

4Pp062 時間分解赤外分光法による混合強誘電性液晶再配向過程の配向・回転運動に関する研究

(関学大理工) 多谷健嗣 趙景がん 尾崎幸洋

【序】 印加電場極性反転に伴う強誘電性液晶再配向運動は、主に分子長軸の配向運動と分子長軸周りの回転運動とに分けて考えられる。また、混合強誘電性液晶は複数の液晶分子から成り、分子再配向過程では各成分で分子配向運動の異なる事が予想される。本研究では時間分解赤外分光法により、Sm-C*相で超短ピッチ層を形成する混合強誘電性液晶 FLCUSP(図 1)の分子再配向動的挙動の配向・回転運動の相関について調べ、また各成分の分子運動の違いについて検討した。

【実験方法】 測定装置は MCT 検知器搭載の JEOL JIR - 6500FT IR 分光光度計で、時間分解測定ではこれにゲート回路とパルス信号遅延回路の役割を果たす SRS250 ボックスカ積分器を組み込んで構成し、サンプルセル(厚さ約 1.5 μm)に印加する矩形波電場(±10,20,30V)の極性反転の瞬間を基準に、遅延時間 0.5 μs から 30.5 μs まで 2 μs 間隔で測定を行なった。外部電場下にある FLCUSP 液晶セルに偏光赤外光を入射し各サンプリング遅延時間で各双極子モーメント赤外バンド強度の偏光角依存性を調べた。カブフィッティングで最大吸収に対応する偏光角から分子配向角 $\beta_k(t)$ を求め、時間分解スペクトルよりドーパント・ベース液晶各々分子再配向動的挙動の、主に電場依存性を調べた。

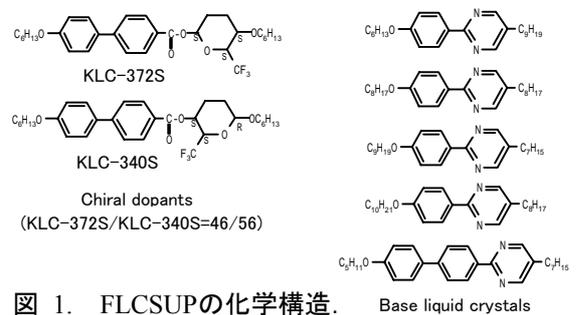


図 1. FLCUSPの化学構造. Base liquid crystals (キラルドーパント/ベース液晶 = 30 / 70)

【結果及び考察】 電場印加に伴う液晶分子再配向過程において、連結した円錐軌道上の分子配向・回転運動を仮定する。赤外投影面での層法線方向に対する遷移双極子モーメント k 支持の配向角 $\beta_k(t)$ は次式で与えられる。

$$\beta_k(t) = \beta_{k0}(t) + \beta_{k/k0}(t) \tag{1}$$

ただし、

$$\beta_{k/k0}(t) = \tan^{-1} \left\{ \frac{\tan \theta_{k/k0} \cos \phi_{k/k0}(t) / \cos \theta_{k/k0}}{\frac{1}{\cos \beta_{k0}(t)} - \frac{\tan \theta_{k/k0} \sin \phi_{k/k0}(t) \sin(\tan^{-1}(\tan \theta_{k0} \sin \phi_{k0}(t)))}{\cos \theta_{k0}}} \right\}$$

$\beta_{k0}(t)$ は層法線方向に対する分子長軸方向の配向角, $\beta_{k/k0}(t)$ は分子長軸方向に対する遷移双極子モーメント k 支持の配向角である. $\beta_{k0}, \beta_{k/k0}$ は $\beta_{k0}(t), \beta_{k/k0}(t)$ の最大配向角, $\phi_{k0}(t), \phi_{k/k0}(t)$ は層法線周り及び分子長軸周りの方位角, t はサンプリング遅延時間である. 今, $\beta_{k0}(t), \beta_{k/k0}(t)$ の従うスイッチング運動方程式を次の様に与える.

$$\tau_{k0} \frac{d\phi_{k0}(t)}{dt} = \tau_{k/k0} \frac{d\phi_{k/k0}(t)}{dt} = \sin \phi_{k0}(t) \quad (2) \quad \text{ただし,} \quad \tau_{k0} = \eta_{k0} / (P_{sk0} E)$$

$$\tau_{k/k0} = \eta_{k/k0} / (P_{sk/k0} E)$$

$\beta_{k0}, \beta_{k/k0}, \eta_{k0}, \eta_{k/k0}, P_{sk0}, P_{sk/k0}$ は層法線周り及び分子長軸周りの回転緩和時間, 粘度及び自発分極, E は印加電場である.

40 °C, 印加矩形波電場 $\pm 20V$ における遷移双極子モーメント k 支持の配向角 $\beta_k(t)$ の実験結果を図 2 に示す. ほぼ同じ時刻で各 $\beta_k(t)$ が交差することから, この時, 液晶層は分子長軸周りに配向とほぼ同じ位相で回転していることが分かる. $\beta_k(t)$ が交差する時刻は温度・電場に依存した. またキラルドーパントとベース液晶とで配向挙動の違いが確認され, 分子長軸周りを回転する時間差はおよそ $2\mu s$ であった. さらにこれらの配向過程は, 二つの軌道が存在すると考えられる.

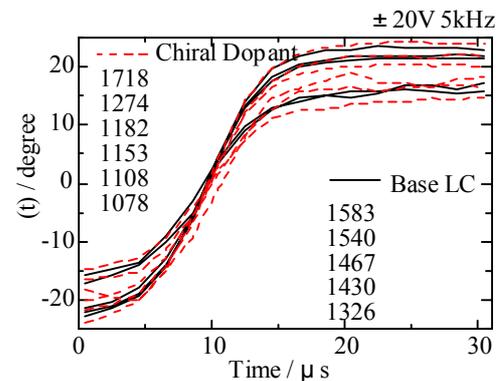


図 2. 40°C, $\pm 20V$, 5kHz における様々な双極子モーメント k が支持する分子配向角 $\beta_k(t)$.

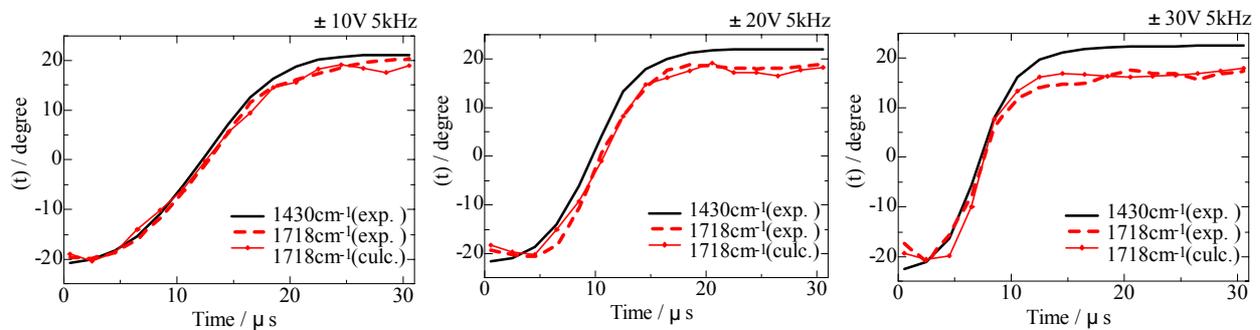


図 3. 40°Cにおける, 双極子モーメント($k = 1430, 1718\text{cm}^{-1}$)が支持する分子配向角 $\beta_k(t)$ の電場依存性.

再配向過程初期の段階で 1718cm^{-1} (C=O 部) が支持する配向は 1430cm^{-1} (コア部) のものとは異なった挙動を示した. 分子長軸周りの回転運動の様子をさらに詳しく観察するため, 遷移双極子モーメント k 支持の配向角 $\beta_k(t)$ の電場依存性を調べ, 実験結果を式(1)でカーブフィットした(図 3). これより, 回転の速度は電場に特に依存しなかったが, 分子長軸の配向のスイッチング速度よりも常に早いことが分かった. 回転速度は分子長軸周りの方位角初期位相 $\beta_{k/k0}(0)$ にも依存し, 層の捻れによる弾性効果が働いていることも示唆された. また 1718cm^{-1} 支持の配向について, 初期位相 $\beta_{k/k0}(0)$ はほぼ $-\pi$ であることが分かり, その配向過程の特異な挙動に由来していると考えられる.