

液晶コロイドのTHz time-domain spectroscopy ：ネマチック液晶の高周波数誘電特性

(JST・SORST/液晶ナノシステム¹, 日立ディスプレイズ²) 大江 昌人^{1,2}, 横山 浩¹
(FOM Institute・AMOLF) Mattijs Koeberg, Euan Hendry, Mischa Bonn

THz time-domain spectroscopy is used to measure the frequency dependent (0.2-2.0 THz) complex refractive index of a pure liquid crystal (LC), 4'-n-pentyl-4-cyanobiphenyl (5CB), and its LC colloids with SiO₂ particles. While the refractive index of the pure LC is found to vary markedly due to distinct orientated domains within the sample, the LC colloids provide us with very stable and reproducible spectra, from which we can reliably deduce the optical constants of pure 5CB using effective medium theory. While the absorption coefficient is found to be very small, the refractive index of 5CB decreases considerably over our probe frequency range.

【序】液晶コロイドは粒子周りの液晶のトポロジカル的構造，液晶配向場に形成される粒子間の相互作用，複数の粒子により自己組織化する構造などが盛んに注目を浴びている．しかしながら，液晶/粒子の不均一混合系でホストである液晶バルクの性質に関する報告は決して多くない．一方，テラヘルツ（THz）分光は未開拓の周波数領域の新たな手法として注目されている．分子中で大きなセグメントの振動や回転，分子間の相互作用を反映する振動などに相当する周波数帯である．したがって，多彩な相変化を伴う液晶を対象とすることは，分子間の相互作用や分子のパッキング構造などの新たな知見を得られる可能性がある点で興味深い．既に，5CBを用いてTHz分光を行った報告例はある[1]．本研究では，液晶コロイドにTHz分光をはじめて適用した結果を報告する．

【実験】Ti:sapphireレーザー増幅器より発生するパルス光の一部（150fs，800nm，80mW，1kHz）をZnTe結晶に照射し，非線型効果であるoptical rectificationによりTHz光を発生させた．THzパルスはパラボリックミラーを用いてコリメート，集光させサンプルに導いた．サンプルを透過したTHz光は，第2のZnTe結晶に照射され電気光学効果サンプリングにより，時分割で実時間のTHz光の電場強度を測定した．石英容器にサンプルがある場合とない場合のTHz光の電場 $E_{trans}(t)$ と $E_{ref}(t)$ を測定した．両者の電場強度の違いと時間の遅れから，吸収係数と屈折率を求めることができる[2]．

$$\frac{\Delta E(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{E_{trans}(\omega) - E_{ref}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{t_{12}t_{23} \exp(in_2\omega d/c)}{t_{1air}t_{air3} \exp(i\omega d/c)} - 1.$$

ここで， t_{ij} は i から j への透過係数 (1:quartz, 2:sample, 3:quartz)， ω は周波数， n_2 はサンプルの屈折率， d はサンプルの厚み， c は光の速度を表す．

サンプルとして，液晶にはネマチック液晶5CB，粒子には直径10 μ mのシリカ粒子SiO₂を用い，SiO₂の体積容量を変えた液晶コロイドを2mm厚の石英容器に入れた．均一に混ぜたのち，粒子が沈む前に測定した．

【結果および考察】図1に液晶コロイドのTHz測定により得られた $n(\omega)$ と $k(\omega)$ を示す．SiO₂の体積容量の小さい(0.6%~1.5%)領域では， $n(\omega)$ にほとんど大きな差がない．これらは後に述べる測定により，粒子を入れない無配向の純粋な5CBのみの測定で得られる再現性の範囲内であ

る．しかしながら， SiO_2 の体積容量が1.5%を超えると，次第に $n(\omega)$ の増大が顕著になる．5CBより大きな屈折率をもつ SiO_2 が徐々に加わる効果であると定性的に解釈できる．

前述のように， SiO_2 粒子なしの無配向の純粋な5CBでは，測定に大きなばらつきがみられる．

$n(\omega)$ では1.60～1.68(@1THz)ほどである．無配向の5CBを透過したTHz光 $E_{trans}(t)$ は，時間遅れについて大きなばらつきを示した(図2)．図2(b)では異なるサンプルスポットでの測定(縦軸)であり， $E_{trans}(t)$ の強度をグレースケールで表し，ピークを最も明るく表現した． $E_{ref}(t)$ や磁場を印加して液晶を一様に配向させた5CBや温度を上げ液体状態とした5CBを透過した $E_{trans}(t)$ は $\ll 1\%$ の通常の精度で再現性が得られるのに対し，無配向の純粋な5CBでは $\sim 5\%$ の精度であった．この不均一性は液晶中に形成される配向ドメインによるものと考えられる．液晶コロイドにおいて1.5%～3.2%を閾値として $E_{trans}(t)$ の再現性が良好になり， $n(\omega)$ の増大が顕著になることから， SiO_2 粒子が $30\sim 40\ \mu\text{m}$ のスペーシングになったとき均一になったと見積もることができる．逆に言えば， $> 40\ \mu\text{m}$ の液晶配向ドメインがTHz光測定に影響を与えたことになる．

図3にeffective medium theoryを用いて，図1の結果から抽出した液晶5CBの $n_{LC}(\omega)$ と $k_{LC}(\omega)$ を示す．5CBの $n_{LC}(\omega)$ と $k_{LC}(\omega)$ は SiO_2 粒子の体積容量によらず，いずれも同様の値と傾向を示し，液晶5CBのみを測定した平均に相当することが分かった．

References

- [1] T.-R. Tsai, C.-Y. Chen, C.-L. Pan, R.-P. Pan, and X.-C. Zhang, *Appl. Opt.* **42**, 2372 (2003); C.-Y. Chen, T.-R. Tsai, C.-L. Pan, and R.-P. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4497 (2003).
- [2] C. A. Schmuttenmaer, *Chem. Rev.* **104**, 1759 (2004).

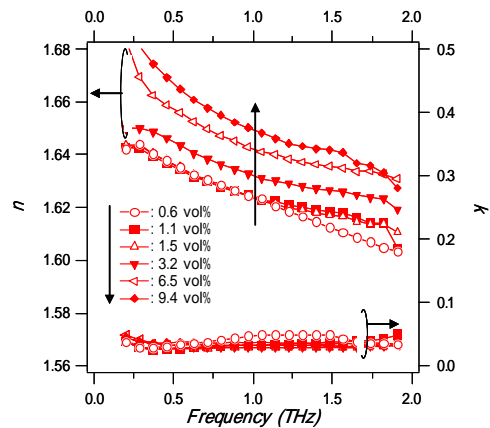


図1 SiO_2 粒子の量を変えた液晶コロイドの $n(\omega)$ と $k(\omega)$.

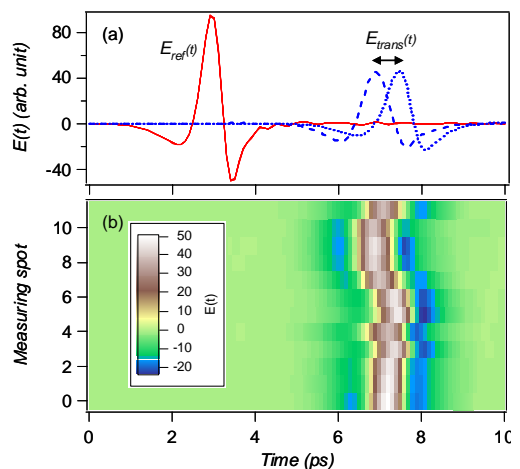


図2 (a) THz-TDS: $E_{trans}(t)$; サンプルを透過したパルスと $E_{ref}(t)$; リファレンス．(b) サンプル測定位置による $E_{trans}(t)$ のばらつき．

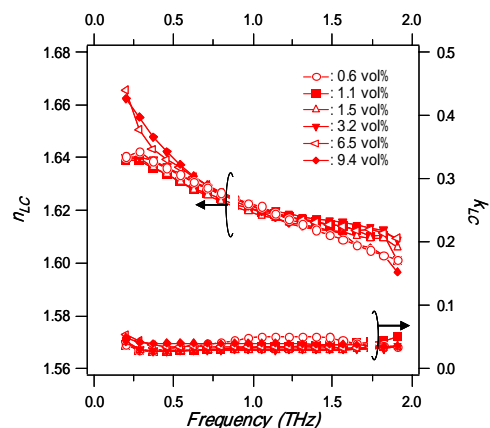


図3 液晶コロイドから effective medium theoryを用いて抽出した液晶の $n_{LC}(\omega)$ と $k_{LC}(\omega)$.