

報告番号

※ 甲 第 1746 号

# 主論文の要旨

題名 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

氏名 折原 宏

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

折原 宏

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、古くから理論的に興味を持たれ研究されて来たが、最近では“一次相転移の動力学”と称され、非平衡系の統計力学を構築する目的で、実験、理論の両面から広範に行なわれている。このような一次相転移においては、核生成および分域成長が重要な役割を果たし、これらの研究は一次相転移の動力学の主要課題となっている。現在までの研究は、ほとんどが二成分合金の急冷に関するものであり、これについては実験によって理論的に予測された動的スケールリング則が発見されるなど著しい発展が見られる。これに対して、他の種類の一次相転移に関する研究はほとんどない。そこで本研究では強誘電性液晶 DOBAMBC で観測される二種類の一次相転移を観測対象とし、これらの研究を行なった。一つは電場誘起による  $Sm C^*$  相から  $Sm C$  相への電場誘起相転移および電場を切った時の  $Sm C$  相から  $Sm C^*$  相への相転移である。他の一つは、極端に薄いセル (Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal セル) における強誘電体結晶に類似した分極反転である。前者における  $Sm C^*$  相では、disclination ラインが等間隔に配列しており、電場を印加すると disclination ラインが消滅し  $Sm C$  相となる。後者の SSFLC セルでは、分極が上向き下向きの状態が双安定で存在し、分極反転を起こす。なお、この SSFLC セルは応用上も重要で、これによりディスプレイを製作する試みもなされている。本論文では、これらの相転移の時間発展つまりカイネティクスを研究するために、パルス光による偏光顕微鏡写真撮影およびレーザー光をセルに照射した時の透過光強度測定を行なった。

第 I 章では、一次相転移の説明および SSFLC の分極反転の研究の位置づけを行なうため、過去の強誘電体結晶の分極反転研究の歴史を概観した。強誘電体の分極反転における核発生および分域成長を実時間、実空間で観測した例はほとんどない。これは、分域構造が偏光顕微鏡では見ることができない結晶が多

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

折原 宏

いたためである。この点、SSF-LCでは偏光顕微鏡で分域構造を見ることができ、分極反転の研究には好都合である。

第二章では、強誘電性液晶の簡単な紹介を行なった。強誘電性液晶を構成する分子は電気的雙極子を持っており、したがって電場の作用により容易にその構造を変える。一次相転移を観測する上でのDOBAMBCの特徴は、一つはその構造が偏光顕微鏡で観測できるということ、もう一つは液晶であるがために粘性係数が大きく運動が比較的遅く観測しやすいということである。

第三章では、液晶セルの作製法および実験方法を述べた。この実験では、系の時間発展を観測するためホルス光による偏光顕微鏡写真撮影を行なった。この測定での時間分解能は約10  $\mu\text{sec}$  であり、液晶の観測にはほぼ十分である。これに加えて、SSF-LCの分極反転においては、反転した分域の総面積の時間依存性を調べるために、レーザーによる透過光強度測定を行なった。

第四章では、電場誘起相転移 ( $\text{Sm C}^*$ 相  $\rightarrow$   $\text{Sm C}$ 相) およびその逆過程 ( $\text{Sm C}$ 相  $\rightarrow$   $\text{Sm C}^*$ 相) の研究成果を述べる。 $\text{Sm C}^*$ 相から  $\text{Sm C}$ 相への転移では、転移の過程で  $\text{Sm C}^*$ 相と  $\text{Sm C}$ 相から成る分域構造が出現し  $\text{Sm C}^*$ 相の分域が小さくなって転移が完了するのが観測された。これに対して、 $\text{Sm C}$ 相から  $\text{Sm C}^*$ 相への転移では、disclination ラインが空間的に一様に等間隔に発生するのが観測された。Glogarova のモデルでこれらの相転移機構を考察した結果、セルのガラス表面の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。ガラス表面の束縛が無ければ、転移は前者の場合 disclination ラインが平行移動し、ライン間隔が大きくなることによって、後者の場合ライン間隔が小さくなることによって起こる。しかし、disclination

# 主論文の要旨

報告番号

※甲第

号

氏名

折原 宏

がガラス表面に束縛されているため disclination の移動は起らず、前者の場合には disclination の消滅、後者の場合には disclination の生成によって転移が進行する。この際、前者の場合には  $SmC^*$  相と  $SmC$  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、一様な構造をとるのである。

得られた写真から disclination ラインの間隔および間隔のバラツキを求めた。これらの結果を考察した結果、これら2つの相転移において以下の知見を得た。電場による  $SmC^*$  相から  $SmC$  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。 $SmC$  相から  $SmC^*$  相への相転移においては、核発生は defect からの熱的ゆらぎによる確率過程であり、disclination のライン方向への伸び速度は核発生の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。さらに既存の disclination はその周りの核発生を妨げようとする性質があるが、この影響は非常に長距離 ( $20\mu m$  程度) まで及ぶ。 $SmC^*$  相における disclination の間隔が  $2\sim 3\mu m$  であるからこれは非常に大きな値である。disclination ラインの間隔の時間依存性は、rate 方程式によって記述することができた。また、DOBAMBC は  $SmC^*$  相から温度を上げて行くと  $SmA$  相へと転移を行なう。そこで、温度を変えた時の相転移への影響を調べた結果、転移点に近づくると核の発生確率が大きくなるのが観測された。この事実は、現象論によって理解できることを示した。

第V章では SSFLC の分極反転の研究の成果を示す。SSFLC にステップ電圧を印加した時のパルス光による偏光顕微鏡写真

# 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名
			折原 宏
<p>撮影の結果より、核発生は電場を印加した直後にのみセル中の特定の場所 (defect) から起こっており、反転した分域は長軸および短軸の比がおよそ 2:1 の楕円の形を保ちながら一定速度で広がって行くのがわかった。この事実より核発生は決定論的に起こっていると結論した。この様な分極反転過程は Avrami のモデルに対応しており、反転した分域の時間変化に対して Avrami の定理が適用できる。本研究では、レーザーの透過光強度測定から反転した分域の面積を求め、Avrami の定理と比較し実験結果が良く説明できることを示した。さらに、これらの実験結果から核密度 (単位面積当りの核の数)、分域壁の移動速度および反転時間 (反転した面積が総面積の 1/2 になる時間) を求め、これらの間に Avrami 理論から導出される関係式が成立していることを示した。またこれらの量の印加電圧依存性も測定し、それらを電圧に対するべき法則で整理し、Avrami 理論から導出されるべき指数間の関係式が満足されていることを示した。この様に、この章では分極反転を Avrami 理論によって詳細に解析し、分極反転研究におけるこの理論の有効性を示した。また、Avrami 理論は核がランダムに空間分布している場合の平均的振舞を記述するものであり、観測領域内の核の数が少なくなると核の空間分布の仕方により、反転分域の面積の時間変化が Avrami 理論から大きくずれる可能性がある。本論文では、この核分布のゆらぎを考慮した理論をつくり、数値計算により観測領域内の核の数が少なくなると、Avrami 理論からのずれが大きくなることを示した。</p> <p>SSFLC では温度を上げて行くと Sm A 相へと転移する。したがって、相転移点付近では分極反転に臨界的振舞が期待できる。そこで温度および印加電圧を変えながら、ハルス光による写真撮影およびレーザーの透過光強度測定を行ない、核密度、分域壁の移動速度および分極反転時間を求めた。その結果、核密度および分域壁の移動速度は転移点に近づくにつれ増大し、</p>			

# 主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名
			折原 宏
<p>発散的傾向を示すことが観測された。さらに印加電圧 <math>V</math> を転移点からの温度差で (<math>= (T_c - T) / T_c</math>; <math>T_c</math> は転移温度、<math>T</math> は測定温度) でスケールすると、核密度、分域壁の移動速度および分極反転時間は <math>V/T</math> だけの関数となりスケールング則が成立していることがわかった。核密度に対するスケールング則を考察した結果、defect を核にするための“活性化電圧”が転移点からの温度差でに比例していることがわかった。分域壁の移動速度のスケールング則に関しては、さらに詳細な実験を行なった結果、分域壁の移動速度 <math>v</math> に関して、<math>v = A \cdot V / T - v_0</math> (<math>A, v_0</math> は定数) なる関係式を得、スケールング則のみならずその関数形をも決定できた。また、現象論による考察を試み上記の結果をある程度説明することができた。</p> <p>最後の第四章では、本研究の総括を行なった。</p>			