$ を算出し、これらの物質の分極反転機構を考察し

ている。しかし、彼らも指摘している様に分極反転の機構を決定するためには i_{\max} と t_{\max} だけでは不十分であり、核発生と分域成長の時間発展をストロボ写真により観測し、さらに時間 t の関数としてスイッチング電流 $i(t)$ を測定し、Avrami 理論から導かれる $i(t)$ と比較しなくてはならない。さらに分極反転に対する電場効果を調べる為には、発生した核の数の電場依存性および分域壁の速度の電場依存性を同時に知る必要がある。このような見地からすると従来の分極反転の観測は充分とは言えない。そこで、本研究では、強誘電性液晶 DOBAMBC においてパルス光による偏光顕微鏡撮影法により核発生と分域成長の時間発展を調べ、さらに反転分域の面積の時間変化を精密に測定し、得られた実験結果を Avrami 理論と比較した。

I - 3 本研究の目的と各章の概要

本研究は強誘電性液晶 DOBAMBC における二種類の一次相転移を詳細に観測し、転移の機構を明らかにすることを目的とする。一つは、電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移およびこの逆過程についてであるが、これらの研究は本研究の以前にはなく、また誘電体における incommensurate-commensurate 相転移とも類似しており我々の興味をひいた。もう一つは分極反転であ

るが、これについては前節に述べた様に強誘電体の分極反転との関連もあって、DOBAMBC において核の数、分域壁の速度および反転分域の面積の時間変化を精密に測定した。後章で述べる様に DOBAMBC においては分域構造が偏光顕微鏡で簡単に観測でき、分極反転を研究するには好材料であることがわかる。

本論文の構成は次のとおりである。

第II章は強誘電性液晶 DOBAMBC の紹介にあてられ、二種類の一次転移が詳述されている。

第III章においては、液晶セルの作製法および本研究の実験手段であるパルス光による偏光顕微鏡写真撮影法および反転分域の面積測定法を説明する。

第IV章では電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移およびこの逆過程の観測結果を示し考察する。簡単な rate 方程式により得られた結果の説明を試みる。

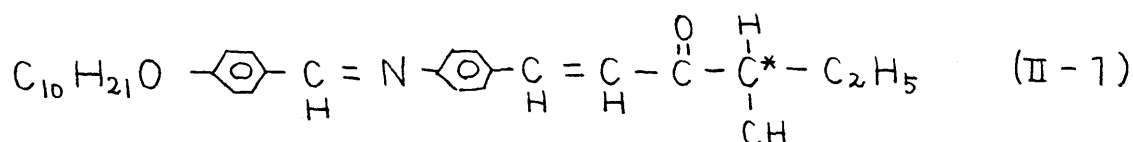
第V章では DOBAMBC の分極反転の研究成果を示す。Avrami 理論を紹介し、実験結果と比較する。また核の数、分域壁の移動速度および分極反転時間の印加電圧および温度変化を調べた結果、印加電圧は温度によってスケールでき、これらの量においてスケーリング則が成立していることが見出された。さらに前述の Merz とは異なった立場から核発生を考察する。

第Ⅳ章では本研究を総括し、さらに今後の展望を述べることに
する。

第Ⅱ章 強誘電性液晶 DOBAMBC

Ⅱ - 1 DOBAMBC の分子構造と液晶相

液晶における強誘電性は Meyer^{II-1)} によって予言された。液晶を構成する棒状分子はそれ自身は電気的雙極子を持っているが、液晶中では互いに打ち消し合って通常自発分極は生じない。しかし Meyer は対称性の考察からカイラルな分子から成る液晶では自発分極が生ずる可能性があることを予見した。ついでフランスの化学者が以下に示す分子式から成る液晶を合成した。



正式名称は、p-decyloxybenzylidene-p'-amino-2 methyl-buthyl-cinnamate であるが、簡略して DOBAMBC と呼ばれている。自発分極は分子内のカルボニル基 >C=O によるもので、その方向は分子軸に垂直である。DOBAMBC の他にも炭素鎖の長さを変えたり、Cl 原子を付けて自発分極を大きくした強誘電性液晶が合成されているが、本章では DOBAMBC のみを紹介する。

DOBAMBC はサーモトロピック液晶であり、Fig. II-1 に示す相図を持つ。室温では固体であり、温度を上げてゆくと 76°C で液晶状態の Smectic C* 相（略して Sm C* 相）へ、さらに 93°C で Sm A 相（略して Sm A 相）へと転移する。降温時には Sm C*

相から Smectic G 相(略して Sm G 相) を経て固体相へ至る。

117°C 以上では液体である。本研究はすべて Sm C* 相において行なわれた。

次に Sm A, Sm C および Sm C* 相の構造を簡単に説明しておく。Sm A 相では棒状分子が層状構造を形成し、各分子は層面に垂直に配向している (Fig. II-2)。層に垂直な方向は周期的な分子密度の波ができており一次元系と見なせる。一方一層だけを考えると、層内では分子は自由に並進運動ができるので二次元液体とも見ることができる。この様な Sm A 相では分子は分子軸のまわりで激しく回転しており分極は零である。

Sm A 状態においてすべての分子を一定の方向に傾けると Sm C 相となる (Fig. II-3)。層の法線方向と分子の配向方向とのなす角を傾き角 (tilt angle) と呼び θ で表すことにする。Sm C 相においても Sm A 相と同じく分子は分子軸のまわりで回転しているが、回転に偏りが生じ分極が出現する。分極の方向は層の法線と分子軸に垂直で向きは Fig. II-3 に示される状態では紙面に垂直下向きである。

Sm C 状態において傾きの方向を層の法線方向に沿って一定の割合で回転させると Sm C* 相となる (Fig. II-4-a)。分子の配向状態を記述するために、傾き角 θ に加えて方位角 ϕ が必要となる

(Fig. II-4-b)。Sm C* 相では θ は一定で、 φ が層の法線方向 (z 軸とする) に沿って以下の様に変化している。

$$\varphi = \frac{2\pi}{p} z \quad (\text{II-2})$$

ここで、 p はこの様なラセン構造の 1 周期 (pitch) である。分極は Sm C* 相においては方位角 φ と同じ周期で層内で回転し、巨視的な分極は零である。これは誘電体における incommensurate 相に類似しており、従って厳密には Sm C* 相は強誘電相とは言えない。この様な理由で“強誘電性液晶”なる命名には疑問があるが、この種の液晶は、液晶の分野では一般にこの名で呼ばれている。但し、特殊な状況下では強誘電体結晶と類似の性質を持つようになるが、これについては次節で詳しく述べることにする。

なお、ピッチ p には温度依存性があり^{II-2~7)}、特に Sm A 相への転移点近傍で激しく変化する (Fig. II-5)。この異常は θ のゆらぎで説明されている^{II-8,9)}。

Sm C* 相においても微視的領域 (ラセンのピッチより小さい領域) では、自発分極が零ではないから、大きな電場効果が期待される^{II-10~15)}。実際、Fig. II-4 で示される Sm C* 相に電場を紙面に垂直下向きにかけると、ラセンが解け Fig. II-6-a に示される Sm C 相へと転移する。上向きに電場をかければ Fig. II-6-b で示される

分極上向きの SmC 相へと転移する。この電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移は可逆的であり、電場を切れれば元の SmC^* 相が現れる。本論文の一つの目的は、ステップ状の電圧を印加した時の SmC^* 相から SmC 相への電場誘起相転移および電場を切った時の逆過程も研究することである。

II-2 現象論と液晶セルの表面効果

本節ではまず、強誘電性液晶の現象論を述べる。続いて、液晶セル表面の液晶構造への影響^Bについて述べる。液晶セルには通常ネサガラス⁺を用いるが、このネサガラスの表面効果により、後に述べる様な disclination や極端な場合には SSFLC 構造が生ずる。

分子の配向状態を記述するため、分子軸に平行な単位ベクトルを n とする。Fig. II-4 の極座標で表現すると n の各成分は

$$\begin{cases} n_x = \sin \theta \sin \phi \\ n_y = \sin \theta \cos \phi \\ n_z = \cos \theta \end{cases} \quad (II-3)$$

となる。Pikin と Indenbon^{II-16)}によれば SmA 相 ($D_{\infty h}$) から SmC 相 (C_2) への相転移に關係する表現は E_1 表現であり、オーダーパラメータは n から

⁺ネサガラスはガラス表面に SnO_2 を蒸着したもので、透明電極として液晶表示装置などに使われる。

$$\begin{cases} \xi_1 = n_x n_z \\ \xi_2 = n_y n_z \end{cases} \quad (\text{II-4})$$

としてつくられる。この時の自由エネルギー密度は、 x および y 方向の分極 P_x, P_y も含めれば、

$$\begin{aligned} f = & \frac{a}{2} (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{b}{4} (\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 \\ & + \frac{1}{2} K \left\{ \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right)^2 \right\} + \frac{1}{2\chi} (P_x^2 + P_y^2) \\ & + \lambda \left(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) - \mu_p (P_x \xi_2 - P_y \xi_1) \\ & - \mu_f \left(P_x \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + P_y \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right) - P \cdot E \end{aligned} \quad (\text{II-5})$$

となる。但し、 E は外部電場である。 P_x と P_y について f を極小

$$\frac{\partial f}{\partial P_x} = \frac{\partial f}{\partial P_y} = 0$$

にすれば、

$$\begin{aligned} P_x &= \chi (\mu_p \xi_2 + \mu_f \frac{\partial \xi_1}{\partial z} + E_x) \\ P_y &= \chi (-\mu_p \xi_1 + \mu_f \frac{\partial \xi_2}{\partial z} + E_y) \end{aligned} \quad (\text{II-6})$$

となり、分極がオーダーパラメータを使って表された。 μ_p はピエゾ定数であり、 μ_f は flexoelectric 定数と呼ばれるもので、オーダーパラメータが空間変化するると分極が現れることを示している。

(II-6)式を (II-5)式に代入すれば、

$$\begin{aligned}
f = & \frac{1}{2} (a - \chi \mu_p^2) (\xi_1^2 + \xi_2^2) + \frac{b}{4} (\xi_1^2 + \xi_2^2)^2 \\
& + \frac{1}{2} (K - \chi \mu_s^2) \left\{ \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_2}{\partial z} \right)^2 \right\} \\
& + (\lambda - \chi \mu_p \mu_s) \left(\xi_1 \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \xi_2 \frac{\partial \xi_1}{\partial z} \right) \\
& - \chi \mu_p (\xi_2 E_x - \xi_1 E_y) - \frac{\chi}{2} (E_x^2 + E_y^2) - P_z E_z \quad (\text{II-7})
\end{aligned}$$

を得る。簡単化のために、電場は x 方向に印加するものとし、

$\sin \theta \doteq \theta$, $\cos \theta \doteq 1$ と近似すると、

$$\begin{aligned}
f = & \frac{\tilde{a}}{2} \theta^2 + \frac{b}{4} \theta^4 + \frac{\tilde{K}}{2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 + \frac{\tilde{K}}{2} \theta^2 \left(\frac{d\phi}{dz} - \phi_0 \right)^2 \\
& - C E_x \theta \cos \phi \quad (\text{II-8})
\end{aligned}$$

となる。但し

$$\tilde{a} = a - \chi \mu_p^2, \quad \tilde{K} = K - \chi \mu_s^2, \quad \phi_0 = \frac{\lambda - \chi \mu_p \mu_s}{K - \chi \mu_s^2}, \quad C = \chi \mu_p$$

であり、 E_x^2 の項は省略した。 $E_x = 0$ の時、全自由エネルギー

$$F = \int f dV \quad (\text{II-9})$$

を極小にする θ と ϕ は

$$\theta = \sqrt{-\tilde{a}/b}, \quad \phi = \phi_0 z \quad (\text{II-10})$$

で与えられる。これは $S_m C^*$ 相に対応する。 θ は温度変化^{II-6,7,17)}

(Fig. II-5)、 $S_m A$ 相では零となる。 $S_m A$ から $S_m C^*$ 相への転移点を T_c とすれば $\theta \propto (T_c - T)^\beta$ となるが、 β の値は測定者によ

って異なり $\beta = 0.3 \sim 0.5$ である。この値は分子場理論で得られる 0.5 よりいくぶん小さい。 $\phi = \phi_0$ と変化するのには (II-7) 式にオーダーパラメータの微分の一次項があるためである。これはリフシッツ項と呼ばれる。 ϕ の変化とともに分極も (II-6) 式からわかる様に $x-y$ 平面内で回転する。現在まで合成された強誘電性液晶はすべてリフシッツ項を持ち、従って前節で述べた様に厳密には強誘電体と言えない。

$E \neq 0$ の時、(II-8) 式の ϕ に対する Euler-Lagrange 方程式は

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \frac{CE_x}{\tilde{K} \theta^2} \sin \phi \quad (\text{II-11})$$

となり、これは sine-Gordon 方程式である。解は楕円関数を使って表され、周期的である。周期が無限大、つまり $S_m C$ 相になる電場 E_c は

$$E_c = \frac{\pi^2 \tilde{K} \theta^2}{16C} \quad (\text{II-12})$$

で与えられる。^{II-19,20)} この時 (II-6) 式より

$$P_x = \chi \mu_p \theta + \chi E_x \quad (\text{II-13})$$

となり、第二項が小さい時には、 P_x は θ に比例する。DOBAMBC に電場を印加し、自発分極を測定した結果^{II-16,18,20~25)} によると、

$P_s \propto (T_c - T)^{\beta_p}$ で $\beta_p = 0.3 \sim 0.4$ である。

今まで表面の影響のない無限に大きな系を扱ってきたが、以下では液晶セルの表面効果も考慮する。液晶は通常、二枚のネサガラスでできた薄いセルに入れて測定を行うので、表面効果が重要となる。ネサガラス表面では、液晶分子は表面に平行になるうとすることがわかっている^{II-26,27)}。一方、表面から離れたセルの中心部分ではラセン構造をしている。Glogarovaらは、表面と中心の構造をつなぎ合わせるために、結晶の dislocation に相当する disclination ができることを示した。^{II-26~30)} さらに、極端に二枚のネサガラスの接近した薄いセルでは、ラセンがほゞ SmC 状態⁺になってしまうことが Clark によって示された。^{II-31~34)}

以上述べた表面効果を現象論で扱うために、次の様な最も簡単な表面自由エネルギー密度も仮定する。^{II-26~30)}

$$f_s = w_s (\ln \cdot \mathcal{S})^2 \quad (\text{II-14})$$

ここで、 \ln は分子軸に平行な単位ベクトルであり、 \mathcal{S} はガラス表面での外向き法線単位ベクトルである。 \ln と \mathcal{S} が垂直つまり \ln がガラス表面に平行になった時、エネルギーは極小となる。

Figure II-7 に二枚のガラス表面と座標系を示す。実際の実験で実現されている様に、スメクチック層はガラス表面に垂直とす

⁺ 表面効果により SmC* 構造から SmC 構造となった液晶を Clark は Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal (略して SSFLC) と名づけた。本論文でも SSFLC という名称を用いる。

る。Glogarová の原論文^{II-26~30)}では、自由エネルギー密度として Oseen 型^{II-35,36)}

$$f = \frac{B_1}{2} (\ln \times \text{rot} \ln)^2 + \frac{B_2}{2} (\text{div} \ln)^2 + \frac{B_3}{2} (\ln \cdot \text{rot} \ln + \xi_0)^2 \quad (\text{II-15})$$

が使われているが、我々は θ の温度変化も考慮したいので、(II-8) 式の様なランダウ型の自由エネルギー密度を採用する。^{II-16)}

$$\begin{aligned} f = & \frac{\tilde{a}}{2} \theta^2 + \frac{b}{4} \theta^4 + \frac{\tilde{k}_z}{2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 + \frac{\tilde{k}_{xy}}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \right\} \\ & + \frac{\tilde{k}_z}{2} \theta^2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} - \xi_0 \right)^2 + \frac{\tilde{k}_{xy}}{2} \theta^2 \left\{ \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right\} \\ & - C E_x \theta \cos \phi \end{aligned} \quad (\text{II-16})$$

但し、(II-8) 式では θ , ϕ の x および y 依存性を無視したが、表面が有る時には上式の様に、 θ , ϕ の x および y に関する微分が必要になる。 z と x および y に関する微分項の係数が対称性により異なることに注意せよ。(II-14) 式を (II-3) 式により θ と ϕ で書き直せば、

$$f_s = w_s \theta^2 \sin^2 \phi \quad (\text{II-17})$$

となる。

全自由エネルギー F は

$$F = \int_0^d dx \int dy dz f(x, y, z) + \int_s dy dz f_s(y, z) \quad (\text{II-18})$$

s : ガラス表面

であり、これを極小にする ϕ は 0 を一定とした時

$$\frac{\delta F}{\delta \phi} = 0 \quad (\text{II-19})$$

の条件より

$$\tilde{K}_z \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \tilde{K}_{xy} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{c E_x}{\theta} \sin \phi = 0 \quad (\text{II-20-a})$$

$$w_s \sin 2\phi \pm \tilde{K}_{xy} \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (x=d \text{ で } +, 0 \text{ で } - \text{符号}) \quad (\text{II-20-b})$$

を解いて得られる。

$E_x = 0$ の時、(II-20-a) 式はラプラス方程式となり、基本解として、

$$\phi(x, z) = \tan^{-1} \left(\frac{\alpha x}{z} \right), \quad \alpha = (\tilde{K}_z / \tilde{K}_{xy})^{1/2} \quad (\text{II-21})$$

を持つ。これは $+2\pi$ disclination と呼ばれ、 z 軸のまわりに一周すると ϕ が 2π だけ変化する。また

$$\phi(x, z) = -\tan^{-1} \left(\frac{\alpha x}{z} \right) \quad (\text{II-22})$$

は -2π disclination である。表面効果が大きい時、つまり w_s が大きい時には (II-20-b) 式より、表面では $\sin 2\phi = 0$ となり $\phi = 0$ 或 π となる。この場合には (II-20) 式の解は $\pm 2\pi$ disclination を適当に配置することによって得られる。^{II-26~30)} Figure II-8-a に disclination の配置と分子軸の空間変化を示す。図では上面および

び下面の分子が分極を内側に向ける様に配列しているが、他に外側を向いたものや、同じ向きを向いたものも可能である。しかし DOBAMBC では Fig. II-8-a に示す構造が実現している。Figure II-8-a を見てわかる様に、 $+2\pi$ と -2π disclination の間は $Sm C^*$ 構造をとり、disclination とガラスの間は $Sm C$ 構造である。この様に、disclination はガラス表面付近の $Sm C$ 構造とセルの中心付近の $Sm C^*$ 構造をつなぐ役割を果たしている。

$E_x \neq 0$ の時には、(II-20) 式を解析的に解くのは不可能であるが、Fig. II-8 に電場を下向きに印加し、徐々に強くしていく時の構造変化の概略を Glogarova に従って示した。電場を印加した時には $Sm C$ 構造の方が $Sm C^*$ 構造よりエネルギーの低い状態となる。そこで、電場が作用した時には、 $Sm C^*$ 構造の領域を小さくする様に、 $+2\pi$ disclination が下方に移動し (Fig. II-8-b)、さらに電場を強くすると、 $+2\pi$ disclination と -2π disclination が合体・消滅し、twist 状態となる (Fig. II-8-c)。この時の電場を E_1 とする。さらに電場を強くすると下面の分子が回転し、回転していない部分との間に π disclination ができ (Fig. II-8-d)、さらに強くすると、最終的にはこれらも合体・消滅し分極下向きの $Sm C$ 状態となる (Fig. II-8-e)。この時の電場を E_2 とする。DOBAMBC では $E_1 \approx E_2$ であって、twist 状態はほんの狭い領域でのみ観測

される。^{II-14~17)} E_1 および E_2 は、表面の効果も考えないで求めた $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移電場 E_c (II-12) とはかなり異なった値をとるものと思われる。

$E_x = 0$ の時、(II-20) 式の解として $\phi = 0$ 或 π が存在する。セル厚が薄く表面効果が強い時には、この様な解の実現が期待されるが、1980年 Clark は厚さ $1\mu m$ のセルで $Sm C$ 状態が実現しているを示した。^{II-31)} Clark は表面効果によって現れた $Sm C$ 構造を特に Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal (SSFLC) 構造と呼んでいる。SSFLC 構造が実現する条件は $Sm C^*$ 構造などと自由エネルギーの大きさを比較して決められるが、この解析的表現は求められておらず、Clark は数値計算によって相図をつくった。^{II-34)} 経験的にセル厚 d が $Sm C^*$ 相でのラセンのピッチ p よりも小さくなると SSFLC 構造が出現することが知られている。

Fig. II-9 に分極上向き (up state) および下向き (down state) の時の分子の配向状態を示す。これら二状態は電場によって互いに移り変わることができる。この様に SSFLC は双安定であり、スイッチングを行なうという点で結晶の強誘電体と類似している。しかし、強誘電性液晶において自発分極を一定方向に向けているのは表面効果であることを忘れてはならない。

Figure II-9においてX軸方向から分子を見ると、up state と down state では分子の配向方向が異なるので、偏光顕微鏡によりこれらを互別することができる。我々が得た SSFLC の偏光顕微鏡写真を Fig. II-10 に示す。写真は顕微鏡のステージを徐々に回転させたものであるが、回転に伴って消光位が up state から down state に変わってゆくのがわかる。中央の写真は up state と down state が同じ明るさになる様にしたものであるが、分域壁が消光している。分域壁の厚さはおよそ $1\mu\text{m}$ である。

分域壁の構造は Clark により考察されており、^{II-31~34)} 強磁性体の Bloch および Néel wall と類似の構造をしていると考えられている。今 y 軸に沿った分域壁を考え、 $\phi(x, z=\infty) = 0, \phi(x, z=-\infty) = \pi$ を満たす (II-20) 式の解を求めれば

$$\phi(x, z) = \tan^{-1} \left\{ \frac{\sin \frac{\pi(x+S)}{d+2S}}{\sinh \frac{\pi z/\alpha}{d+2S}} \right\}, \quad 0 \leq z < \infty$$

$$\phi(x, z) = \tan^{-1} \left\{ \frac{\sin \frac{\pi(x+S)}{d+2S}}{\sinh \frac{\pi z/\alpha}{d+2S}} \right\} + \pi, \quad -\infty < z < 0$$
(II-23)

となる。但し S は

$$\tan \frac{\pi S}{d+2S} = \frac{\tilde{K}_{xy} \pi}{2W_S} \frac{1}{d+2S}$$
(II-24)

を満たす。Fig. II-11-a に x - z 面上での ϕ の等高線を示す。分極の配列を考えれば、この構造は強磁性体の Bloch wall に相当することがわかる (Fig. II-11-b)。また z 軸に沿った分域壁も存在し、解は (II-23) 式で $z/\alpha \rightarrow y$ と置き換えれば得られる。これは Néel wall に相当する (Fig. II-11-b)。Clark の原論文では (II-15) 式の Oseen 型の自由エネルギーを採り、一定数近似 ($B_1=B_2=B_3$) を使っているので、(II-20) 式では $\tilde{K}_z = \tilde{K}_{xy}$ となっており、 z 方向と y 方向は同等であり、異方性がない。この異方性が後に電場が作用している時の分域壁の移動速度の異方性を考察する際に重要となる。

SSFLC は物理的興味ばかりでなく、応用上の有用性のために最近特に注目を集めるようになった。SSFLC は速い応答速度、メモリー効果などネマチック液晶にない特性を有しており、ディスプレイ、光シャッターなどへの応用が期待されている。この様な理由で Clark^{II-31~34, 37)} に続いて多くの研究者が SSFLC の実験を行い、その結果、新しい強誘電性液晶の合成^{II-38~42)}、モノドメインセル⁺の開発などにおいて著しい進歩があった。しかし、分極反転における核発生および分域成長に関する研究は応用においても重要であるはずだが、Clark^{II-31~34)} 以来ほとんど進歩がない。そこで本研究

⁺ 通常液晶セルはスリクチック層の方向が異なる多くの分域からできているが、特殊な方法を用いて層の揃ったセルをつくることができる。これをモノドメインセルと呼んでいる。作製法は次章で詳しく述べる。

の位置づけにも関係があるので Clark が行なった分極反転に関する研究を簡単に紹介する。

Clark はスラップ電圧を印加した時の分極反転を観測するために、パルスレーザーを使って偏光顕微鏡写真を撮っている^{II-32)}。

Fig. II-12 にこの様にして得られた写真を示す。(b) および (c) の写真の中央部分で核発生および分域成長が見られる。Clark が実験に使用した液晶セルでは、スメクチック層は一定方向を向いておらず、層についての分域構造もっており、またスメクチック相に特有なフォーカル・コニック構造が見られる。

この様にして得られた写真から Clark は分域壁の移動速度の電圧依存性を求めている (Fig. II-13)。図中の $v_{||}$ と v_{\perp} はそれぞれスメクチック層に平行な方向および垂直な方向への速度であり、前者は後者の約 2.1 倍である。 $v_{||}$ も v_{\perp} もほぼ電圧に対して線型に増加しているが、Clark はエネルギー的考察から以下の関係式を示した。

$$v \approx 8 \cdot 1.25 \cdot N^w [Pl_s / (\eta d)] V - v_0 \quad (\text{II-25})$$

ここで v は分域壁の移動速度、 V は印加電圧、 d はセルの厚さ、 η は粘性係数、 P は自発分極、 l_s は (II-20) 式中の w_s / \tilde{k}_{xy} であり N^w および v_0 はほぼ定数として扱うことができる量である。この式

の導出は、第V章において、異方性および温度依存性も考慮して行なう。

Clarkによると、SSFLCの分極反転の機構は電場の強弱によって、以下の3つの型に分類できる。まず低電場では、核発生はほとんど起こらず、反転した分域は電圧に比例した速度で広がって行く。この時、分域壁の構造は(II-23)式で記述されるものほとんど変わらず、単にこれが平行移動するだけである。しかし実際には、液晶中およびガラス表面上のdefectによってピン止めされほとんど動けず、低電場での分極反転は実現されない。

中間電場では、ガラス表面の影響もほとんど受けないセル中心の分子が、電場印加と同時にまず分極を電場方向に向けるように回転する。次いでガラス表面で核発生が起こり、これが成長する。(II-25)式はこの様な中間電場領域で成立するものである。

高電場領域では核発生は起こらず、電場印加と同時にすべての分子が一様に回転する。この場合、分極反転時間は η/PE (η : 粘性係数、 P : 自発分極、 E : 印加電場) に比例する。

Clarkは液晶セルにレーザーを照射し、分極反転時の透過光強度の時間変化を測定することによって分極反転時間 t_s も求めた。

Fig. II-14 に反転時間の電圧依存を示す。中間電場領域では $t_s \propto E^{-2}$ 、また高電場領域では $t_s \propto E^{-1}$ である。中間電場領域で

は反転時間 t_s は核の数 n および分域壁の移動速度 v で決定される。

Clark は以下のような考察によって t_s , n および v の関係を導いた。

n 個の核がある時、核の間の平均距離は $1/\sqrt{n}$ に比例する。

$1/\sqrt{n}$ の距離を分域壁が移動する時間は $1/(\sqrt{n}v)$ であるから、反転時間 t_s は $1/(\sqrt{n}v)$ に比例することになる。

$$t_s \propto (\sqrt{n}v)^{-1} \quad (\text{II-26})$$

$v \propto E$ であることがわかっているから、この関係より $n \propto E^2$ となるが、彼の実験では n が E^2 より速く増加してしまい関係式が成立しなかった。

以上の様に、Clark によって分極反転のかなりの部分は明らかにされたが、まだ多くの研究すべき問題が残されている。第一に彼の実験はモノドメインセルで行なわれていないため、スメクチック層の分域壁の影響を強く受けている。実際、核発生も分域壁で起こるものが多い。第二にレーザーの透過光強度の時間依存を測定し、反転時間のみを求めているが、このデータも適当に処理すると、反転した分域の面積の時間変化が求められる、分域成長を調べる重要な手掛かりが得られる。第三に発表された実験結果は分域壁の移動速度と反転時間の電圧依存だけであって、核の数の電圧依存の精密なデータが必要である。第四に、分極反転の温度

依存性を調べた実験結果が全く無いということである。SSF_{LC}は、温度を上げてゆくと S_mC 相から S_mA 相へ転移することになるが、この転移は二次転移に近く、従って分極反転においても転移点近傍での臨界的振舞が期待される。

本研究ではSSF_{LC} の分極反転における以上述べた問題点を考慮しながら、核生成と分域成長およびその電圧、温度依存性を調べるため、次章で述べる実験を行なった。

第Ⅲ章 液晶セルの作製および実験方法

Ⅲ-1 液晶セルの作製

本研究では二種類の液晶セルを使用した。一つは電場誘起による Sm C^* 相から Sm C 相への転移およびこの逆過程を研究するためのもので、セルの厚さが $200\mu\text{m}$ のものである。他の一つは SSFLC セルで、厚さ $1\sim 2\mu\text{m}$ のものである。

まず $200\mu\text{m}$ のセルの作製法を述べる。モノドメインセルの作製法は Kondo^{Ⅱ-1)} によって開発されていたので、それに一部改良を加えてセルを作製した。

Figure Ⅲ-1 にセルの構成を示す。二枚のネサガラスで $200\mu\text{m}$ のテフロンスペーサーをはさむ。この時 SnO_2 を蒸着した面を内側に向けておく。ネサガラスの周囲にエポキシ系接着剤を塗り、DOBAMBC の入り口にはメンブレンフィルター ($0.7\mu\text{m}$ Fuji Micro Filter FR-40) を付け、その上にロートを接着する。ロートの中に DOBAMBC^+ を入れ、セルをニクロム線を巻いた発熱体に取り付けて真空容器に入れる。容器内を真空にし、DOBAMBC の温度を上げ液体状態にする。次に、容器に He ガスを注入すればセルは DOBAMBC で満たされる。

⁺ 本研究で使⽤した DOBAMBC は大阪大学工学部の吉野研究室で合成されたものである。^{Ⅱ-2)}

この様にしてできたセルを液晶用に特別に製作した炉の中に入れて、電磁石の中に置く (Fig. II-2)。DOBAMBC の化学式 (II-1) よりわかる様に、DOBAMBC 分子は2個のベンゼン環を持っている。ベンゼン環は反磁性を示し、その大きさは環の垂直方向より面内の方が大きい。従って磁場を作用させると、反磁性の大きい方向は磁場の方向から逃げようとし、その結果分子軸は磁場の方向にそろふ。^{II-3~5)} 本実験では、この磁場効果で液晶分子を配向させた。

炉の温度を上げて、DOBAMBC を液体状態にする。電磁石⁺でセルに 10 kG の磁場を印加しつつ、ゆっくりと冷却 (8 deg/hour) し、Sm A 相に持ってゆく。この様にして作製したモノドメインセルは結晶相まで冷却すると、液晶相から結晶相への転移に伴って細かい分域に分かれ、温度を上げててももとにもどらない。したがって、電磁石からの取り外しや移動の際は温度を下げない様に細心の注意を払った。

次に SSFLC の作製法を述べる。SSFLC の場合には厚いセルで成功した磁場による配向法ではモノドメインセルを得ることができない。^{II-6)} 本研究でも初期の段階では効果的な配向法がないために、数多くのセルをつくり、その中から比較的大きなドメインを

⁺この電磁石は名古屋大学工学部の岩間研究室で借用したものである。

含むセルを捜して実験を行なっていた。しかし最近になって、ポリビニルアルコール (PVA) のディップコート法^{Ⅲ-7)}およびポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムによる配向法^{Ⅲ-8,9)}が開発された。本実験では後者の方法で SSFLC のモノドメインセルを作製した。

Figure Ⅲ-3 に SSFLC セルの構成を示す。PET フィルム (厚さ $1.5\mu\text{m}$ 東レ・ルミラー) はスペーサーとしての役割を果たすだけでなく、液晶分子をフィルムエッジに平行に配向させる働きを持つ。そこで図の様に、補助ヒータも付けたセルを炉⁺の中に入れて、セルに温度勾配をつけながら炉の温度を下げれば、PET フィルムの左端から液晶相が成長する。我々が作製したセルでは、配向のための適当な温度勾配が実現しているのは Fig. Ⅲ-3 の左側の PET フィルムだけで、右側のものにつけては温度勾配が小さすぎ、モノドメインの領域はほとんどなかった。しかしこの様な方法でも、数百 μm の領域をモノドメインとすることができ、本実験には充分であった。なお、Kondo^{Ⅲ-8,9)}の実験では Photo-resist 法によりガラス面上に ITO で直接補助ヒータをつくるので、最大 1mm 程度のモノドメインを形成することができる。

⁺ SSFLC 用の炉は先の $200\mu\text{m}$ のセルのための炉とは別に製作したものである。 $200\mu\text{m}$ のセル用の炉では電石磁石に入れる必要から大きさと形が制限され、温度の制御精度が $\pm 0.5^\circ\text{C}$ であるのに対し、この炉では $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下におさえることができる。

Ⅲ-2 パルス光による偏光顕微鏡写真撮影

本研究では電場を印加した後の系の時間発展を観測するために、パルス光による偏光顕微鏡写真撮影を行なった。装置の構成を Fig. Ⅲ-4 に示す。液晶セルは小型炉に入れ偏光顕微鏡（オリンパス光学 POM）のステージに乗せる。炉は温度コントローラー（真空理工 HPC-5000）で温度制御され、温度ゆらぎは $200\mu\text{m}$ の液晶セル用の炉では $\pm 0.5^\circ\text{C}$ また SSFLC 用の炉では $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下である。パルス光の発生器としてカメラ用のストロボ（SANPAK AUTO 33）を用いた。パルス光による写真撮影法の原理は次の様なものである。まずカメラ（オリンパス PM-7）のシャッターを開放にしておき、セルにステップ電圧を印加し、その後 t_d だけ遅らせてストロボを発光させる。そうすれば電圧を印加して t_d 経過した後の系の写真が得られるわけである。

この様な方法での時間分解能はストロボの発光時間で決められ、我々の使用したストロボでは約 1msec である。 $S_m C^*$ 相から $S_m C$ 相への電場誘起相転移を観測するにはこれで充分であるが、SSFLC の分極反転では $10\mu\text{sec}$ 程度の時間分解能が必要となり、これでは不十分である。そこで我々は Fig. Ⅲ-4-b に示す様に、 t_d 後には電圧を零にするようにした。SSFLC の分極反転におい

ては反転が完了する前に電圧を切ると、切った直後の状態から表面張力などによって構造が変化するが、この時間変化は電圧を印加している間の变化よりはるかに遅く、 1msec 以下である。従って、この様な方法により電圧を印加して $10\mu\text{sec}$ 程度後の写真も撮影できる。

電圧の on, off は高速トランジスターにより行なっており、立ち上がり時間は $1\mu\text{sec}$ 以下である。 t_d はパルスジェネレーター (WAVE TECK MODEL 164) の発振周波数を変えることによって連続的に変化できる。

Ⅲ - 3 反転分域の面積測定

第Ⅱ章第2節で述べた様に SSFLC では up state と down state を偏光顕微鏡で明暗の差として圧別できる。従って、分極反転中の明るさを測定すれば、反転分域の面積を知ることができる。

今、down state が消光しているとして、down state の単位面積当りの透過光強度を i_d 、up state のそれを i_u とし、down state および up state の面積を S_d および S_u とすれば、全透過光強度 I は

$$I = i_d S_d + i_u S_u \quad (\text{III}-1)$$

で与えられる。全面積を S_0 とし、全体が down state および up state で覆われた時の強度を I_d, I_u とすれば

$$I_d = i_d S_0, \quad I_u = i_u S_0 \quad (\text{III}-2)$$

である。(III-1), (III-2)式から $S_0 = S_d + S_u$ を考慮して

$$\frac{S_u}{S_0} = \frac{I - I_d}{I_u - I_d} \quad (\text{III}-3)$$

が得られる。この様に透過強度 I を測定すれば up state の面積比を知ることができる。

装置の構成を Fig. III-5 に示す。光源には He-Ne レーザー (1mW NEC GLS5100) を使用し、凸レンズでセル上に集光する。セル上での照射領域は円形で、その直径は $150\mu\text{m}$ 程度である。測定にあたっては、disclinationのない、一様な領域を選ぶように注意を払った。液晶セルを透過したレーザー光は顕微鏡の対物レンズおよび接眼レンズを経て、高速フォトダイオード (浜松ホトニクス S1223) で検出される。信号はビデオアンプで増幅され、デジタルメモリー (岩通 DM-501) に記録される。このデジタルメモリーの最小サンプリング間隔は $1\mu\text{sec}$ であるのでこの測定系の時間分解能は $1\mu\text{sec}$ となる。メモリーは2チャネル

ネルから成り、1チャンネル1024ワードである。1チャンネルをフォトダイオードからの信号用、もう1チャンネルを印加電圧記録用にした。デジタルメモリーに記録されたデータはマイクロコンピュータ（NEC PC-9800）に転送され、フロッピーディスクに記録される。セルに印加する電圧は前節で述べた矩形波である。

第IV章 電場誘起相転移 ($\text{Sm C}^* \rightarrow \text{Sm C}$)

および その逆過程 ($\text{Sm C} \rightarrow \text{Sm C}^*$)

IV - 1 序

この章では、ステップ電圧を印加した時の Sm C^* 相から Sm C 相への電場誘起相転移および電圧を切った時の Sm C 相から Sm C^* 相への転移の動的過程の研究成果を述べる。 Sm C 相および Sm C^* 相は誘電体の分野では commensurate 相および incommensurate 相に対応し、電場誘起による incommensurate 相から commensurate 相への転移の研究は $\text{NaNO}_2^{\text{II-1)}$ および $\text{RbLiSO}_4^{\text{III-2)}$ でも行なわれている。これらの実験は時分割 X 線法で行なわれたもので、実空間では観測されていない。従って、DOBAMBC の転移をパルス光による偏光顕微鏡写真撮影法で調べることは興味あることである。

第2節においては、電場誘起による Sm C^* 相から Sm C 相への転移の観測結果を述べ、転移の機構を Glogarová のモデルで考察する。第3節では、電場を切った時の Sm C 相から Sm C^* 相への転移の観測結果を示し、これについても Glogarová のモデルで考察し、 Sm C^* 相から Sm C 相への転移が異なる機構で起こっていることを示す。また、disclination の数の時間変化を rate 方程式で解析し、核の発生機構を考察する。

IV-2 Sm C* 相 から Sm C 相 への 相転移

[1] パルス光による写真撮影の結果

液晶セルは第II章で述べた方法により作製したもので、セルの厚さは $200\mu\text{m}$ である。Figure IV-1 にパルス光による偏光顕微鏡撮影法によって得られた連続写真を示す。これらは $T_c - T = 2.4^\circ\text{C}$ において $E = 3.0\text{ kV/cm}$ のステップ電場を印加したものである。

電場を印加する以前 (Sm C* 相) の写真 (0 sec) では等間隔に縞模様が見える。この縞模様は Sm C* 相のラセン構造を見ているとの説^{II-3)} があつたが、現在では、第II章で述べた disclination であるとの説が一般に受け入れられている。Fig. II-8 で示した様に disclination は上と下のガラス表面付近に y 軸に沿って存在している。従つて、偏光顕微鏡で液晶セルを見る時、焦点を徐々にずらすと、二ヶ所で縞模様がはっきり見えるはずであるが、実際の観測でも、下のガラス表面の disclination は見にくいが、焦点の位置をずらしてゆくと確かに二ヶ所で縞模様が見える。一樣なラセン構造では、この様には見えなはずである。

電場が印加されて 0.2 sec 経過すると写真でわかる様に、一部の disclination が消えている。内眼で観察すると、1本の disclination は一瞬に消滅するのではなく、disclination の一部が

まず消え(核発生)、その部分から徐々に消えて行く。スメクチック層の分域壁を含む領域で転移を観測すると、このような核発生は分域壁で多く起きている。つまり、セル中には活性化エネルギーの小さい特定の場所(スメクチック層の分域壁および defect)があり、核はそれらの場所から発生していることがわかる。

さらに時間が経つと、disclination の数は減り、この実験では 0.5 sec 後には完全に消滅した。

$Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移過程において、以下の二つの事実が注目される。一つは各々の disclination はほとんど移動することなく消滅することである。これは disclination がガラス表面に強く束縛されている為と考えられる。二つ目は、disclination が空間的に一様に消滅するのではなく、 $Sm C^*$ 相と $Sm C$ 相からなる分域構造をつくりながら $Sm C^*$ 相の分域が徐々に小さくなって転移が完了するということである。ただし、この分域構造は写真からわかるように完全なものではない。次の小節においてこれらの事実を考察する。

[2] Disclination の束縛と転移の Glogarová のモデル による解釈

disclination がセル表面に束縛され移動できないという事実は、

$Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移を考察する上で重要である。表面の効果も考えない理論^{Ⅳ-4)}では、 $Sm C$ 相に転移するのに十分な電場 $E (> E_c)$ を作用させた時、ラセンの波数 q は

$$q = q_0 - 8\pi\gamma C (\sqrt{E} - \sqrt{E_c})t \quad (Ⅳ-1)$$

で与えられる。但し、 q_0 は $E=0$ の時の波数であり、 C は弾性定数に関係した定数であり、 γ は粘性定数である。 q は時間の経過とともに減少し、

$$t_s = q_0 / \{8\pi\gamma C (\sqrt{E} - \sqrt{E_c})\} \quad (Ⅳ-2)$$

で零となり、 $Sm C$ 相となる。この様にセルの表面効果を考慮に入れない場合には、ラセンのピッチは徐々に大きくなり、その結果、ラセン構造と密接に関係する disclination の間隔 (Glogarova のモデルではラセンの一巻きに $\pm 2\pi$ disclination の一対が対応する) も、disclination が平行移動し、大きくなるはずである。しかし上述した様に、ガラス表面により disclination が強く束縛されるため、disclination の平行移動は起こらず、disclination の消滅によって転移が完了するのである。

Figure Ⅳ-2 は $Sm C^*$ 相と $Sm C$ 相の境界構造を示すもので、

⁺ Yamashita は我々の実験結果を TDGL 方程式を用いて説明しようとした。しかし彼の理論は disclination の原因となる表面効果を考慮しておらず、十分な理論とは言えない。

電場は上向きで disclination ラインの方向から見たものである。

Glogarova のモデルで考えると、 $Sm C^*$ 相と $Sm C$ 相は直接つながることができず、間に twist 構造を入れなくてはならない。twist 構造と $Sm C$ 構造の境界には π disclination が存在する (Fig. IV-2-a)。この様な構造は、セルによる disclination の束縛がなければ、前述した様に disclination の平行移動によって変化するであろう。

Figure IV-2-a で twist 状態との境界にある $\pm 2\pi$ disclination を他の disclination の対よりも接近させて描いてあるが、これは次の理由による。第 II 章第 1 節で述べた様に $E > E_2$ (E_2 は twist 構造から $Sm C$ 構造への転移電場) の電場下では、 $Sm C^*$ 構造より twist 構造の方が自由エネルギーが小さい。また twist 構造は $\pm 2\pi$ disclination が合体・消滅した構造であり、 $\pm 2\pi$ disclination が接近すればするほど $Sm C^*$ 構造は twist 構造に近づく。ここで第 I 章第 1 節の議論を思いだせば、各分子は相互作用で連結されており ((II-16) 式の $(\partial\phi/\partial z)^2$ の項)、隣と同じ状態をとろうとするから、twist 状態との境界の $\pm 2\pi$ disclination は twist 状態になろうとし、接近する。この様に接近した $\pm 2\pi$ disclination の対は $Sm C^*$ 相の内部にある $\pm 2\pi$ disclination の対よりも合体しやすい状態にあるので、この境界の $\pm 2\pi$ disclination が合体・消滅することにな

る。

第I章第1節において、分極反転の例をあげて分域成長が決定論的過程であることを述べたが、今の $S_m C$ 相の成長では、確率過程によるものもかなり有るようである。精密な測定が行なわれていないため、決論は現時点では出せない。しかし電場が弱い時には確率過程、強い時には決定論的過程となるであろう。もし確率論的に起こっているならば、これは第I章で述べた離散化した分極反転のモデルを、さらに極端に離散化したものであり、物理的に興味ある対象となる。

境界の $\pm 2\pi$ disclination が合体・消滅すると、その部分は twist 状態となり (Fig. IV-2-b), twist の領域が広がるので、自由エネルギーを低くする様に π disclination が移動する (Fig. IV-2-c)。この繰り返しによって $S_m C$ 相が広がって行くと想像される。但し、1本の disclination が一瞬に消滅するわけではなく、disclination 上の1点で合体・消滅が起こり、その部分から徐々に消えてゆくのである (Fig. IV-3)。この様に、disclination の消滅は disclination のライン方向への消滅とラインの垂直方向への消滅との二つから成る。写真を調べると、ライン方向への消滅速度はラインの垂直方向への消滅速度より大きいことがわかる。

以上の様に、電場誘起による $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移では、 $Sm C^*$ 相と $Sm C$ 相から成る分域構造が形成されることがわかった。そしてこれには disclination のガラス表面による束縛が重要な役割を果たしていると考えられる。

[3] Disclination の数の時間変化と電場依存性

前小節では $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移が分域構造を形成しながら起こることを示した。この小節では、この時間変化を定量的に調べるために、disclination ラインの数の時間依存を得られた写真から求めた。また印加電圧を変えて電圧依存性も調べたので結果を述べる。

disclination ラインの数を、写真中央にラインに垂直な直線をひき、その直線と交わるラインの数と定義する。 $T_c - T = 2.4^\circ C$ において $E = 2.0 \text{ kV/cm}$ および 3.0 kV/cm のステップ電圧を印加した時のライン数の時間変化を Fig. IV-4-a, b に示す。 $E = 2.0 \text{ kV/cm}$ の場合には、データ点のバラツキがかなり大きい。一度減って増えている部分があるが、これは写真を撮る時刻を少しづつ遅らせながら何回も実験を行なった結果のゆらぎであって、実際の一回一回の結果がこのようになっているのではない。大きなゆらぎが現れる原因として核生成における核発生の時間・場所

のゆらぎおよび先に述べた様に分域成長が確率過程であることが考えられる。写真では、転移途中の分域構造は毎回ほぼ似ており、核発生は同一の defect から起こっているものと思われる。また核の発生する時刻は電場を印加した直後が多いが、その後も少しずつ発生している。したがって、核発生には defect からの決定論的なものと確率論的なものと両方あるようである。

電場が高い時と低い時の結果 Fig. IV-4-a と b を比べると、高電場の時の方がデータのバラツキが小さい。これは高電場下では、核発生および分域成長が決定論的になるのに加えて、発生する核の数が多くなり、その結果、空間的な一様性が高まったためだと思われる。これに関連する考察を次章で行なう。

この過程のスイッチング時間 t_s を disclination の数が零になる時間と定義する。このスイッチング時間 t_s の逆数の電場依存性を Fig. IV-5 に示す。データ点はほぼ直線に乗っており、これより以下の実験式が得られる。

$$t_s \propto \frac{1}{E - E_0} \quad (\text{IV-3})$$

但し、 E_0 はこれ以下では相転移しなくなる電場で、本実験では 1.8 kV/cm であった。Yamashita が理論的に導出した式 (IV-2) は

$$t_s \propto \frac{1}{\sqrt{E} - \sqrt{E_c}} \quad (\text{IV-4})$$

であるが実験結果はこれと一致しない。この不一致は、我々の実験では核発生において熱的ゆらぎが重要な役割を果たし、かつ disclination がセル表面に束縛されていたのに対し、彼の理論がこれらの効果を一切無視しているところにあると思われる。したがって、これらの効果を考慮した理論的説明が必要となるが、それはたいへん難しいことであろう。

以上、電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移についての研究結果を述べたが、一つの重要な結果はこの相転移過程では SmC^* 相と SmC 相とから成る分域構造が現れ、それはガラス表面による disclination の束縛に起因しているということである。次の節で述べる SmC 相から SmC^* 相への転移でも、このガラス表面による disclination の束縛効果は重要な役割を果たす。

IV-3 SmC 相から SmC^* 相への相転移

[1] パルス光による写真撮影の結果

この実験で用いた液晶セルは電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移を観測したものと同一である。液晶セルに disclination が完全に消え、 SmC 相へ転移するのに十分な電圧を印加しておき、急激に電圧を切り、この過程をパルス光による偏光顕微鏡撮影法により観測した。

系の時間発展の様子を示す写真を Fig. IV-6 に示す。 $T - T_c = 8.7^\circ\text{C}$ において、まず 4kV/cm の電場をかけておいて、その後電場を切ったものである。 0 sec では Sm C 相である。電場を切ると disclination の数が時間とともに増加するが、直ちにわかる様に、disclination はほぼ等間隔で並んでいる。これは、電場誘起による Sm C^* 相から Sm C 相への転移が分域構造をつくり、て進行していったことと比べると対照的である。これより、二つの転移が異なる道筋を経て起こっていることがわかるが、これは一次相転移の特徴である。

Sm C 相から Sm C^* 相への転移は肉眼で観測できるほど遅く、セル内の特定の点 (defect など) から disclination の核が発生し、これが成長し、disclination が伸びて行く様子がわかる。この disclination の成長速度は核発生にくらべて充分大きく、Fig. IV-6 では、ほとんどの disclination ラインが視野内でつながって見える。

[2] 転移の Glogarová モデルによる解釈

Sm C 相から Sm C^* 相への転移を Glogarová のモデルで考えて見る。この時、二つの可能性が考えられる。一つは、電場を切った直後に Sm C 状態から系全体が twist 状態となり、それから徐々

に 2π disclination が発生して行く過程である。もう一つは、 SmC 構造から一遍に twist 構造ができるのではなく、局所的に twist 構造とそれに続く 2π disclination の生成が起こる過程である。

まず、前者について Fig. IV-7 を用いて説明する。Fig. IV-7-a は分極上向きの SmC 相である。この構造から twist 構造をつくるためには、上面か下面のどちらか一方の面上にある分極を逆向きにすればよい。しかし第II章で述べた様に、DOBAMBC では面上の分極が内側を向いた状態が安定であるから、上面の分極が逆向きになる。この時、 SmC 状態から系全体が一様に twist 状態になる（二次転移的）のか、それとも twist 状態の核が発生し、これが成長していく（一次転移的）のかが後に問題となる。

核生成・分域成長によって SmC 状態から twist 状態になる場合も Fig. IV-8 に示す。Fig. IV-8 は Fig. IV-7 を \times 方向（ガラスに垂直方向）から見たものであり、核発生がガラスの上面から起こり（Fig. IV-8-a）、それが広がって行く（Fig. IV-8-b）様子が描かれている。 SmC 状態と twist 状態との境界には必ず π disclination があるので、twist 状態の核の発生は π disclination ループの発生と言い換えることができる。

この様にして、twist 状態 (Fig. IV-7-b) ができると、次に、

2π disclination ループが発生する。 2π disclination ループは $\pm 2\pi$ disclination がつながったものであり、これを z および x 軸方向から見た様子も Fig. IV-7-C および Fig. IV-9-a に示す。 2π disclination ループは徐々に z 軸方向に伸びて (Fig. IV-9-b)、 $\pm 2\pi$ disclination ラインとなる。セル内のあちろこちろでこのような 2π disclination ループが発生し、適当な数の 2π disclination ラインができると発生が止まり、転移が完了する。

次に、後者の場合について説明する。まず前者の場合と同じ様に、 S_m C 状態からガラス面上に π disclination ループが発生する (Fig. IV-10-a)。しかし今度の場合には、ループが十分に広がる前にループの内部にできた twist 構造内で 2π disclination ループが発生する (Fig. IV-10-b)。この様にしてできた π disclination ループと 2π disclination ループが一体となって z 方向に伸びて行く (Fig. IV-10-c)。セル内の他の場所でも π disclination と 2π disclination の発生が起こり、系は disclination で満たされる。 π disclination が多くなり、 π disclination が充分接近すると、 π disclination は合体・消滅し、 2π disclination のみが残る。

以上述べた二つの過程のどちらが実現するかは 2π disclination と π disclination の成長速度による。 π disclination の方が速け

れば、前述の過程が実現する。 2π disclinationの成長が速い時には、いかに速くても、 π disclinationの外には出られなから、 2π と π disclinationは 2π disclinationが π disclinationを押し出す様に一体に成長し、後述の過程が実現する。

この両者のどちらが実際に起こっているかは実験で決めなくてはならないことであるが、現在のところはっきりしていない。前述の過程が起こっていれば、電場を切った直後にSmC構造とtwist構造から成る分域構造が見える可能性があるが、実験結果は電場を切った直後に明るさに変化したただけであった。しかしこの様な結果がでたと言っても前述の過程の可能性を否定することはできない。SmC状態からtwist状態への転移が二次転移的であってもよいし、偏光顕微鏡下でこれら二つの状態は区別しがたい可能性もある。従って、この点についてはさらに詳しい実験が必要である。

電場誘起によるSmC*相からSmC相への転移で、ガラス表面によるdisclinationの束縛効果が重要な役割を果たした様に、この逆過程のSmC相からSmC*相への転移でも重要な役割を果たす。再び、ガラスの表面効果を考慮していないYamashitaの理論^{II-4)}の結果を引用する。彼によれば、電場を切った後のラセシの波数 n の時間発展は以下の式で与えられる。

$$\xi(t) = \xi_0 (1 - e^{-Rt}) \quad (\text{IV-5})$$

但し、 ξ_0 は SmC^* 相におけるラセシの波数であり、 R は粘性係数などに関係した定数である。この式はラセシの周期が無尽大から連続的に徐々に小さくなることを示している。前に述べた様に、ラセシの一巻は $\pm 2\pi$ disclinationの一对に相当するから、ラセシの周期が短くなることは 2π disclinationが平行移動し、間隔が小さくなることを意味している。しかし実際の系では、 2π disclinationがガラス表面で束縛されているために平行移動できず、核生成により 2π disclinationをつくり出し、自由エネルギーを下げていると考えられる。この核生成がなぜdisclinationが一樣に分布する様に起こるのかという興味ある問題は次節で考察する。

[3] Disclinationの数の時間変化

と disclinationの空間分布

電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移では、転移の過程で SmC^* 相と SmC 相から成る分域構造が観測された。これに対して、電場を切った時の SmC 相から SmC^* 相への転移では、このような分域構造は見られず、disclinationがほぼ等間隔に並ん

だ構造が観測された。この節では、 $Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への転移がなぜ空間的に一様に起こるかを実験から得られた disclination の数の時間依存性などを基に考察する。

写真の画面中央に disclination ラインと垂直に直線をひき、この垂線と交わる disclination の数の時間変化を示したのが Fig. IV-11 である。但し、disclination の数 n は $Sm C^*$ 状態における数 n_0 で割って規格化してある。測定条件は Fig. IV-6 の写真と同じで、 $T_c - T = 8.7^\circ C$ において $4 kV/cm$ の電場をかけておいて切ったものである。電場を切った直後に disclination 数は急激に増大し、その後ゆっくりと飽和値 $n/n_0 = 1$ に近づく。データにバラツキがあるが、これは 2π disclination の発生（核発生）にゆらぎがあるためである。実験では、この核発生は defect（スクワック層の分域壁）から起きている場合が多いことがわかる。従って、核生成は defect から熱的ゆらぎによって起きているものと考えられる。

$Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への転移においては、核生成の速度に比べて disclination ラインのライン方向への伸び速度が速く、また disclination ラインに垂直な方向への分域成長は起こっていない。したがって、disclination ラインの数は核生成の速度のみに依存することになる。核生成は熱的ゆらぎによる確率過程であ

るから、以下の様な rate 方程式が適用できる。

$$\frac{dn(t)}{dt} = Q(t) \quad (\text{IV-6})$$

但し、 $n(t)$ は時刻 t における disclination の数であり、 $Q(t)$ は時刻 t における 単位時間当りの disclination の数の増加率である。ここで $Q(t)$ を決めなくてはならないが、最も簡単な形は

$$Q(t) = \{n_0 - n(t)\} R_0 \quad (\text{IV-7})$$

である。但し、 n_0 は $Sm C^*$ 相における disclination の数であり、 R_0 は定数である。 $Q(t)$ を上式の様に仮定することは、すでに存在する disclination ラインから $p_0/2$ (p_0 は $Sm C^*$ 相での disclination の間隔) の距離内の領域では、核が全く発生せず、それ以外の領域では等確率で発生することをも意味する。これについて以下に説明する。

今、Fig. IV-12 の様に、 $Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への転移の途中にある系を考える。すでに存在する disclination の周りの幅 p_0 を持った領域 (斜線の部分で、以後 dead zone と呼ぶことにする) には核は発生せず、それ以外の領域では等確率で核が発生すると仮定する。 $n(t)$ 本の disclination が存在していれば、dead zone の総面積は $p_0 n(t) w$ であるから、核の発生しうる領域の面積は $\{l - p_0 n(t)\} w$ で与えられる。単位面積当り、単位時間当りに発

生ずる核の個数を m とすれば、単位時間当りの核の数の増分つまり $Q(t)$ は

$$\begin{aligned} Q(t) &= \{1 - p_0 n(t)\} w \cdot m \\ &= \{n_0 - n(t)\} p_0 w \cdot m \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

で与えられる。上式で

$$R_0 \equiv p_0 w m \quad (\text{IV-9})$$

と置けば、(IV-7)式が得られる。 R_0 は単位時間に disclination の発生する確率である。(IV-7)式を (IV-6)式に代入して、 $n(0)=0$ なる初期条件の下で解くと、

$$n(t)/n_0 = 1 - \exp(-R_0 t) \quad (\text{IV-10})$$

を得る。上式は放射性元素の崩壊を記述する式と同一である。ここで、(IV-9)式より R_0 が disclination のライン方向の系の長さ w に比例していることに注目されたい。これは、系がライン方向に長くなれば R_0 が大きくなり、相転移が速く進行することを意味する。しかしこれは disclination ラインの伸びの速度が核生成の速度よりもずっと大きいと仮定した結果である。実際には、ス×クチック層の分域壁などで disclination は止められるし、分域壁などのない場合には disclination ラインの成長速度が有限で

あることが効いてくるので、(Ⅳ-9)式は ω がむやみに大きい時には使えない。

(Ⅳ-10)式を以下の様に変形する。

$$-\ln \{1 - n(t)/n_0\} = R_0 t \quad (\text{Ⅳ-11})$$

(Ⅳ-7)式の仮定が正しければ、左辺の量は時間 t に比例しなくてはならない。我々の実験結果を、縦軸に上式の左辺を、横軸に時間 t をとりプロットしたグラフを Fig. Ⅳ-13 に示す。電場を切った直後は、ほぼ直線に乗っているが、時間が経過して disclination の数が増えてくると、観測値は直線から外れて小さくなる。この事実は (Ⅳ-11) 式の R_0 が $n(t)$ の増加とともに小さくなっていること、ひいては単位面積、単位時間当りに発生する核の数 m が小さくなっていることを示している。

そこで、 R_0 を $n(t)/n_0$ で展開し、1 次の項までとれば (Ⅳ-7) 式は

$$Q(t) = \{n_0 - n(t)\} \{R_0 - R_1 n(t)/n_0\} \quad (\text{Ⅳ-12})$$

となる。ここで R_0, R_1 は正の定数である。(Ⅳ-12) 式を (Ⅳ-6) 式に代入して解けば

$$n(t)/n_0 = 1 - (R_0 - R_1) / [R_0 \exp\{(R_0 - R_1)t - R_1\}] \quad (\text{Ⅳ-13})$$

を得る。上式を使って実験結果の最小自乗法によるフィッティングを行なったのが Fig. IV-11 の実線である。よくフィットしているのがわかる。この時、 $R_0 = 0.84 (\text{sec}^{-1})$, $R_1 = 0.70 (\text{sec}^{-1})$ である。なお、図の破線は Fig. IV-13 から得られた初期段階における傾き $R_0 = 0.68$ を (IV-10) 式に代入して描いたものであるが、 $n(t)/n_0 = 1$ へのゆっくりとした飽和を説明していない。

以上の様に、単位面積、単位時間当りに発生する核の数 m を、disclination の数 n の増大とともに小さくすると実験結果が良く説明できることがわかった。そこで、なぜこうなるのかを考察してみる。(IV-7) 式の様な $Q(t)$ を導出した時には、dead zone 内では核発生は全く起こらず、他の領域ではどこでも等確率で核発生が起こると仮定した。これを図示したのが Fig. IV-14-a である。この図は disclination ラインと平行な方向 (y 軸方向) から見たもので、 $+2\pi$ disclination のみを黒丸で図示してある。また縦軸は単位面積、単位時間当りに発生する核の数 m (m は今の場合、場所 x と時間 t に依存する) を表し、今の場合、dead zone では 0、他の場所では一定値をとる。 m を Fig. IV-14-a の様に仮定すると $Q(t)$ が (IV-7) 式の様になるのである。では、どの様な m を考えれば (IV-12) 式の様な $Q(t)$ が与えられるのか。定性的には Fig. IV-14-b の様な m を考えればよいであろう。

dead zone は同じようにあるが、Fig. IV-14-a の様に dead zone の外側で突然 m が一定値になるのではなく、徐々に一定値に近づく様にしている。つまり dead zone を越えても、距離 d 程度は核が発生しにくくしてある。disclination があるとその周りの分子の方位角 $\phi(r)$ を変化させ核発生に影響^pを及ぼすが、 d はこの影響^pが及ぶ範囲と考えることができる。

では、Fig. IV-14-b の様な m を考えると $Q(t)$ が (IV-12) 式になることを示す。簡単のために、disclination ラインが 1 本ある時の $m(z)$ を Fig. IV-15-a の様に、2 本あってこれらの距離が $2d$ より小さい時の $m(z)$ を Fig. IV-15-b の様に仮定する。また disclination ラインが等間隔に並んでいるとし、Fig. IV-12 で示される領域で考える。まず disclination の間隔が $2d$ より大きい場合 ($\ell/n > 2d$) を考える (Fig. IV-16-a)。単位時間当りに発生する核の数 $Q(t)$ は

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^{\ell} m(z) dz \cdot w \\ &= (n'_0 - n) \frac{\ell}{n'_0} w m_0 \quad \left(\frac{\ell}{n} > 2d \right) \quad (\text{IV-14}) \end{aligned}$$

で与えられる。但し、 $n'_0 = \ell / (p_0/2 + d)$ である。上式は (IV-8) 式に対応する。

disclination の間隔が $2d$ より小さい時 ($\ell/n < 2d$, Fig.

IV-16-b) には、

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^l m(z) dz \cdot w \\ &= (n_0 - n) \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) \frac{p_0 l}{4(d - p_0/2)} w m_0 \quad \left(\frac{l}{n} < 2d \right) \end{aligned} \quad (\text{IV-15})$$

となる。確かに上式中の $(1/n - 1/n_0)$ は $n \rightarrow n_0$ で減少し、(IV-8) 式の m (IV-8) 式の m は $m(z)$ を平均したものである) の減少に対応していることがわかる。さらに (IV-12) 式との対応をつけるために $(1/n - 1/n_0)$ を n_0 のまわりで展開すると、(IV-15) 式は

$$Q(t) \div (n_0 - n) (1 - n/n_0) \frac{p_0 l}{4n_0(d - p_0/2)} w m_0 \quad (\text{IV-16})$$

となり、上式では $R_1/R_0 = 1$ となっている。現実の系の $m(z)$ が Fig. IV-16 の様に分布しているかは不明であるが、我々の実験結果では $R_1/R_0 = 0.83$ と 1 に近い結果を得ている。(IV-15) 式が使えるためには、 d が充分大きくてはならないが、実際の系でも d が充分大きいことを、disclination の空間分布の一様性の考察から以下の様に示すことができる。

Figure IV-6 の電場を切って 1 sec 後の写真を見ると、disclination ラインは配列の間隔にある程度のバラツキはあるものの、完全は無秩序ではなく、ある程度規則正しく並んでいる。こ

の様に disclination が等間隔に並ぼうとするのは、先に述べた様に、すでに存在する disclination の周りは核の発生しにくい状態になっており、これから発生する核はそれからなるべく離れようとするからである。disclination から距離 d だけ離れれば、それからの影響はなくなり核は自由に発生できるようになる。したがって、disclination の平均間隔が d より大きくなると、disclination の分布の一様性（等間隔に並んでいる程度）が悪くなるであろう。逆に平均間隔が小さくなってくると一様性が高くなるであろう。Fig. IV-6 で時間が経過して平均間隔が小さくなると一様性が増してくるのはこのためである。

次に、この一様性を定量的に評価し、 d の値を求める。先に disclination の数を求めた時と同じ様に、写真の中央に disclination ラインと直交する直線をひき、この直線と交わる i 番目の disclination ラインの位置を z_i ($i = 0, 1, 2, \dots, N$) とする。 $(i-1)$ 番目と i 番目の disclination の間隔 p_i は $p_i = z_i - z_{i-1}$ で与えられるから、disclination の平均間隔 p は

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i \\ &= \frac{1}{N} (z_N - z_0) \end{aligned} \quad (\text{IV-17})$$

であり、また間隔の標準偏差 Δp は

$$\begin{aligned}\Delta p &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (z_i - z_{i-1})^2}\end{aligned}\quad (\text{IV}-18)$$

で与えられる。間隔のバラツキの程度は Δp によって与えられるが、これは一様性の程度を表わす量としては適切ではない。なぜなら、disclination の分布のパターンを変えずに、例えば、系を2倍に拡大してやれば、 Δp も2倍になるが、一様性は不変だからである。従って、disclination の分布の一様性を測る尺度として、 $\Delta p/p$ が適当であることがわかる。 $\Delta p/p$ を時間の関数と見るより、時刻 t における平均の間隔 p の関数と見る方が後の議論に都合が良いので、Fig. IV-17 に $p - \Delta p/p$ のグラフを示す。電場を切った初期の段階 (p が大きい所) では $\Delta p/p$ が大きく、一様性が悪い。時間の経過とともに p は小さくなり、 $\Delta p/p$ も小さくなる。この事実は先に述べた仮説と一致する。

disclination の平均間隔 p が disclination が核発生へ影響を及ぼすことができる距離より充分大きくなれば、核は事実上、ほとんどいたる所で自由に発生できる様になる。従って、この時、disclination の分布はほとんど無秩序となり、 $\Delta p/p$ は1に近づく。そこで、 $\Delta p/p$ が1になる p の値から d のだいたいの値が

推定できる。Fig. IV-17 から $d \approx 20 \mu\text{m}$ を得る。Sm C*相での p の値が $2.7 \mu\text{m}$ であるから、 d は非常に大きく、1本の disclination の影響が遠くまで及んでいることがわかる。

disclination はその周りの核の発生を妨げる性質を持つことがわかったが、この性質が何に原因するものなのかは本研究では明らかにすることはできなかった。現象論的には、1つの $\pm 2\pi$ disclination と核としての小さな disclination ループとの相互作用エネルギーを (II-16) 式の自由エネルギーから計算し、その $\pm 2\pi$ disclination と disclination ループの距離依存性を議論すればよい。相互作用エネルギーが距離とともに小さくなれば、説明できたことになるであろう。

[4] 相転移の温度依存性

DOBAMBC は $T_c \approx 93^\circ\text{C}$ で Sm C*相から Sm C 相へ相転移を行なう (Fig. II-1)。したがって、温度変化させた時に転移点付近で系の時間発展にも臨界的振舞が期待される。そこで disclination の数の時間変化についての温度依存性を調べた。

実験結果は (IV-13) 式によって解析し、 R_0 と R_1 を求めた。 R_0 と R_1 の温度変化を Fig. IV-18 に示す。どの温度でも R_0 は R_1 よりわずかに大きく、転移点に近づくにつれて増大する傾向が

ある。また (IV-13) 式によれば $n(t)/n_0$ が $1/2$ になる時間 t_s は

$$t_s = \frac{1}{R_0(1-R_1/R_0)} \log(2-R_1/R_0) \quad (\text{IV-19})$$

によって与えられる。 t_s の温度変化を Fig. IV-19 に示す。転移点に近づくとき、 R_0 と R_1 に対応して t_s がわずかではあるが、減少していることがわかる。これらの結果は、転移点に近づくとき核が発生しやすくなること、つまり核の活性化エネルギーが小さくなることを示している。

以上の結果を現象論で考察してみる。(II-16) および (II-17) 式からわかる様に、電場がない時 ($E_x=0$) には、 ϕ に関する自由エネルギー $F[\phi(r)]$ は θ^2 に比例していることがわかる。

$$F[\phi(r)] = \theta^2 G[\phi(r)] \quad (\text{IV-20})$$

但し、 $G[\phi(r)]$ は θ によらない $\phi(r)$ だけの汎関数である。従って、第 I 章で述べた様な核になるための臨界変位 $\phi_c(r)$ も θ によらない。核 $\phi_c(r)$ が熱的ゆらぎによって単位面積、単位時間に生成される数 m は

$$m \propto \exp[-\theta^2 G[\phi_c(r)]/kT] \quad (\text{IV-21})$$

に比例する。但し、 k はボルツマン定数であり、 T は絶対温度である。 θ が小さい時には

$$m \propto 1 - \frac{G[\phi_c(r)]}{kT} \theta^2$$

$$= 1 - \frac{G[\phi_c(r)]}{kT} A(T_c - T) \quad (\text{IV-22})$$

となる。但し、 $\theta^2 = A(T_c - T)$ と仮定した。 m は転移点で特異性は示さないが、転移点に近づくにつれ大きくなる。(IV-12)式が成立していれば $(R_0 - R_1 n(t)/n_0)$ は m に比例するから、 R_0 と R_1 が m に比例しなくてはならず、結局 R_0 と R_1 が温度に対して(IV-22)式の様な依存性を持つことになる。これは実験結果と一致している。

IV-4 結論

この章では、強誘電性液晶 DOBAMBC の電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移および電場を切った時の SmC 相から SmC^* 相への転移をパルス光による偏光顕微鏡写真撮影法により観測し、これらの転移機構を考察した。その結果を以下にまとめる。

- 1) 電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移とこの逆過程である SmC 相から SmC^* 相への転移は、これらの転移機構において、大きな差異があることがわかった。前者の場合、

転移の過程において $Sm C^*$ 相と $Sm C$ 相とから成る分域構造が形成されるが、後者の場合には空間的に一様である。

Glogarova のモデルでこれらの相転移の機構を考察した結果、ガラスの表面効果が重要な役割を果たしていることがわかった。disclination 自体がガラスの表面効果によってできるものであるが、さらに disclination はガラスの表面に束縛されている。ガラスの表面効果が無ければ、Yamashita の理論の様に $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移はラセシの周期が連続的に長くなることによって起こり、また $Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への転移では逆にラセシの周期が連続的に短くなることによって起こるのである。しかし、disclination がガラス表面で束縛されているため disclination の移動は起こらず、前者の場合には disclination の消滅、後者の場合には生成によって転移が進行する。但し、この際、前者の場合には $Sm C^*$ 相と $Sm C$ 相の境界にある disclination は消滅しやすい性質を持ったため分域構造をとり、後者の場合は disclination が自分の周りには核を発生させにくい性質を持ち、核は既存の disclination から離れた場所に発生するため、一様な構造をつくる。

2) $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への相転移

電場による $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への転移において、核発生は defect からの熱的ゆらぎによる確率過程と決定論的過程の混合過程である。これに disclination ラインと平行および垂直方向の分域成長が加わり転移が進行する。

3) $Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への相転移

- i) 電場を切った時の $Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への転移における核発生は defect からの熱的ゆらぎによる確率過程である。disclination のライン方向への伸び速度は核発生速度に比べて充分速く、転移は核発生によって特徴づけられる。
- ii) disclination ラインの空間の一様性は disclination の影響が長距離 ($20\mu m$ 程度) まで及ぶことで理解できる。
- iii) disclination の数の時間変化は rate 方程式で良く記述できる。
- iv) 転移温度に近づくとき、disclination の核の発生確率が大きくなる。この事実は現象論で理解できる。

なお、この結果の一部は *Ferroelectrics*^{IV-5)} に発表された。

第Ⅴ章 Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal の分極反転

Ⅴ-1 序

第Ⅰ章で述べた様に、一次相転移の動力学の立場から見ると、強誘電体の分極反転の研究は不十分である。これは、強誘電体では分域構造の直接観測が困難であるため、核発生および分域成長に関する研究がほとんどないためである。

本研究では、SSFLC の分域構造が偏光顕微鏡で簡単に見られるという特徴を利用し、核生成および分域成長を詳細に調べた。その研究成果を本章で述べる。

まず第2節においてパルス光による偏光顕微鏡写真を示し、SSFLC の分極反転における核生成および分域成長の概要を述べ、写真から分域壁の移動速度および核の数の印加電圧依存性を求める。続いて第3節では、反転分域の面積測定の結果を示し、反転時間の印加電圧依存性を求める。第4節では第2節および第3節で得られた結果を統一的に理解するために Avrami 理論を導入し、測定結果を解析する。第5節では第4節における実験と Avrami 理論との違いを説明するために Avrami 理論にゆらぎの効果を取り入れ、議論する。第6節では、分極反転過程の温度依存性を調

べた結果、スクーリング則が見い出されたことを述べ、これについて考察する。

V-2 パルス光による写真撮影法による

分極反転過程の観測

本節および次節で使用した SSFLC セルは第Ⅲ章で述べた PET フィルムによる配向法を用いたものでなく、スペーサーを使わずに、単に DOBAMBC を二枚のネサガラスではさんだものである。セルの構造は Fig. Ⅲ-3 から PET フィルムとヒータを除いたものである。セルの厚さは、干渉色を観測した結果、約 $1\mu\text{m}$ であった。第Ⅲ章で述べた温度処理の後、縦横の長さが約 $200\mu\text{m}$ のモノドメイン領域を得た。PET フィルムによる配向法を使わないかぎり、このように大きなモノドメインはほとんどできない。このセルでの $S_m A$ 相から $S_m C$ 相への転移温度は $T_c = 80.2^\circ\text{C}$ で厚いセルでの $T_c = 93^\circ\text{C}$ (この時は $S_m A$ 相から $S_m C^*$ 相への転移点) と比べるとかなり低い。これはガラスの表面効果によるものと考えられる。

パルス光による写真撮影の結果を Fig. V-1-a に示す。 $T_c - T = 2.7^\circ\text{C}$ において down state に $V = 15.0\text{V}$ の電圧を印加し、up state に反転させたものである。写真では暗い領域が down state

に、明るい領域が up state に対応している。この実験における
スメクティック層の方向および偏光板の配置も Fig. V-1-b に示した。
電場を印加した直後に up state の核が発生し、それらが成長し
セルが up state で覆われるのがわかる。写真も詳しく調べると
核発生は同じ場所で電圧を印加した直後でのみ起こっていること
がわかる。したがって、SSFLC の分極反転における核生成は
defect から決定論的に起きていると決論できる。また、成長途
中の up state の分域は多少角張っているが、楕円と考えること
ができ、他の分域と衝突するまで形はほとんど変わらない。楕円の
長軸はスメクティック層に平行な方向を向いており、短軸との比は
およそ 2:1 である。

分域成長に関して特に注目されるのは、各成長段階で楕円は同
じ程度の大きさであり、2つの楕円が衝突した時にはそれらは
各々全く独立にただ重なっている様に振る舞うことである。2つ
の楕円が交わっている部分は鋭くとがっている。分域壁が止まっ
ている時には分域壁の表面張力によってこの様にとがった部分は
円くなるが、分極反転の場合には表面張力は電場によって分域壁
を移動させる力より小さく、表に現れない。従って、SSFLC の
分域成長においては、分域壁の表面張力および分域壁間の相互作
用は無視でき、電場による分域壁の移動のみを考えればよい。

得られた写真から楕円の長軸と短軸の長さを測定することによって、長軸および短軸方向の分域壁の移動速度が求められる。

Fig. V-2 にこうして得られた分域壁の移動速度の電圧依存性を示す。 $v_{||}$ は長軸方向（ス×リチック層に平行な方向）の v_{\perp} は短軸方向（ス×リチック層に垂直な方向）の速度である。 $v_{||}$ は v_{\perp} の約2倍であり、両者とも電圧に対して線型に増加する。図には後の解析に必要となる $v_{||}$ と v_{\perp} の幾何平均 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ もプロットした。 $V_0 = 3.0 \text{ V}$ にしきい値があることがわかる。この分域壁の速度の電圧依存性は Clark^(II-32) によって得られたものと良く一致している。平均速度 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ と $(V - V_0)$ を log スケールでプロットしたのが Fig. V-3 である。当然のことながらデータは直線に乗り、傾きは 1.0 である。

$$\sqrt{v_{||} v_{\perp}} \propto (V - V_0)^{1.0} \quad (V-1)$$

グラフのエラーバーは、いくつかの楕円についての標準偏差である。高圧側でエラーバーが大きいののは、楕円の大きさのバラツキが大きくなるからである。

核の数は、写真から直径 $150 \mu\text{m}$ の円形領域を選び、この中に発生する核の数から求めた。単位面積 (1 mm^2) 当りの核の数 (核密度 n) の電圧依存性を Fig. V-4 に示す。横軸には $(V - V_0)$ を

とってあるが、これは将来反転時間 t_s も含めて、分域壁の移動速度 $\sqrt{v_1 v_2}$ 、核密度 n も $(V-V_0)$ のべき乗として整理し、べき指数の間の関係も議論するための便宜的なものである。また、エラーバーは選択した領域内にある実際の核の数の平方根を単位面積当りに直したものである。低電圧領域では実際の核の数は 10 以下で、従って、エラーバーも大きい。

印加電圧の増加とともに核密度は増大しているが、低電圧側と高電圧側では、直線の傾きが異なり、低電圧側では

$$n \propto (V - V_0)^{0.8} \quad (V-2-a)$$

高電圧側では

$$n \propto (V - V_0)^{2.3} \quad (V-2-b)$$

となる。しかし、このべき指数はセルによってかなり異なり、高電圧側までべき指数が 1 程度にとどまるものもあった。従って、 n の電圧依存性はセル内の defect の状態に強く依存しているものと思われる。

V-3 反転分域の面積の時間依存性

次に、反転分域の面積の測定結果を述べる。この実験で使用した SSFLC セルは前節のものと同一であり、測定温度も同一であ

る。レーザ光は、核の数を求めた直径 $150\mu\text{m}$ の円形領域に照射した。偏光顕微鏡の消光位も前節と同じで down state が消光するようにしてある。なお、消光位から傾き角 θ_s を求めると 8.1° であった。

フォトダイオードで検出したレーザ光の透過光強度の時間変化を Fig. V-5 に示す。グラフからわかる様に、強度の変化は二つの部分から成っている。電圧を印加した直後の強度の急激な立ち上がりと、それに続くゆっくりとした変化である。後者が分域成長による強度変化である。前者はセル中心の付近の分子の配向方向が一様に变化した結果によるものと思われる。Clark^(II-33)によれば、この変位はほとんど方位角 ϕ によるものである。立ち上がりにおける強度の変化分 ΔI を回転角 γ に変換するために以下の式を用いた。

$$\Delta I = A \sin^2 2\gamma \quad (\text{V-3})$$

ここで、 γ は 0 でも ϕ でもなく、Fig. V-6 で示される角度である。完全に反転すると γ は電場の作用していない時の傾き角 θ_s の2倍となるから、この時の強度を (V-3) 式に代入すれば A がわかる。(V-3) 式より求めた γ の電圧依存性を Fig. V-7 に示す。電圧 V の小さい領域では γ は V に比例している。電圧が高

くなると、 $\psi \approx 20.5 (16.2^\circ)$ となり、セルの中心部分ではほとんど分極が反転してしまっていることがわかる。

次に、(Ⅲ-3)式を用いて透過光強度 I から反転した分域の面積比を求める。(Ⅲ-3)式で、 I_u は Fig. V-5 の飽和値に、 I_0 は初期の立ち上がりに対応する。以後、簡単のために、 S_u を S と書く。Figure V-8 に、この様にして求めた $S(t)/S_0$ の時間依存性を示す。このグラフにおいて反転した分域の面積比 $S(t)/S_0$ が $1/2$ になる時間を反転時間 t_s と定義する。この反転時間 t_s の電圧依存性を Fig. V-9 に示す。横軸は前に述べた理由により $(V-V_0)$ としてある。黒丸が測定値であるが、核密度 n の電圧依存性に対応して、低電圧領域と高電圧領域とでグラフの傾きが異なっている。低電圧領域では

$$t_s \propto (V - V_0)^{-1.1} \quad (V-4-a)$$

高電場領域では

$$t_s \propto (V - V_0)^{-2.4} \quad (V-4-b)$$

である。

以上観測結果より、分域壁の速度 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ 、核密度 n および反転時間 t_s 、並びに反転分域の面積比の時間変化 $S(t)/S_0$ を求めた。この様にして求めた $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ 、 n および t_s の間にはなんらかの関

係があるはずである。また $S(t)/S_0$ も $\sqrt{v_1 v_2}$ と n に依存するもののなんらかの関数になっているはずである。これらの問題は Avrami 理論によって統一的に理解することができる。次節では Avrami 理論も簡単に紹介し、これにより実験結果を解析する。

V-4 Avrami 理論による実験結果の解析

[1] Avrami 理論

パルス光による写真撮影により、SSFLC の分極反転における核生成と分域成長の概要が明らかとなった。以下にこれをまとめる。

- i) 核生成はセル中の defect から電場を印加した直後でのみ起きている。
- ii) 核から成長した反転分域はどれも同じ形（ほぼ楕円）、同じ大きさであり、一定速度で広がって行く。2つの反転分域が衝突する時には、それらはまったく他に影響も及ぼすことなく、単に重なるだけである。

上述の様にして分極反転の起こる系は、Avrami モデルの系と一致しており、Avrami モデルに対して成立する定理が適用できる。この Avrami の定理によって、反転分域の面積比 $S(t)/S_0$ が分域壁の移動速度および核密度によって与えられる。そこでまず、

Avrami 理論を紹介する。

Avrami 理論はもともと、SSFLCの分極反転の場合だけでなく、核発生が常に起きている場合や、分域成長が1次元および2次元的に起きている場合をも含む一般性を持った理論であるが、ここでは話を簡単にするため、以下のモデルで考えることにする。

i) 無限に大きい2次元の系を仮定する。その中でランダムに核が発生するとし、時刻 t で単位時間・単位面積当りに発生する核の平均数を $R(t)$ とする。

ii) 反転分域は楕円形で一定速度で広がって行く。

このモデルでは核発生が常に起きているとしているが、 $R(t)$ を

$$R(t) = n \delta(t) \quad (\text{V-5})$$

とすれば、核発生が電場を印加した直後にのみ起こる場合を表すことになる。但し、 $\delta(t)$ はディラックのデルタ関数であり、 n は前節の核密度である。このモデルと現実のSSFLCセルで大きく異なる点は、現実のSSFLCセルでは有限の領域を観測しているのに対し、このモデルは無限系であるということである。この点については、後に5節で詳しく論ずる。さらに核がランダムに発生するという点が気になるが、これはdefectがランダムに分布するということに対応する。写真を見るかぎり、核の並び方に規

則性が無いようなので、この点は大丈夫だと思われる。

Ishibashi と Takagi の論文^{I-40)}に於て、上述のモデルに対する Avrami の定理を導出する。以下では、系内のある点 P が電場を印加してその後反転分域に覆われない確率 $g(t)$ を求める。今、時刻 τ においてある点 O で核が発生したとする。この核から成長した反転分域の時刻 $t (> \tau)$ における面積 $S(t, \tau)$ は

$$S(t, \tau) = \pi v_{\parallel} v_{\perp} (t - \tau)^2 \quad (\text{V-6})$$

で与えられる。ここで v_{\parallel} および v_{\perp} はそれぞれ楕円の長軸および短軸方向の分域壁の速度である。点 P のそばに O があれば、時刻 t には点 P は反転分域で覆われる。点 O が Fig. V-10 の破線の内側にあれば、点 P は時刻 t までに反転分域で覆われる。従って、時刻 $\tau \sim \tau + \Delta\tau$ の間に発生した核によって点 P が覆われない確率は $1 - R(\tau) S \Delta\tau$ で与えられる。従って、 t を $\Delta\tau$ によって、 $\Delta\tau, 2\Delta\tau, \dots, i\Delta\tau, \dots, j\Delta\tau (=t)$ と分割すれば、時刻 t において点 P が反転分域で覆われない確率 $g(t)$ は

$$g(t) = \prod_{i=0}^j [1 - R(i\Delta\tau) S(j\Delta\tau, i\Delta\tau) \Delta\tau] \quad (\text{V-7})$$

で与えられる。対数をとれば

$$\log g(t) = \sum_{i=0}^j \log [1 - R(i\Delta\tau) S(j\Delta\tau, i\Delta\tau) \Delta\tau] \quad (\text{V-8})$$

となるが、 $\Delta\tau$ は小さいから \log を展開し

$$\begin{aligned}\log f(t) &= - \sum_{i=0}^j R(i\Delta\tau) S(i\Delta\tau, i\Delta\tau) \Delta\tau \\ &= - \int_0^t R(\tau) S(t, \tau) d\tau \equiv -A\end{aligned}\quad (\text{V-9})$$

を得る。A は Avrami の “extended volume” と呼ばれる。上式より、

$$f(t) = \exp\left[- \int_0^t R(\tau) S(t, \tau) d\tau\right] = \exp(-A) \quad (\text{V-10})$$

を得、反転分域の面積比 $S(t)/S_0$ は

$$S(t)/S_0 = 1 - f(t) = 1 - \exp(-A) \quad (\text{V-11})$$

と与えられる。これが Avrami の定理である。(V-5), (V-6) 式を上式に代入すれば、

$$S(t)/S_0 = 1 - \exp\left[-n\pi v_1 v_2 t^2\right] \quad (\text{V-12})$$

を得る。上式を見ると、A は、核密度に時刻 t での楕円の面積をかけた形をしている。反転分域がより複雑な形をしている時にも上式は使え、単に楕円の面積をその図形の面積で置き換えるだけでよい。

[2] Avrami 理論による実験結果の解析

まず前小節で導いた反転分域の時間依存 $S(t)/S_0$ の表式 (V-12) が、実際に SSFLC の実験結果に当てはまるかを調べてみる。そのため、(V-12) 式を以下の様に変形する。

$$\log [-\log \{1 - S(t)/S_0\}] = 2 \log t + \log (n\pi v_{||} v_{\perp}) \quad (\text{V-13})$$

Figure V-8 の曲線が (V-12) 式で与えられる関数になっているか調べるには、上式の左辺の量と $\log t$ をプロットして、傾き 2 の直線になっているか見ればよい。傾きを与える 2 という数字は Avrami 理論では重要な意味を持っており、反転分域の広がる次元を示している。例えば、この数字が 1 の時には、無限に長い核からのその両側への 1 次元的生长が起きていることを意味する。SSFLC の場合には、反転分域は楕円であり、その成長は 2 次元であるので、この数字が 2 になっている。

Fig. V-11 に $\log [-\log \{1 - S(t)/S_0\}]$ と $\log t$ のプロットを示す。グラフはほぼ直線であり、その傾きは 2 である。こうして、SSFLC の分極反転過程は Avrami のモデルで良く記述できることがわかった。

さらに、Avrami の定理 (V-12) 式を使えば、分域壁の平均速度 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ 、核密度 n および反転時間 t_s の間の関係を明らかにする

ことができる。我々は反転時間 t_s を、 $S(t)/S_0$ が $1/2$ となる時間として定義した。つまり (V-12) 式より

$$\frac{1}{2} = 1 - \exp[-n\pi v_1 v_2 t^2] \quad (V-14)$$

よって

$$t_s = \sqrt{\frac{\log 2}{\pi n v_1 v_2}} \quad (V-15)$$

を得る。

実験結果がこの式を満足しているのを確かめるため、実験から得られた n と $\sqrt{v_1 v_2}$ から t_s を計算し、この計算した t_s と実験から得られた t_s を比較した (Fig. V-9)。実験値 (黒丸) と計算値 (白丸) が低電圧領域を除いて良く一致していることがわかる。我々の実験結果は Avrami の定理から導かれた関係式 (V-15) を満足していることがわかった。低電圧側の実験値と計算値のずれは、低電圧側では核の数が少ないため、核の分布の仕方が影響しているものと考えられる。この点に関しては、理論的にも興味ある問題なので、節を改めて、次節で考察する。

分域壁の移動速度 $\sqrt{v_1 v_2}$ 、核密度 n および反転時間 t_s の電圧依存性を我々はベキ法則

$$\sqrt{v_1 v_2} \propto (V - V_0)^{\eta_v}, \quad n \propto (V - V_0)^{\eta_n}, \quad t_s \propto (V - V_0)^{-\eta_s} \quad (V-16)$$

の形で整理した。これは第II章で述べたクラークの関係式(II-26)

$$\eta_s = \eta_v + \eta_n / 2 \quad (\text{V-17})$$

を検討する目的があったからである。上式は(V-16)式を(V-15)式に代入すれば得られる。

(V-17)式が成立しているのを確かめるために、実験で得られた η_v と η_n から η_s を計算し、この計算した η_s と実験から得られた η_s とを比較した(Table I)。低電圧と高電圧領域で実験値 η_s と計算値 $\eta_v + \eta_n / 2$ が良く一致していることがわかる。したがって、関係式(V-17)が確かめられた。

以上、本節では我々の実験結果がAvramiのモデルで良く記述できることを示した。これに対して、第II章で述べた様にClarkの結果は(V-17)式を満足しなかった。本節の最後に、この点について考察しておく。彼の実験と本実験の大きな違いは、本実験ではモノドメインセルを使ったということであろう。ヌメクサック層の分域壁を多く含むセルでは、分域壁に核が集中する傾向があるため、核がランダムに分布しているとは言いがたい。このため、ClarkのセルではAvramiのモデルとは異なった時間発展をしたものと推測される。

V-5 ゆらぎの効果を取り入れた Avrami 理論

前節で述べた Avrami の定理の導出からわかる様に、Avrami の理論は無限に大きい系に無限個の核がある場合の系の平均的な振舞を記述するものである。これに対して、実際の実験では観測する領域（レーザーを照射する領域）が有限であり、有限個の核しかないのので、核の分布によって系の時間発展が異なってくる。これは核の数が少ないほど顕著に現れると思われる。例を Fig. V-12 に示す。どちらも観測領域内に 3 個の核があるが、Fig. V-12-a では核は分散し、Fig. V-12-b では集中している。このような場合、Fig. V-12-a の方が Fig. V-12-b より分極反転は速く進行するであろう。つまり $S(t)/S_0$ が核の分布により大きく変わることになる。この節では有限領域で分極反転を観測した時、核の分布により $S(t)/S_0$ がどの程度変化するか（すなわち $S(t)/S_0$ の標準偏差）を求める。これは Avrami 理論では扱えない問題で新しいアプローチを必要とする。

一般的な議論も可能であるが、ここでは SSFLC で実際に起きている分極反転過程を考える。つまり、核発生は電圧を印加した直後でのみ起こり、反転した分域は楕円であり、長軸および短軸方向に一定速度 $v_{||}$ および v_{\perp} で広がって行くとする。ただし、

考える系は無限に大きいとし、セルの境界などの影響はないと仮定する。SSFLCの実験ではモノドメインの一部の領域を観測しているため、この仮定は成立していると思われる。

時刻 t 、場所 r で分域が反転していれば 1、反転していないければ 0 を取るような分域の分布関数 $f(r, t)$ を定義する。

$$f(r, t) \equiv \begin{cases} 1 & \text{反転した領域} \\ 0 & \text{反転していない領域} \end{cases} \quad (\text{V-18})$$

さらに、 $\bar{f}(r, t)$ を

$$\bar{f}(r, t) = 1 - f(r, t) \quad (\text{V-19})$$

で定義する。時刻 t での反転分域の面積 $S(t)$ は

$$\begin{aligned} S(t) &= \int_{S_0} f(r, t) dS \\ &= S_0 - \int_{S_0} \bar{f}(r, t) dS \end{aligned} \quad (\text{V-20})$$

で与えられる。但し、 S_0 は観測領域の面積である。 f と \bar{f} は核の分布により関数形を変える。いろいろな核の分布に対して $S(t)$ の平均をとれば

$$\langle S(t) \rangle = S_0 - \int_{S_0} \langle \bar{f}(r, t) \rangle dS \quad (\text{V-21})$$

となる。この $\langle S(t) \rangle$ は Avrami 理論で与えられる S と一致する

はずである。 $\langle \bar{f}(r, t) \rangle$ を求める一般的な公式は最近、Sekimoto^{V-1)}によって与えられた。これを便えば

$$\langle \bar{f}(r, t) \rangle = \exp[-n\pi v_{||} v_{\perp} t^2] \quad (V-22)$$

となり、(V-22)式を(V-20)式に代入すれば(V-12)式と完全に一致する。

$$\langle S(t) \rangle = S_0 \left\{ 1 - \exp[-n\pi v_{||} v_{\perp} t^2] \right\} \quad (V-23)$$

次に $S(t)$ の分散を計算する。

$$\begin{aligned} \langle (\Delta S(t))^2 \rangle &\equiv \langle (S(t) - \langle S(t) \rangle)^2 \rangle \\ &= \iint_{S_0} \left\{ \langle \bar{f}(r_1, t) \bar{f}(r_2, t) \rangle - \langle \bar{f}(r_1, t) \rangle \langle \bar{f}(r_2, t) \rangle \right\} dS_1 dS_2 \end{aligned} \quad (V-24)$$

ここで再び Sekimoto の公式を用いれば

$$\langle \bar{f}(r_1, t) \bar{f}(r_2, t) \rangle = \langle \bar{f}(r, t) \rangle^2 \exp(B) \quad (V-25)$$

となる。但し、 B は Fig. V-14 における斜線の部分の面積である。

(V-22)式と(V-25)式を(V-24)式に代入し、積分を実行すれば

$$\begin{aligned} \langle (\Delta S(t))^2 \rangle &= 2\pi S_0 \exp[-2n\pi t^2] \\ &\times \int_0^r \left[\exp\left\{2n\pi r^2 \left(\theta - \frac{1}{2} \sin \theta\right) - 1\right\} \right] da \end{aligned} \quad (V-26)$$

を得る。但し、 $r = \sqrt{v_{||} v_{\perp}} t$, $\theta = \cos^{-1}(a/2r)$ である。

我々の知りたいのは、観測領域内の核の総数 $N = nS_0$ を変えた時の $\sqrt{\langle(\Delta S(t))^2\rangle}$ の変化である。数値計算によって、 N を変えた時の $\sqrt{\langle(\Delta S(t))^2\rangle}$ を示したのが Fig. V-15 である。但し、時間軸は $\sqrt{S_0}/\tau$ を単位にしており、縦軸には $\sqrt{\langle(\Delta S(t))^2\rangle}/S_0$ を示した。この様にすると、グラフは N だけに依存するようになる。

N が小さくなると $\sqrt{\langle(\Delta S(t))^2\rangle}/S_0$ が大きくなる。このことは N が小さくなると核分布のゆらぎの影響が強くなり、Avrami 理論による $\langle S(t) \rangle$ からのずれが大きくなることを意味している。 $N=5$ では、核分布のゆらぎによって反転時間が 20% ほどずれる。本実験のずれはこれよりもまだ 2 倍ほど大きい、計算値は標準偏差から求めたものなので、もちろんこれより大きいずれが起こりうる。

核の分布のゆらぎを考慮して、反転分域の面積 $S(t)$ の標準偏差を計算することによって、観測領域内の核が少なくなると、Avrami 理論から得られる $\langle S(t) \rangle$ から大きくずれた実験結果を得る可能性があることを示した。実験結果が Avrami 理論からずれるもう一つの原因として、反転分域の成長速度が一定ではないということもあげておくが、この問題を理論的に扱うのは厄介である。

V-6 分極反転過程の温度依存性

[1] 実験結果とスケーリング則

前節までは、温度一定の下での SSFLC の分極反転を調べ、反転過程が Avrami 理論で良く記述できることを示した。本節では、分極反転の温度依存性について述べる。SSFLC では S_mC 相から S_mA 相への転移点 T_c が存在するので、温度を T_c に近づけた時の分極反転の臨界的振舞が期待される。

この実験で測定した SSFLC セルは第IV章で述べた PET フィルムによる配向法によって作製したものである。セルの厚さは約 $1.5\mu m$ である。温度と電圧を変えながら、パルス光による写真撮影および反転分域の面積測定を行なった。これらの結果より核密度 n および反転時間 t_s を求めた。

Figure V-16 に電圧をパラメータとした時の反転時間 t_s の温度依存性を示す。各電圧で転移点に近づくと、反転時間 t_s は短くなっている。Figure V-17 に核密度の温度・電圧依存性を示す。各電圧で、転移点に近づくと核密度 n は発散的傾向を示す。

分域壁の移動速度 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ については、今回のセルは核密度が高く写真から求めることができなかったため、 t_s と n より (V-15) 式

を $\sqrt{v_{11} v_1}$ について解いた式

$$\sqrt{v_{11} v_1} = \frac{1}{t_s} \sqrt{\frac{\log 2}{\pi n}} \quad (V-27)$$

より求めた。その結果を Fig. V-18 に示す。計算によって求めたものなのでバラツキが大きい。10Vと20Vのデータは転移点に近づくにつれ発散的傾向を示すことがわかる。

以上示したグラフでは電圧をパラメータとして温度変化をプロットしてあるが、電圧と温度変化を統一的に見る目的で、試みに V/T ($T \equiv (T_c - T)/T_c$) を横軸にとって、 t_s , n および $\sqrt{v_{11} v_1}$ をプロットしてみた。反転時間 t_s の V/T 依存性を Fig. V-19 に示す。異なる電圧におけるデータが1本の曲線に良く乗っている。つまり電圧 V は T でスケールされることがわかった。 t_s は本来、電圧 V と温度 T の2変数の関数であるが、スケーリング則が成立しているために、 V/T だけの1変数関数になっている。核密度 n についても、バラツキは大きい。スケーリング則が成立している (Fig. V-20)。同様に分域壁の速度 $\sqrt{v_{11} v_1}$ についても、バラツキがかなり大きい。スケーリング則が成立しているものと思われる (Fig. V-21)。

t_s , n および $\sqrt{v_{11} v_1}$ の3つの量の温度・電圧依存性にスケーリング則が成立していることを示したが、これら3つの量の間には、

関係式 (V-15) 式 が成り立つから、2つの量に対してスケーリング則が成立していれば、他の1つの量がスケーリング則を満たすのは当然である。そこで、分極反転において基本的な量である ρ および $\sqrt{v_{11} v_{22}}$ のスケーリング性を考察する。

[2] 核密度 ρ のスケーリング則

核密度 ρ に対してスケーリング則が成立しているということは、核発生の機構になんらかの規則性があることを意味する。ここではこの点について考察を行なう。その前に、本実験で得られた核発生に関する知見をまとめておく。

- 1) 核発生は電圧を印加した直後でのみ、特定の場所 (defect) から起こっている。つまり SSTLC の核発生は決定論的である。
- 2) 核密度 ρ は V をてでスケールすればスケーリング則を満たす。
- 3) 電圧は高い方が、温度は転移転に近い方が核密度が大きい。また、転移点から離れた温度において高電圧下で発生した核は、転移点に近い温度では低電圧でも発生する。

これらの結果を統一的に理解するために、まず“defect の活性化電圧”を導入する。核発生は決定論的に起きているから、ある

defect に着目すると、その defect は印加電圧がある値を越えると突然核になるはずである。そこで、この電圧を“defect の活性化電圧”と呼び、 V_a で表す。活性化電圧は defect 毎に異なるはずであるから、 V_a に defect の番号を指定する添字 i をつけて、 $V_{a,i}$ と書くことにする。

仮想的な活性化電圧の分布を Fig. V-22 に示す。横軸は場所である。本来は2次元で書くべきところを簡略した。縦軸は活性化電圧である。黒丸は転移点から離れた温度における活性化電圧を、白丸は転移点に近い温度での活性化電圧を示す。今、電圧 V_1 を印加すれば V_1 より下の defect が活性化されて核になる。白丸は常に黒丸の下にあるが、こうなっていないければ、結果 3) が説明できない。こうすれば、結果 3) は定性的には説明がつくが、どのように活性化電圧が温度変化するのかが問題となる。これに答えるのが結果 2) のスケーリング則である。

まず、一般的にすべての defect i に対して、その活性化電圧 $V_{a,i}$ の温度依存性が、

$$V_{a,i} = V_{a,i}^0 f(T) \quad (V-28)$$

となっていれば、スケーリング則が成立していることを示す。但し、 $V_{a,i}^0$ は i だけによる定数であり、 $f(T)$ は i によらないでだ

けの関数である。(V-28)式は温度を変えた時すべての defect の
 活性化電圧が同じ割合で変化することを意味している。Fig. V-23
 の (a) 図は温度 T_1 での、(b) 図は温度 T_2 での活性化電圧の分
 布を示すものである。今、(a) 図で電圧 V をかけて活性化される
 defect の数は

$$n(V, T_1) = n'(V, f(T_1)) \quad (V-29)$$

である。ここで、 n を $f(T)$ の関数と見るために関数 n' を導入し
 た。温度も T_1 から T_2 に変えると、defect の活性化電圧は一
 様に $f(T_2)/f(T_1)$ 倍される。そこで、印加電圧 V の方も $f(T_2)/f(T_1)$
 倍してやれば、活性化される defect の数

$$n' \left(\frac{f(T_2)}{f(T_1)} V, f(T_2) \right)$$

は (V-29) 式に等しいはずである。

$$n'(V, f(T_1)) = n' \left(\frac{f(T_2)}{f(T_1)} V, f(T_2) \right) \quad (V-30)$$

T_2 は任意であるから上式で $f(T_2) = 1$ とすればスケーリング則

$$n'(V, f(T_1)) = n' \left(\frac{V}{f(T_1)}, 1 \right) \quad (V-31)$$

を得る。実験結果では V は T でスケールされていたから、 $f(T) = T$
 となり、(V-28)式は

$$V_{a,i} = V_{a,i}^0 \tau \quad (\text{V-32})$$

となり、defectの活性化電圧は τ に比例することがわかる。

上では、(V-28)式を仮定しておいてスケーリング則が満たされていることを示したわけであるが、スケーリング則から直接、(V-32)式を導出することができる。これは今まで V と τ の関数として扱ってきたが、実は V と活性化電圧 $V_{a,1}(\tau), V_{a,2}(\tau), \dots$ の関数である。つまり

$$n(V, \tau) = n''(V, V_{a,1}(\tau), V_{a,2}(\tau), \dots) \quad (\text{V-33})$$

ここでスケーリング則より

$$n(V/\tau, 1) = n''(V/\tau, V_{a,1}(1), V_{a,2}(1), \dots) \quad (\text{V-34})$$

を得る。次に核発生に關係する電圧の次元をもつ量を測る尺度を変える。このような尺度の変更は核密度には影響ないはずであるから、

$$n(V, \tau) = n''(\lambda V, \lambda V_{a,1}(\tau), \lambda V_{a,2}(\tau), \dots) \quad (\text{V-35})$$

となるが、ここで $\lambda = 1/\tau$ とおけば

$$n(V, \tau) = n''(V/\tau, V_{a,1}(\tau)/\tau, V_{a,2}(\tau)/\tau, \dots) \quad (\text{V-36})$$

を得、これと(V-33)式を比べれば

$$V_{a,1}(l) = V_{a,1}(\tau)/\tau, V_{a,2}(l) = V_{a,2}(\tau)/\tau, \dots \quad (\text{V-37})$$

を得、上式は (V-32) 式と一致する。この導出の過程からわかるように、 V が τ でスケールできるということは、 τ が変化した時に、 V と同じ次元を持った他のすべての量が τ に比例していっせいに変化しなくてはならないことを意味している。

[3] 核の発生機構

ここでは、核の発生機構を考察し、治性化電圧の温度依存性を (II-16) および (II-17) 式の自由エネルギーで考察する。

第II章で述べた様に、SSFLC では分極を一定方向に向けているのはガラス表面による束縛効果である。したがって、分極を反転させるためには、この束縛力に打ち勝たねばならない。このことを考慮すれば、defect から核が発生するということは、これらの defect がガラス表面上にあり、defect のある部分では束縛効果が小さいことを意味している。ガラス表面による束縛エネルギーの最も簡単な表式は (II-17) 式、すなわち

$$f_s = W_s \theta^2 \sin^2 \phi \quad (\text{V-37})$$

である。この束縛エネルギーを ϕ の関数として図示したのが

Fig. V-24 である。 ϕ は 0 および π の 2 点で極小値を持ち、 $\phi=0$

が up state に、 $\phi = \pi$ が down state に対応する。分極が反転するためには Fig. V-24 の山を越えなくてはならない。この山の高さは、表面状態に依存する量 W_s に比例する。したがって、核発生の起こる defect の部分では W_s が小さくなっていると考えられる。さらに山の高さは θ^2 にも比例しているから、温度が転移点に接近して θ が小さくなるとポテンシャルの山も低くなり反転しやすくなる。これは前節で述べた事実、つまり転移点に近づくとき defect の活性化エネルギーがそれに比例して小さくなるという事実に対応しているものと思われる。

Fig. V-25 を見ると、ポテンシャルの山の温度変化は直観的に理解できる。分子のガラス表面での自由エネルギーは、分子のガラス表面となす角が大きくなるほど増加する。従って、 θ が大きい時 (Fig. V-25-a) には θ が小さい時 (Fig. V-25-b) に比べて、反転する際の分子がガラス表面となす角は大きくなり、反転に必要なエネルギーも大きくなる。

以上、ガラス表面上の defect の部分では W_s が小さく核が発生しやすくなっており、さらに転移点に近づくにつれてポテンシャルの山が低くなり活性化電圧が下がることを述べた。そこで、以下では、電場の作用によってどのように反転が起きるかを考察する。電場は直接ガラス表面上の分子に作用して反転を引き起こ

すのではなく、まず bulk の分子に作用して、この分子を変位させ、そして変位した分子が、分子間相互作用によって、表面の分子を引っ張るのである。反転の過程を正しく記述するためには、(II-20) 式

$$\tilde{\kappa}_z \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \tilde{\kappa}_{xz} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \right) - \frac{CE_x}{\theta} \sin \phi = 0 \quad (\text{II-20-a})$$

$$W_S \sin 2\phi \pm \tilde{\kappa}_{xz} \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (x=d \text{ で } +, 0 \text{ で } - \text{符号}) \quad (\text{II-20-b})$$

を解かなくてはならない。この時、defect の影響を考慮に入れるために、 W_S は定数でなく、 ϕ と x の関数にしなくてはならない。しかし、このような方程式は解けそうになり。そこでまず、 W_S を定数とした時の一様反転を考えてみる。

この場合は (II-20) 式で ϕ および x の依存性は考えなくてはいから。

$$\tilde{\kappa}_{xz} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{CE_x}{\theta} \sin \phi = 0 \quad (\text{V-38-a})$$

$$W_S \sin 2\phi \pm \tilde{\kappa}_{xz} \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (x=d \text{ で } +, 0 \text{ で } - \text{符号}) \quad (\text{V-38-b})$$

を解けば良い。 $\phi=0$ の up state に $E_x < 0$ の電場を作用させた時の解は

$$\phi = 2 \sin^{-1} \left[\sin \frac{\phi_0}{2} \sin \{ \text{am}(\kappa(k) - \sqrt{|A|} x) \} \right] \quad (\text{V-39-a})$$

によって与えられる。但し、 $\text{am}(z)$ はJacobiの楕円関数であり、 $K(k)$ は第一種完全楕円積分である。また A は $A \equiv CE_x / (\tilde{K}_{xy} \theta)$ で定義され、 ϕ_0 は

$$\left. \begin{aligned} d &= -\frac{1}{\sqrt{|A|}} \int_{\pi/2}^{\sin \frac{\phi_0}{2} / \sin \frac{\phi_0}{2}} \frac{du}{\sqrt{1 - \sin^2 \frac{\phi_0}{2} \sin^2 u}} \\ \frac{W_s}{\tilde{K}_{xy}} \sin 2\phi_0 &= 2\sqrt{|A|} \sqrt{\sin^2 \phi_0 / 2 - \sin^2 \phi_0 / 2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V-39-b})$$

の解として与えられる。 E_x を0から少しずつ大きくした時の $\phi(x)$ の概略もFig. V-26に示す。一樣反転に対する臨界電場は解(V-39-a)が不安定となる E_x を求めればよいが、これは数値計算によらねばならない。

そこで、さらに簡単化し、 W_s が極端に小さく、したがって、表面の影響が弱く、 ϕ が内部から表面までほぼ一定と近似できる場合を考える。この時、 $\partial\phi/\partial x = 0$ とおけるから、 ϕ に関する自由エネルギー F は(II-16)式および(II-17)式より

$$\begin{aligned} F &= S \int_0^d (-CE_x \theta \cos \phi) dx + S(W_s \theta^2 \sin^2 \phi \times 2) \\ &= -SCdE_x \theta \cos \phi + 2SW_s \theta^2 \sin^2 \phi \end{aligned} \quad (\text{V-40})$$

となる。安定から不安定に移行する臨界値 ϕ_c は

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_c} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_c^2} = 0 \quad (\text{V-41})$$

で与えられる。down stateに正の電場をかけたとすると、 $\phi_c=0$ で、臨界電場 E_c は

$$E_c = \frac{4W_s}{dC} \phi \quad (\text{V-42})$$

で与えられる。一様反転に必要な電場は ϕ に比例している。ガラス表面上のポテンシャルの山の高さが ϕ^2 に比例しているのに対し、 E_c が ϕ に比例するのは、分極 P もまた ϕ に比例しているからである。(V-42)は W_s が小さい時の一様反転の臨界電場を与える式であるが、 η - z 面内での隣との相互作用が弱ければ、この式の W_s を defect 部分の W_s で置きかえることによって、defect の活性化電場の近似値を与えるはずである。しかし、この場合、 $\phi \propto \tau^{1/2}$ であるから実験結果 (V-32)式とは一致しない。 E_c が ϕ に比例するという結果は、(II-20)式中で E_x と ϕ が E_x/ϕ の形ではいっていることからでてきたものである。したがって、(II-20)式、ひいては (II-16)式の自由エネルギーを再検討する必要がある。

以上述べた様に、核はガラス表面上の defect から発生していることが推測される。もし、核がこの様な機構で発生しているならば、越えなくてはならないポテンシャルの山は down state から up state の過程とこの逆過程とでまったく等しいはずである。

したがって両者で defect の治性化エネルギーは等しくなくてはならない。つまり、第Ⅱ章で述べた言葉を使えば、defect は電場の向きに対して対称的である。そこで、この defect の対称性を調べるために、電場の印加方向を変えてパルス光による写真撮影を行なった。Fig. V-27 は、本章 6 節で使用したセルに $T_c - T = 1.9^\circ\text{C}$ で $V = \pm 30\text{V}$ の電圧を印加したもので、写真 a では down state に上向きの電場を（明るく見える部分が核）、写真 b では up state に下向きの電場を（暗く見える部分が核）印加したものである。Figure V-27-C には、両方の写真に写っている核は黒丸で、片方だけしか写っていない核は円で印をした。この図より、SSFLC の defect はほとんど対称的であることがわかり、期待された結果が実証された。

[4] 分域壁の移動速度

ここでは、分域壁に電場を作用させた時の分域壁の移動速度の異方性および温度依存性を論ずる。しかしその前に、Clark の提出した分域壁の構造に疑問があったので以下に述べる実験を行なった。

Clark は電場がない時の分域壁の構造も (II-23) 式で与えた。しかし、この結果は ϕ が空間的に一定であるという仮定のもとに得ら

れたものであり、 θ が空間的に変化する可能性もある。そこで我々は、これとは全く逆の場合、つまり φ が一定で θ が変化する場合を考えてみた。そのために $\varphi=0$ とし θ の変域を $-\pi \leq \theta < \pi$ に拡張した。この時 (II-16) 式は⁺

$$f = \frac{1}{2} (\tilde{\alpha} - \tilde{\kappa}_z \varphi_0) \theta^2 + \frac{b}{4} \theta^4 + \frac{\tilde{\kappa}_z}{2} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 - C E_x \theta \quad (\text{V-43})$$

となり、第I章で示した (I-2) 式と一致する。表面自由エネルギー (II-17) の方は 0 となるので考えなくてよい。この式の kink 解は (I-7) 式ですでに与えられており、

$$\theta(z) = \sqrt{-\frac{\tilde{\alpha} - \tilde{\kappa}_z \varphi_0}{b}} \tan \left(-\frac{\tilde{\alpha} - \tilde{\kappa}_z \varphi_0}{2\tilde{\kappa}_z} z \right) \quad (\text{V-44})$$

となる。この分域壁の厚さは

$$\xi = \sqrt{-\frac{2\tilde{\kappa}_z}{\tilde{\alpha} - \tilde{\kappa}_z \varphi_0}} = \sqrt{\frac{2\tilde{\kappa}_z}{b}} \frac{1}{\theta_s} \quad (\text{V-45})$$

で与えられるから、転移点に近づくとき発散的傾向を示すはずである。一方、Clark の解 (II-23) は (II-20) 式で $E_x=0$ とおいたもので、 θ は含まなからず、温度に依存しないはずである。

そこで、我々は分域壁の厚さが温度変化するかしらないかを調べるために、高倍率で分域壁の偏光顕微鏡写真撮影を行なった。高倍率の対物レンズ (オリンパス 40x) を使用しなければならな

⁺ θ は z だけの関数と仮定した。

ったので、作動距離が短くなってしまい、SSFCLセルの上部のネサガラスをカバーガラスと交換した。スペーサーは使用せず、セルの厚さは約 $2\mu\text{m}$ であった。Figure V-28 に分域壁の温度変化を示すが、コントラストの変化はあるものの、分域壁の厚さは変化していない。したがって、分域壁ではひの变化はほとんどなく、Clarkのモデルが正しいものと思われる。そこで以下ではクラークのモデルに従って、我々の実験結果の考察を行なう。

小節 [1] で分域壁の移動速度の平均 $\sqrt{v_{11}v_2}$ を実験から求めた核密度 n および反転時間 t_s から計算し、 $\sqrt{v_{11}v_2}$ がスケーリング則を満たしていることを示した。しかし、このデータは n と t_s から間接的に求められたもので、バラツキが大きい。そこで v_{11} を以下に述べる方法によって精密に測定した。実験装置は基本的には反転分域の面積測定に使用したものと同じであるが、この実験では、接眼レンズの焦点部分に Fig. V-29 に示す様な直径 $21\mu\text{m}$ のピンホールを空けたアルミ箔を置いてある。ピンホールを v_{11} が測定できるような核の近くに合わせ、レーザー光をピンホールに集光する。後は面積測定の時と同じように、電圧を印加した時の透過強度を測り、強度が変化している時間でピンホールの直径を除すれば v_{11} が求められる。

こうして求めた v_{11} の V/T に対する依存性を Fig. V-30 に示す。

電圧の異なるデータが一本の直線に良く乗っているのがわかる。

実験結果は以下の式で整理される。

$$v_{11} = C (V/\tau - V_0^s) \quad (V-46)$$

但し、 C, V_0^s は定数である。各温度では v_{11} は電圧 V の関数として

$$v_{11} = C' (V - V_0) \quad (V-47)$$

と表されるのであるが、(V-46)式と(V-47)式を比べると

$$V_0 = V_0^s \tau \quad (V-48)$$

となる。すなわち、しきい値 V_0 も温度 τ に比例して変化していることがわかる。

パルス光による写真から、反転分域は長軸と短軸の比が約2の楕円であることがわかっていくから、 v_{11} は

$$v_{11} = \frac{1}{2} v_{11} = \frac{C}{2} (V/\tau - V_0^s) \quad (V-49)$$

で与えられる。以上のように、この実験によって v_{11} と v_{11} に対するスクリーニング則が確認されたばかりでなく、関数形をも決定できた。

次に、分域壁の移動速度の温度依存性を現象論で考察してみる。さらに分域壁の移動速度の異方性を Clark とは異なった立場で

考察してみる。

まず、分域壁の移動速度を与える基本式を求めねばならない。

Clarkの方法は非常に直観的で、弾性定数の異方性および温度依存性が考慮されていないので、ここでは時間に依存する Ginzburg-Landau (TDGL) 方程式を出発点にして話を進める。(II-3)式および(II-4)式で定義されるオーダーパラメータ ξ_1, ξ_2 に対する TDGL 方程式は

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \xi_1}{\partial t} &= -\frac{1}{\gamma} \frac{\delta F}{\delta \xi_1} \\ \frac{\partial \xi_2}{\partial t} &= -\frac{1}{\gamma} \frac{\delta F}{\delta \xi_2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V-50})$$

で与えられる。但し、ここでは ξ_1 と ξ_2 の対称性を考慮し、 ξ_1 と ξ_2 に対する粘性係数 γ を等しくとった。上式を θ と φ で書き直せば

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial t} &= -\frac{1}{\gamma \cos^2 \theta} \frac{\delta F}{\delta \theta} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} &= -\frac{1}{\gamma \sin^2 \theta} \frac{\delta F}{\delta \varphi} \end{aligned} \right\} \quad (\text{V-51})$$

となり、 θ と φ に対しての粘性係数は異なる。 $\theta \rightarrow 0$ で φ に対する粘性係数は 0 となり、非常に動きやすくなることがわかる。転移点に近づくと分域壁の移動速度が大きくなるのはこのためである。 θ は一定とするから、以後 φ についての方程式のみを扱う。

ここで、全自由エネルギー⁺ F の時間変化を考えてみる。

$$\frac{dF}{dt} = \int \frac{\delta F}{\delta \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV \quad (V-52)$$

上式の右辺に TDGL 方程式 (V-51) を使えば

$$- \int \frac{\delta F}{\delta \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV = \gamma \sin^2 \theta \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^2 dV \quad (V-53)$$

を得る。上式の左辺は単位時間当りに系の失うエネルギーであり、このエネルギーは外部電場により供給される。右辺は摩擦による散逸である。したがって、上式は外部電場から与えられるエネルギーと散逸エネルギーとのバランス方程式である。

次に、 φ として y 方向に速度 v_y で進む分域壁 $\varphi(x, y - v_y t)$ を考え、これを (V-53) 式に代入し、整理すると

$$v_y = \frac{\int \frac{\delta F}{\delta \varphi_y} \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} dV}{\gamma \sin^2 \theta \int \left(\frac{\partial \varphi_y}{\partial y} \right)^2 dV} \quad (V-54)$$

を得る。この式より v_y を求めるためには、 φ_y も知らねばならない。 φ_y は $\varphi_y(x, y - v_y t)$ を (V-51) 式に代入した式

$$v_y \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} = - \frac{1}{\gamma \sin^2 \theta} \frac{\delta F}{\delta \varphi_y} \quad (V-55)$$

から求められるべきであるが、これは非線型の固有値方程式で一

⁺ 正確には、この F は (II-18) 式で表面エネルギー (第2項) を落したものである。表面での減衰が大きい時には、この項も考慮しなくてはならないが、Clark にしたがって、ここでは表面エネルギーを落すことにする。これをも考慮した計算を APPENDIX に示す。

般には解くことができない。そこで Clark は φ_y として適当なものも仮定して (V-53) 式から v_y を求めたわけである。

φ_y を仮定して具体的な v_y の表式を求める前に、(V-55)式を使って、分域壁の移動速度の異方性を一般的に考察しておく。Z 方向に速度 v_z で進む分域壁 $\varphi_z(x, z - v_z t)$ に対しても (V-55) 式と同じ式が成立する。

$$v_z \frac{\partial \varphi_z}{\partial z} = - \frac{1}{f \sin^2 \theta} \frac{\delta F}{\delta \varphi_z} \quad (\text{V-56})$$

(V-55) 式と (V-56) 式に $\delta F / \delta \varphi$ の具体的な形を代入し、整理すると

$$v_y \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} = - \frac{\tilde{K}_{xy}}{f} \left[\frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi_y}{\partial x^2} - \frac{CE_x}{\tilde{K}_{xy} \theta} \sin \varphi_y \right] \quad (\text{V-55}')$$

$$(\beta v_z) \frac{\partial \varphi_z}{\partial (\beta z)} = - \frac{\tilde{K}_{xy}}{f} \left[\frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial (\beta z)^2} + \frac{\partial^2 \varphi_z}{\partial x^2} - \frac{CE_x}{\tilde{K}_{xy} \theta} \sin \varphi_z \right] \quad (\text{V-56}')$$

を得る。但し、 $\beta \equiv (\tilde{K}_{xy} / \tilde{K}_z)^{1/2}$ を定義した。上式より $\varphi_y = \varphi_s(x, y)$ が与えられれば、 φ_z は $\varphi_z = \varphi_s(x, \beta z)$ で与えられ、さらに v_y と v_z の間には

$$\begin{aligned} v_y &= \beta v_z \\ &= (\tilde{K}_{xy} / \tilde{K}_z)^{1/2} v_z \end{aligned} \quad (\text{V-57})$$

なる関係があることがわかる。

Clark は (II-15) 式において一定数近似を行なっていて、

ため、 $\tilde{\kappa}_{xy} = \tilde{\kappa}_z$ となり、分域壁の移動速度の異方性は出てこ
 なり。そこで彼は、粘性係数 ($r \sin^2 \theta$) に異方性があるために
 速度に異方性が現れると説明しているが、粘性係数の対称性を正
 しく取り入れた我々の理論でも粘性係数に異方性は現れなかった。
 したがって、速度の異方性は弾性定数の異方性に起因するものと
 考えられる。DOBAMBCの場合、 v_y および v_z はそれぞれ楕円
 の長軸および短軸方向の速度に相当するから、それらの比は 2:1
 である。したがって、弾性定数の比は $\tilde{\kappa}_{xy} : \tilde{\kappa}_z = 4:1$ であるこ
 とがわかる。

では、分域壁の移動速度の電圧および温度依存性を考察する。
 まず印加電圧が小さい時を考える。その時は、 ϕ_y として電場
 が作用していない時の解 (II-23) を用いればよいであろう。
 Clarkによれば (V-54) 式は

$$v_y = 2PEd / (\eta N^p) \quad (V-58)$$

で与えられる。但し、 N^p は弾性定数などに依存する定数で、 P 、
 η は自発分極、粘性係数であり、我々の式では

$$\left. \begin{aligned} P &= c \sin \theta \doteq c \theta \\ \eta &= r \sin^2 \theta \doteq r \theta^2 \end{aligned} \right\} \quad (V-59)$$

に対応する。これらを (V-58) 式に代入し、 $Ed = V$ であることを

便えは

$$v_y \propto \frac{V}{\theta} \quad (\text{V-60})$$

を得る。Clarkは、電圧が小さい時には defect によるピン止めにより分域壁は動けず、(V-60)式は実現しないと主張している。実際の実験でも v_y はしきい値を持ち、(V-60)式とは一致しない。

そこで、Clarkは電圧の強い時の ϕ_y として、セルの中心付近ではほとんどの分極が反転しており、反転していないのはガラス表面のわずかな領域⁺だけであるようなものを考えた。その結果、(II-25)式ですでに示した

$$v_y = 8 \cdot 1.25 \cdot N^w [Pl_s / (\eta d)] V - v_0 \quad (\text{V-61})$$

を得た。但し、 $l_s \equiv w_s / \tilde{K}_{xy}$ であり、 v_0, N^w はほとんど定数と見なせる量である。上式に (V-59)式を代入すれば

$$v_y = A \cdot \frac{V}{\theta} - v_0 \quad (\text{V-62})$$

を得る。この式は v_y の電圧依存性に関しては実験結果と一致するが、温度依存性に関しては一致しない。なぜなら、 θ は $T^{1/2}$ に比例するからである。このように自由エネルギー (II-16) と TDGL 方程式を出発点とする理論では、分域壁の移動速度の温度依存性は定性的にしか説明できない。このことは、(V-55') からすぐわ

⁺この領域は電場の相関長 $[\tilde{K}_{xy} / PE]^{1/2}$ によって与えられる。

かることである。(V-55)式において、 E_x と θ は E_x/θ の形で現れるから、 η を求めた時に V が一次式ではない。ていれば、必ず V/θ の一次式となっていないとはならない。

以上の様に、核密度のスケーリング則とともに、分域壁の移動速度のスケーリング則も、フリーエネルギーを(II-16,17)式のよ
うに仮定する理論からは得られなかった。この理論では、両方とも V は T でスケールされており、フリーエネルギー(II-16,17)も変更する必要があると思われる。これは今後の研究課題である。

V-7 結論

本章では SSFLC の分極反転における核生成および分域成長の過程もパルス光による写真撮影および反転分域の面積測定により詳しく調べた。また、分極反転の電圧・温度依存性を調べ、スケーリング則を見出した。さらに現象論による結果の考察を試みた。

本章で得られた結論を以下に記す。

1) 分極反転過程について

- i) SSFLC の分極反転過程は Avrami のモデルが良く当てはまり、実験で得られた反転分域の時間変化は Avrami 理論と一致した。

ii) 実験から得られた核密度 n 、分域壁の平均移動速度 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$

および反転時間 t_s は Avrami 理論から導かれた関係式

$$t_s = \sqrt{\frac{\log 2}{\pi n v_{||} v_{\perp}}}$$

を満足した。また、 n 、 $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ および t_s の電圧依存性をべき法則

$$n \propto (V - V_0)^{\eta_n}, \sqrt{v_{||} v_{\perp}} \propto (V - V_0)^{\eta_v}, t_s \propto (V - V_0)^{-\eta_s}$$

で整理すると、Avrami の理論で予想されるべき指数間の関係式

$$\eta_s = \eta_v + \eta_n / 2$$

が満たされていることを示した。

iii) 核分布のゆらぎを考慮した理論をつくり、核が少ない時の Avrami 理論からのずれを説明した。

2) 核生成について

i) 核はガウス表面上の defect から決定論的に発生している。

ii) 核発生は印加電場の向きに対して対称的である。

iii) 核密度 n についてスケーリング則が成立している。また、これより、defect の活性化電圧 $V_{a,i}$ は

$$v_{a,i} = v_{a,i}^0 \tau$$

で与えられる。

3) 分域成長について

- i) Avrami のモデルが良く成立することからわかるように、核から成長した反転分域はそれぞれ相互作用することなく、一定速度で独立に広がって行く。
- ii) 分域壁の移動速度 $v_{11}(\mu)$ の電圧・温度依存性はフケールした形で以下のようになる。

$$v_{11}(\mu) = C_{11}(\mu) (\nabla/\tau - v_0^s)$$

- iii) 現象論では分域壁の移動速度の異方性は弾性定数の異方性に起因する。

なお、この結果の一部は、Jpn.J. Appl. Phys.^{V-2)} に発表された。

第Ⅳ章 総括

Ⅳ-1 本研究のまとめ

“一次相転移の動力学”の立場から、強誘電性液晶 DOBAMBC で観測される二種類の一次相転移のカイネティクスを研究した。一つは厚い液晶セルで見られる電場誘起による SmC^* 相から SmC 相への転移とこの逆過程であり、もう一つは、薄いセル (SSFLC) で見られる強誘電性結晶と類似の分極反転である。一次相転移の動力学では、“核生成”および“分域成長”が重要な概念となるので、本研究ではこれらの相転移の核生成および分域成長を詳細に研究した。個々の相転移に関する研究成果は第Ⅱ章および第Ⅲ章の結論の節ですでに述べたので、ここではこれらの一次相転移を核生成および分域成長の観点から関連づけて論じてみる。

核生成は、第Ⅰ章で述べたように、熱的ゆらぎによる確率的過程と決定論的過程に分類できる。 SmC 相から SmC^* 相への転移において、核は defect から確率的に起こっている。 SmC^* 相から SmC 相への転移では、これに決定論的な核発生も加わる。SSFLC の分極反転になると、核発生は決定論的なものばかりになってしまう。この様に、これらの相転移において、核生成の確率的過程から決定論的過程への移行が見られる。

次に、分域成長を見てみる。 SmC 相から SmC^* 相への転移に

おける分域成長は“disclinationラインの伸び”であり、個々のdisclinationは隣のdisclinationとは独立に伸びて行く。これは分域成長とは言いがたい。SmC*相からSmC相への転移では、第IV章でも述べた様に、完全ではないが分域構造が現われ、不完全な分域成長が起こっている。SSFLCの分極反転になると、up stateとdown stateは分域壁で完全に区別でき、完全な分域成長が起こっている。このように、これらの相転移において、分域成長とはいわがたい分域成長から完全な分域成長への移行が見られる。

核生成と分域成長について述べたところで、相転移においてどちらが重要な役割をしているか、つまり相転移を律するのはどちらかを考えてみる。SmC相からSmC*相への転移では明らかに核生成である。SmC*相からSmC相への転移では不完全ながら分域成長も役割を果しはじめる。SSFLCの分極反転になると両方とも重要な役割を演じている。

以上の考察より、上記3つの一次相転移を以下の様に並べる事ができる。

(SmC相 \rightarrow SmC*相), (SmC*相 \rightarrow SmC相), (SSFLCの分極反転)
左側にあるものは核生成が重要で、右側にあるものは分域成長が重要である。また、右に行くほど核生成が決定論的になって

くる。

この様に、一次相転移の研究を行なうにあたって、核生成と分域成長の過程の観測がいかに重要であるかわかる。しかし、従来の研究は、例えば分極反転の例をあげれば、ほとんどが反転時間の測定だけであり、核生成と分域成長の情報を得るにはまったく不十分なものであった。このような状況の下で、我々は、偏光顕微鏡で簡単に転移過程を見ることが出来る DOBAMBC を試料とし、パルス光による写真撮影および反転分域の面積測定を実行し、直接に核生成と分域成長を観測したわけである。

Ⅳ-2 今後の問題と展望

本研究において、残された問題点を述べておく。

- 1) $Sm C^*$ 相から $Sm C$ 相への相転移について
 - i) 核生成の理論的説明。
 - ii) 分域成長が確率過程である可能性を示したが、このような特別な系の理論的考察。
- 2) $Sm C$ 相から $Sm C^*$ 相への相転移について
 - i) この相転移過程に対して2つのモデルを提出したが、実験によってどちらが実現しているかを決定する。

ii) disclination ラインの核発生への影響を理論的に調べる
為に、disclination ラインと核 (disclination ループ) の
相互作用を現象論で求める。

3) SSFLC の分極反転について

i) 本論文で用いた自由エネルギーから出発する理論では、
実験で得られた defect の活性化電圧および分域壁の移動
速度の温度依存性を正しく説明できない。そこで、自由エ
ネルギーの形および TDGL 方程式の適用性などについての
検討が必要である。

ii) ガラス表面の状態によって核密度および分域壁の移動速
度が大きく変化するが、このガラスの表面効果を系統的に
調べる。

次に今後の展望を述べる。

i) 本研究によって、SSFLC の分極反転は Avrami のモデルに良
く対応しており、また核生成が決定論的に起きていることが
わかった。これに対して、強誘電体結晶ではその分極反転を、
本研究のように詳しく、Avrami の理論で解析した例はない。
特に、核生成については、それが熱的ゆらぎによる確率過程で
あるとの立場をとる研究者が多い。このような状況を考えると、

強誘電性結晶においても、その分極反転における核生成と分域成長を詳しく観測しなおす必要がある。

2) Avrami のモデルは、核発生の後、反転した分域は一定の形を保ちつつ、それぞれの反転分域は他の反転分域と相互作用せず、一定の速度で広がって行くというものである。このような分極反転過程においては、分域壁の表面張力および分域壁間の相互作用は、分域壁に働く強い電場の作用によって隠されてしまう。これに対して、電場が作用していない時には、分域壁の表面張力および分域壁間の相互作用が表に現われ、Avrami 理論が適用できない新しい状態が出現するであろう。但し、このような状態を実現するためには、細かい分域から成る複雑な分域構造をつくらねばならない。実験では、分極反転が完了する前に電場を切れば、このような構造をつくり出すことができるであろう。このような複雑な分域構造を持った系の時間発展は理論的に論じられ、動的スケールリング則も予想されている^{I-16)}。しかし、実験はまったくなく、今後の研究が期待される。

謝 辞

本研究を行なうにあたり、名古屋大学工学部教授石橋善弘博士には、終始御親切な御指導と御鞭撻を賜りました。ここに深く感謝いたします。また日頃有益な討論をしていただいた名古屋大学工学部助教授沢田昭勝博士に厚く御礼申し上げます。本論文作製にあたり、御親切な御指導を賜りました名古屋大学工学部教授加藤範夫博士に深く感謝します。

名古屋大学工学部助教授八田一郎博士には液晶研究のきっかけを与えていただき、有益な討論をしていただきました。ここに心から感謝いたします。

日頃から御指導と御助言をいただいた人工結晶研究施設の緑川道夫先生ならびに和田三男博士に心から御礼申し上げます。

本研究で使用しました液晶 DOBAMBC を提供していただいた大阪大学工学部教授吉野勝美博士ならびに電磁石の使用で便宜をはかっていただいた名古屋大学工学部結晶材料工学岩間研究室の稲垣松美先生ならびに西尾孝幸博士に厚く御礼申し上げます。

実験を行なうにあたって一方ならぬお世話になりました人工結晶研究施設の藤田一彦氏に深く感謝いたします。

最後に、日頃御協力を頂いた人工結晶研究施設の皆様方に心から御礼申し上げます。

APPENDIX

ここでは本文の (I-8) 式の導出および表面でのエネルギーの散逸を考慮に入れた時の分域壁の移動速度の導出を摂動論により行う。

簡単のためにオーダーパラメータは一つだけとし、それを u とする。自由エネルギーを一般的に

$$F = \int f_v(u, \nabla u) dV + \int f_s(u) dS + e \int f_e(u) dV \quad (A-1)$$

と書く。第1項は bulk のエネルギー、第2項は u だけに依存するとした表面エネルギー、第3項は摂動項で小さなパラメータ e (例えば電場) に比例している。表面は $x=0$ および $x=d$ にあるとする。表面での摩擦まで考慮すると、この時の TDGL 方程式は

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= -\Gamma \frac{\delta F}{\delta u} \\ \frac{\partial u_s}{\partial t} &= -\Gamma_s \frac{\delta F}{\delta u_s} \end{aligned} \right\} \quad (A-2)$$

はとなる。但し、表面上での u を u_s と書いた。この式をもとにすると、本文 (v-49, 50) 式に対応する式として

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= \int \frac{\delta F}{\delta u} \frac{\partial u}{\partial t} dV + \int \frac{\delta F}{\delta u_s} \frac{\partial u_s}{\partial t} dS \\ &= -\frac{1}{\Gamma} \int \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 dV - \frac{1}{\Gamma_s} \int \left(\frac{\partial u_s}{\partial t} \right)^2 dS \end{aligned} \quad (A-3)$$

を得る。今、 y 方向に速さ v で進む分隔壁 $u(x, y-vt)$ を考えれば、(A-5)式に対応する式は

$$v = \frac{\int \frac{\delta F}{\delta u} \frac{\partial u}{\partial y} dV + \int \frac{\delta F}{\delta u_s} \frac{\partial u_s}{\partial y} dS}{\frac{1}{\Gamma} \int \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 dV + \frac{1}{\Gamma_s} \int \left(\frac{\partial u_s}{\partial y} \right)^2 dS} \quad (A-4)$$

となる。この式は表面での散逸が大きい場合 (Γ^s が小) には、本文の考察を修正しなくてはならないことを示している。

さて、(A-2)式にもどって、これを摂動論で解くこととする。 u を $u(x, y-vt)$ とおいて (A-2)式に代入し、 $\delta F/\delta u$ および $\delta F/\delta u_s$ を具体的に書くと、

$$\frac{v}{\Gamma} \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial (f_v + e f_e)}{\partial u} - \partial_\alpha \left(\frac{\partial f_v}{\partial (\partial_\alpha u)} \right) \quad (A-5-a)$$

$$\frac{v}{\Gamma_s} \frac{\partial u_s}{\partial y} = \frac{\partial f_s}{\partial u_s} + n_\alpha \frac{\partial f_v}{\partial (\partial_\alpha u_s)} \quad (A-5-b)$$

但し、 $\partial_\alpha \equiv \partial/\partial x_\alpha$ ($x_1=x, x_2=y, x_3=z$) であり、同じ添字が二度出てきたらそれらについて和をとる。また、 $h=(h_1, h_2, h_3)$ は表面上の外向き単位法線ベクトルである。 v と u を e で

$$\left. \begin{aligned} v &= e v^{(1)} + e^2 v^{(2)} + \dots \\ u &= u^{(0)} + u^{(1)} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (A-6)$$

と展開し、(A-5)式に代入する。 e についての 0 次項は

$$0 = \frac{\partial f_v}{\partial u^{(0)}} - \partial_\alpha \left(\frac{\partial f_v}{\partial (\partial_\alpha u^{(0)})} \right) \quad (A-7-a)$$

$$0 = \frac{\partial f_s}{\partial u_s^{(0)}} + n_\alpha \left(\frac{\partial f_v}{\partial (\partial_\alpha u_s^{(0)})} \right) \quad (\pm \text{境界条件}) \quad (A-7-b)$$

となり、これは $e=0$ の時の分域壁を与える。次に 1 次項は、

$$\begin{aligned} & \frac{v^{(1)}}{\Gamma} \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \\ &= \left[\frac{\partial^2 f_v}{\partial u^{(0)2}} - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(\frac{\partial^2 f_v}{\partial u^{(0)} \partial (\partial_\alpha u^{(0)})} + \frac{\partial^2 f_v}{\partial (\partial_\beta u^{(0)}) \partial (\partial_\alpha u^{(0)})} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) \right] u^{(1)} + \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} \quad (A-8-a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{v^{(1)}}{\Gamma_s} \frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial y} \\ &= \left[\frac{\partial^2 f_s}{\partial u_s^{(0)2}} + n_\alpha \left(\frac{\partial^2 f_v}{\partial u_s^{(0)} \partial (\partial_\alpha u_s^{(0)})} + \frac{\partial^2 f_v}{\partial (\partial_\beta u_s^{(0)}) \partial (\partial_\alpha u_s^{(0)})} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \right) \right] u_s^{(1)} \quad (A-8-b) \end{aligned}$$

ここで簡単のために、上式の小括弧中の第 1 項が落とせる場合を考える。本文中で考察した自由エネルギー密度 f はすべてこの条件を満たす。この項を落とすと、大括弧中の演算子はエルミートとなる。この演算子を \hat{L} と書けば (A-8) 式は

$$\frac{v^{(1)}}{\Gamma} \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} = \hat{L} u^{(1)} + \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} \quad (A-9-a)$$

$$\frac{v^{(1)}}{\Gamma_s} \frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial y} = \hat{L}_s u_s^{(1)} \quad (A-9-b)$$

を得る。但し、表面上での \hat{L} を \hat{L}_s と書いた。ここで、(A-7) 式を y で微分すると、

$$\hat{L} \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} = 0 \quad (A-10-a)$$

$$\hat{L}_s \frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial y} = 0 \quad (A-10-b)$$

を得る。つまり $\partial u^{(0)}/\partial y$ は上式の境界条件を満たす固有値 0 の固有関数であることがわかる。そこで、(A-9-a) 式に $\partial u^{(0)}/\partial y$ をかけて積分すると

$$\frac{v^{(1)}}{\Gamma} \int \left(\frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \right)^2 dV = \int \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \hat{L} u^{(1)} dV + \int \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} dV \quad (A-11)$$

となる。広義のグリーン公式

$$\int (\xi \hat{L} \zeta - \zeta \hat{L} \xi) dV = - \int (\xi \hat{L}_s \zeta - \zeta \hat{L}_s \xi) dS$$

および (A-9-b), (A-10-b) 式を使うと (A-11) 式の右辺は

$$(A-11) \text{ 式の右辺} = - \frac{v^{(1)}}{\Gamma_s} \int \left(\frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial y} \right)^2 dS + \int \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} dV \quad (A-12)$$

となり、(A-11) 式を $v^{(1)}$ について解くと

$$v^{(1)} = \frac{\int \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} dV}{\frac{1}{\Gamma} \int \left(\frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} \right)^2 dV + \frac{1}{\Gamma_s} \int \left(\frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial y} \right)^2 dS} \quad (A-13)$$

を得る。この式は (A-4) 式で $u = u^{(0)}$ と置いて得られる式と完全に一致している。また分母の表面積分を落とすと、電場が小さい時の Clark の式 (7-55) と一致する。本文の (I-8) 式はこの式から

求めたもので、 $y \rightarrow x$, $u^{(0)} \rightarrow p_k$, $f_e \rightarrow -PE$ と置き、表面積分を落せば得られる。

次に $u^{(1)}$ を求める。 ξ_n を以下の固有値問題の解とする。

$$\hat{L} \xi_n = a_n \xi_n \quad (A-14-a)$$

$$\frac{v^{(1)}}{\Gamma_s} \frac{\partial u_s^{(0)}}{\partial y} = \hat{L}_s \xi_n \quad (A-14-b)$$

境界条件の左辺は既知な量なので、原理的には、この固有値問題は解ける。 $u^{(1)}$ を ξ_n で展開し。

$$u^{(1)} = \sum_n C_n^{(1)} \xi_n \quad (A-15)$$

(A-9-a)式に代入すると

$$\frac{v^{(1)}}{\Gamma} \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} = \sum_n a_n C_n^{(1)} \xi_n + \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} \quad (A-16)$$

を得る。 ξ_m をかけて積分し、 $C_m^{(1)}$ を求めると。

$$C_m^{(1)} = \frac{\frac{v^{(1)}}{\Gamma} \int \xi_m \frac{\partial u^{(0)}}{\partial y} dV - \int \xi_m \frac{\partial f_e}{\partial u^{(0)}} dV}{a_m} \quad (A-17)$$

を得る。しかしこの式は (A-14) 式が解けなくては役に立たない。

References

- I- 1) J. W. Gibbs: The Scientific Papers, Vol.1 (Dover Publications, Inc., New York, 1906) p.105.
- I- 2) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: J. Chem. Phys. 28 (1958) 258; 31 (1959) 688.
- I- 3) J. S. Langer: Ann. Phys. 65 (1971) 53.
- I- 4) J. S. Langer, M. Bar-on and H. D. Miller: Phys. Rev. 11A (1975) 1417.
- I- 5) T. Hashimoto, K. Nishimura and Y. Takeuchi: J. Phys. Soc. Jpn 45 (1978) 1127.
- I- 6) Y. C. Chou and W. I. Goldburg: Phys. Rev. 23A (1981) 858.
- I- 7) S. Nishihara, Y. Noda and Y. Yamada: Solid State Commun 44 (1982) 1487.
- I- 8) M. Hennion, D. Ronzaud and P. Guyot: Acta Met. 30 (1982) 599.
- I- 9) S. Katano and M. Iizumi: Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 835.
- I-10) S. Komura, K. Osamura, H. Fujii and T. Takeda: Phys. Rev. 30B (1984) 2944.
- I-11) K. Binder and D. Stauffer: Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 1006.
- I-12) M. Suzuki: Progr. Theor. Phys. 56 (1976) 77.
- I-13) K. Kawasaki, M. C. Yalabik and J. D. Gunton: Phys. Rev. A17 (1978) 455.
- I-14) M. Büttiker and R. Landauer: Phys. Rev. A23 (1981) 1397.
- I-15) E. Coutsias and B. A. Huberman: Phys. Rev. B24 (1981) 2592.

- I-16) K. Kawasaki and T. Ohta: Progr. Theor. Phys. 67 (1982) 147; 68 (1982) 129.
- I-17) G. F. Mazenko: Phys. Rev. B26 (1982) 5103.
- I-18) M. Grant and J. D. Gunton: Phys. Rev. B28 (1983) 5496.
- I-19) K. Kaski, M. C. Yalabik and J. D. Gunton: Phys. Rev. B28 (1983) 5263.
- I-20) H. Furukawa: Progr. Theor. Phys. 59 (1978) 1072.
; Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 136.
; Phys. Rev. A23 (1981) 1535.
; Physica 123A (1984) 497.
- I-21) 増村滋洋 : 固体物理 19 (1984) 711.
- I-22) K. Kawasaki: J. Phys. C: Solid State Phys. 17 (1984) L679.
- I-23) ランダウ・リフシッツ「統計物理学」第3版(岩波書店)第14章
- I-24) L. I. Dontsova, N. A. Tikhomirova, L. G. Bulatova, E. S. Popov, A. V. Shil'nikov and L. A. Shuvalov: Kristallografiya 28 (1983) 388.
- I-25) W. J. Mertz: Phys. Rev. 95 (1954) 114; J. Appl. Phys. 27 (1956) 938.
- I-26) 大石嘉雄, 中島達二, 川辺和夫, 家田正之「誘電体現象論」(電波学会 1973) P159.
- I-27) R. C. Miller and A. Savage: Phys. Rev. 112 (1958) 755.
- I-28) R. C. Miller: Phys. Rev. 111 (1958) 736; Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II 3 (1958) 99.
- I-29) T. Mitsui and J. Furuichi: Phys. Rev. 90 (1953) 193; 95 (1954) 558.
- I-30) H. H. Wieder: Phys. Rev. 110 (1958) 29.

- I-31) E. Fatuzzo: Phys. Rev. 127 (1962) 1999.
- I-32) B. Binggali and E. Fatuzzo: J. Appl. Phys. 36 (1965) 1431.
- I-33) L. Nevot: Proc. Inten. Meeting on Ferroelectricity,
Prague 1966, Vol.II, p.112.
- I-34) I. Hatta and S. Sawada: Jpn J. Appl. Phys. 4 (1965) 389.
- I-35) H. H. Wieder: J. Appl. Phys. 31 (1960) 180.
- I-36) G. J. Goldsmith and J. G. White: J. Chem. Phys. 31
(1959) 1175.
- I-37) M. Avrami: J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103.
- I-38) M. Avrami: J. Chem. Phys. 8 (1940) 212.
- I-39) M. Avrami: J. Chem. Phys. 9 (1941) 177.
- I-40) Y. Ishibashi and Y. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn 31 (1971)
506.
- I-41) G. S. Zhdanov: Crystal Physics (Oliver and Boyd, 1965)
p.378.

- II- 1) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller:
J. Phys. Lett. 36 (1975) L69
R. B. Mayer: Mol. Cryst. Liq. Cryst. C40 (1977) 33.
- II- 2) K. Kondo, F. Kobayashi, H. Takezoe, A. Fukuda and E.
Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 2293.
- II- 3) H. Takezoe, K. Kondo, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J.
Appl. Phys. 21 (1982) L627.
- II- 4) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J.
Appl. Phys. 21 (1982) 224.
- II- 5) S. A. Rozanski: Phys. Stat. Sol. (a) 79 (1983) 309.
- II- 6) H. Takezoe, K. Kondo, K. Miyasato, S. Abe, T. Tsuchiya,
A. Fukuda and E. Kuze: Ferroelectrics
- II- 7) B. I. Ostrovski, A. Z. Rabinovich, A. S. Sonin, B. A.
Strukov and S. A. Taraskin: Ferroelectrics 20 (1978) 189.
- II- 8) M. Yamashita and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 51 (1982)
2419.
- II- 9) M. Yamashita and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983)
333.
- II-10) B. I. Ostrovskii, S. A. Pikin and V. G. Chigrinov:
Sov. Phys. JETP 50 (1979) 811.
- II-11) K. Kondo, Y. Sato, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze:
Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L871.
- II-12) S. Kai, Y. Narushige, K. Nishida and M. Imasaki:
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L236.
- II-13) K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze:
Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L661.

- II-14) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L43.
- II-15) M. Yamashita and H. Kimura: J. Phys. Soc. Jpn. 52 (1983) 1509.
- II-16) S. A. Pikin and V. L. Indenbom: Ferroelectrics 20 (1978) 51.
- II-17) G. Durand and Ph. Martinot-Lagarde: Ferroelectrics 24 (1980) 89.
- II-18) R. B. Meyer: Mo. Cryst. Liq. Cryst. 40 (1977) 33.
- II-19) S. Kai, M. Takata and K. Hirakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) 938.
- II-20) Ph. Martinot-Lagarde: J. Physique Lett. 38 (1977) L-17.
- II-21) K. Yoshino, T. Uemoto and Y. Inuishi: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 571.
- II-22) J. Hoffmann, W. Kuczynski and J. Maleki: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44 (1978) 287.
- II-23) B. I. Ostrovskii, A. Z. Rabinovich, A. S. Sonin and E. L. Sorkin: Ferroelectrics 24 (1980) 309.
- II-24) K. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L-661.
- II-25) S. Kai, Y. Narushige, R. Fujimoto and M. Imasaki: Ferroelectrics 58 (1984) 255.
- II-26) M. Glogarva, L. Lejcek, J. Pavel, V. Janovec and J. Fousek: Czech. J. Phys. B32 (1982) 943.
- II-27) M. Glogarova, L. Lejcek, J. Pavel, V. Janovec and J. Fousek: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 91 (1983) 91.

- II-28) J. Pavel: J. Physique 45 (1984) 137.
- II-29) M. Glogarova and J. Pavel: J. Physique 45 (1984) 143.
- II-30) M. Glogarova, J. Fousek, L. Lejcek and J. Pavel:
Ferroelectrics 58 (1984) 161.
- II-31) N. A. Clark and S. T. Lagerwall: Appl. Phys. Lett.
36 (1980) 899.
- II-32) M. A. Handschy and N. A. Clark: Appl. Phys. Lett.
41 (1982) 39.
- II-33) N. A. Clark, M. A. Handschy and S. T. Lagerwall:
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 94 (1983) 213.
- II-34) M. A. Handschy and N. A. Clark: Ferroelectrics 59
(1984) 69.
- II-35) C. W. Ossen: Trans. Faraday Soc. 29 (1933) 883.
- II-36) F. C. Frank: Faraday Society Discussions 25 (1958) 19.
- II-37) N. A. Clark and S. T. Lagerwall: Ferroelectrics 59
(1984) 345.
- II-38) J. Wahl and S. C. Jain: Ferroelectrics 59 (1984) 481.
- II-39) J. S. Patel, T. M. Leslie and J. W. Goodby: Ferroelectrics
59 (1984) 457.
- II-40) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J.
Appl. Phys. 22 (1983) L85.
- II-41) K. Ishikawa, K. Hashimoto, H. Takezoe, A. Fukuda and E.
Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1983) L211.
- II-42) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda, E. Kuze, K. Flatischler
and K. Skarp: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L294.

- III-1) K. Kondo, F. Kobayashi, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1773.
- III-2) 吉野勝美・岩崎泰郎・上本勉・柳田祥三・國原光男
: 応用物理 49巻(1980)876.
- III-3) H. Matsumura: Mol. Cryst. Liq. Cryst. 49 (1978) 105.
- III-4) B. I. Ostrovskii, A. Z. Rabinovich, A. D. Sonin and
B. A. Strukov: Sov. Phys.-JETP 47 (1978) 912.
- III-5) A. Levstik, B. Zeks, I. Levstik, R. Blinc and C. Filipic
: J. Phys. 40 (1979) C3-303.
- III-6) K. Kondo, Y. Sata, K. Miyasato, H. Takezoe, A. Fukuda,
E. Kuze, K. Flatischler and K. Skarp: Jpn. J. Appl.
Phys. 22 (1983) L13.
- III-7) 内田龍男・青木哲雄・柴田幸男: 液晶討論会, 1984年秋, 予稿集 P128
- III-8) K. Kondo, H. Takezoe, A. Fukuda and E. Kuze: Jpn. J.
Appl. Phys. 22 (1983) L85.
- III-9) K. Ishikawa, K. Hashimoto, H. Takezoe, A. Fukuda and
E. Kuze: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L211.

- IV-1) Y. Yamada: *Ferroelectrics* 35 (1981) 51.
- IV-2) 小西啓之・國府俊一郎・野田孝男・山田安定
: 日本物理学会, 1983年秋の分科会, 予稿集2, p83.
- IV-3) K. Kondo, A. Fukuda and E. Kuze: *Jpn. J. Appl. Phys.*
20 (1981) 1779.
- IV-4) M. Yamashita: *J. Phys. Soc. Jpn.*
- IV-5) H. Orihara and Y. Ishibashi: *Ferroelectrics* 58 (1984) 179.

- V-1) K. Sekimoto: J. Phys. Soc. Jpn. 53 (1984) 2425.
- V-2) H. Orihara and Y. Ishibashi: Jpn. J. Appl. Phys. 23
(1984) 1274.

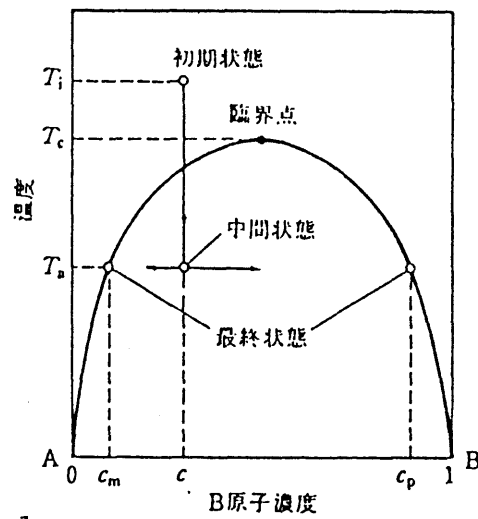


Fig. I-1

二元合金の相図

(T_i, c)の状態から急冷して(T_a, c)
の状態にすると、系は(T_a, c_m, c_p)
の状態に一次転移する。

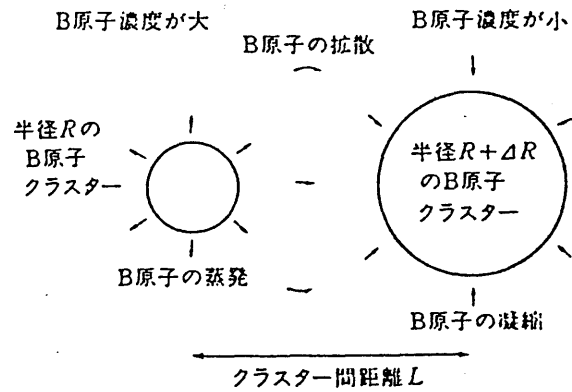


Fig. I-2

B原子は大きなクラスターから
小さなクラスターへと流れる(Lifshitz
-Slyozov)の「原子の蒸発・凝縮模型」。

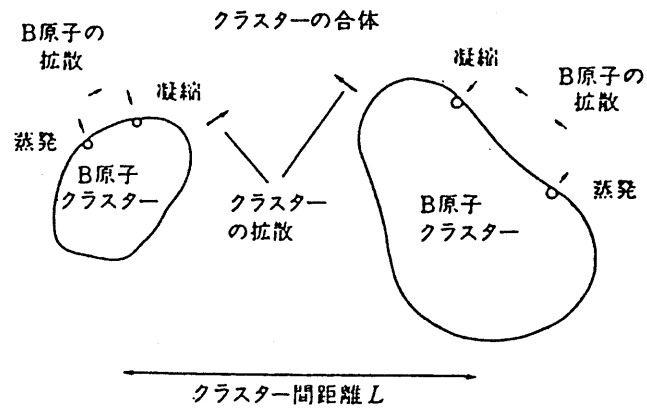


Fig. I-3 B原子の蒸発・凝縮により、クラスターの重心が移動する (Binder-Staufferの「クラスターの拡散・合体模型」).

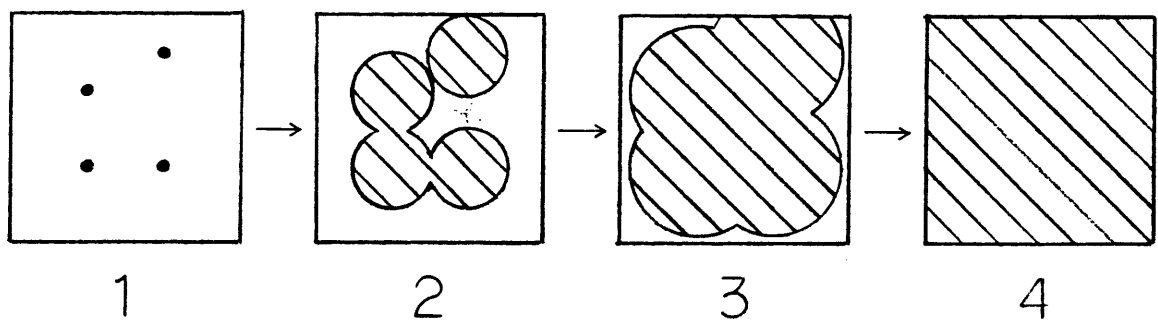


Fig. I-4 Process of nucleation and domain-growth in the first order phase transition.

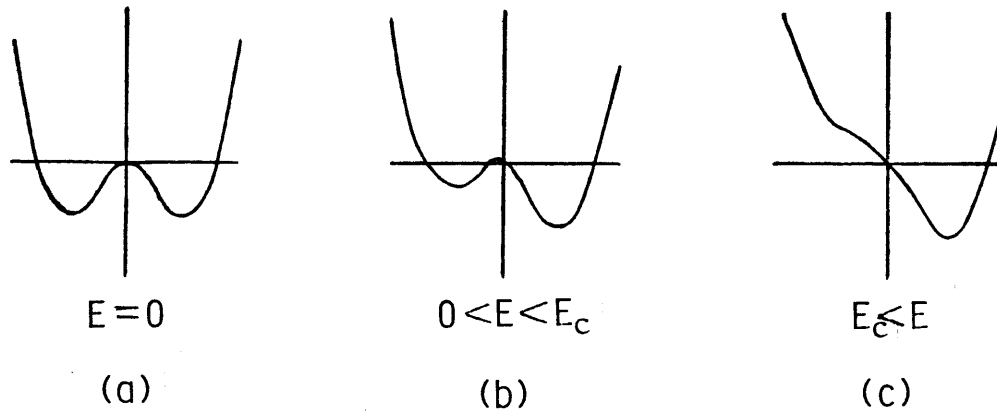


Fig. I-5 Several types of free energy.

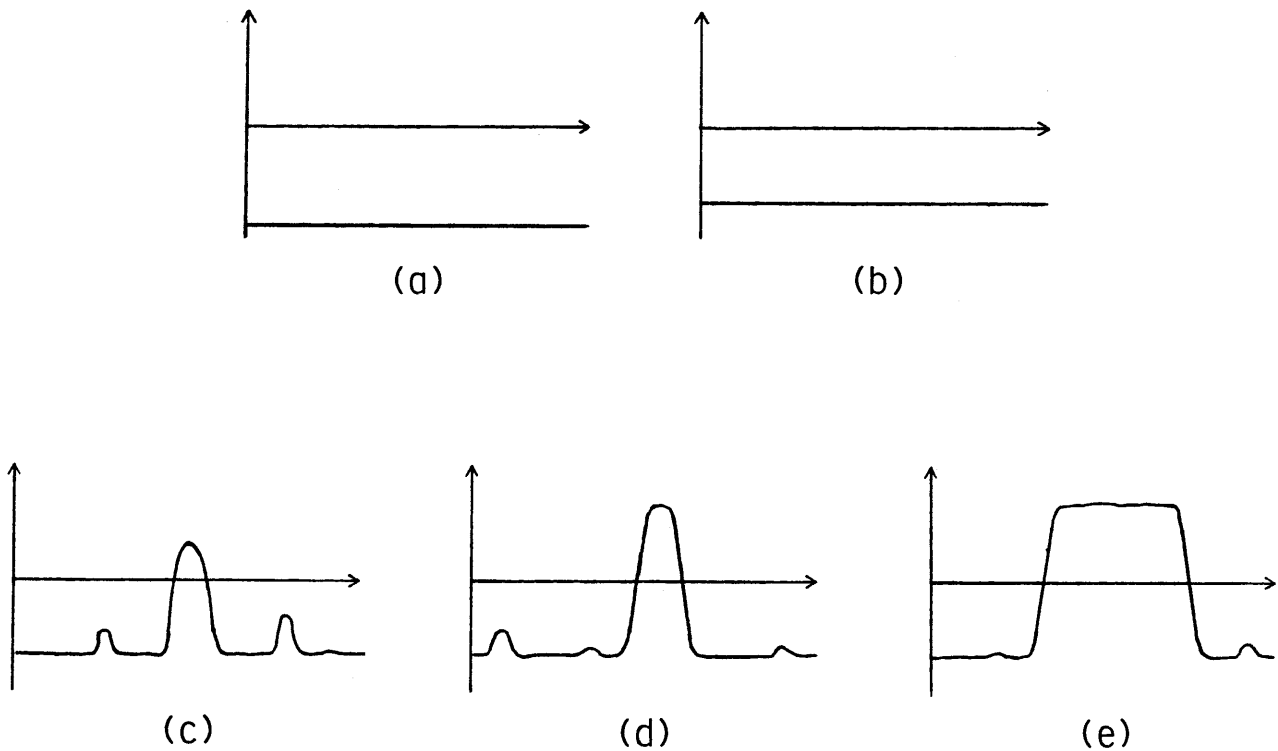


Fig. I-6 Nucleation and domain-growth processes for one-dimensional model.

- (a) Before applying field.
- (b) The polarization increases slightly and homogeneously just after applying field.
- (c) The polarization varies spatially due to the thermal fluctuation.
- (d) The polarization change which exceeds the critical value becomes a nucleus.
- (e) The nucleus grows.

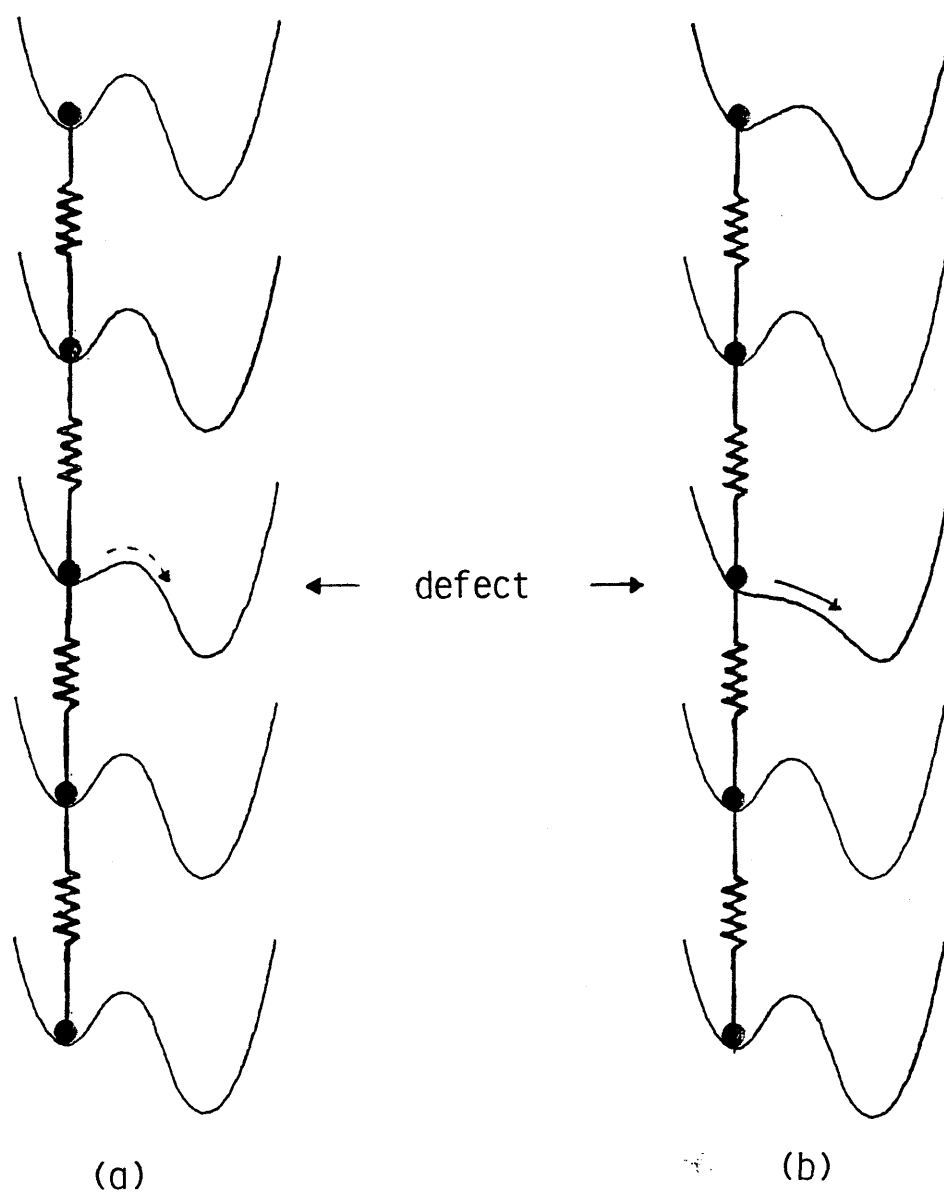


Fig. I-7 A discrete model for illustrating two types of nucleation, (a) stochastic and (b) deterministic nucleation.

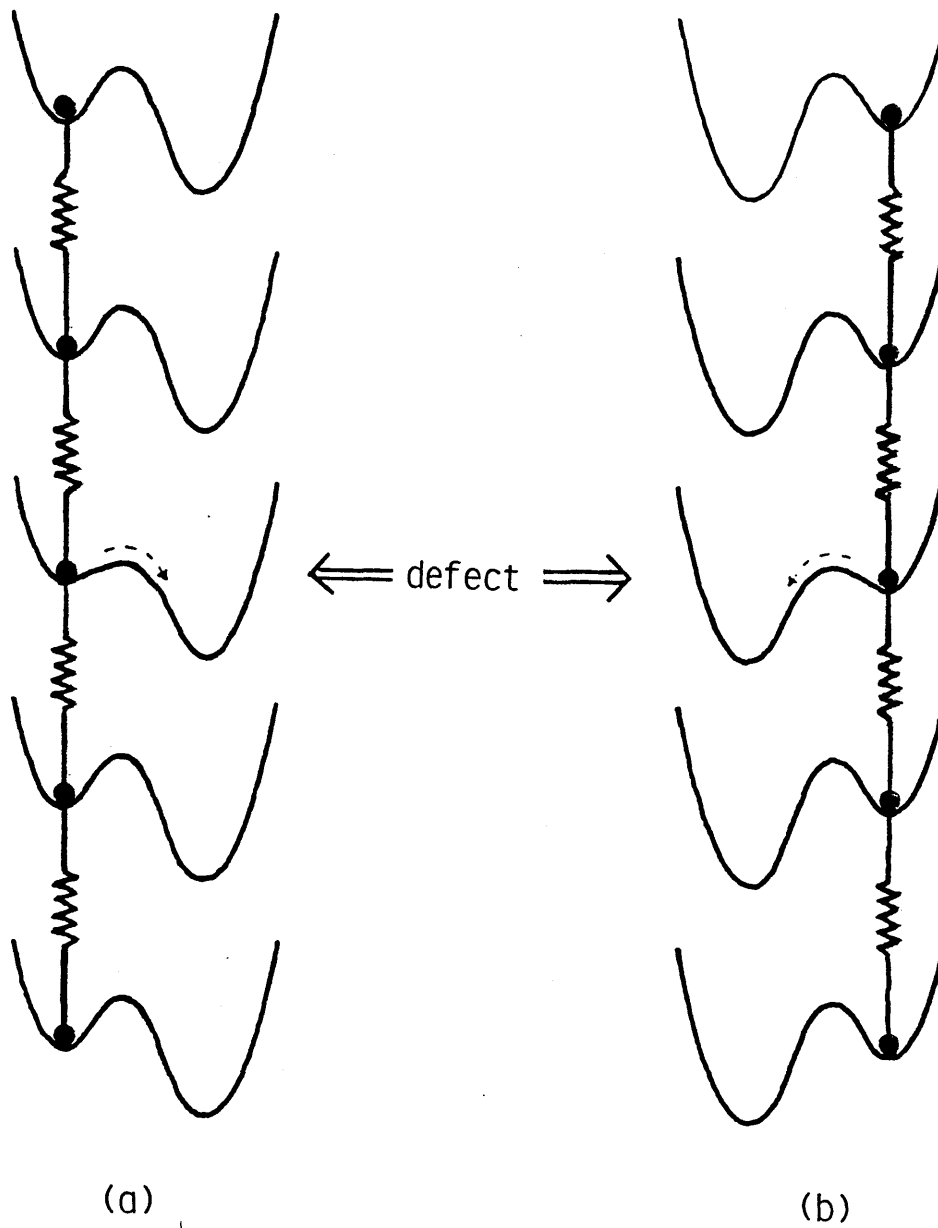


Fig. I-8 Schematic illustration of a symmetrical defect for the direction of the field. (a) $E > 0$, (b) $E < 0$.

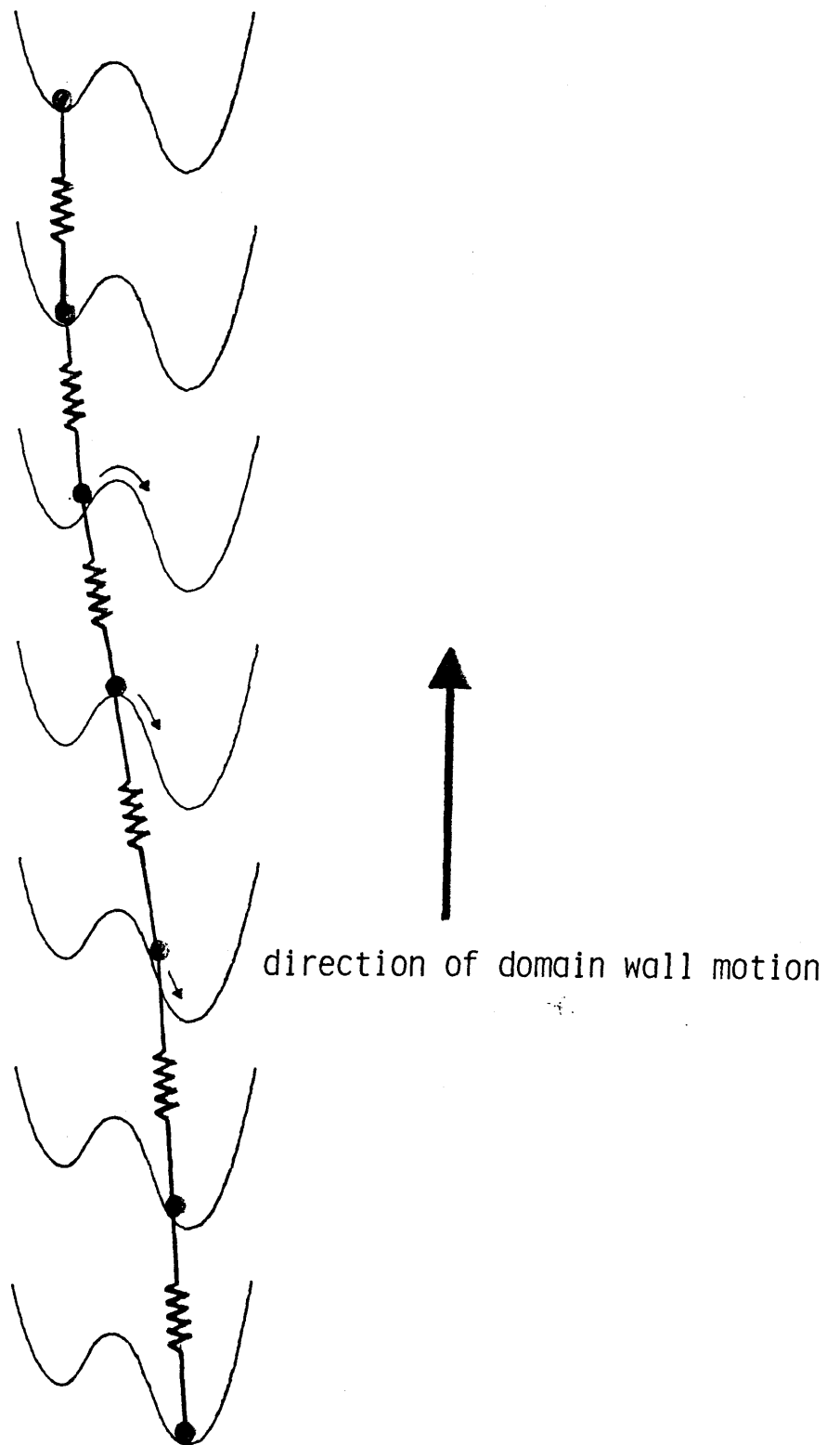


Fig. I-9 Illustration of domain wall motion.

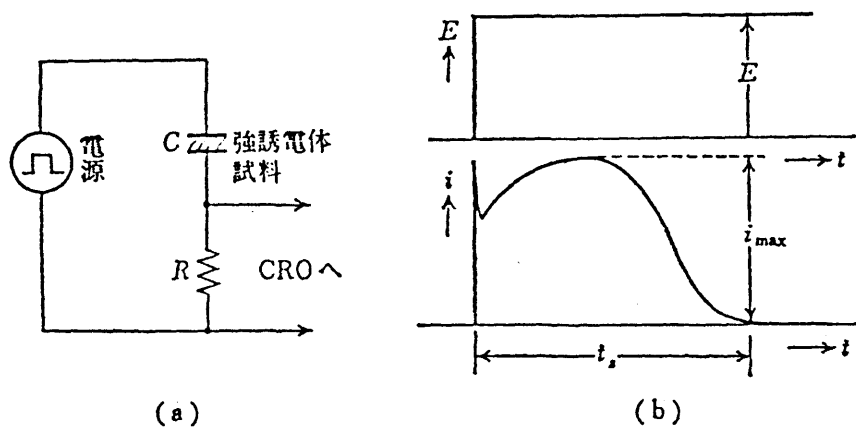


Fig. I-10 分域反転によるスイッチング電流

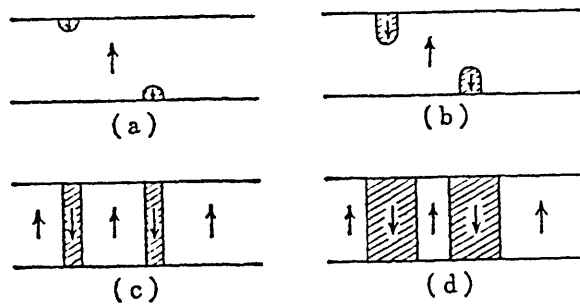


Fig. I-11 分域反転

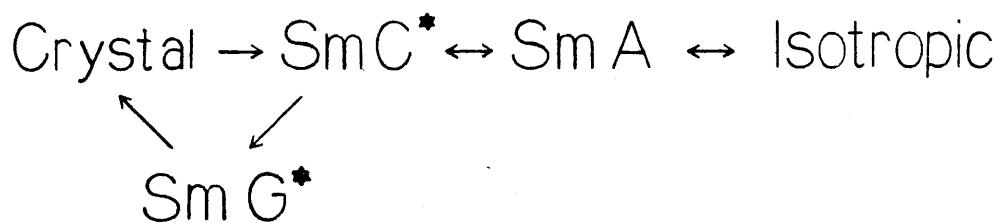


Fig. II -1 Phase sequence of DOBAMBC.

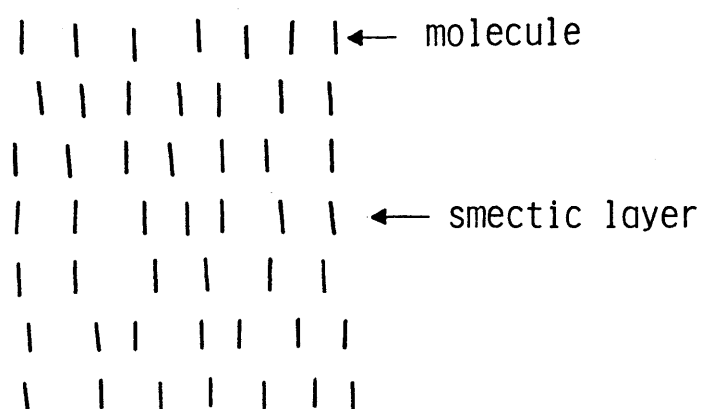


Fig. II -2 Molecular orientation in Sm A phase.



Fig. II -3 Molecular orientation in Sm C phase.

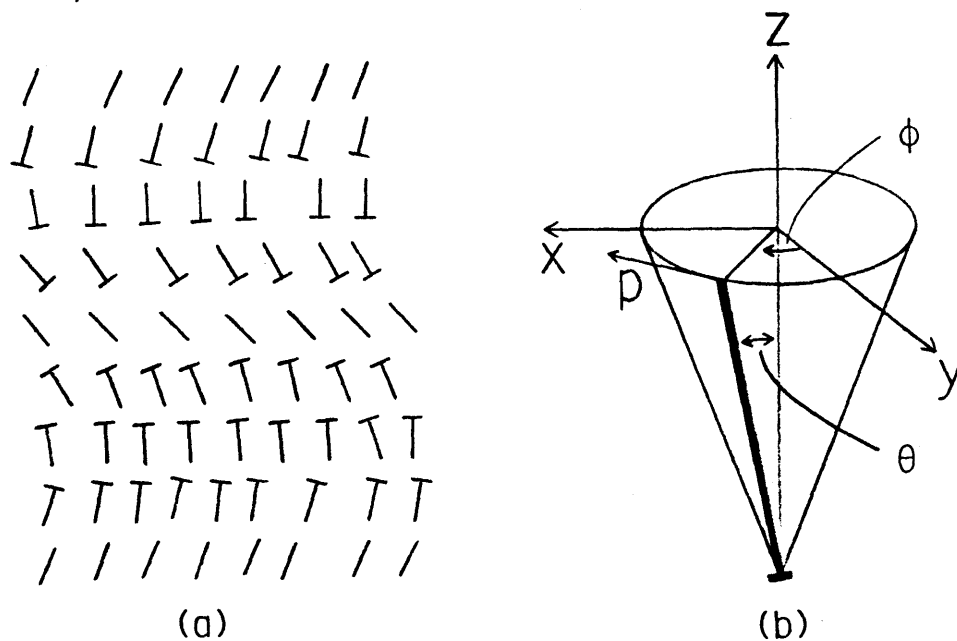


Fig. II -4 (a) Molecular orientation in Sm C* phase. The molecule is represented by nails, with the short bar attached indicating the part of the molecule behind the plane shown.
 (b) Coordinate system for defining tilt angle θ and azimuthal angle ϕ .

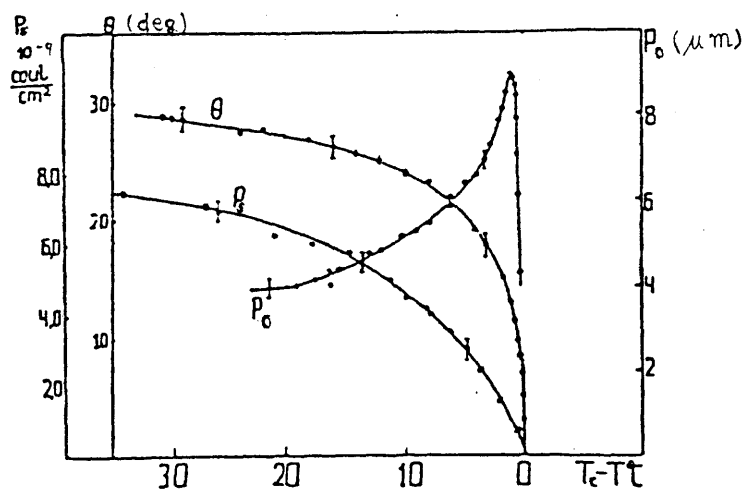


Fig. II -5 Temperature dependence of tilt angle θ , spontaneous polarization P_s , and helix pitch p_0 (ref. II -23).

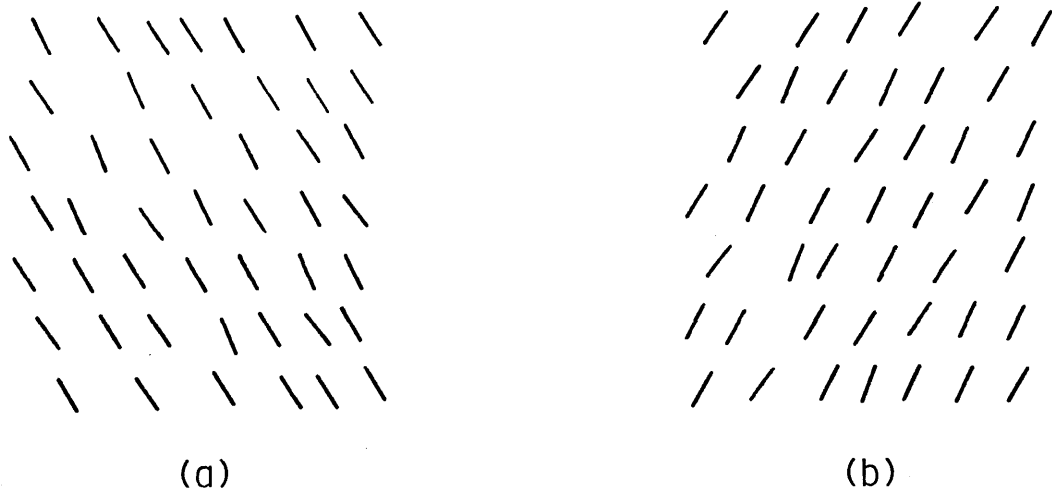


Fig. II -6 Schematic illustration of two types of Sm C structure, down state of polarization (a) and up state (b).

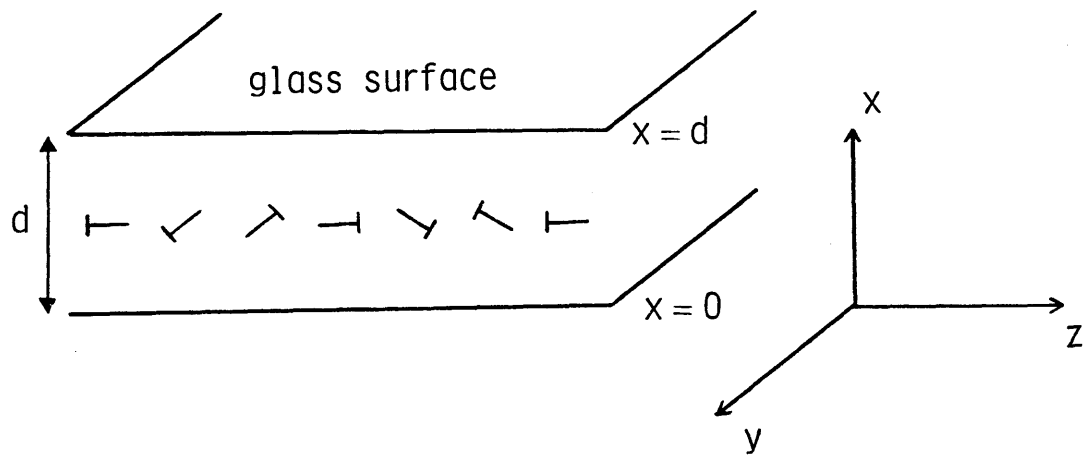
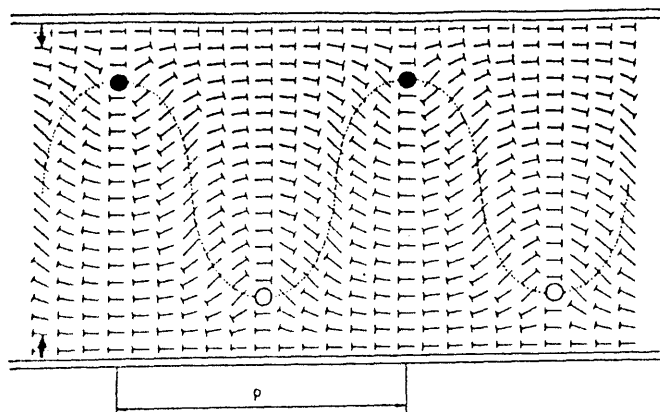
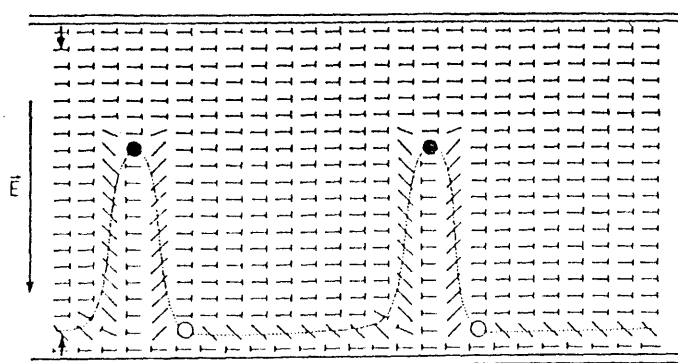


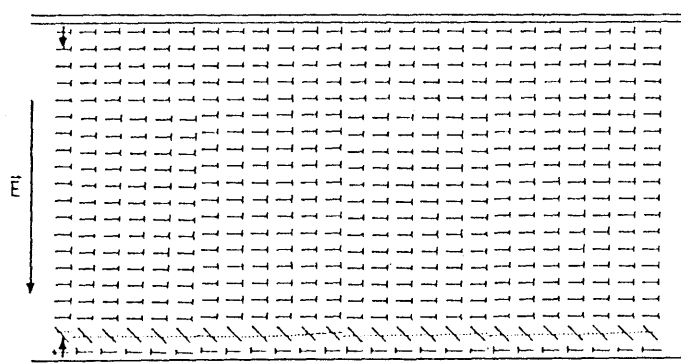
Fig. II -7 Liquid crystal cell and coordinate axes.



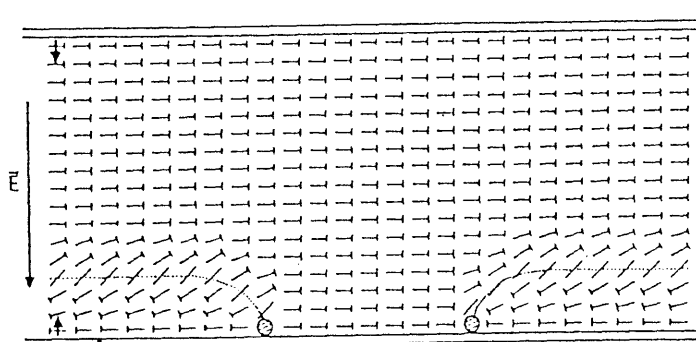
(a)



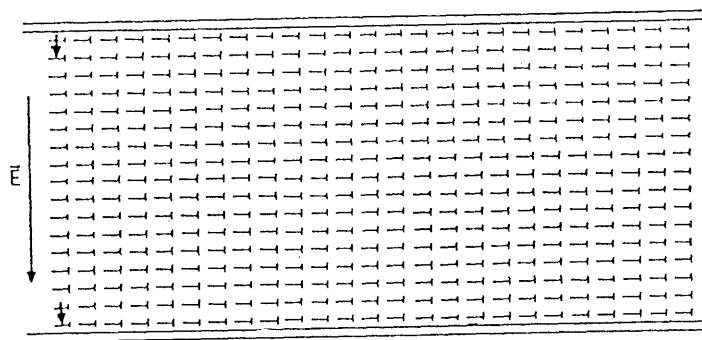
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. II -8 Model for unwinding process of $\text{Sm } C^*$ structure.
Signs \bullet , \circ and \odot are cross sections of $+2\pi$, -2π
and π disclinations.

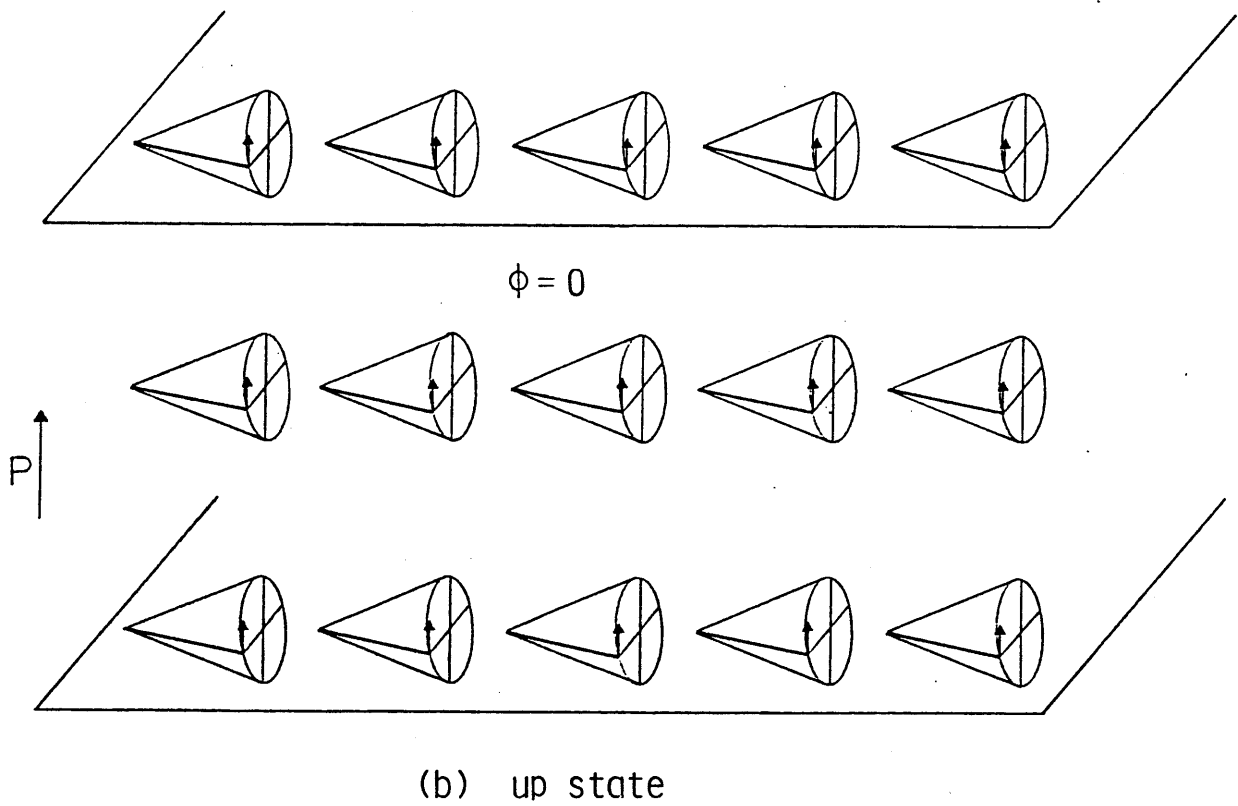
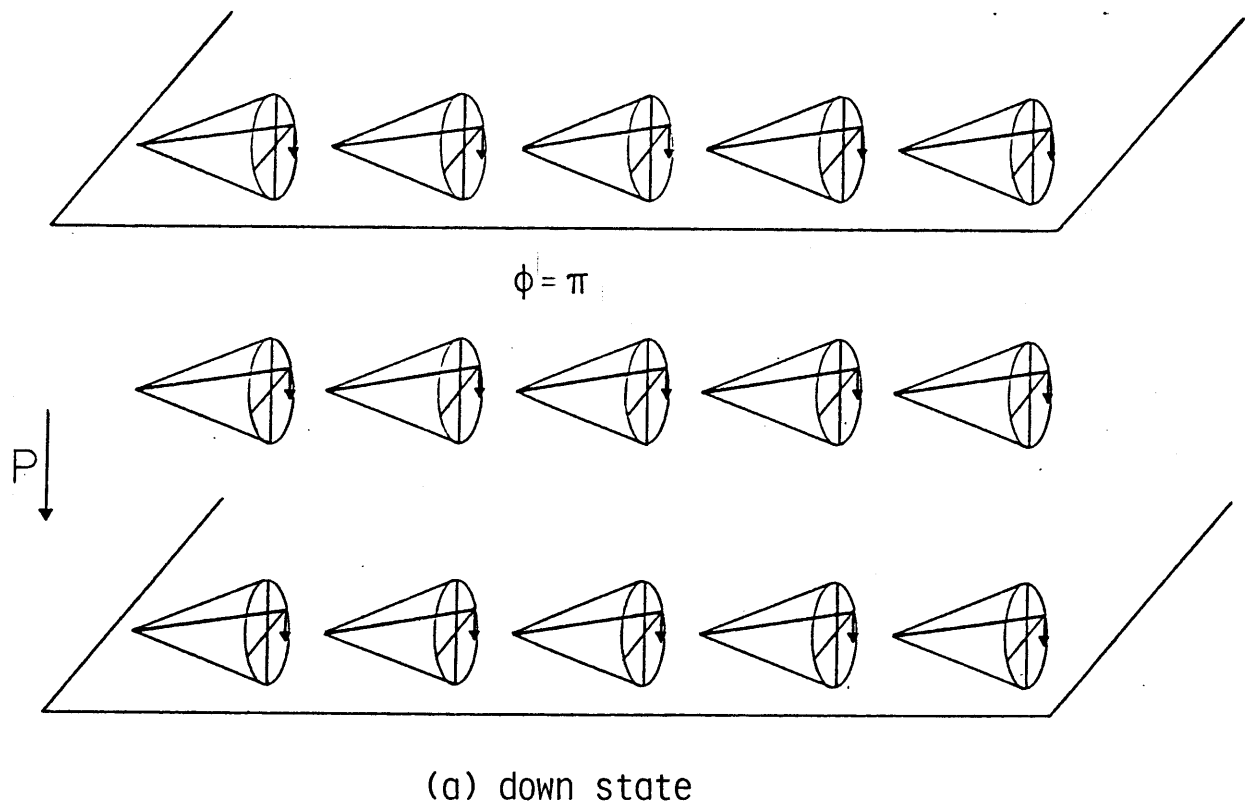
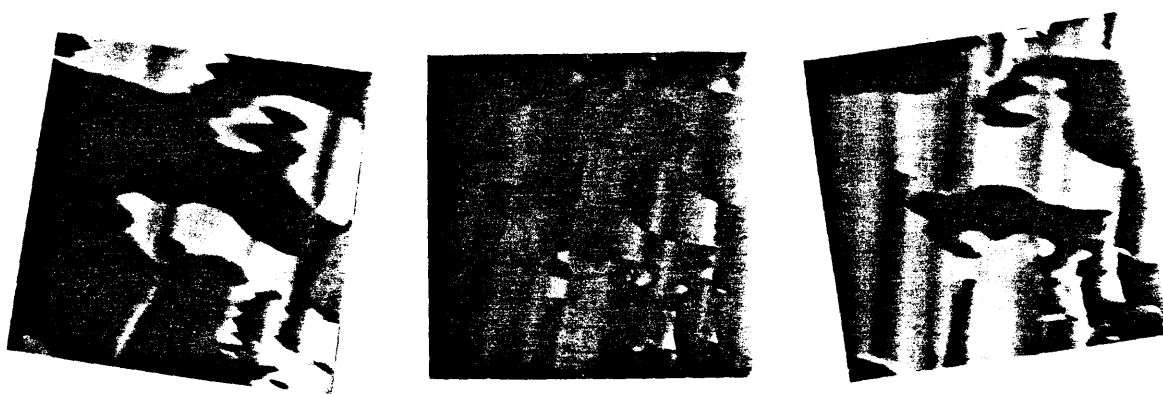
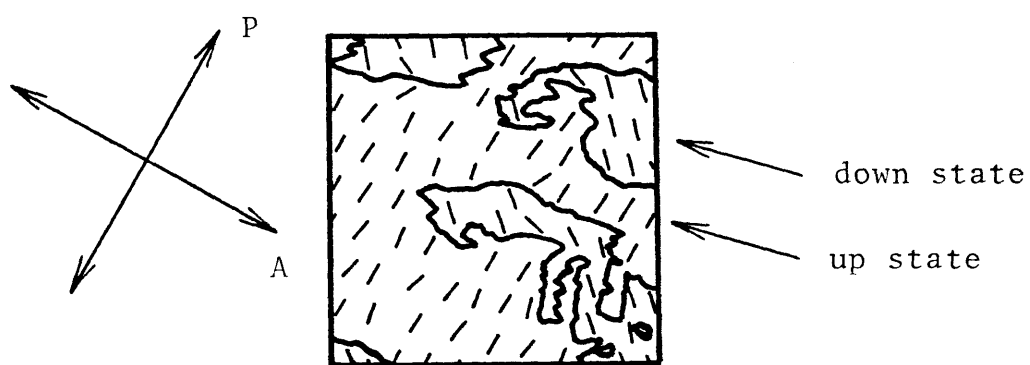


Fig. II -9 Schematic illustration of SSFLC.

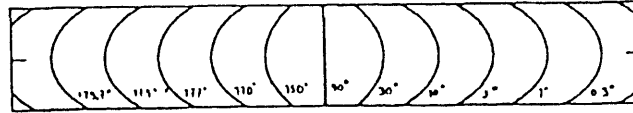


(a)

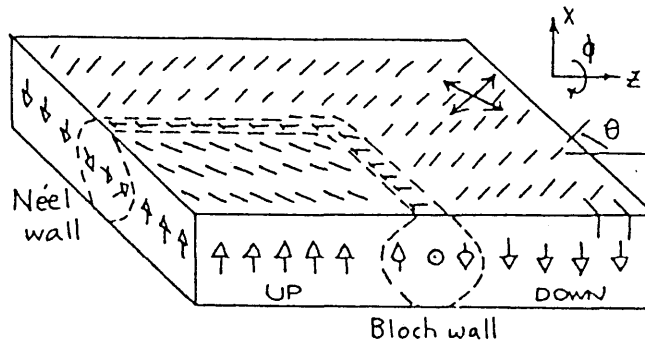


(b)

Fig. II -10 (a) Transmission micrographs of domain structure at three special positions.
 (b) Schematic indication of molecular orientation.



(a)



(b)

Fig. II -11 (a) Contours of constant ϕ .

(b) Schematic of the Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal Structure, showing the tilted smectic with layers normal to the bounding plates, the director orientation, \hat{n} (short lines), and the accompanying ferroelectric polarization, P (arrows). The bounding plates are treated to constrain the director to be parallel to their surfaces, but free to reorient in the surface plane. The result is two stable states of the director field labeled here as UP and DOWN, according to the orientation of P . The displayed structure has both states present, separated by a domain wall, which in analogy to ferromagnets, is a Neél wall where it runs normal to the layers and a Bloch wall where it runs along the layers (ref. II -33).

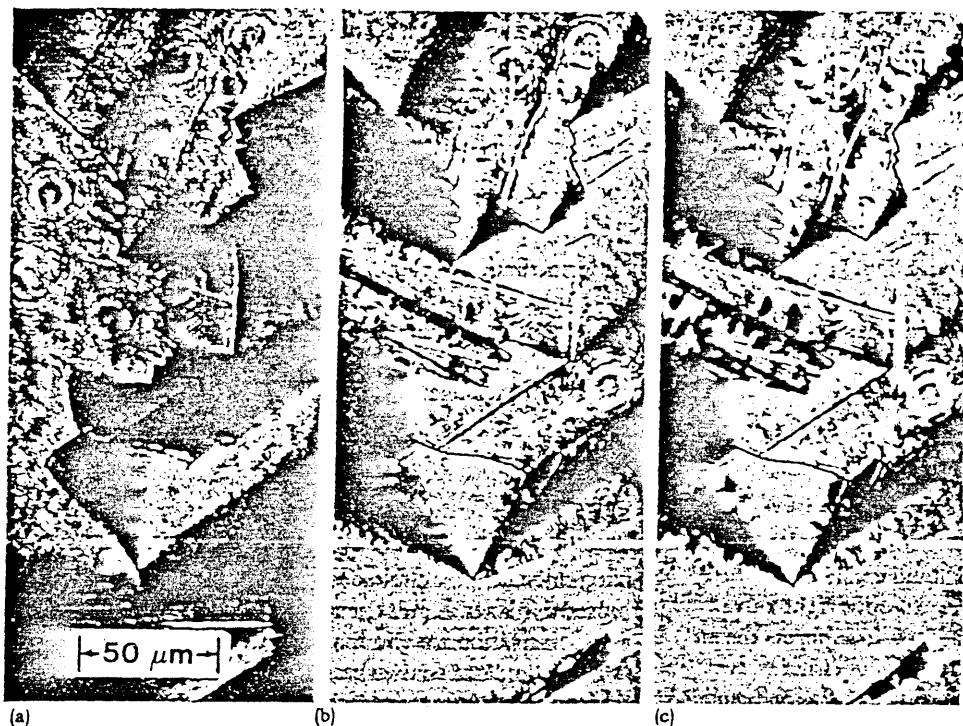


Fig. II -12

Stroboscopic photomicrographs of a DOBAMBC sample switching under the influence of an applied field step. Sample temperature is 68 °C, thickness is uniform and about 1 μm, and applied voltage is 12 V. Frame (a) sample before field is applied; (b) 150 μs after field onset: note rotation of brushes in lower portion of frame, and nucleation of domains; (c) 300 μs after field onset: note saturation of brush rotation angle, and growth of domains (ref. II -32).

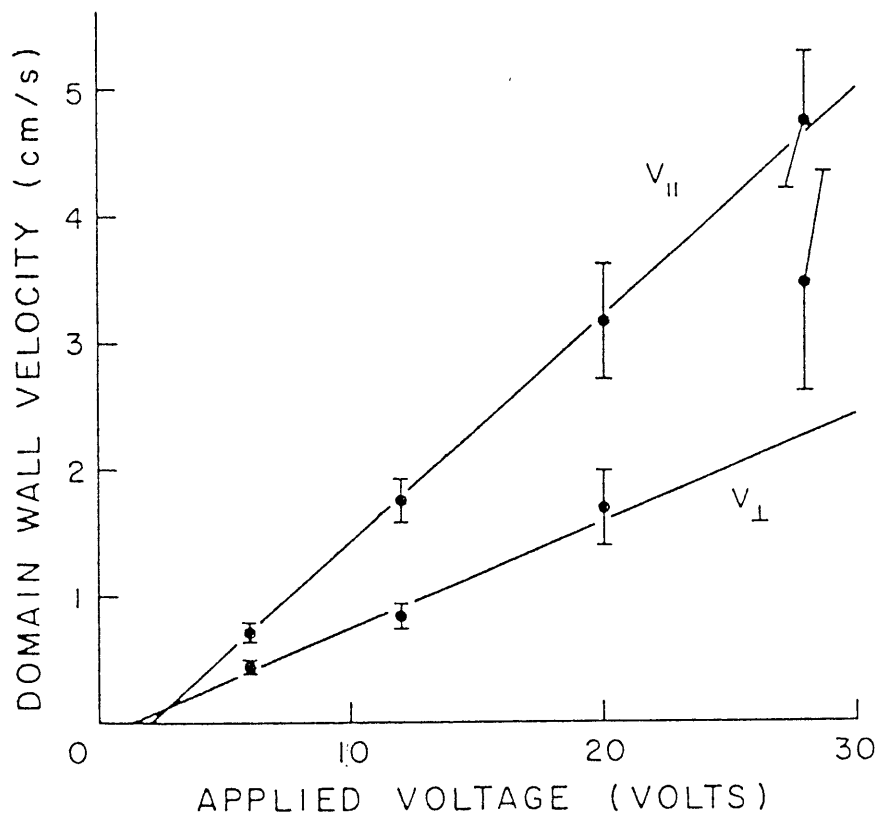


Fig. II -13 Domain wall velocity vs applied voltage. Velocity parallel to the smectic layers is about 2.1 times greater than the velocity perpendicular to the layers(ref. II -32).

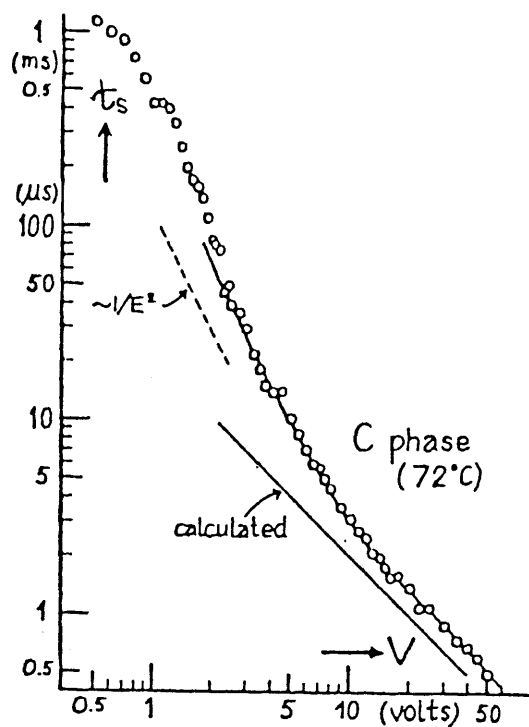


Fig. II -14 Dependence of the switching time on applied voltage (ref. II -33).

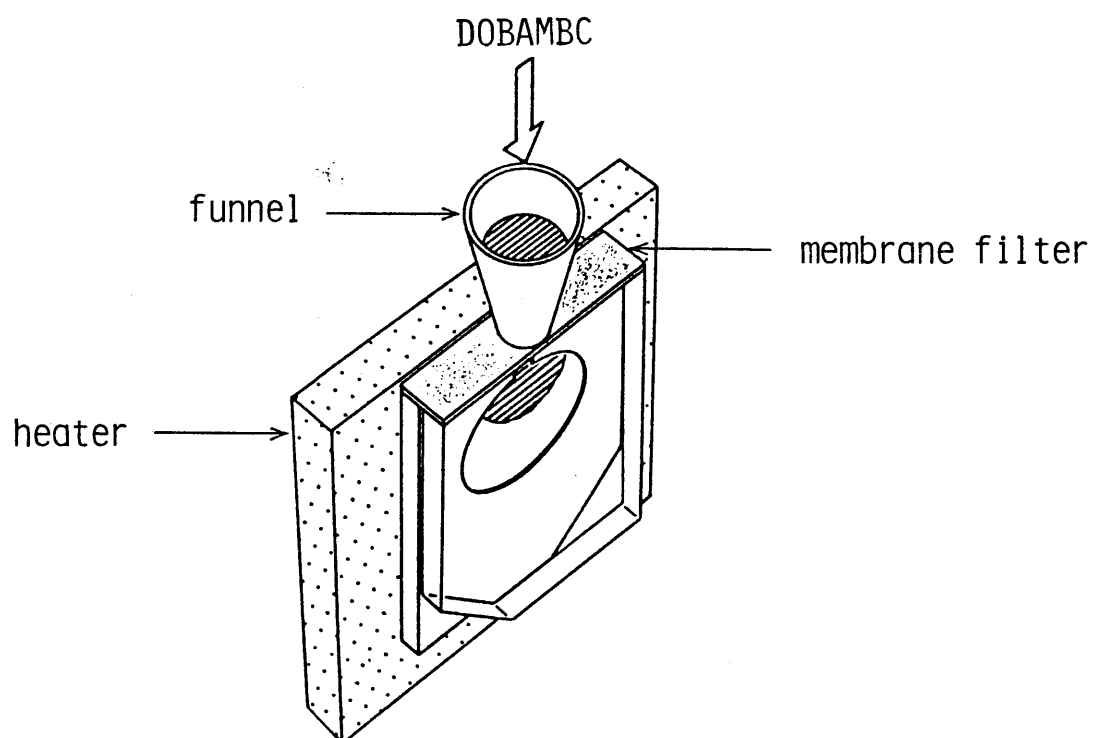
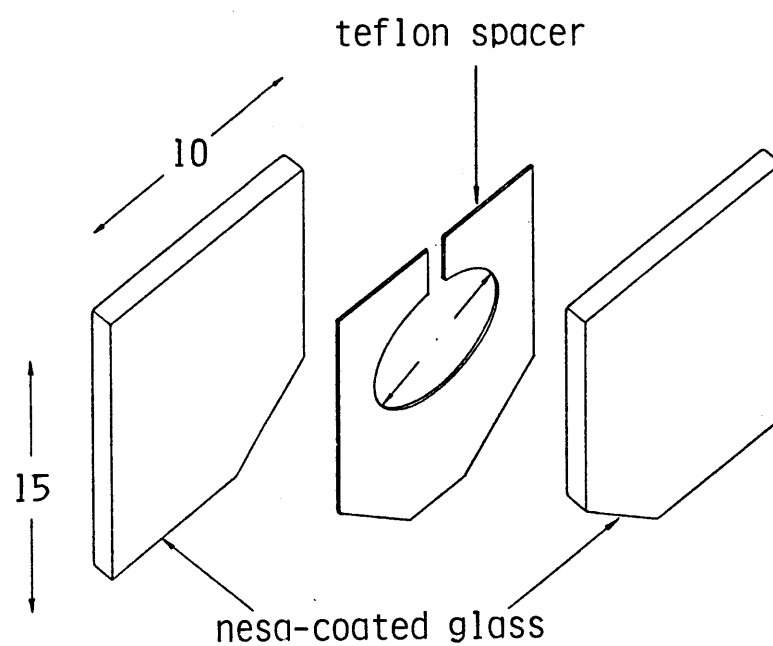
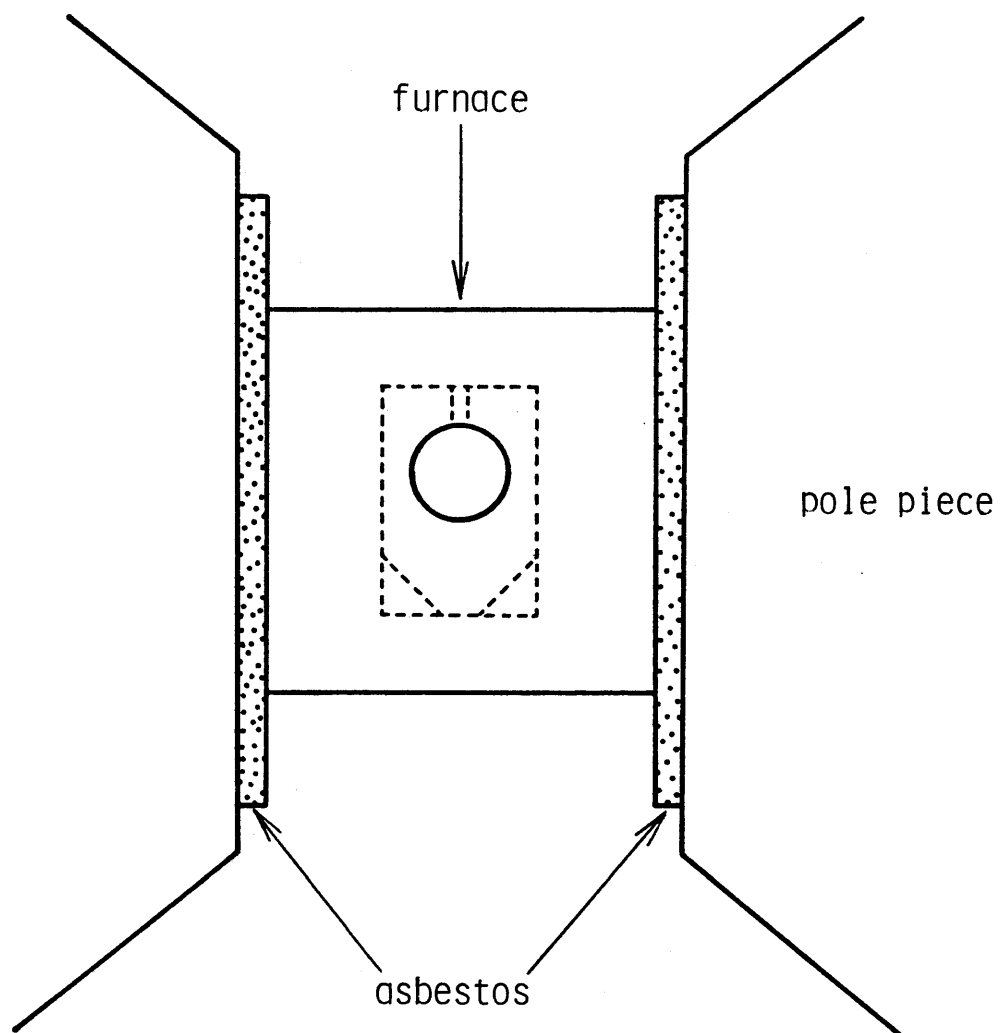


Fig. III-1 Schematic illustration
of liquid crystal cell.



Fig, III-2 Schematic illustration of furnace and pole pieces of electric magnet.

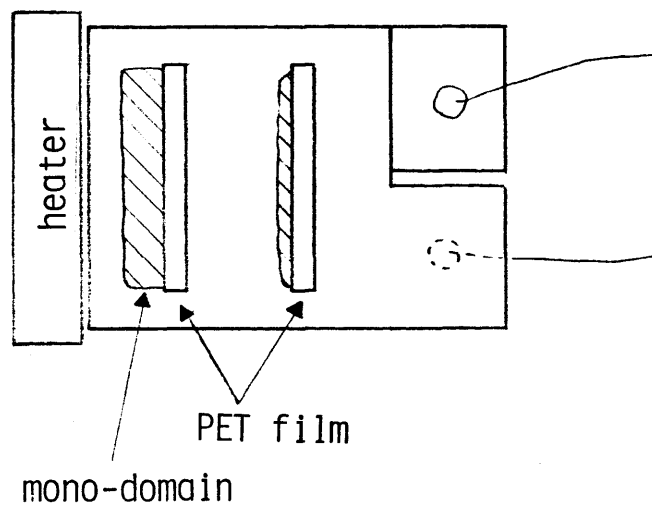
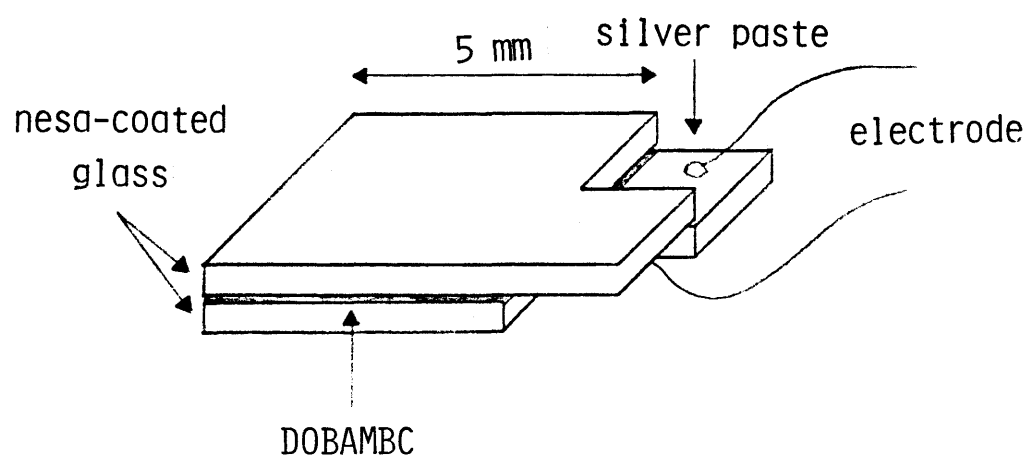
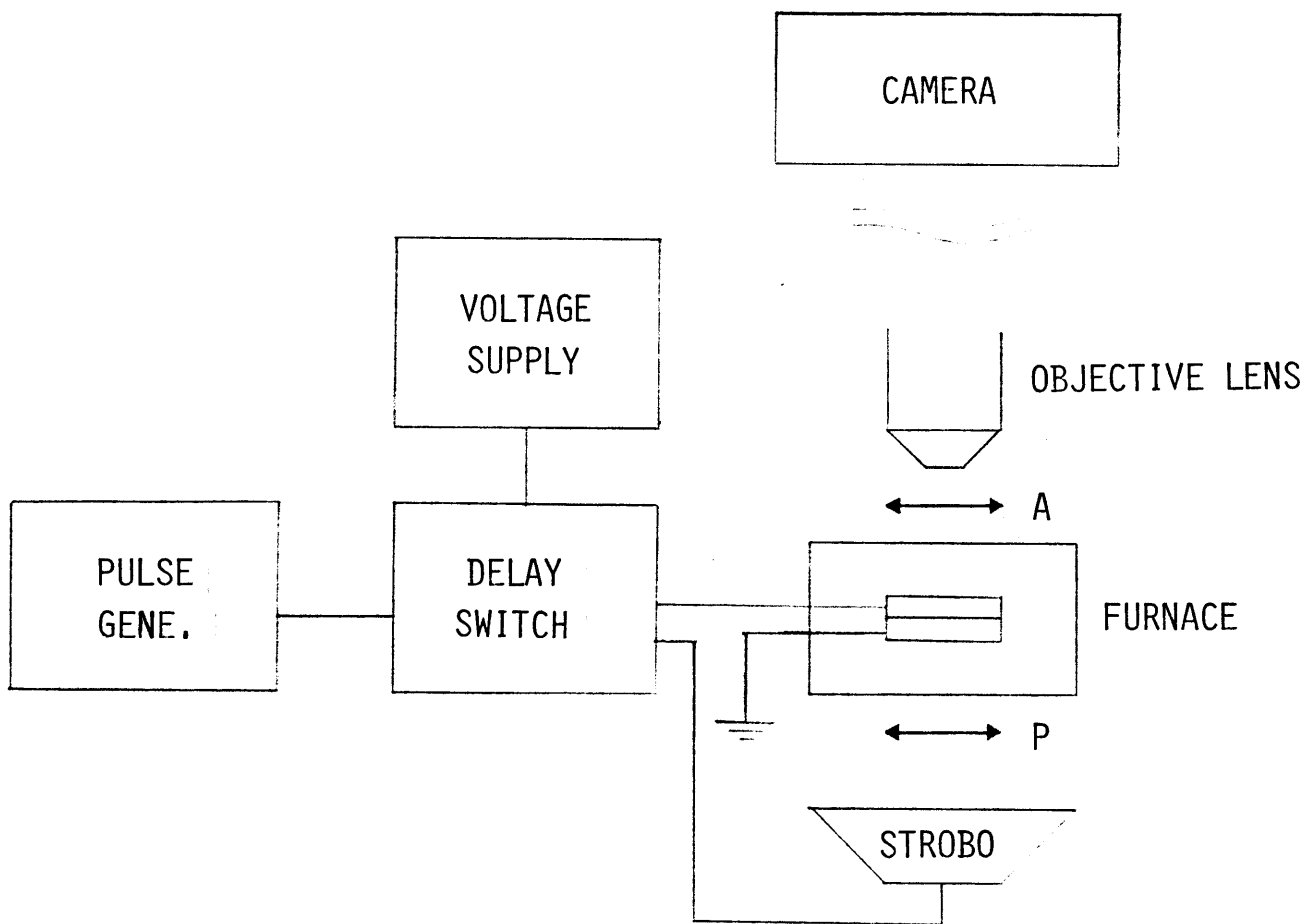
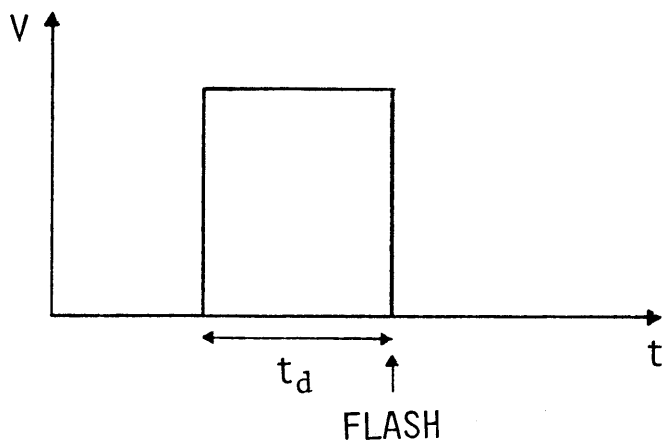


Fig. III -3 Schematic illustration of SSFLC cell.



(a)



(b)

Fig. III -4 (a) Block diagram of the system for taking photographs with pulse light.
(b) Timing chart of applying voltage and flashing.

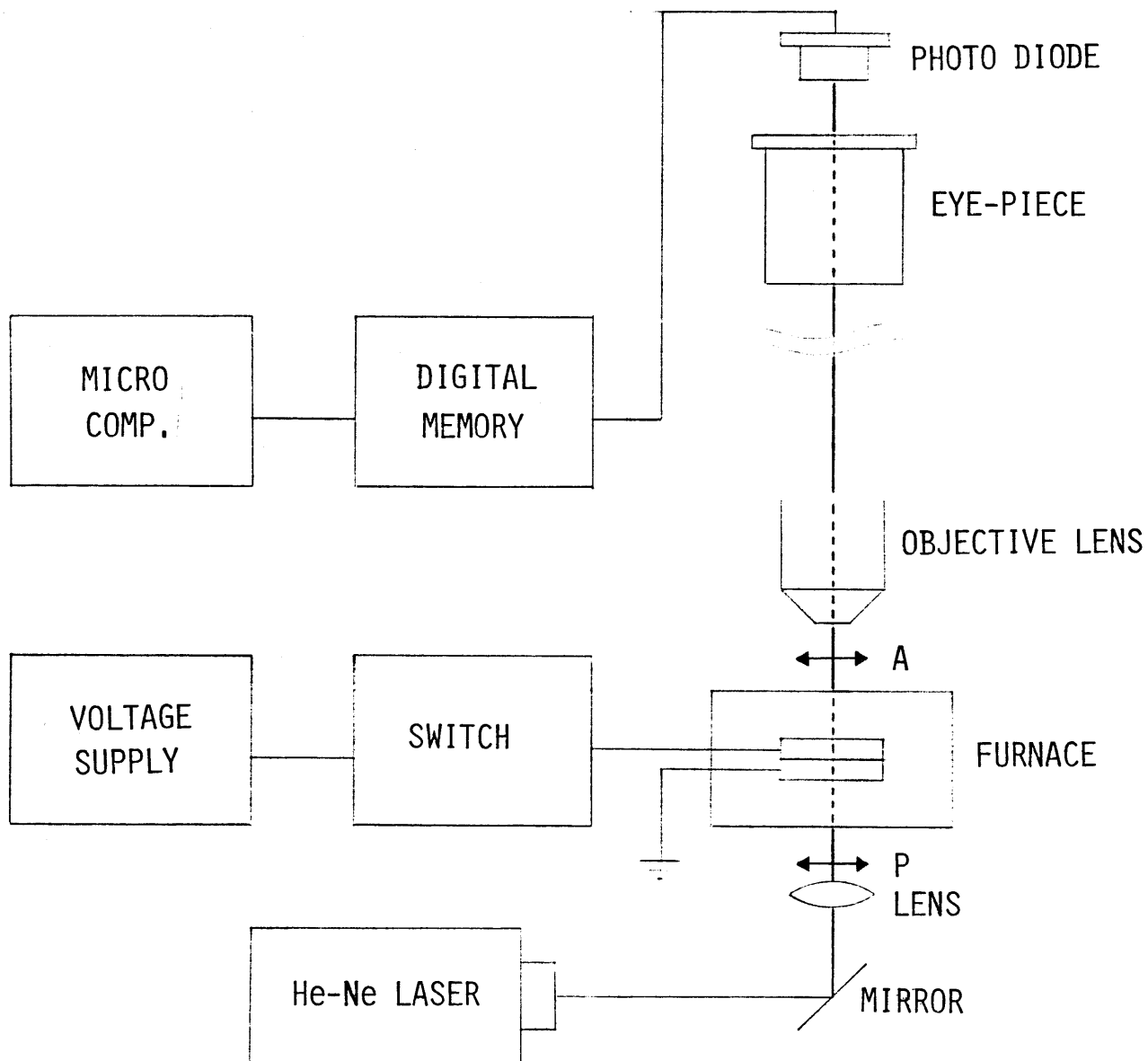
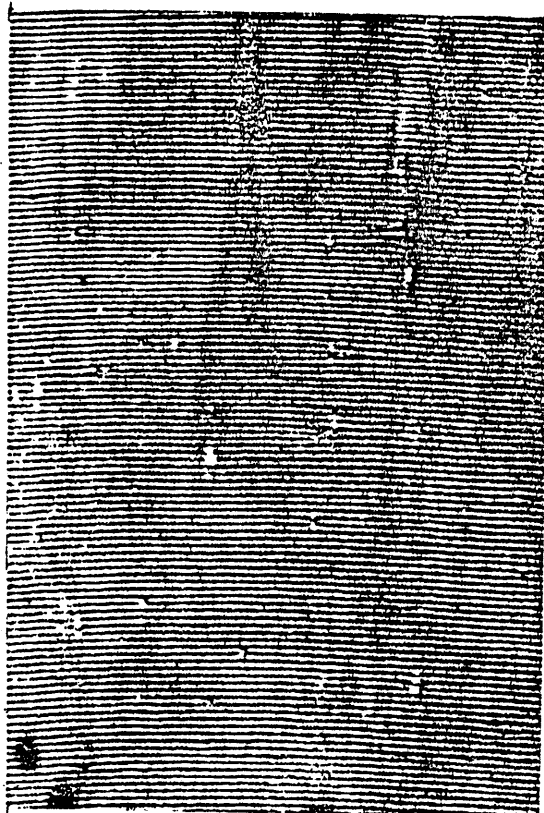
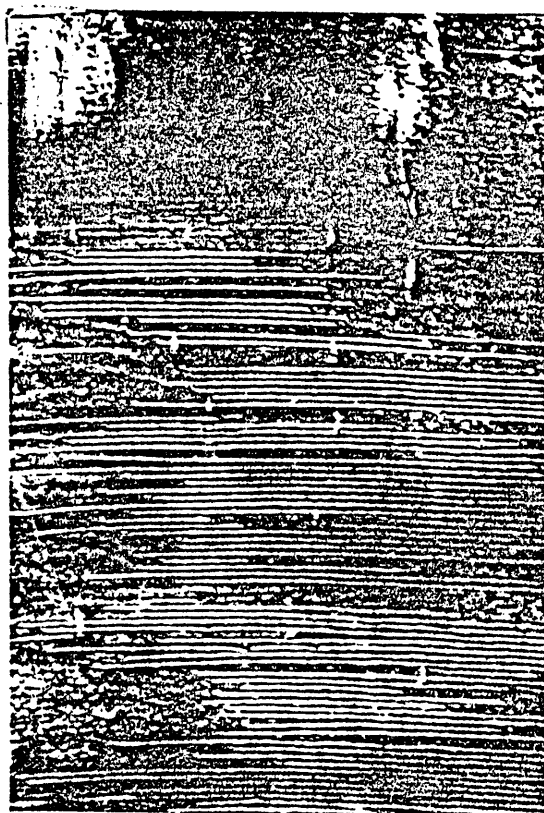


Fig. III -5 Block diagram of laser light transmission experiment.

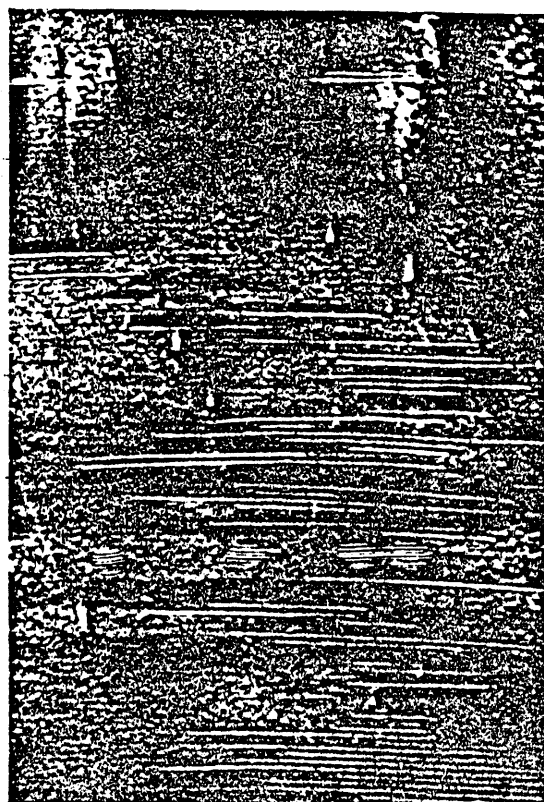
100 μm



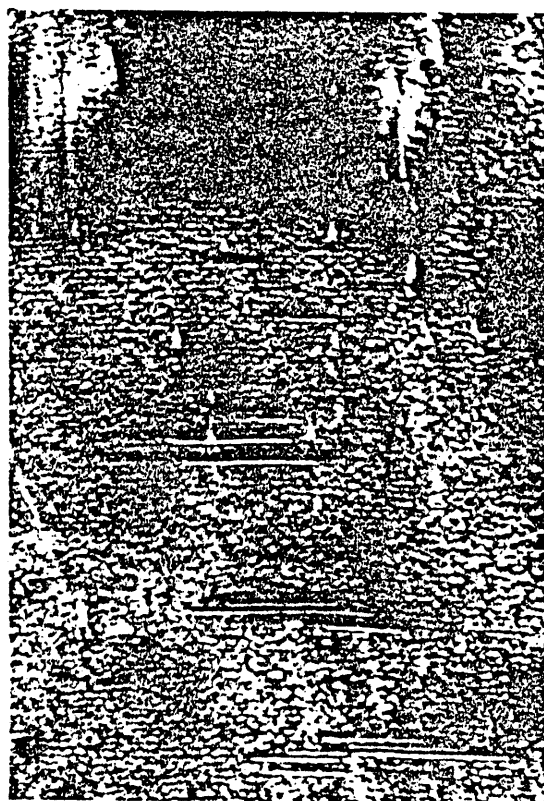
0 sec



0.2 sec



0.3 sec



0.4 sec

Fig. IV-1 The switching process after applying a field(3.0 kV/cm).

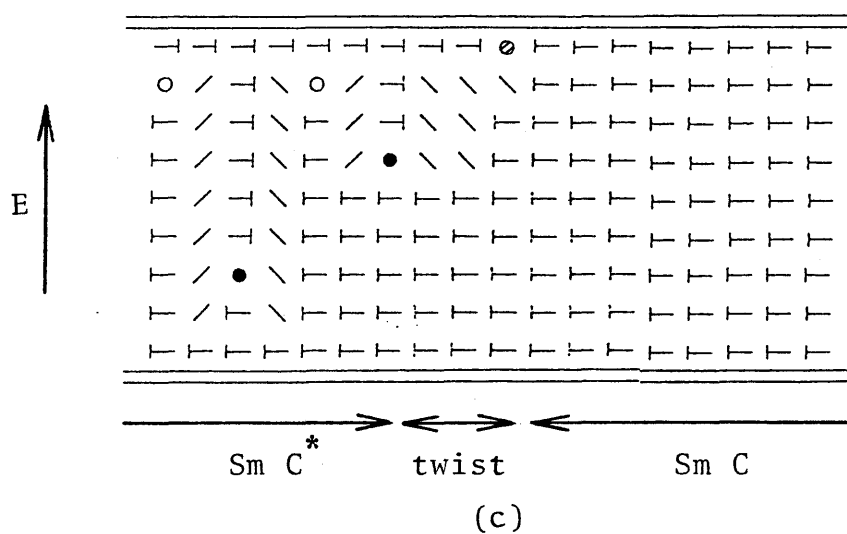
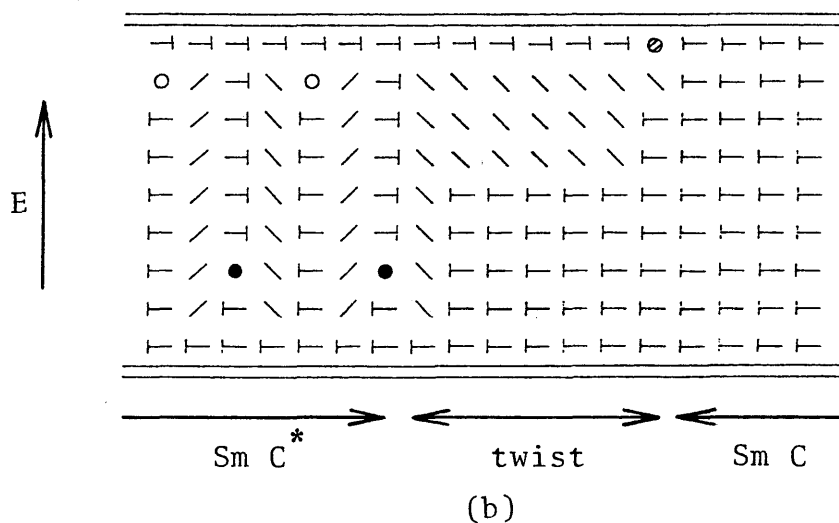
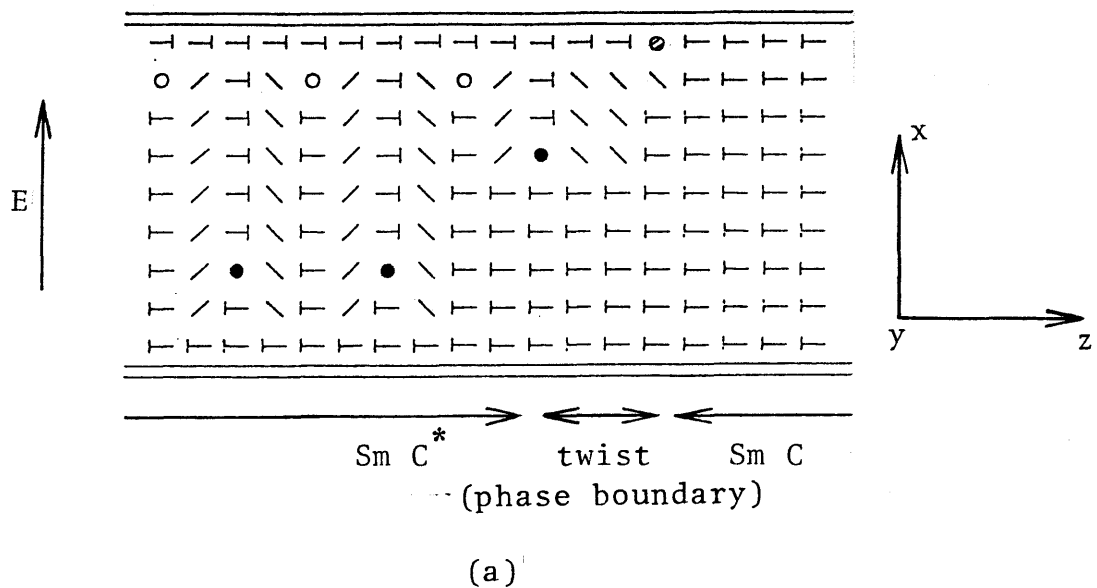
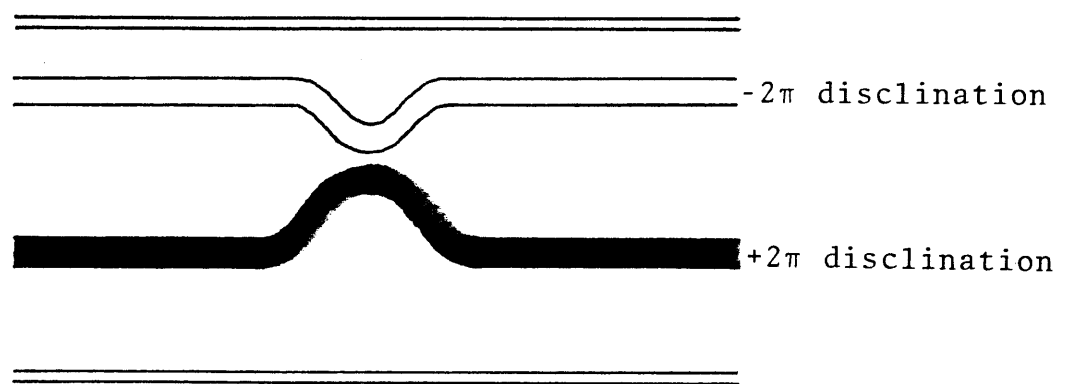
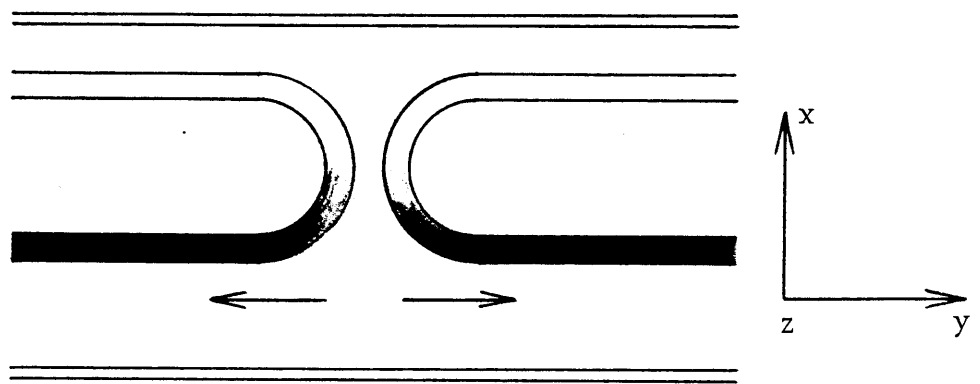


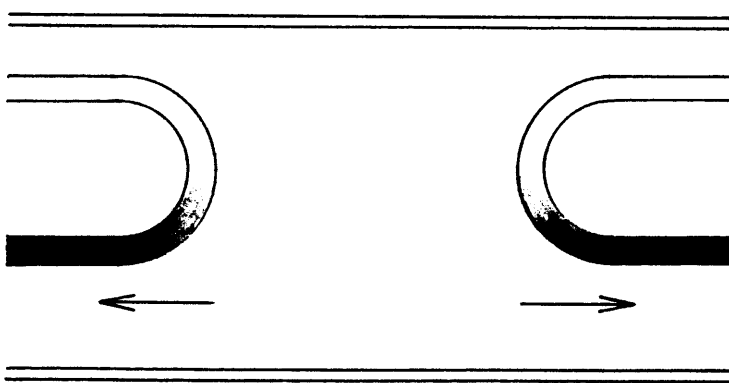
Fig. IV-2 Model for domain wall motion for Sm C^* -Sm C transition. Signs •, ○ and ⊙ are cross sections of $+2\pi$, -2π and π disclinations.



(a)



(b)



(c)

Fig. IV-3 Schematic illustration of combination and annihilation process of a pair of +2 π and -2 π disclinations.

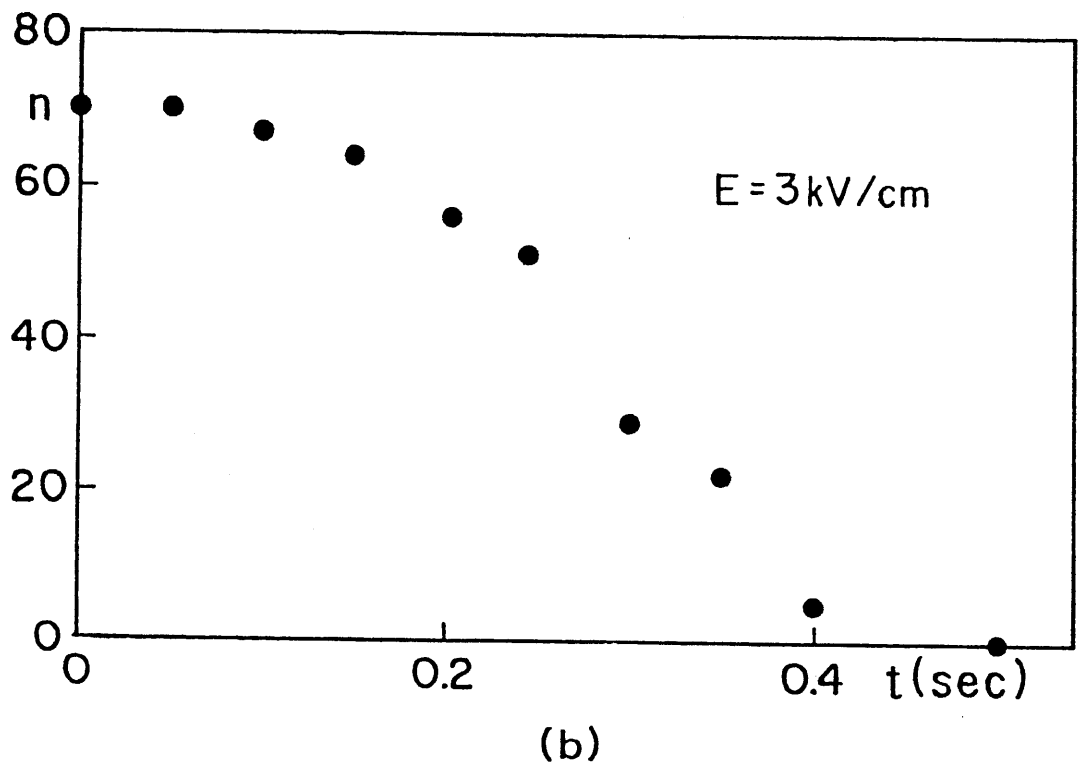
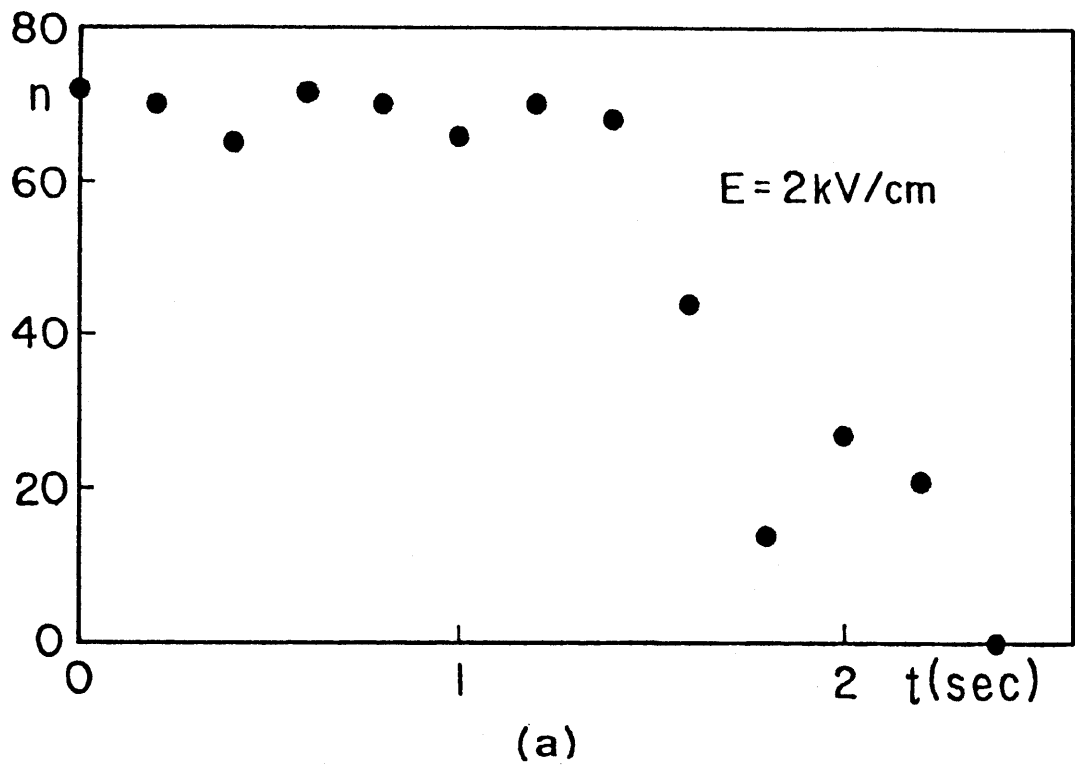


Fig. IV-4 The time dependence of the number of disclinations.
(a) $E = 2.0 \text{ kV/cm}$ and (b) $E = 3.0 \text{ kV/cm}$.

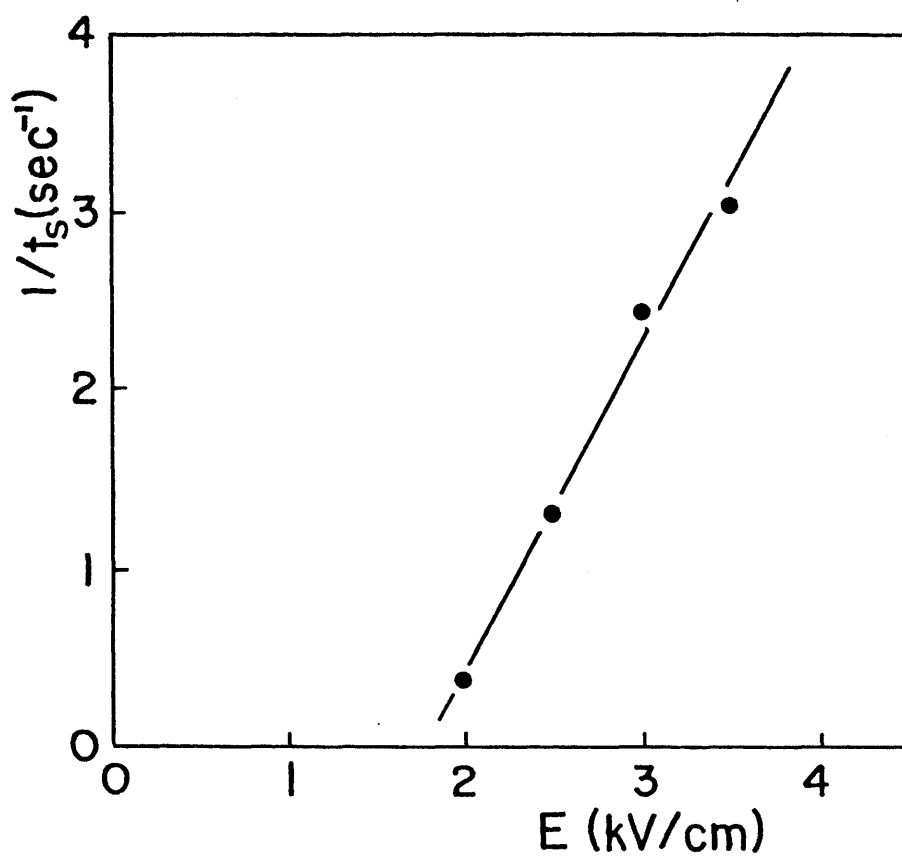
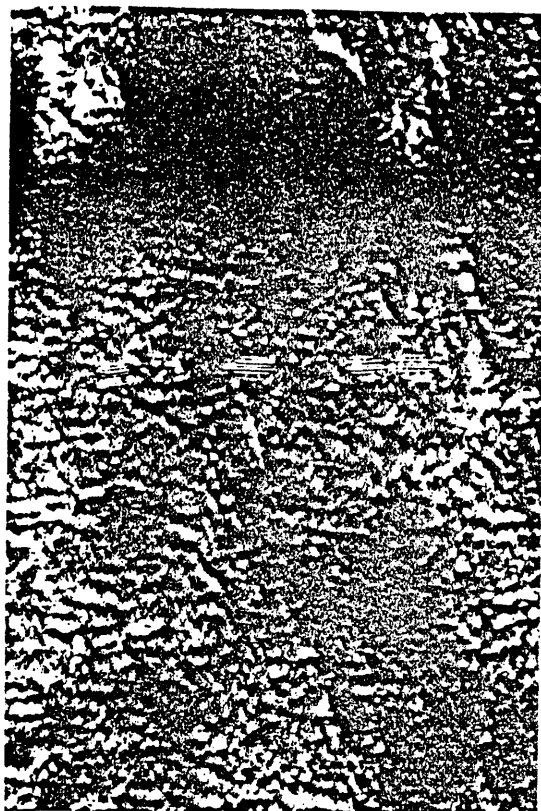


Fig. IV-5 The field dependence of the inverse switching time.

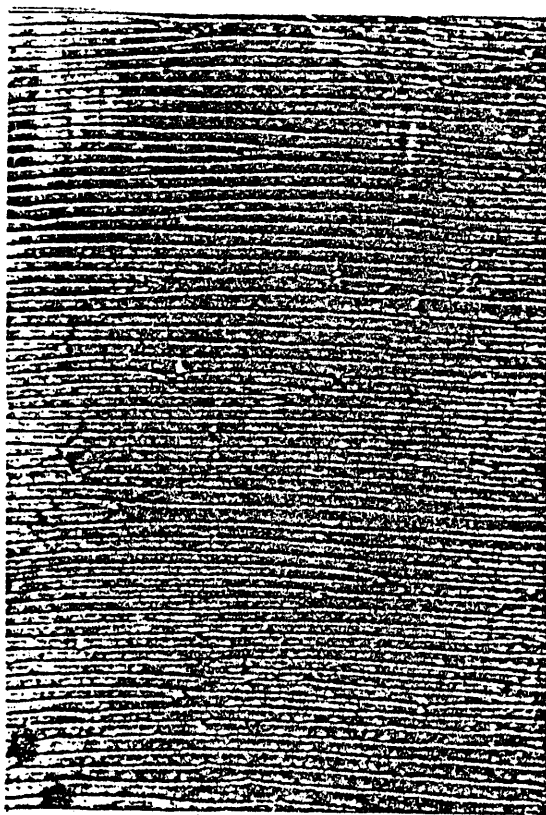
100 μm



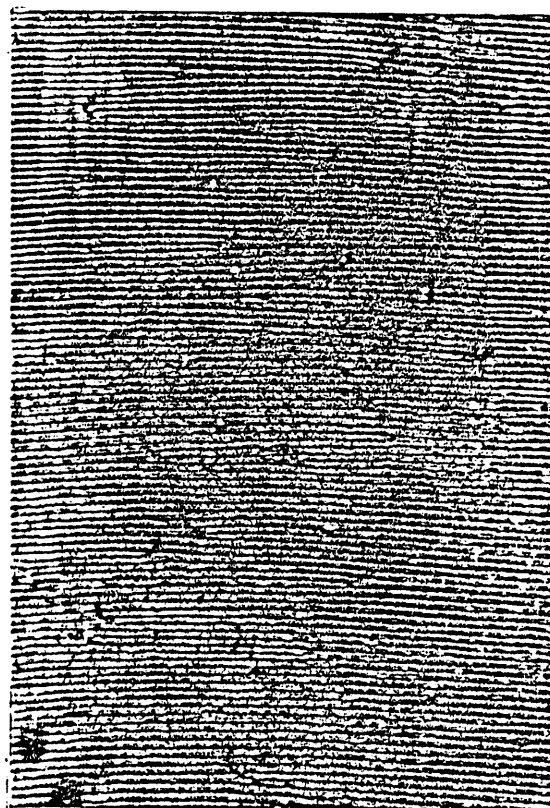
0 sec



1 sec

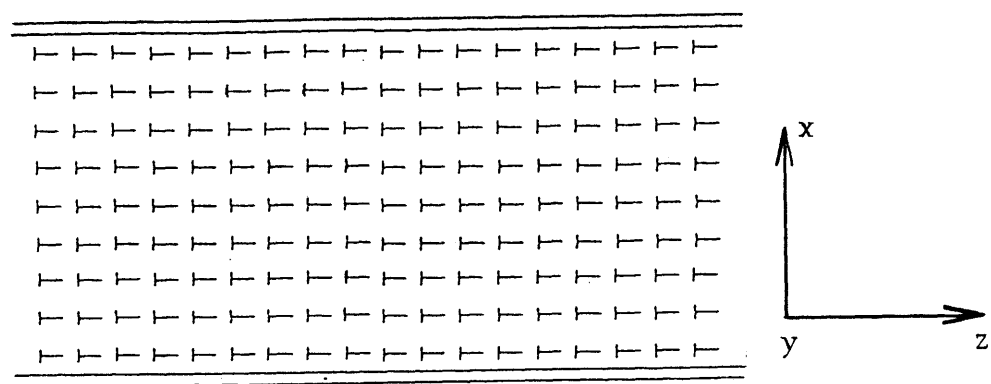


1.5 sec

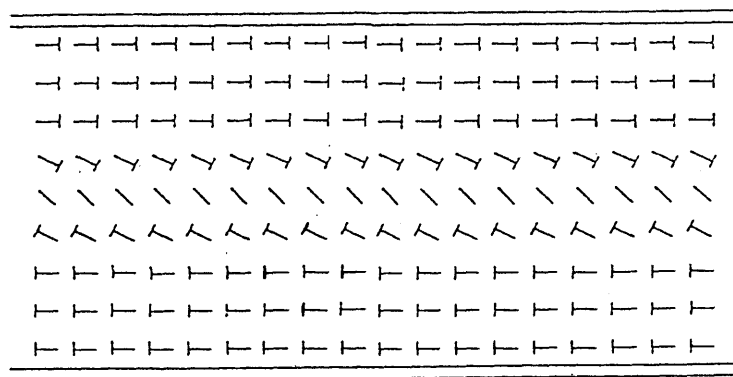


10 sec

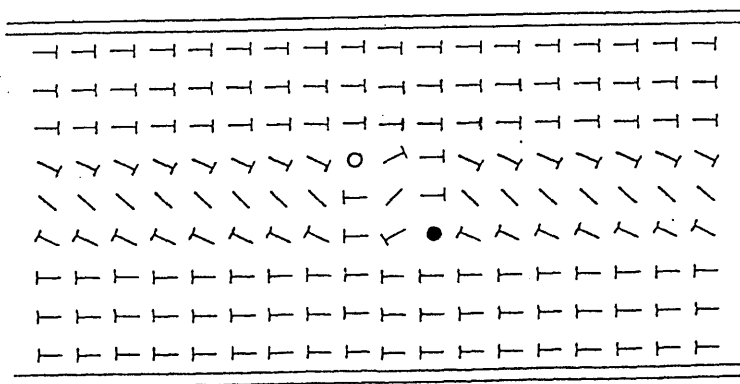
Fig. IV-6 Transition process from Sm C to Sm C* phase after removing an applied field.



(a)



(b)



(c)

Fig. IV-7 Nucleation process of the 2π disclination loop.

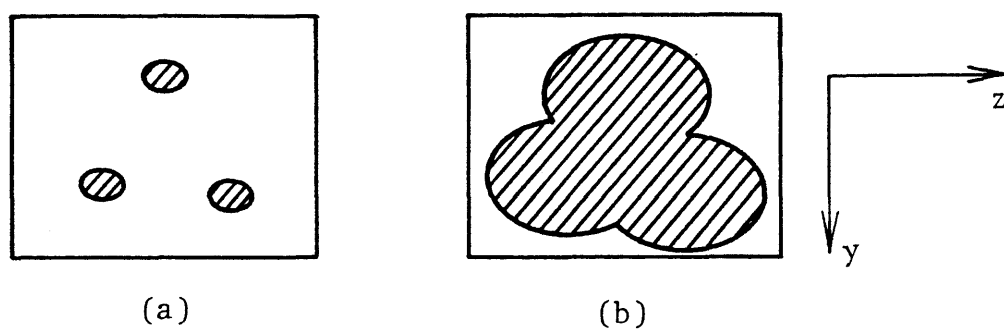


Fig. IV-8 Schematic illustration of nucleation of π disclination loops and their growth.

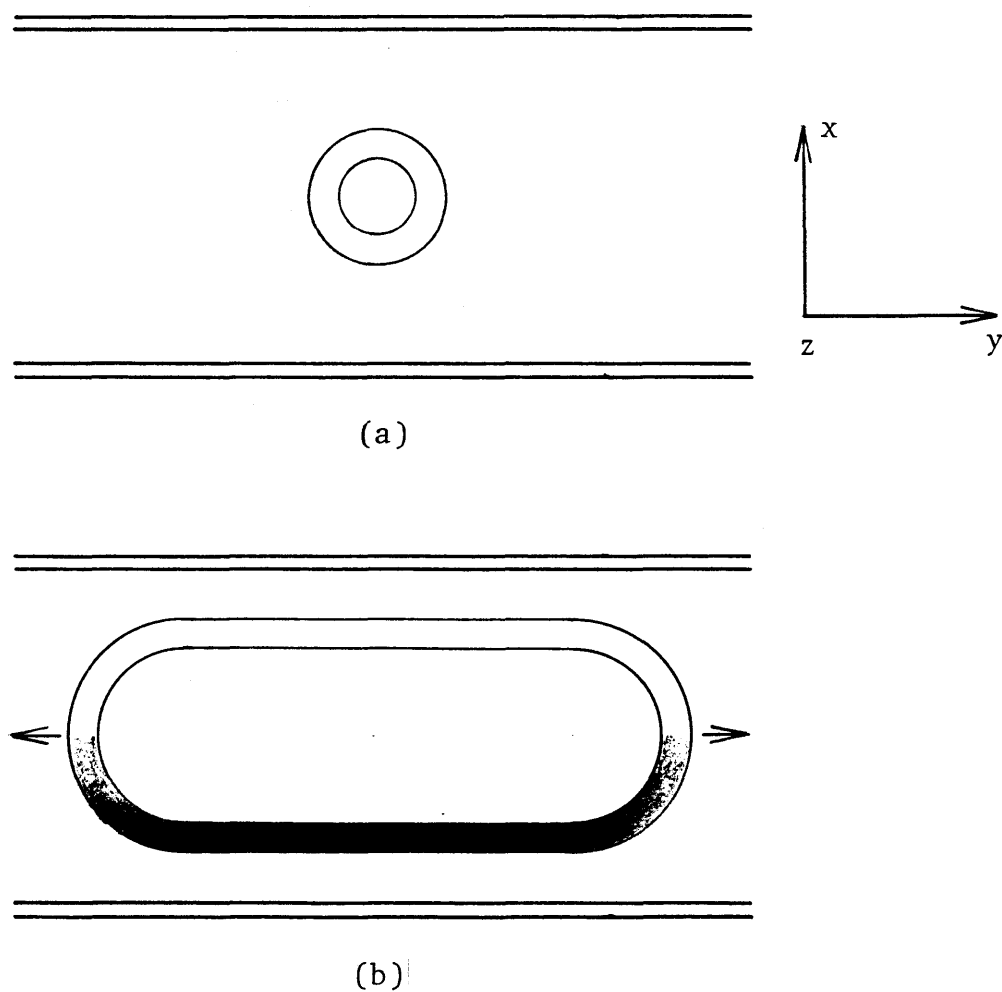
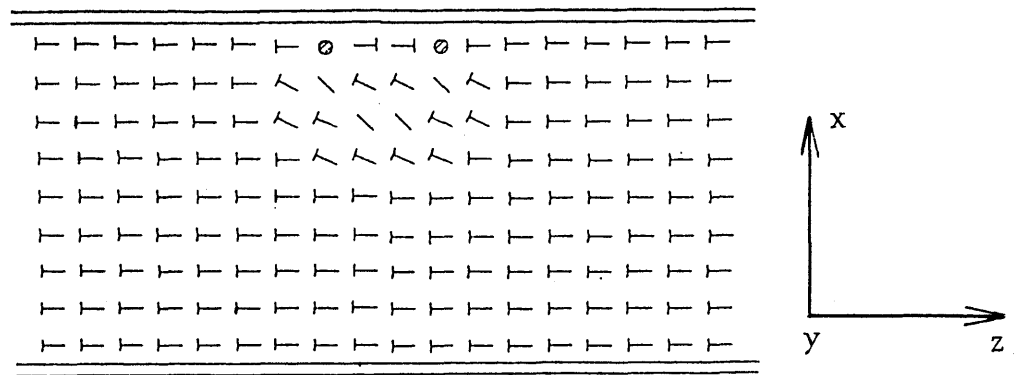
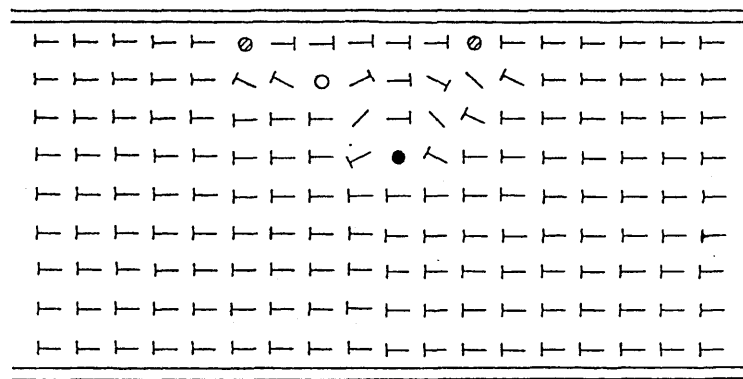


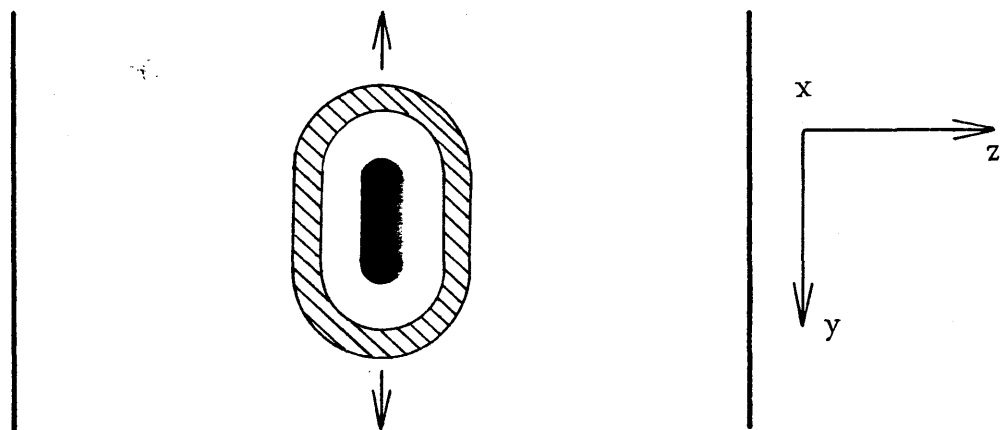
Fig. IV-9 Schematic illustration of nucleation of the 2π disclination loop and their growth.



(a)



(b)



(c)

Fig. IV-10 Another type of nucleation process.
The 2π disclination is surrounded
by the π disclination.

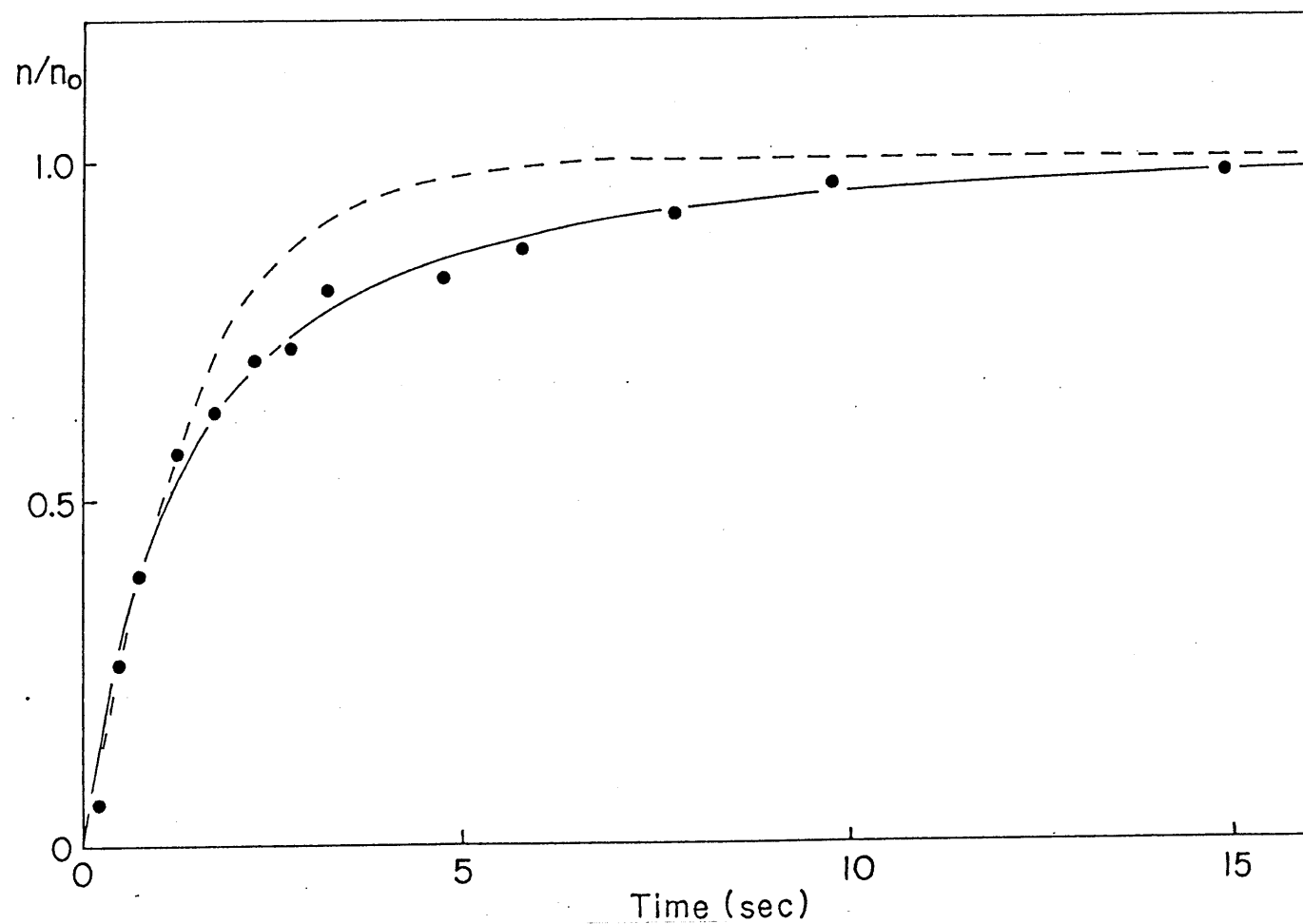


Fig. IV-11 Time dependence of the number of disclinations. Dots shows observed data and the solid line is calculated by the expression (IV-13). Dashed line is obtained by putting $R_0=0.68$ in the expression (IV-10).

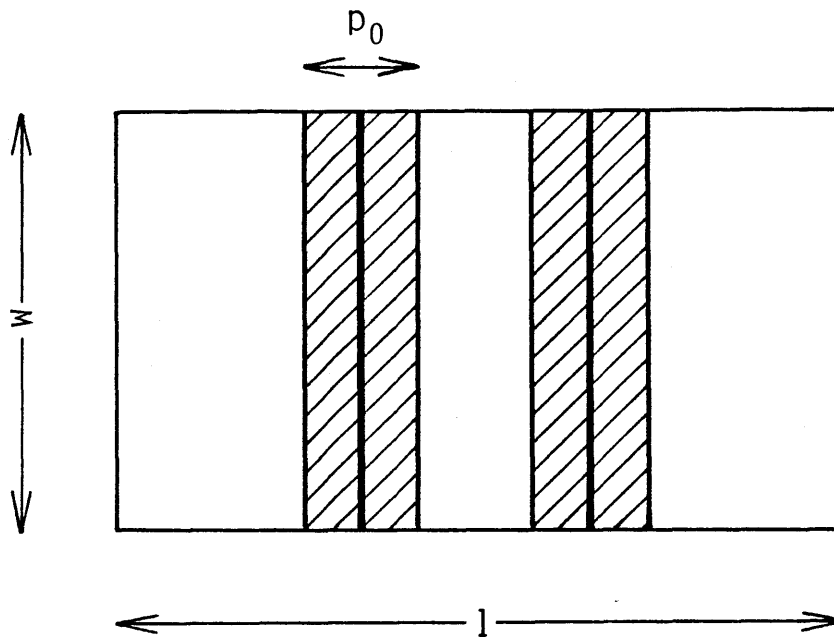


Fig. IV-12 Schematic illustration of dead zone (hatched areas), where no nucleation occurs.

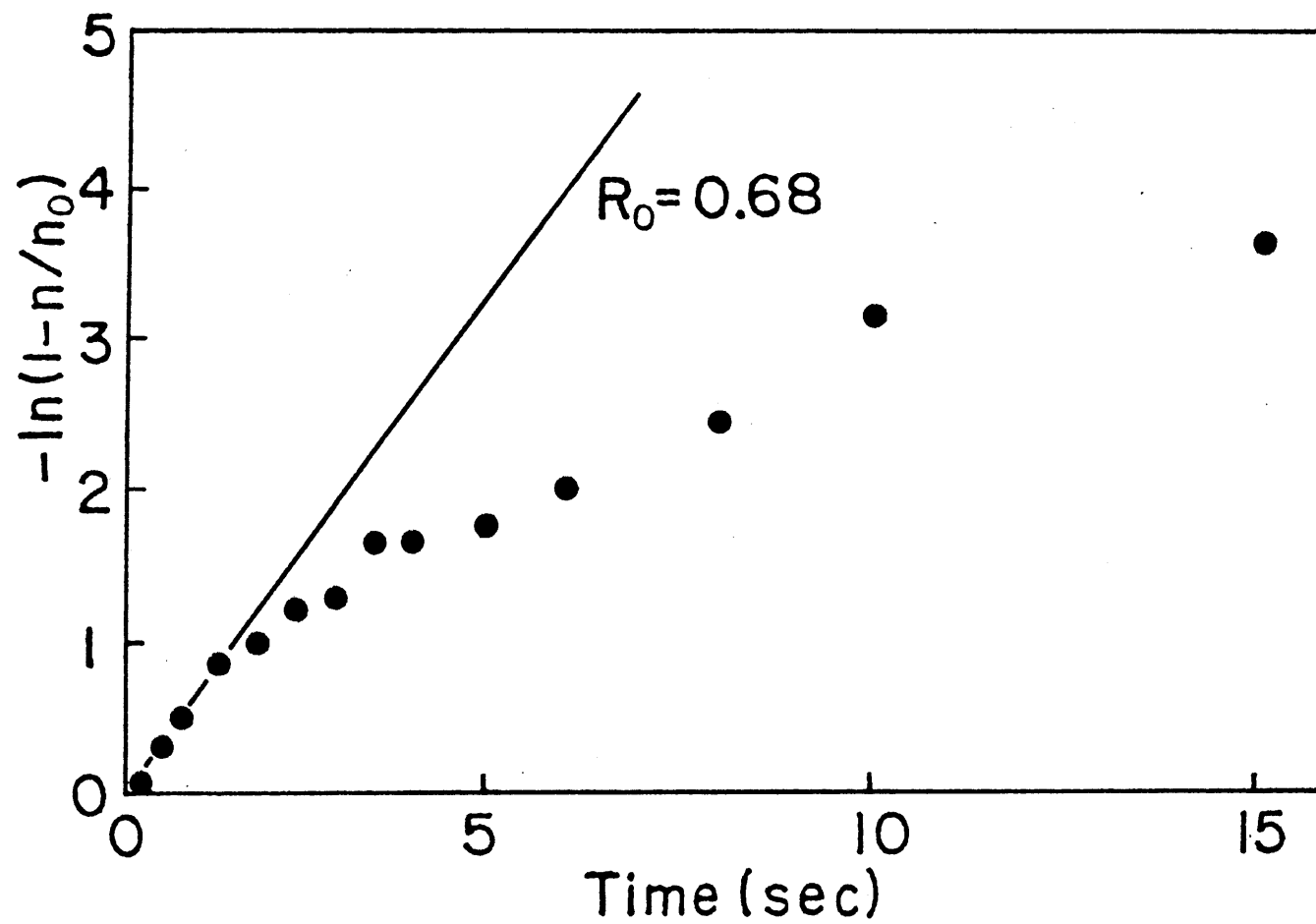
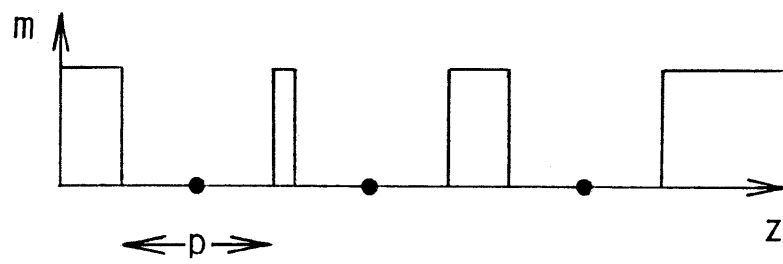
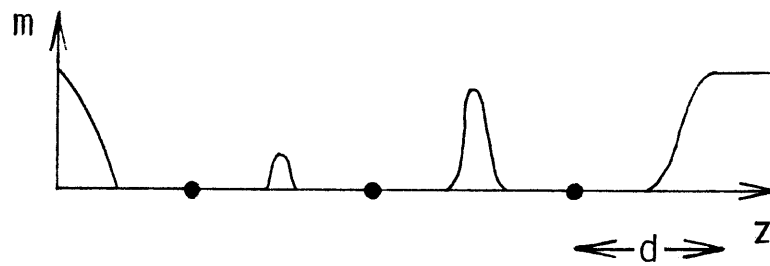


Fig. IV-13 Plot of $-\ln(1-n(t)/n_0)$ vs. t .

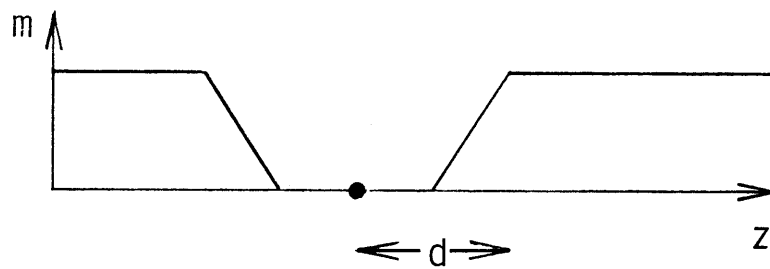


(a)

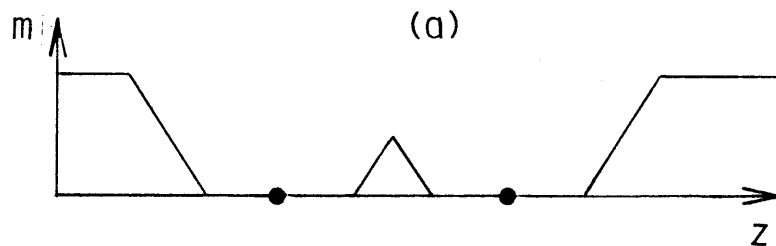


(b)

Fig. IV-14 Two types of the function $m(z)$.
Sign shows the $\pm 2\pi$ disclination.

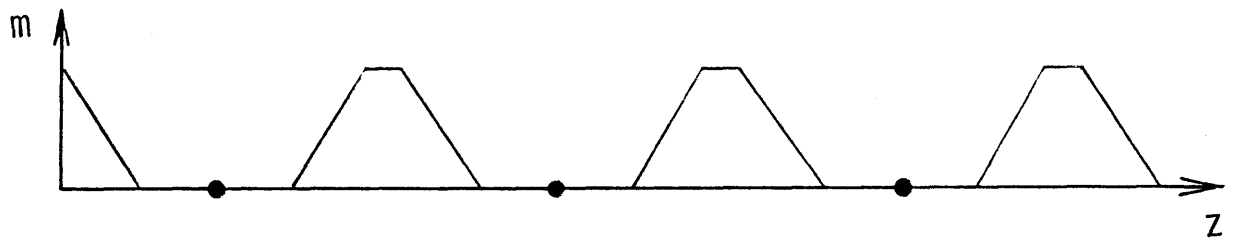


(a)

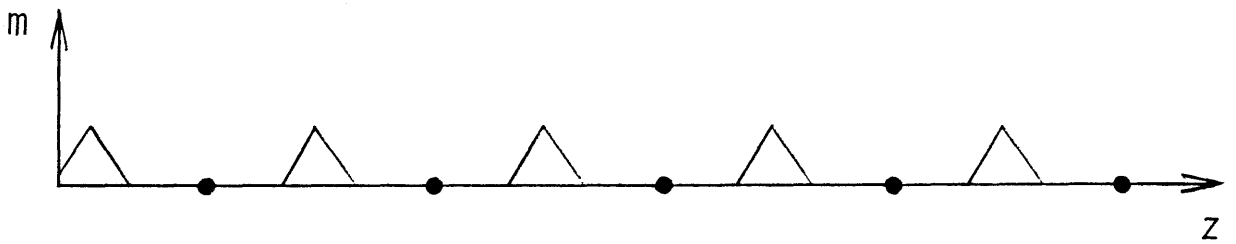


(b)

Fig. IV-15 Illustration of a hypothetical $m(z)$.



(a)



(b)

Fig. IV-16 Two different stages of $m(z)$, in the case
 (a) the distance between the disclinations
 is larger than $2d$ and (b) it is smaller than $2d$.

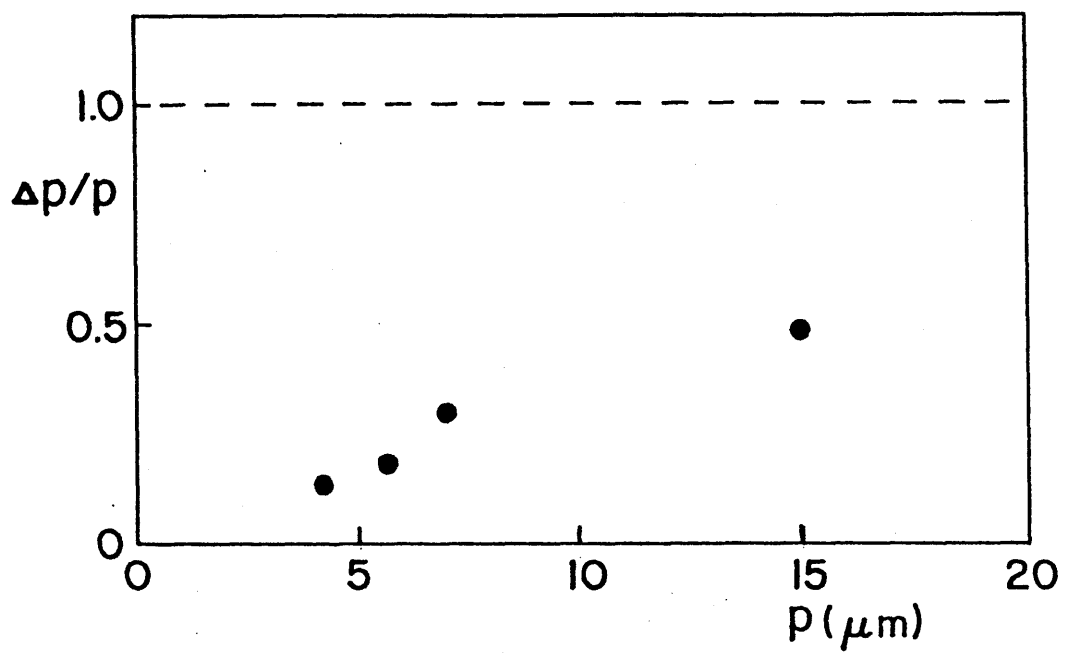


Fig. IV-17 Plot of $\Delta p/p$ vs. p , where Δp is the standard deviation of the pitch and p the average.

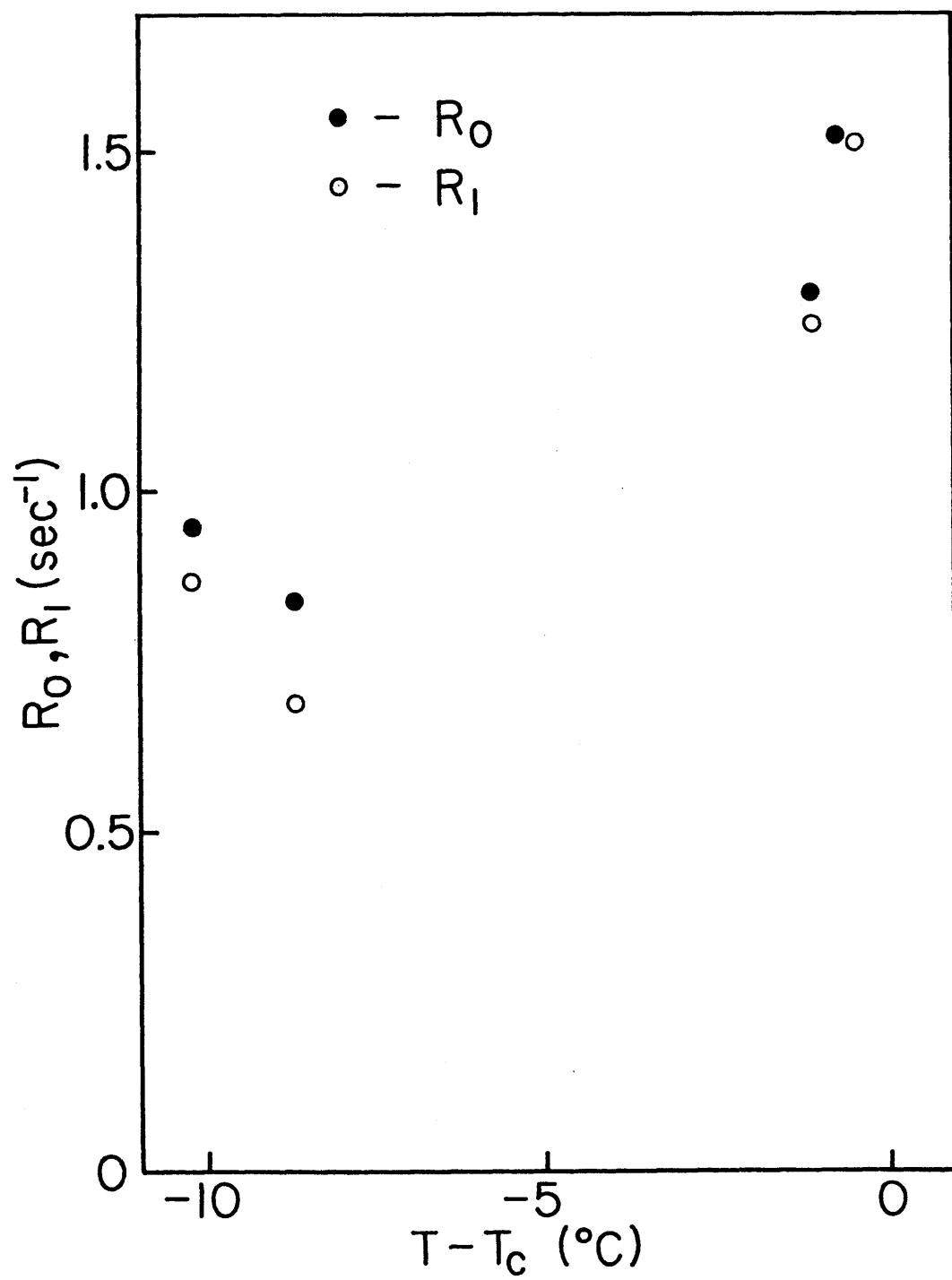


Fig. IV-18 Dependence of R_0 and R_1 on temperature.

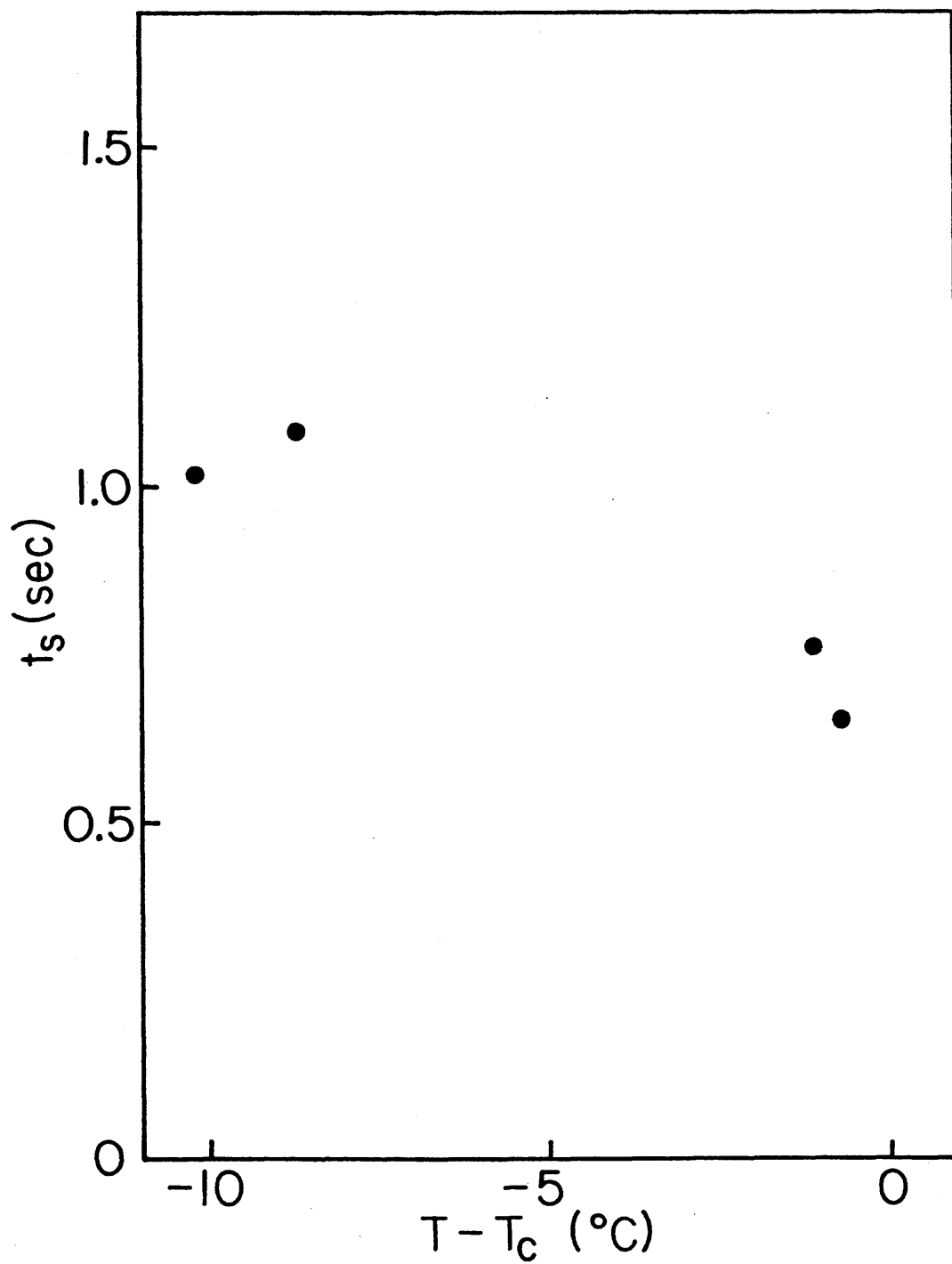
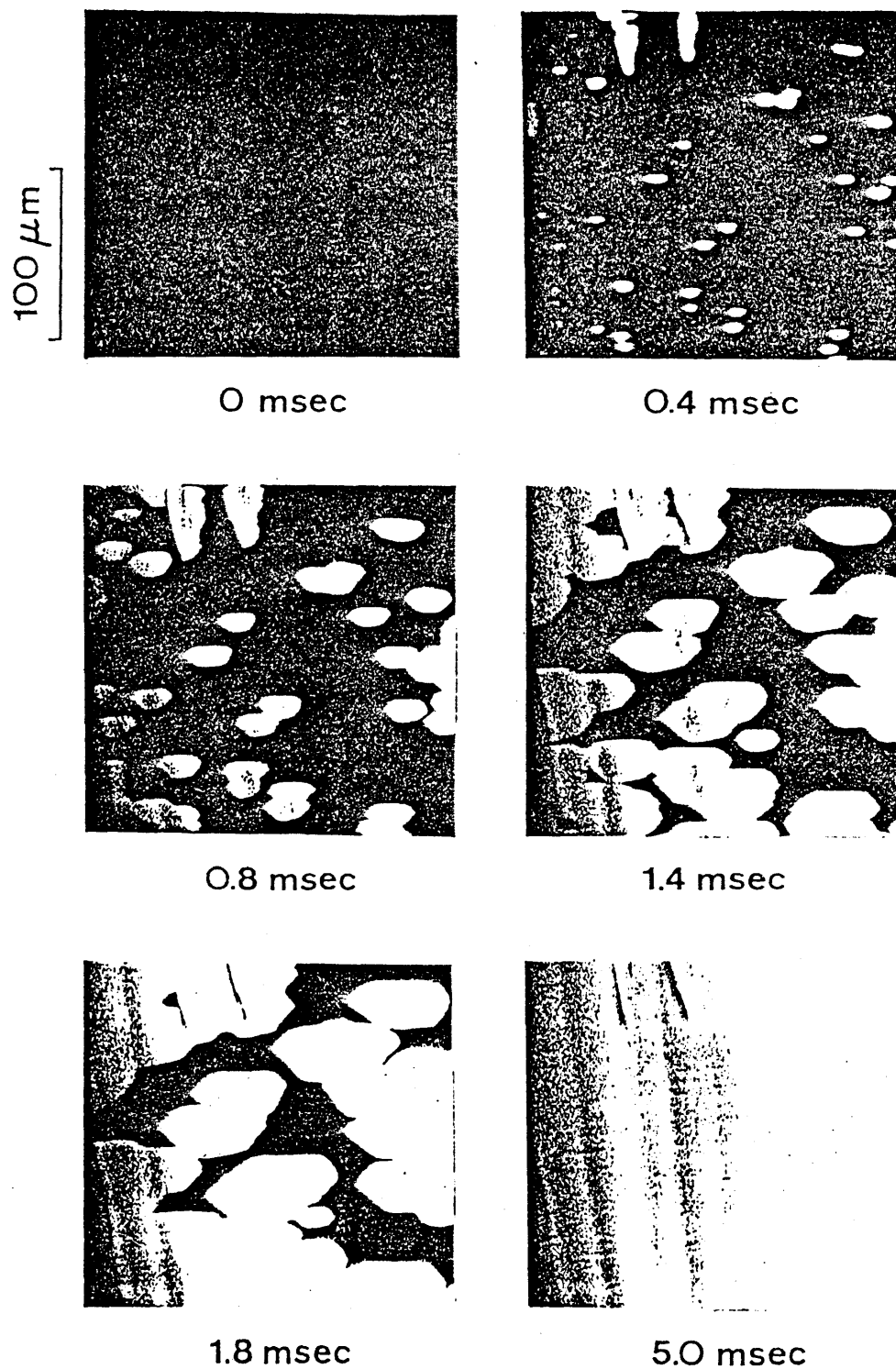


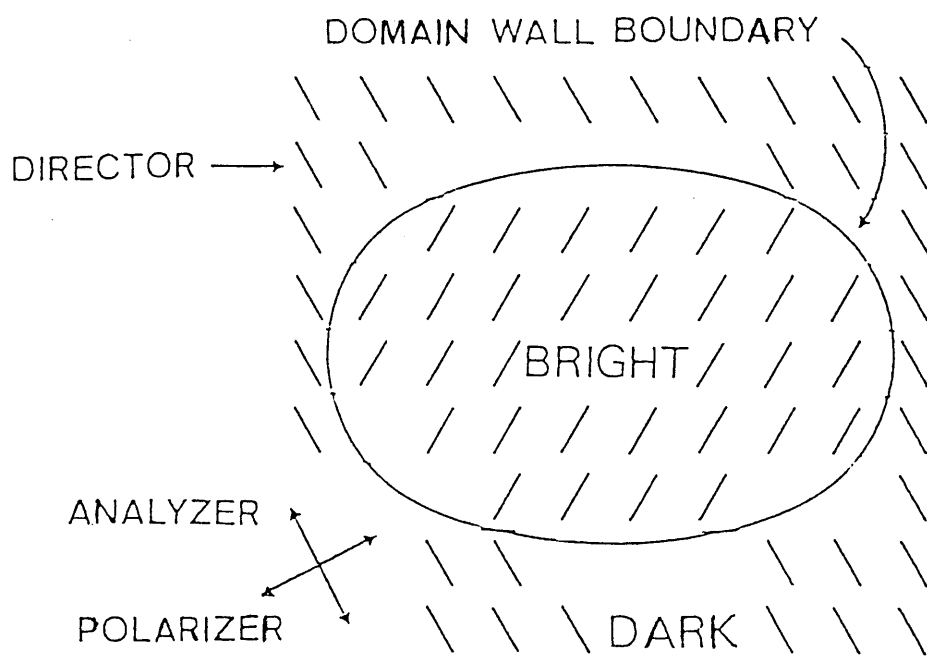
Fig. IV-19 Dependence of t_s on temperature.



(a)

Fig. V-1 (a) Switching process after application of a rectangular voltage. The dark region indicates the down state of polarization and the bright part the up state.

(b) Illustration of relation between the director and crossed Nicol prisms.



(b)

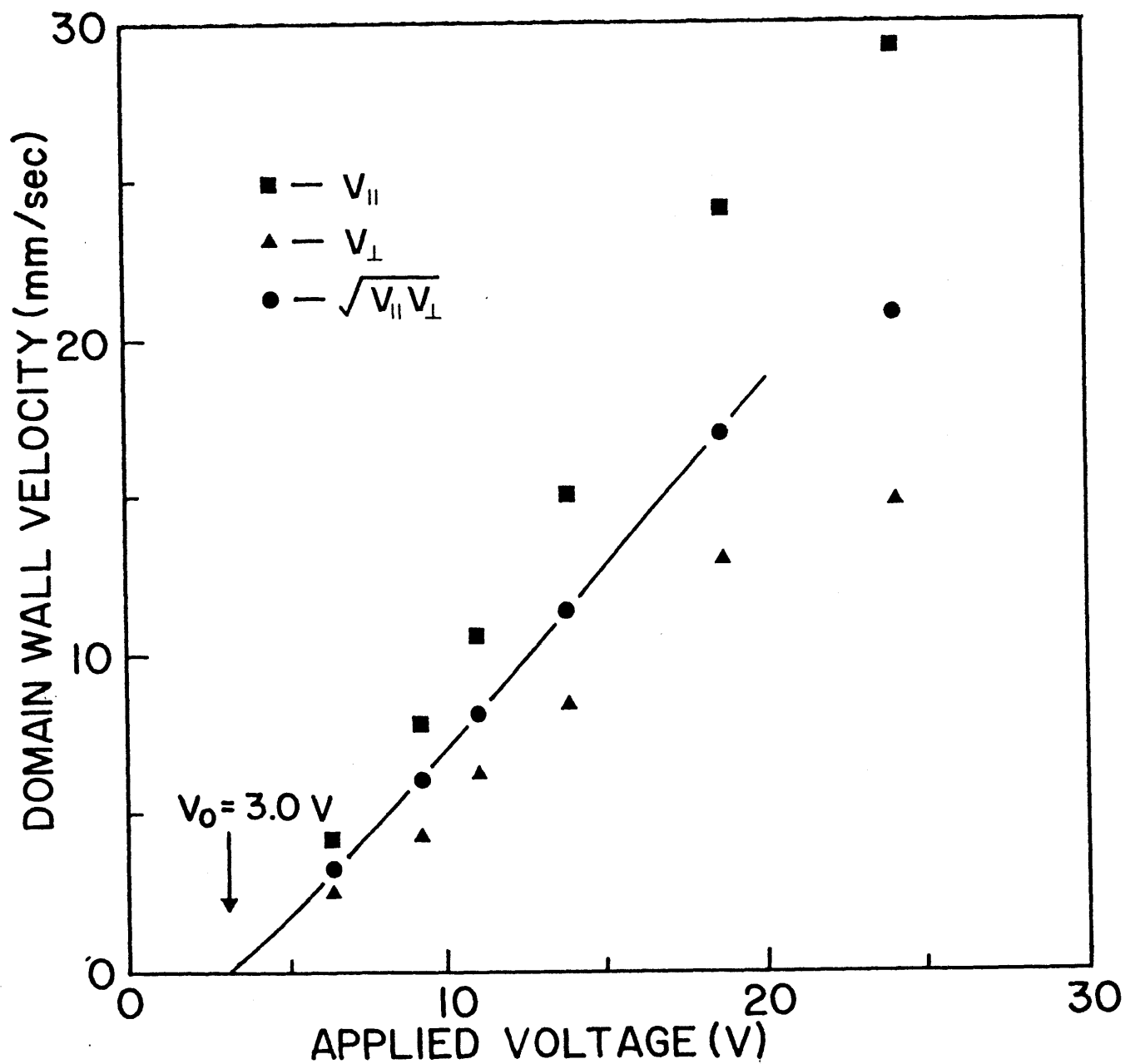


Fig. V-2 Applied voltage dependence of the domain wall velocity, $v_{||}$ (parallel to the smectic layers), v_{\perp} (perpendicular to layers) and geometrical mean $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$.

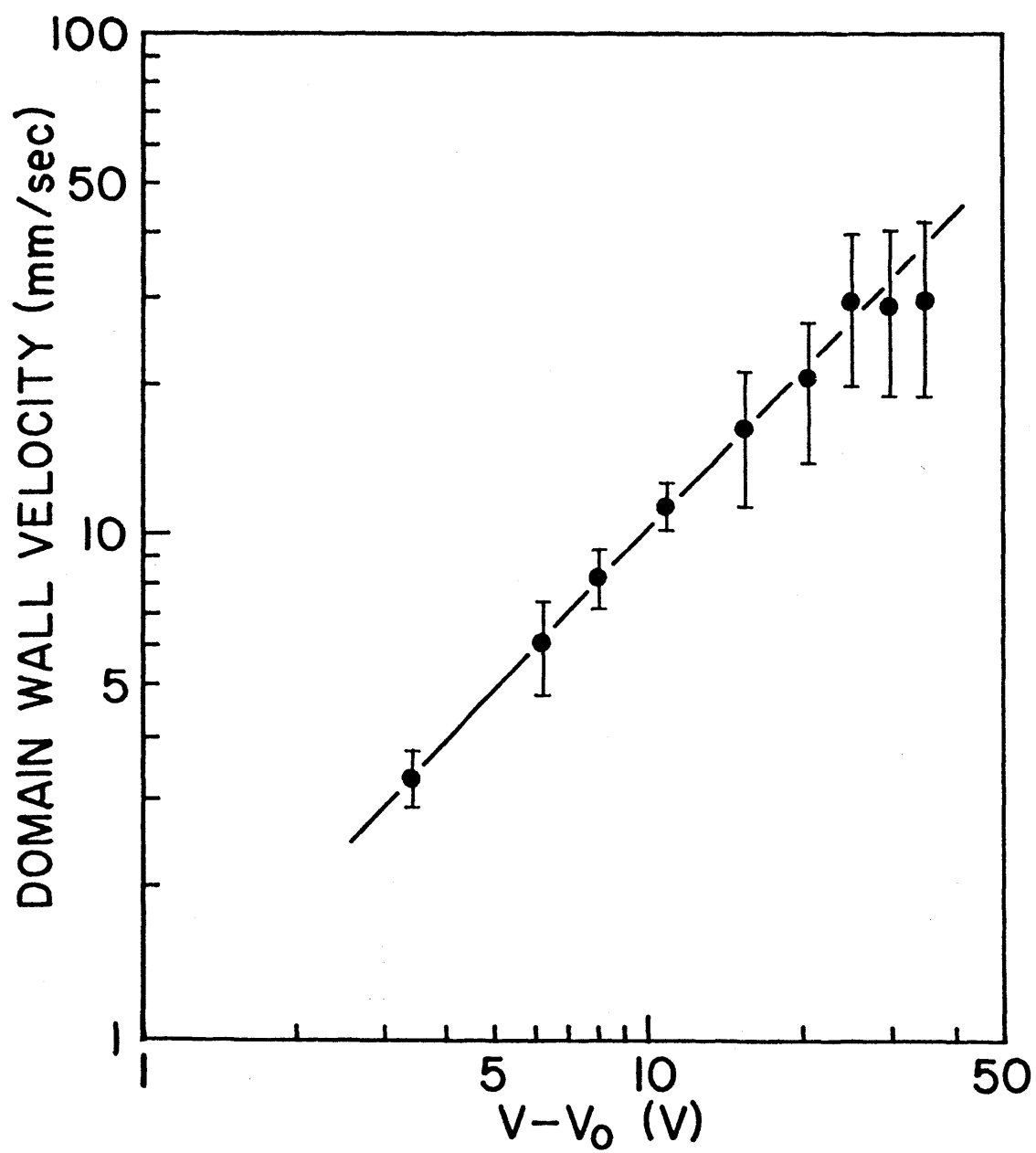


Fig. V-3 Plot of $\log(\sqrt{v_{||} v_{\perp}})$ vs. $\log(V - V_0)$.

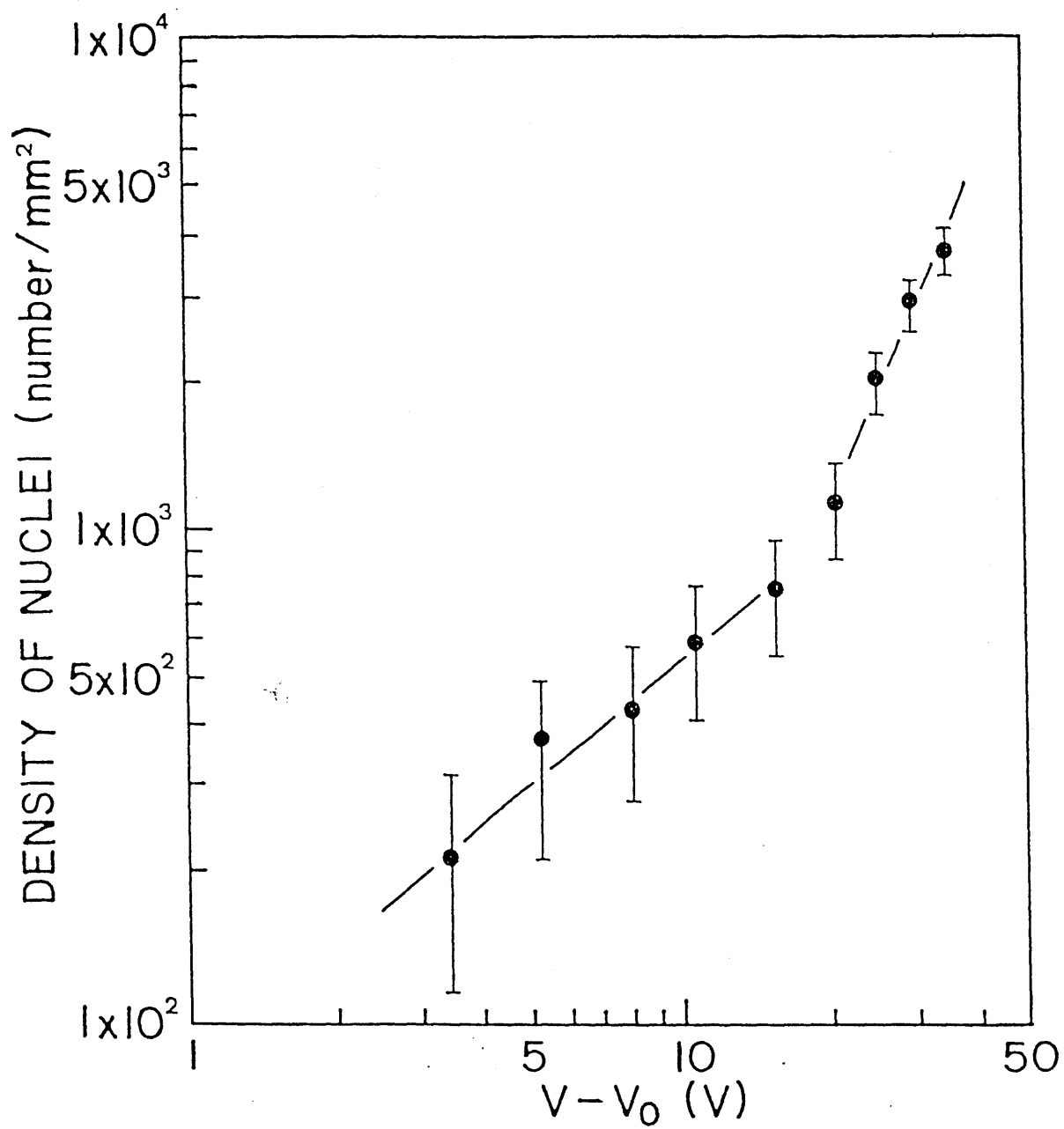


Fig. V-4 Plot of $\log(n)$ vs. $\log(V - V_0)$, where n is the number of nuclei per 1mm^2 .

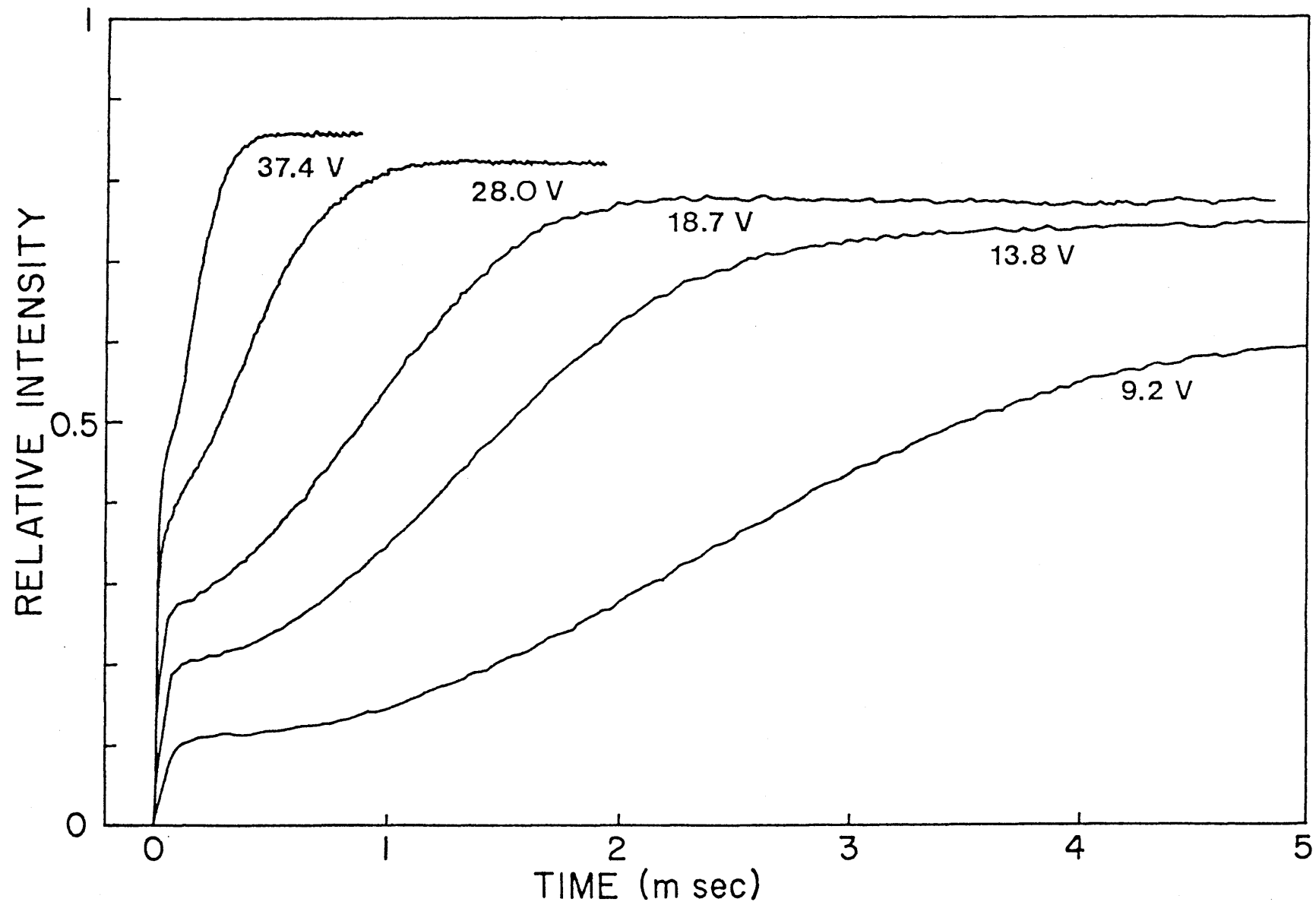


Fig. V-5 Dependence of laser light transmission intensity on time.

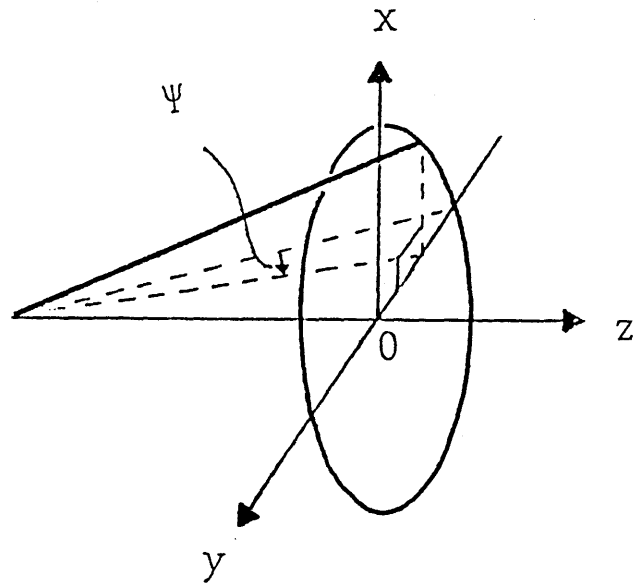


Fig. V-6 The angle Ψ in eq. (V-3) is defined as shown above.

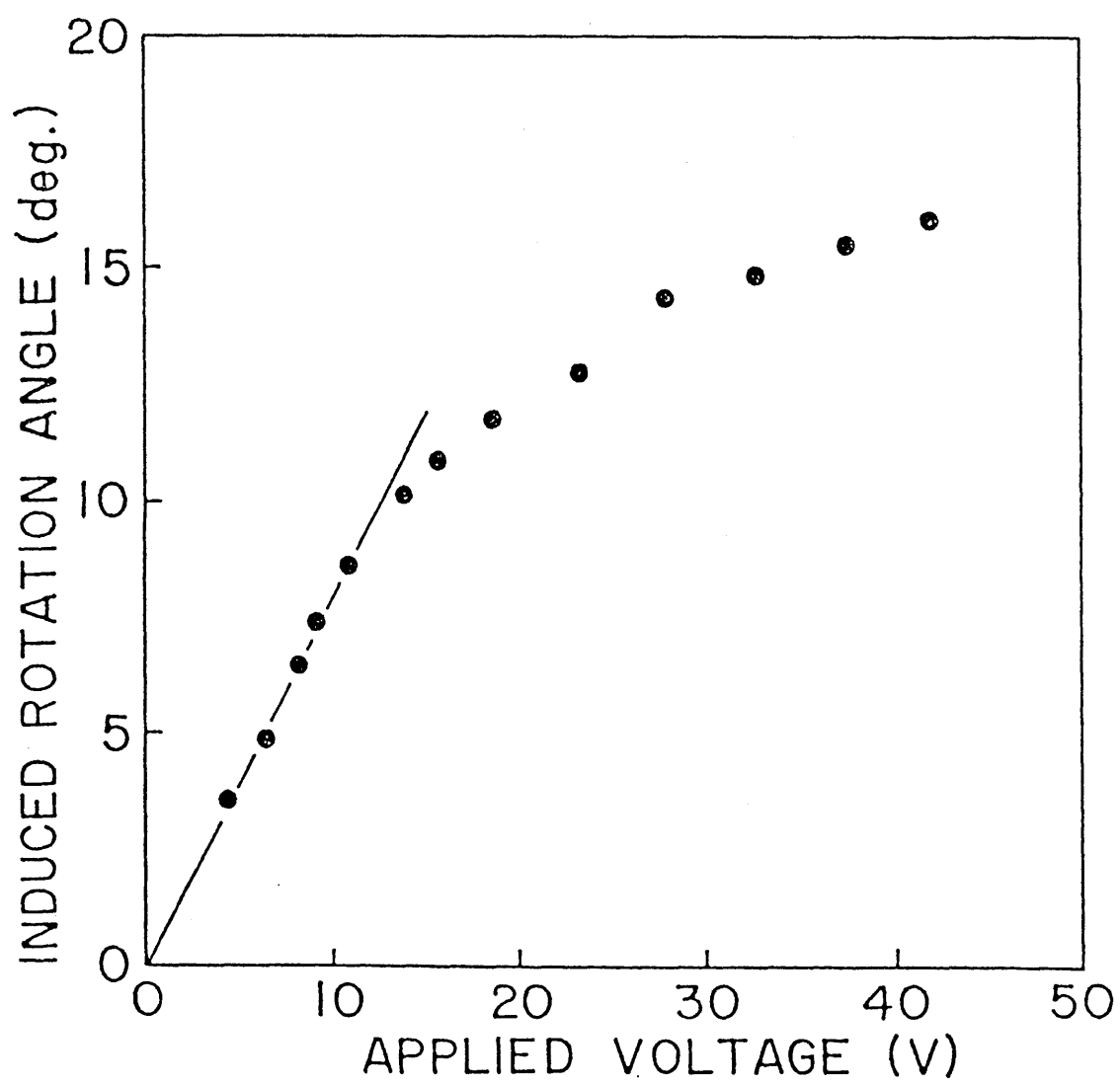


Fig. V-7 Dependence of Ψ on applied voltage.

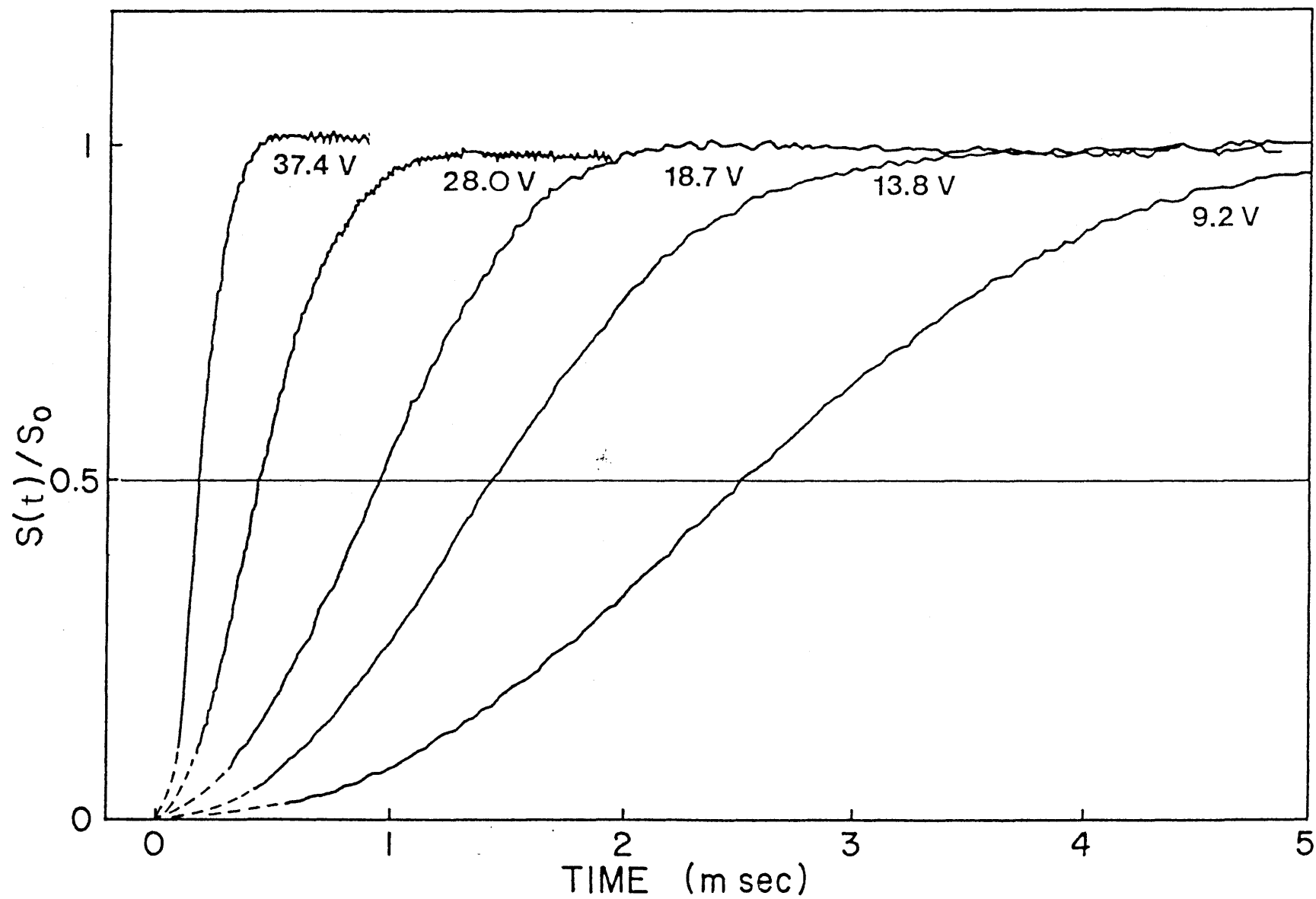


Fig. V-8 Dependence of $S(t)/S_0$ on time, where $S(t)$ is reversed area at time t and S_0 is total area. The dotted lines are inserted so that the solid lines connect smoothly with the origin.

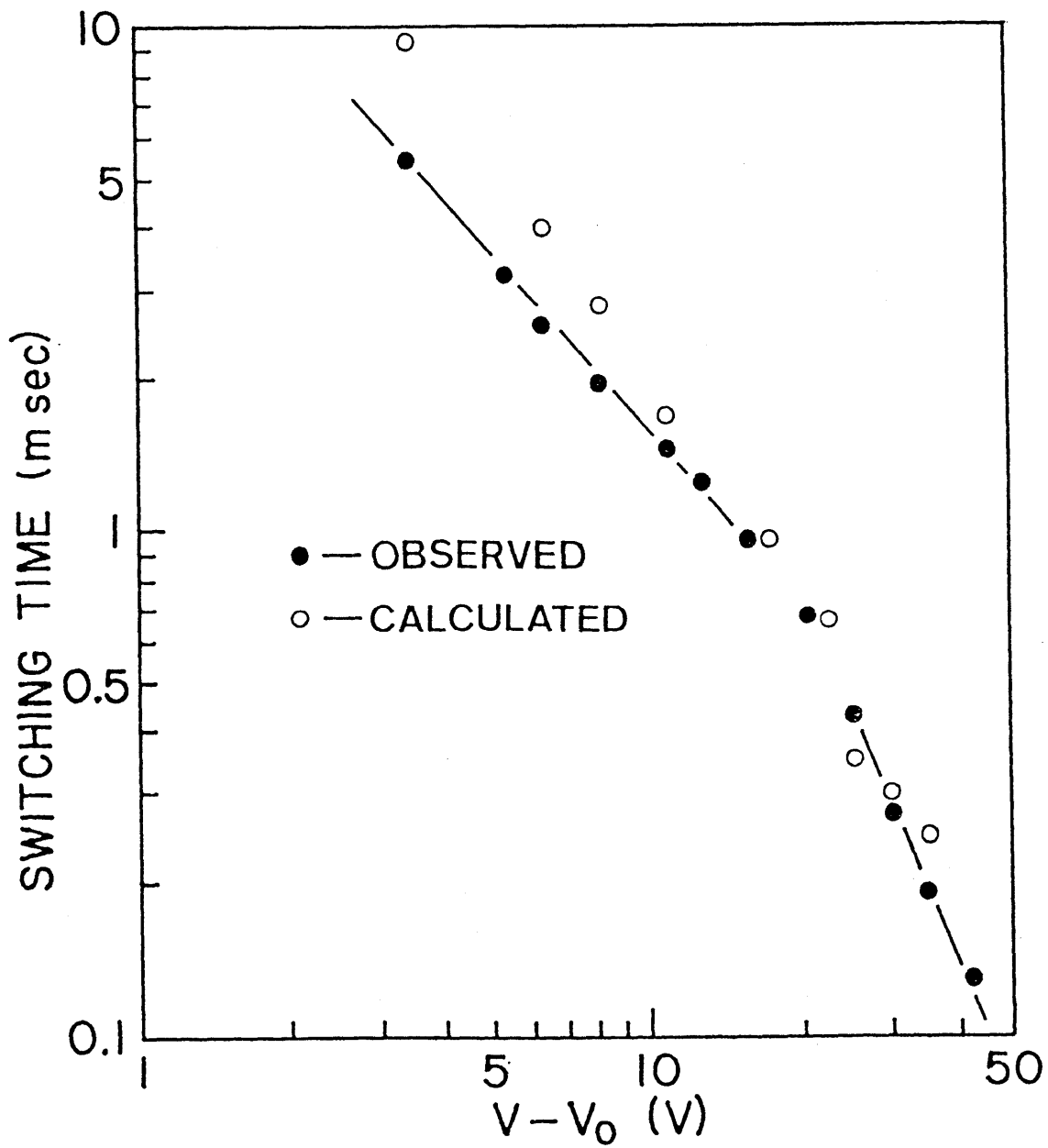


Fig. V-9 Applied voltage dependence of observed switching time t_s (closed circles), defined as the time which the reversed area is exactly half of the total area, and that of the calculated switching time (open circles) obtained from eq. (V-15).

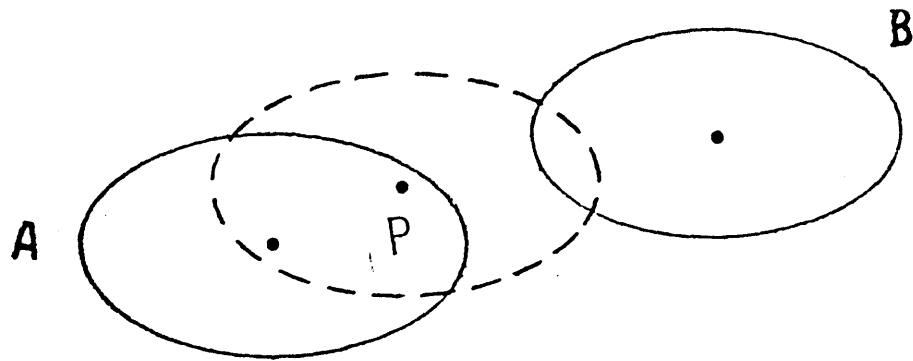


Fig. V-10 Explanation of calculation of switched volume.
P is in the volume A, but not in the volume B.

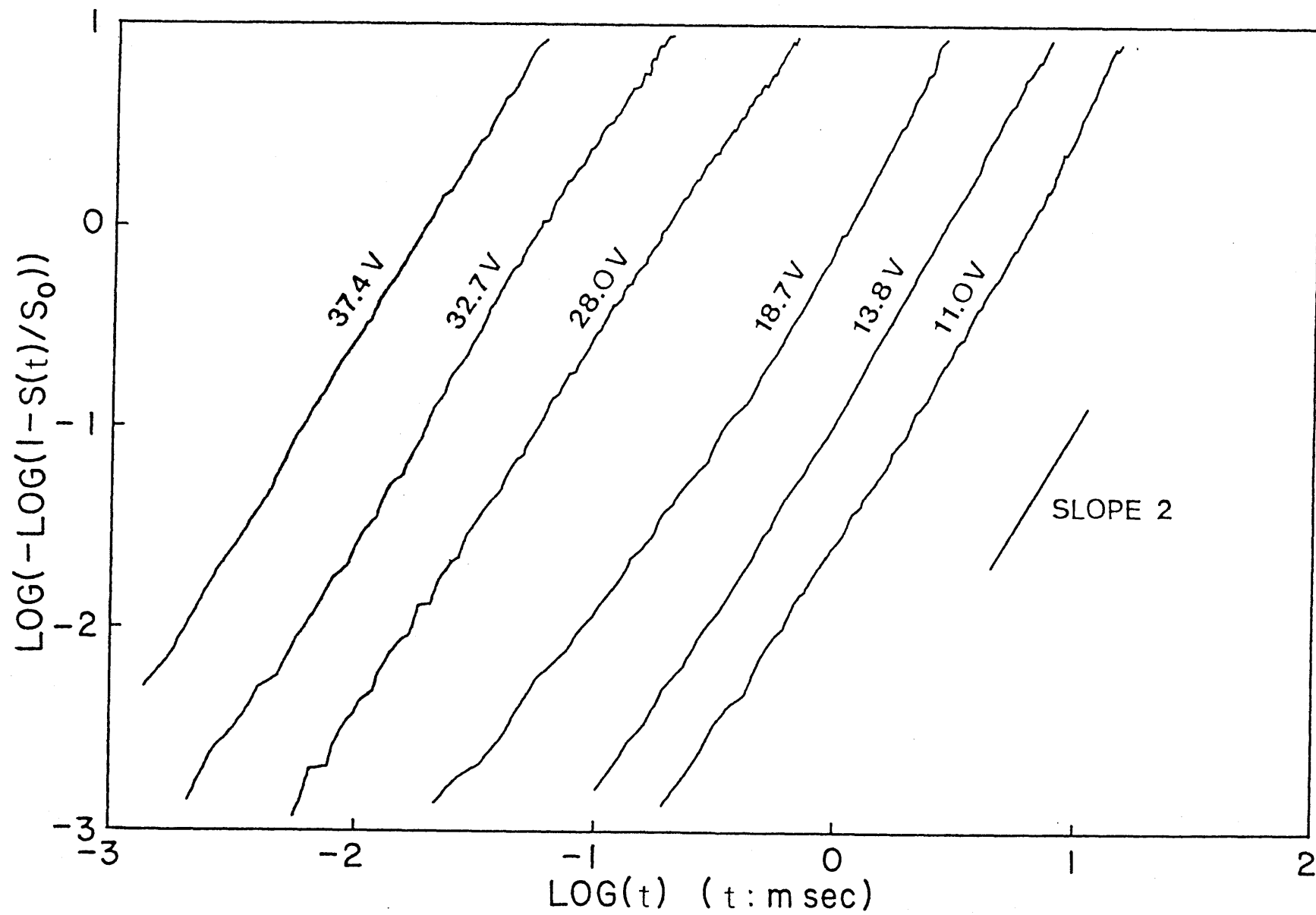


Fig. V-11 Plot of $\log(-\log(1-S(t)/S_0))$ vs. $\log(t)$
at various applied voltage.

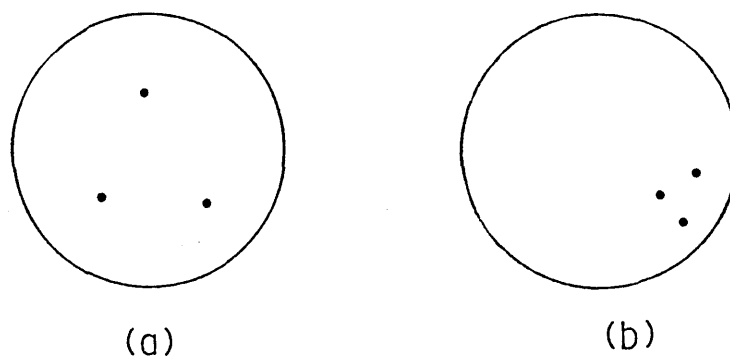


Fig. V-12 Two different distributions of nuclei.

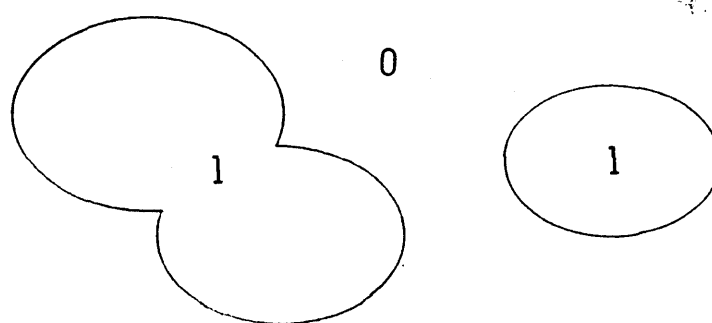


Fig. V-13 Function $f(r)$ takes two values, 1 in the switched area and 0 in the other.

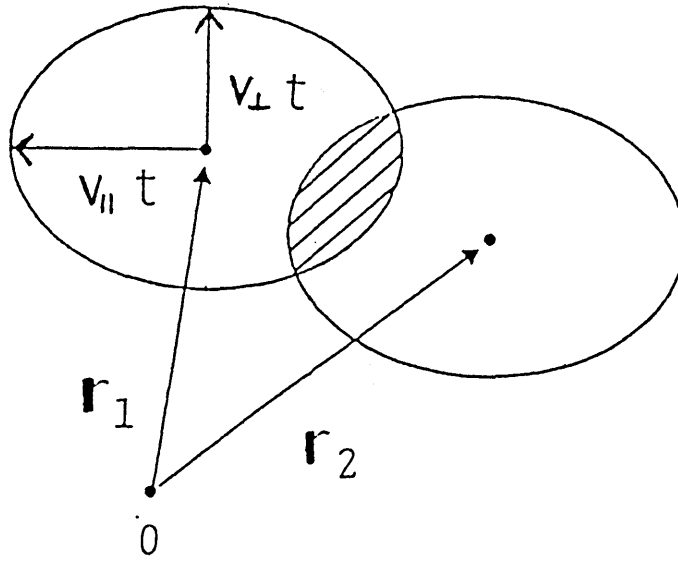


Fig. V-14 B in the eq. (V-25) is the area of the cross section.

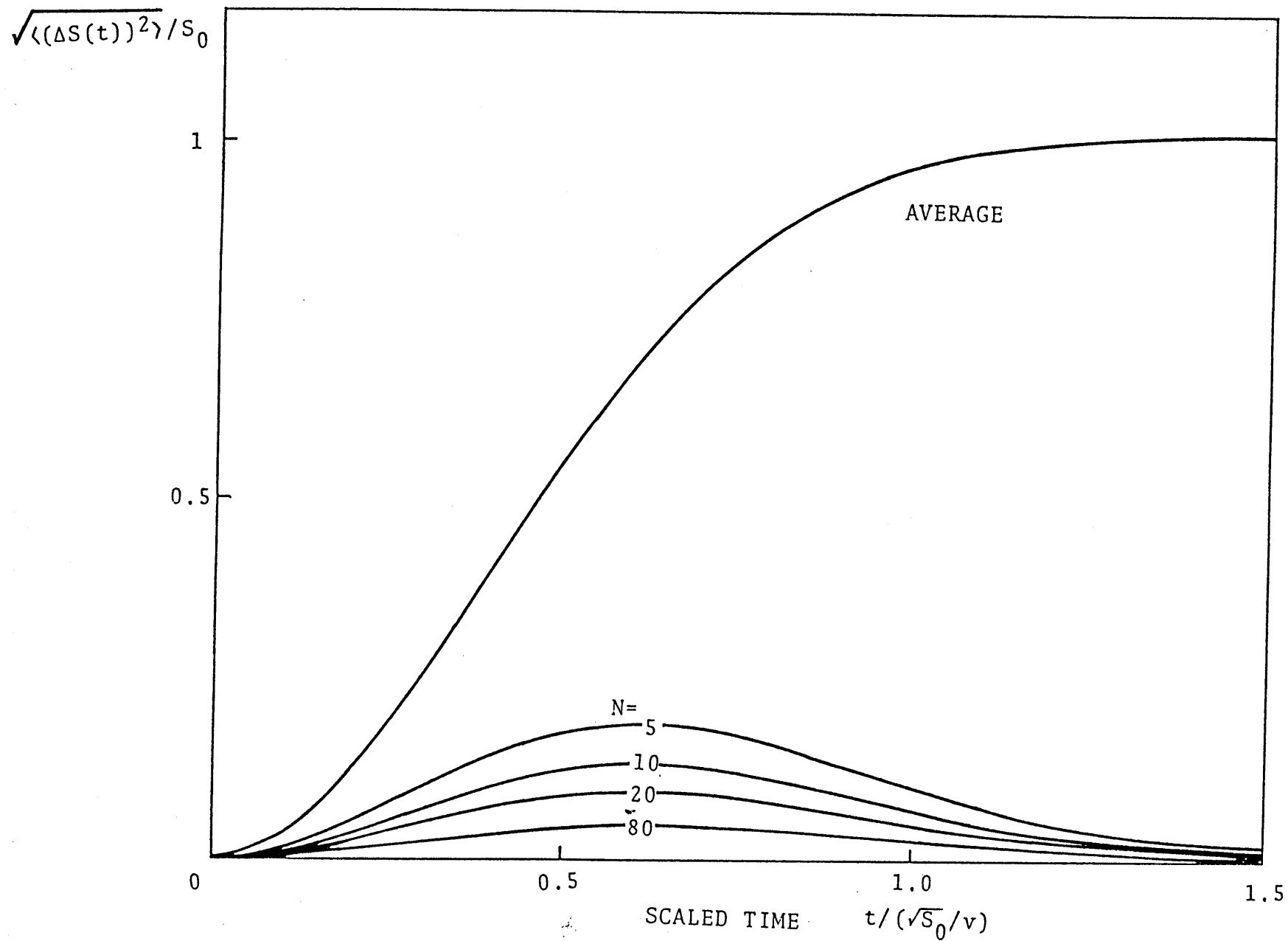


Fig. V-15 Dependence of standard deviation on time.

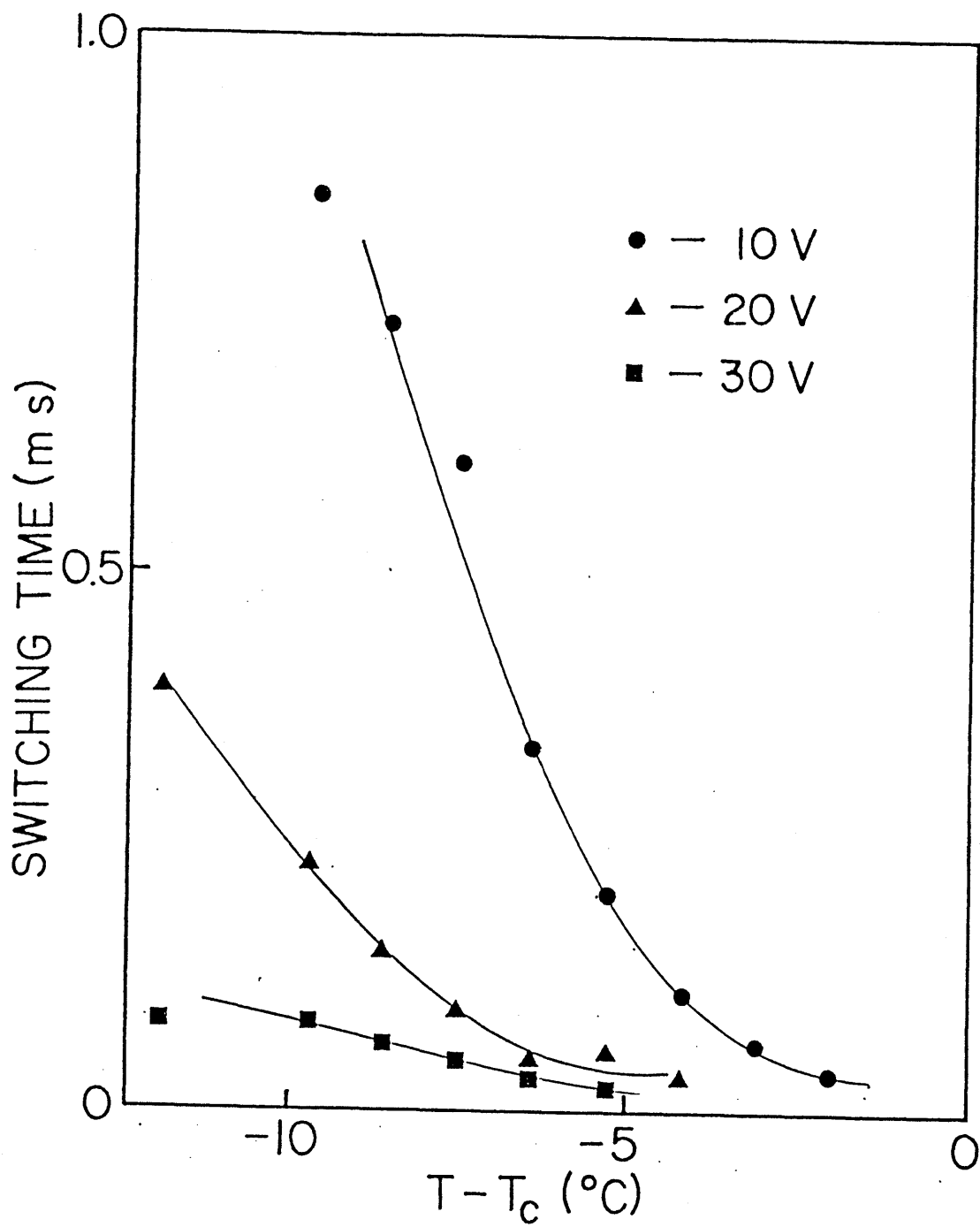


Fig. V-16 Dependence of switching time t_s on $(T - T_c)$ at various applied voltage.

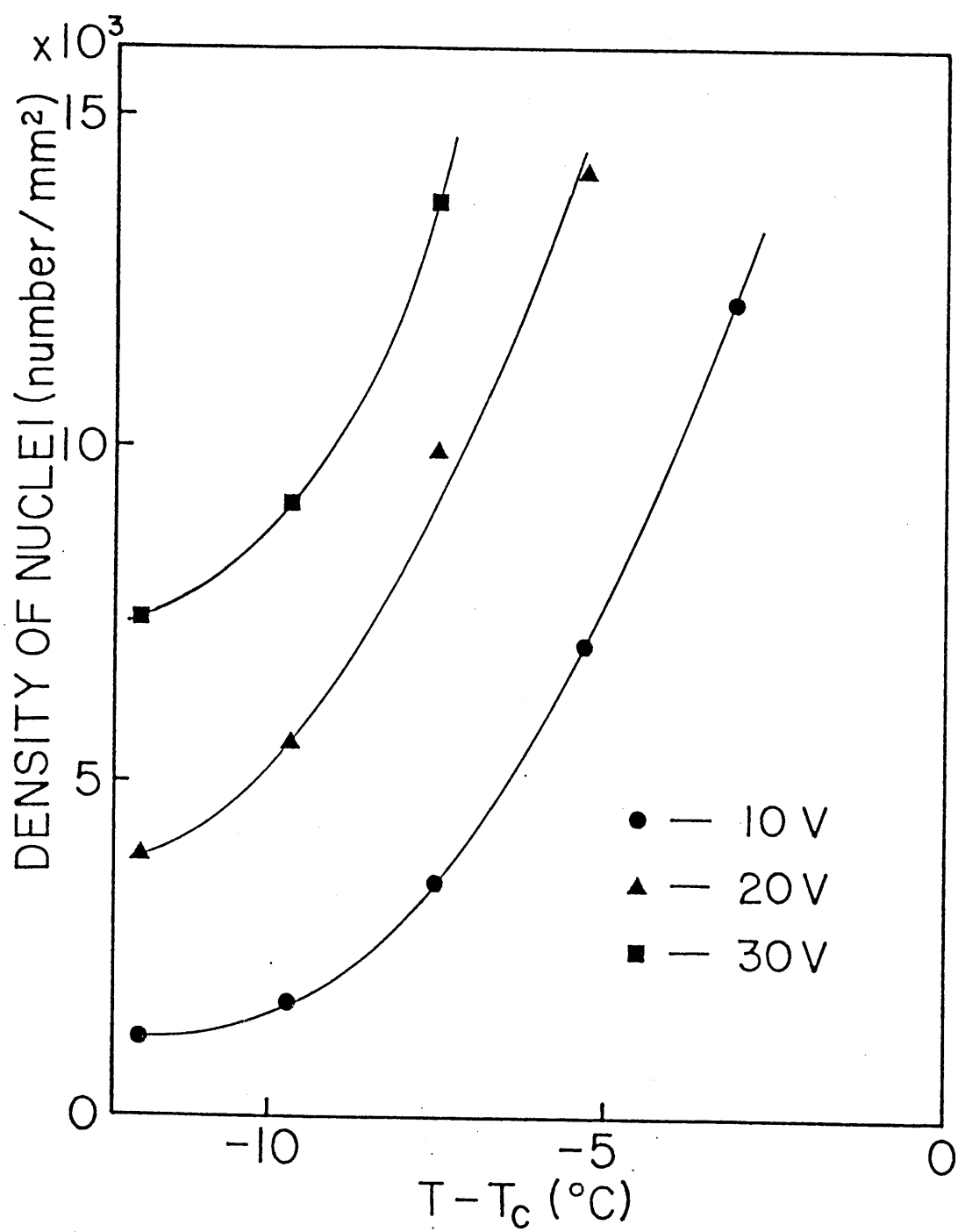


Fig. V-17 Dependence of density of nuclei n on $(T - T_c)$ at various applied voltage.

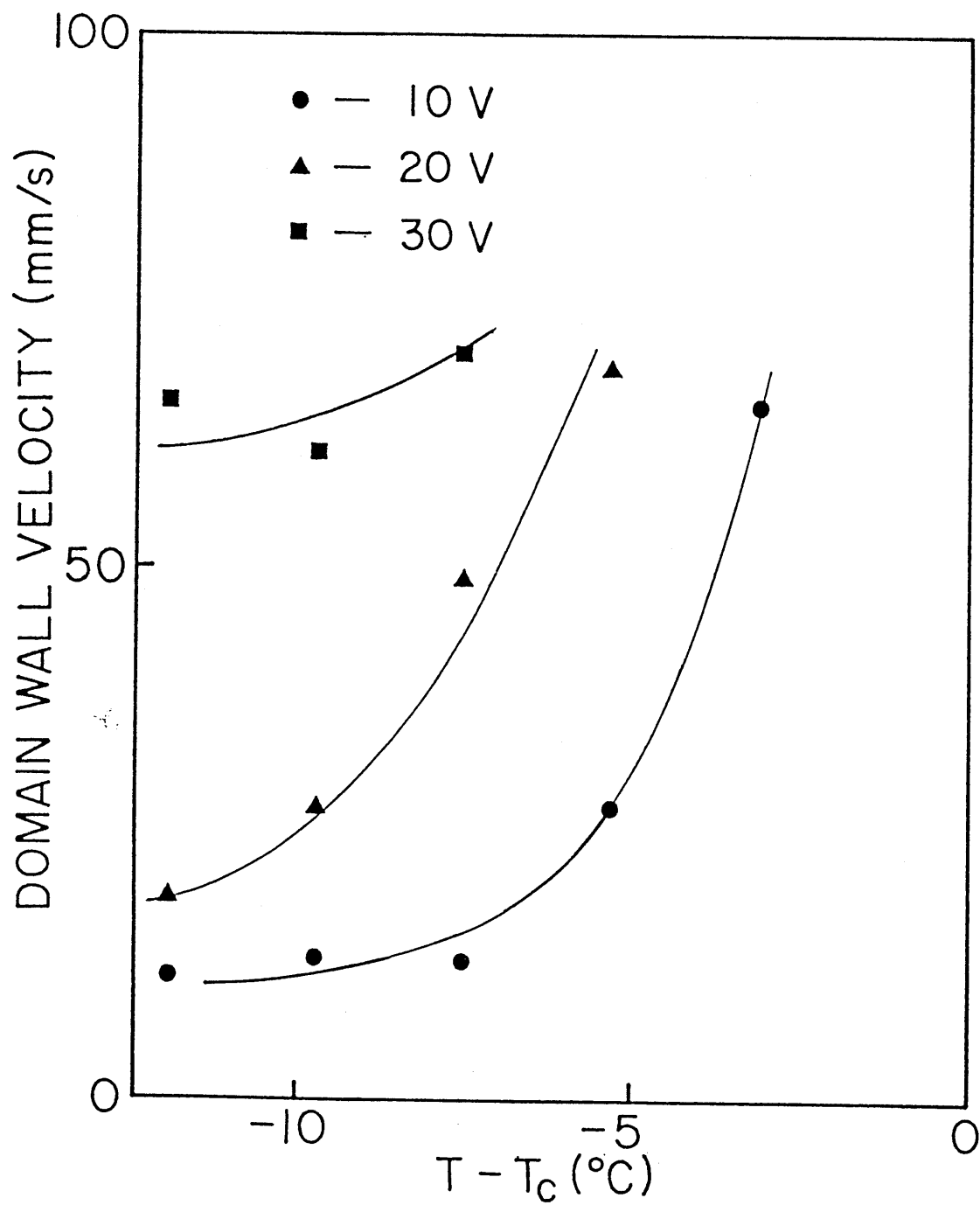


Fig. V-18 Dependence of calculated domain wall velocity on $(T - T_c)$ at various applied voltage.

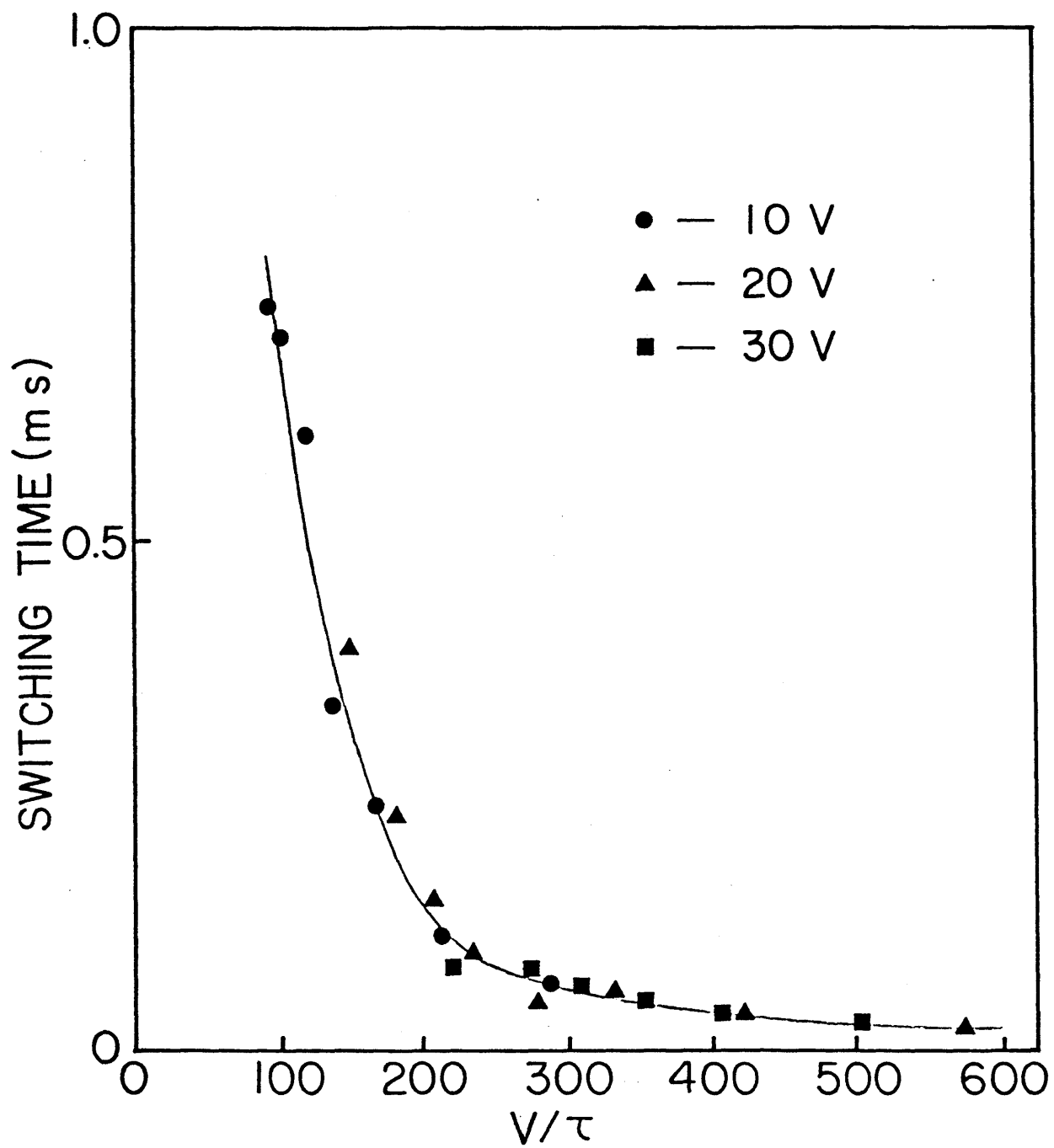


Fig. V-19 Plot of t_s vs. V/τ .

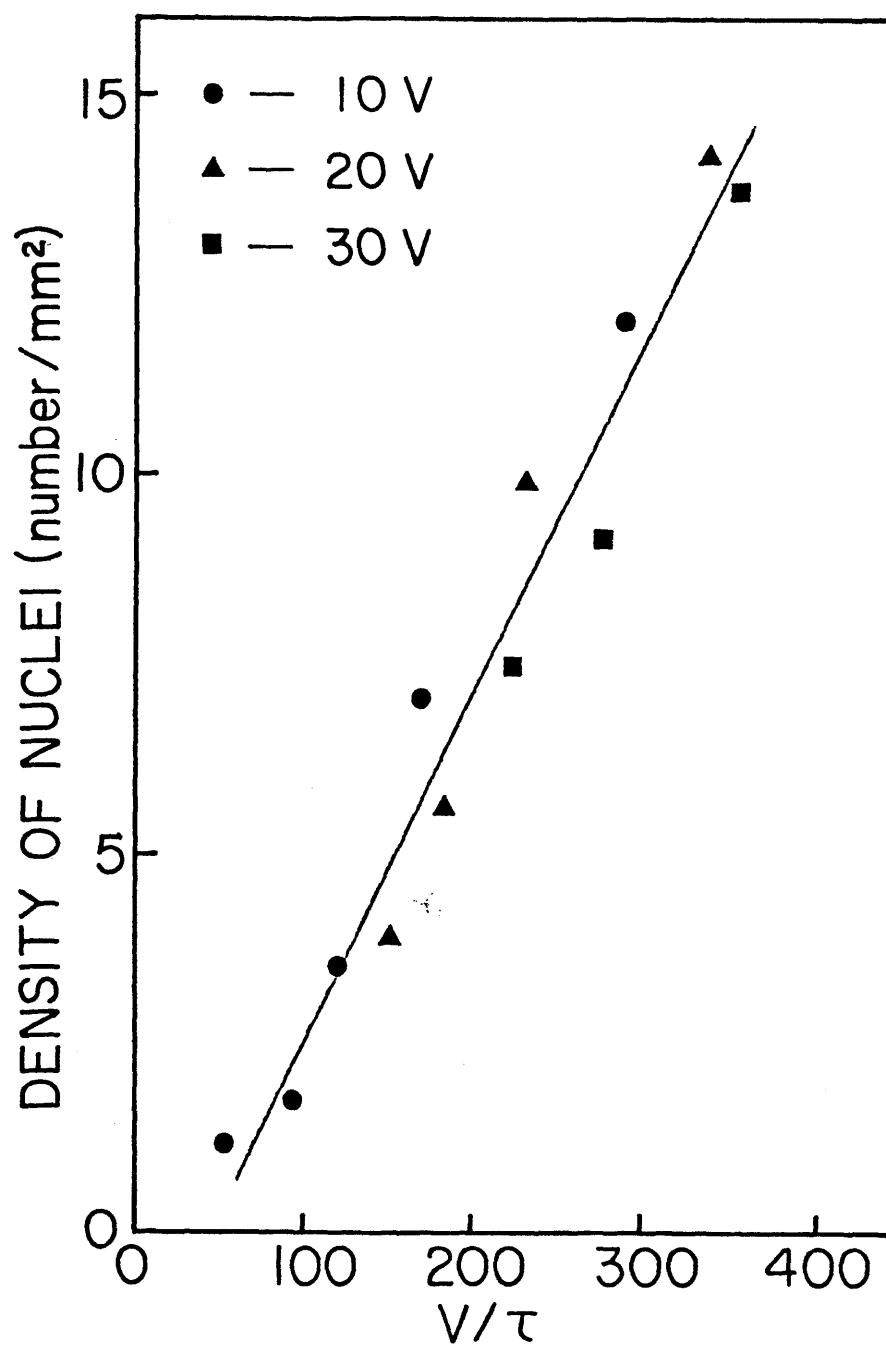


Fig. V-20 Plot of n vs. V/τ .

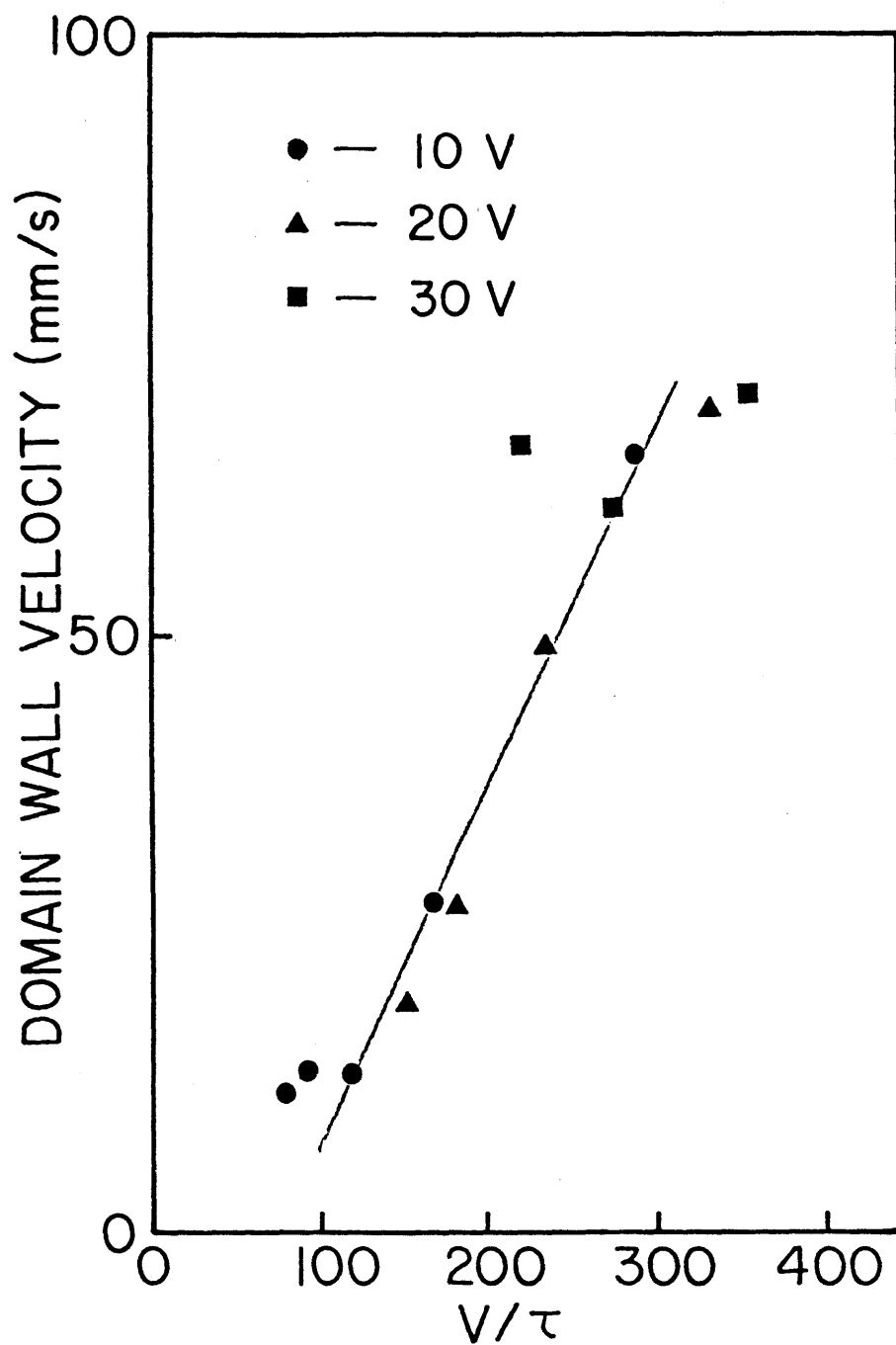


Fig. V-21 Plot of $\sqrt{v_{||} v_{\perp}}$ vs. V/τ .

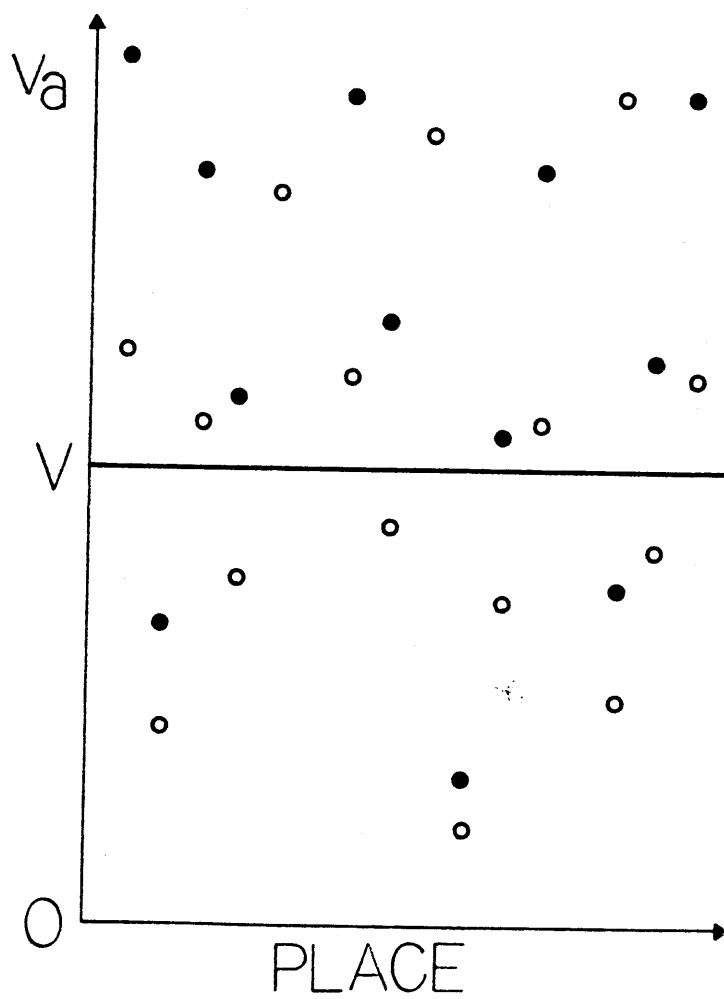


Fig. V-22 Distribution of activation voltage near the transition temperature(\circ) and far from it (\bullet).

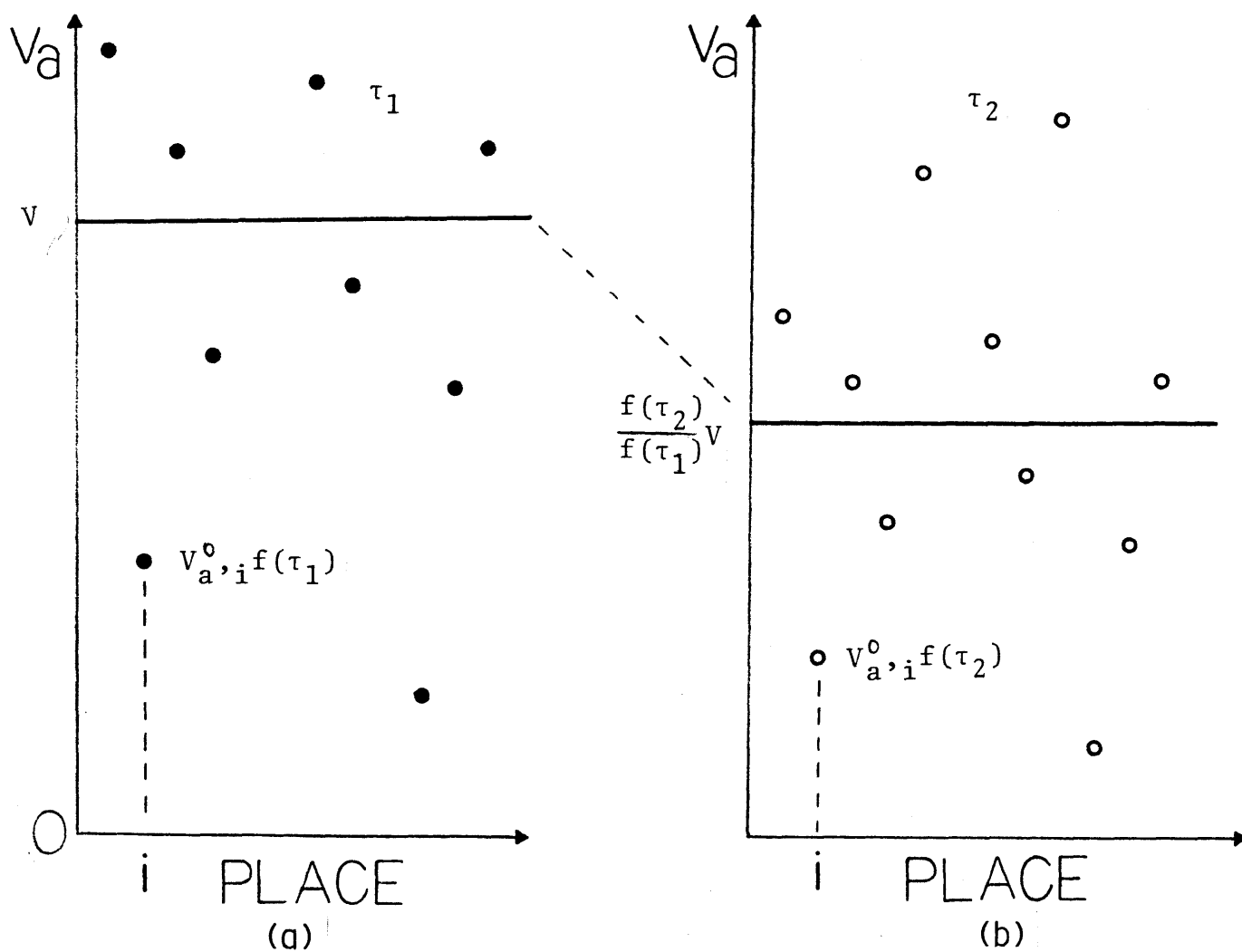


Fig. V-23 Explanation of the scaling law. The number of activated defects in (b) is equal to that in (a), if $f(\tau_2)/f(\tau_1)V$ is applied in (b).

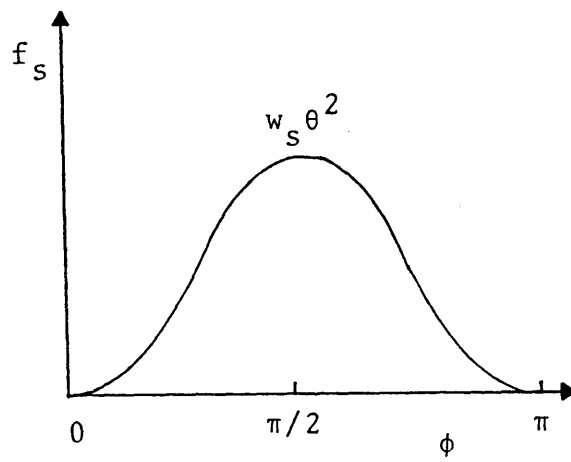


Fig. V-24 Surface free energy as a function of ϕ .

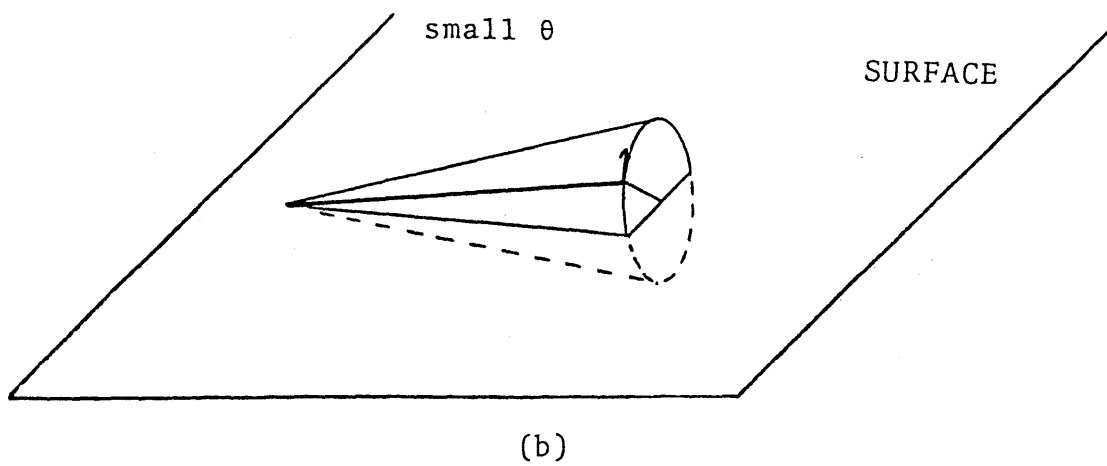
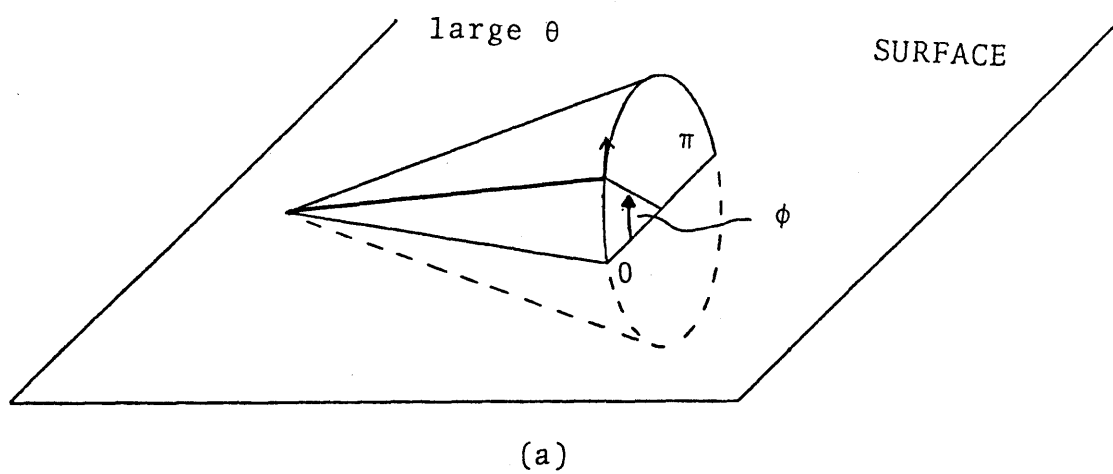
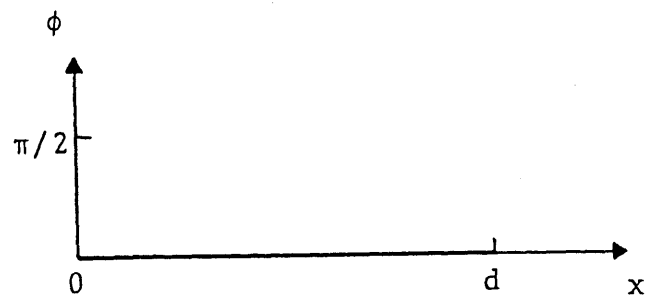
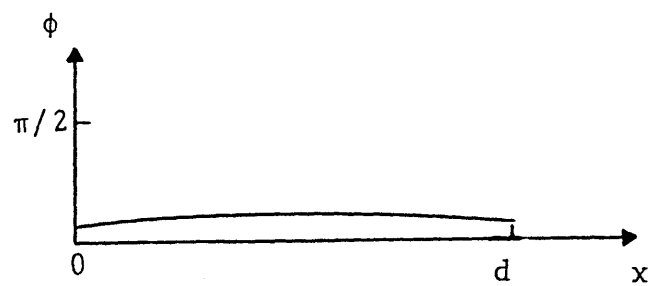


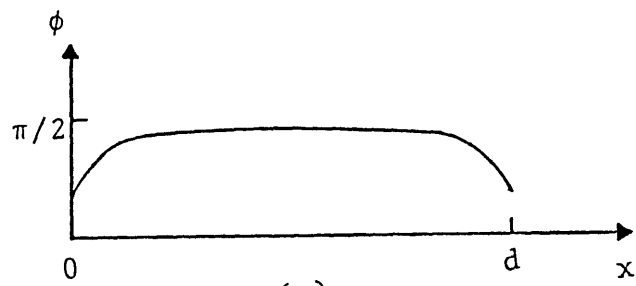
Fig. V-25 Excitation energy for nucleation in (b) is smaller than that in (a).



(a)



(b)

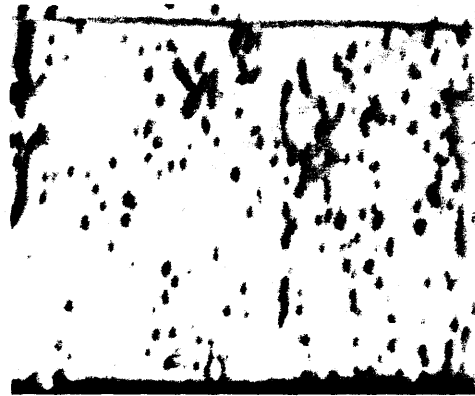


(c)

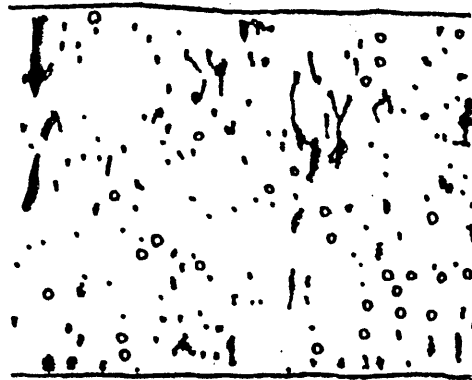
Fig. V-26 Spatial variation of ϕ for various fields.



(a)



(b)



(c)

Fig. V-27 Dependence of nucleation on the electric field polarity. (a) upward and (b) downward. Dots in (c) correspond to the nuclei appeared both in (a) and (b), open circles to the others.



(a)



(b)



(c)

Fig. V-28 Dependence of domain wall thickness on temperature,
 (a) $T_c - T = 8.5^\circ\text{C}$, (b) $T_c - T = 4.3^\circ\text{C}$ and (c) $T_c - T = 1.6^\circ\text{C}$.

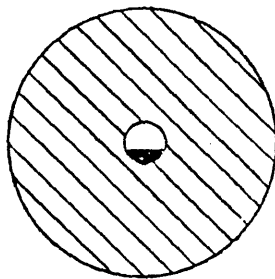


Fig. V-29 A mask placed at a focus of eyepiece.
Diameter of a hole is $21\mu\text{m}$.

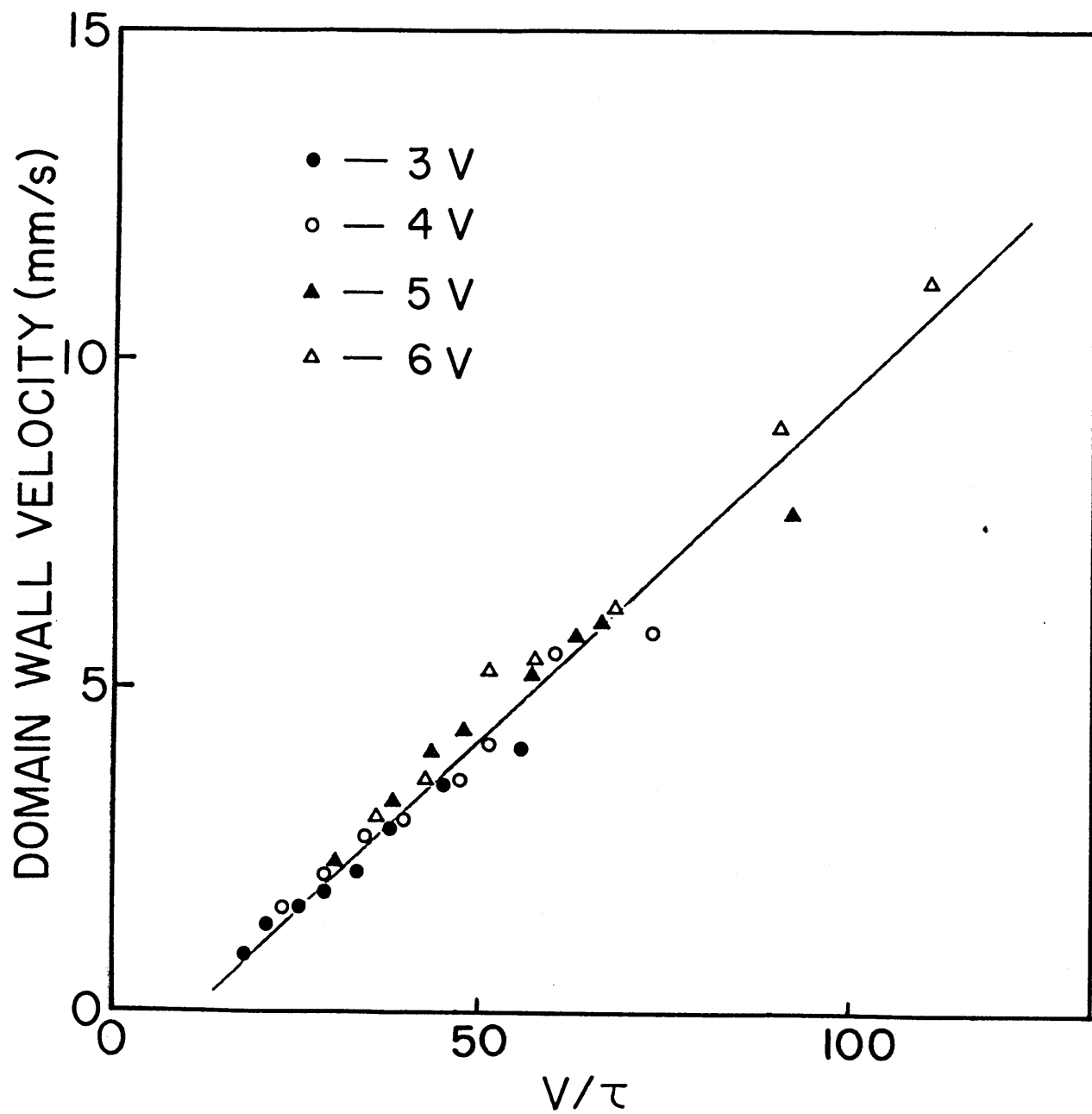


Fig. V-30 Plot of $v_{||}$ vs. V/τ .

Table I The deduced η_v, η_n and η_s from the observed results and $\eta_v + \eta_n/2$ evaluated from eq. (V-17) both in the regions 3-20V and 20-40V.

$V - V_0 (V)$	3 - 20	20 - 40
η_v	1.0 ± 0.1	
η_n	0.8 ± 0.1	2.3 ± 0.2
η_s	1.1 ± 0.1	2.4 ± 0.2
$\eta_v + \eta_n/2$	1.4 ± 0.1	2.2 ± 0.2