

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Molecular Design of Bent-Shaped Dimeric Molecules to Adapt Low Temperature Ferroelectric Phase with High Spontaneous Polarization and Dielectric Strength
著者(和文)	中杉茂正
Author(English)	Shigemasa Nakasugi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12579号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:柘植 文治,曾根 正人,石崎 博基,戸木田 雅利,林 智広,CHANG TSO-FU
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12579号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	中杉 茂正	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	柘植 丈治	准教授	林 智広	准教授
	審査員	曾根 正人	教授	Chang, Tso-Fu Mark	准教授
		石崎 博基	特任教授		
		戸木田 雅利	教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は, ” Molecular Design of Bent-Shaped Dimeric Molecules to Adapt Low Temperature Ferroelectric Phase with High Spontaneous Polarization and Dielectric Strength” (高い自発分極と誘電強度を有する低温強誘電相を形成する屈曲二量体分子の分子設計)と題し, 英語で書かれ, 全6章で構成されている.

第1章” **General Introduction**”(序論)では, 強誘電性液晶(FLC)を用いた高性能フレキシブル電気化学デバイスの実現には, 高い誘電強度 ( $\Delta\epsilon$ ) と自発分極 ( $P_s$ ) が不可欠であることが述べられている. 従来の強誘電性液晶の研究を総括し, FLC 配向構造の多様性と液晶相の低温化の観点から屈曲型二量体分子を選択し, 高  $\Delta\epsilon \cdot P_s$  における分子設計の確立に向けた研究の意義を述べている. その後, 研究目的および本論文の構成を述べている.

第2章” **Huge Dielectric Constants of the Ferroelectric Smectic-A Phase in Bent-Shaped Dimeric Molecules**”(屈曲二量体分子における強誘電体スメクチック A 相の巨大誘電率)では, スペーサー炭素数の異なる屈曲型二量体分子の 2 成分混合物から形成される強誘電体スメクチック A( $SmAP_F$ )相の誘電緩和特性を解析している.  $SmAP_F$  相は協同的な双極子の運動に伴う誘電緩和を 500 Hz に示すこと, セル厚を  $3\mu m$  から  $50\mu m$  の範囲で厚くすると  $\Delta\epsilon$  値が 2000 から 7000 にまで増加することを見出している. セル厚の増加に伴い, 液晶ドメインサイズが大きくなることを偏光顕微鏡観察で認めた. 以上から,  $\Delta\epsilon$  の増加には, 液晶ドメインサイズを大きくし, 協同的に運動する双極子モーメントの数を大きくすることが重要であることを明らかにしている.

第3章” **Electric Switching Behaviors and Dielectric Relaxation Properties in Ferroelectric, Antiferroelectric and Paraelectric Smectic Phases of Bent-Shaped Dimeric Molecules**”(屈曲二量体分子の強誘電相・反強誘電相・パラ誘電相における電氣的スイッチング挙動と誘電緩和特性)では,  $\Delta\epsilon$  を分子設計により増大するために, 第2章で厚かった二量体液晶の 2 成分混合物が形成する  $SmAP_F$  相, 反強誘電性スメクチック A 相( $SmAP_A$  相), 反強誘電性スメクチック C 相( $SmC_A P_A$  相)の  $\Delta\epsilon$  と電氣的スイッチングでの閾値電圧 ( $E_{th}$ ) との関係を解析している. セル厚を  $3\mu m$  から  $80\mu m$  に増加させると,  $SmAP_F$  液晶では,  $E_{th}$  が  $1.0V/\mu m$  から  $0.1 V/\mu m$  に減少し,  $\Delta\epsilon$  が 1800 から 10000 に増加した.  $SmAP_A$  液晶では,  $E_{th}$  は  $2 V/\mu m$  から  $0.5V/\mu m$  に減少し,  $\Delta\epsilon$  は 200 から 2000 に増加した.  $SmC_A P_A$  液晶では, 厚さ  $3\mu m$  のセルで  $E_{th} = 9.3 V/\mu m$ ,  $\Delta\epsilon$  は 8 と非常に低かった. これらの  $\Delta\epsilon$  を  $E_{th}$  の逆数 ( $1/E_{th}$ ) に対してプロットすると, すべてのデータが直線上にあった. セルが厚くなるほど,  $E_{th}$  が低くなり, 双極子の協同的な運動が促進されることで  $\Delta\epsilon$  が高くなることを示している.

第4章“**Spontaneous Polarization Characteristics in Polar Smectic Phases of Fluoro-Substituted Bent-Shaped Dimeric Molecules**”(フッ素置換屈曲二量体分子の極性スメクチック相における自発分極特性)では、Psの向上を目指し、二量体液晶C16のメソゲン中のベンゼン環2つのうち1つの水素原子1個をフッ素原子に置換した屈曲型二量体分子2F-Z-C16, 2F-Y-C16, 2つとも1個を置換した4F-XY-C16を設計合成し、極性スメクチック相に及ぼすフッ素置換の影響を研究している。2F-Z-C16と2F-Y-C16はSmAP<sub>F</sub>相と4F-XY-C16はSmC<sub>A</sub>P<sub>A</sub>相を形成した。C16, 2F-Y-C16, 4F-XY-C16のメソゲン1個の長軸方向の双極子モーメントは、それぞれ5.99, 6.85, 7.94Dであり、フッ素原子の導入によって双極子モーメントを増加できることを示した。Ps値はC16, 2F-Y-C16, 4F-XY-C16で、それぞれ0.64, 1.64, 2.42 μC/cm<sup>2</sup>であった。以上から、屈曲型二量体液晶分子のメソゲンへのフッ素原子導入は、メソゲン長軸方向の双極子モーメントとPs値の増加に効果的であることを明らかにしている。

第5章“**Three Distinct Polar Phases, Isotropic, Nematic and Smectic-A Phases Formed from Fluoro-Substituted Dimeric Molecule with Large Dipole Moment**”(大きな双極子モーメントを持つフッ素置換二量体分子から形成される3つの異なる極性相、等方性、ネマチックおよびスメクチックA相)では、1つの水素原子がフッ素原子に置換されたベンゼン環3つを含むメソゲンからなるdi-5(3FM-C4T)を設計合成し、PsとΔεを計測している。1つのメソゲンは長軸方向に11.2Dの双極子モーメントを持ち、分極スイッチング・第二高調波発生および誘電率測定から、di-5(3FM-C4T)がSmAP<sub>F</sub>相に加え、ネマチック相、等方液体相でも極性構造を形成することを明らかにしている。X線回折から、di-5(3FM-C4T)分子は、SmAP<sub>F</sub>相で、奇数系二量体に特徴的なベント型コンホメーションをとる一方、極性ネマチック(N<sub>F</sub>)相では、スペーサーがU字状に曲がり、2つのメソゲンが平行に配列したコンホメーションをとると結論している。これら分子コンホメーションは、Psが、SmAP<sub>F</sub>相では4 μC/cm<sup>2</sup>であるのに対し、N<sub>F</sub>相ではその2倍の8 μC/cm<sup>2</sup>になることから支持されている。Δεは、SmAP<sub>F</sub>およびN<sub>F</sub>液晶相では8000、等方相では9000に達しており、フッ素原子をメソゲンに適切に導入することで、大きなPs, Δεを持つ強誘電性二量体分子が設計できることを示している。

第6章“**General Conclusion**”(総括)では、各章において得られた結果をまとめ、本論文の結論を述べている。

以上を要するに、本論文では、高い誘電強度(Δε)と自発分極(Ps)を有する低温強誘電相を形成する屈曲二量体分子の分子設計としては、双極子モーメントを大きくすること、相互作用する双極子モーメントの数を増やすこと、強誘電スイッチングのE<sub>th</sub>を小さくすることが重要であることを述べ、電気陰性度の高いフッ素をメソゲンに導入して長軸方向の双極子モーメントを大きくすることで屈曲二量体のPs, Δεを効果的に増大できることを明らかにしている。すなわち、本論文は、屈曲二量体の分子設計により、高い誘電強度(Δε)と自発分極(Ps)を有する強誘電相の発現と、液晶温度領域の低温化を実現できることを示し、強誘電性液晶(FLC)を用いた新規な高性能フレキシブル電気化学デバイスの実現に必要な不可欠な材料設計の指針を与えており、工学上・工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があると認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。