

配向分極

教科書は局所場から配向分極をへて強誘電体という流れだけど、今回は配向分極を先に取り上げて、その後で局所場を経て強誘電体に向かうことにする。

その配向分極の説明をするのにカー効果から入ることにしよう。

液体は光学的に等方的である。しかし、液体に電場を印加すると電場により液体の配向分布が変化し、それにより複屈折が生じる。一般に電場による複屈折としては1次のポッケ売の巢効果と2次のカー効果がある。永久双極子を持つ分子に電場をかけた場合は、分極はプラスとマイナスで反転するので1次の効果である。しかし、複屈折は分子がプラスの方向に向こうがマイナスの方向に向こうが変わらないので、電場の方向で符号が変わることではなく、2次の効果であるといえる。

さて、電場により複屈折が生じるので、原理的にはこれを使って表示装置を作ることが出来る。いわゆるIPSはこれに近い動作原理で動かしているのだけれど、液晶よりも通常の液体を用いる方が応答速度が速く、有利である。もっとも、その分、複屈折を起こすのに大きな電場が必要であり、このため、実用にはほど遠い面は否定できないのだけれども。

外部電場による分子の配向変化は、基本的にはボルツマン分布と、それぞれの方向の多重度の積で与えられる。分子の双極子を μ とすると、外部電場 E 、外部電場と双極子のなす角 θ の関数としてエネルギーは

となるので、これよりボルツマンの式は

となる。3次元的にはランジュバン関数になるけれども、まあ、数値的に扱っても悪くはないだろう。ところで、この時にボルツマンの式に出てくる電場 E にはどのような値を用いればいいのだろうか。

局所場

もちろん、物質の内部であるから、単純に印加した電場 E とはならないはずである。

まず、思いつくのは物質の比誘電率で補正がかかるのではないかということである。確かに誘電率は、分極 P と密接に関係するものであるのだけれど、それが与えるのは凝縮体の平均としての挙動でしかない。微視的にはこの粒子(原子・分子)に電場がかかって分極が生じ、それにより電場が発生する。分極による電場は均一に起こるのではないから物質の中で場所によりその影響はことなっていていてかまわない。

実際の粒子にかかる電場を局所場という。局所場を計算するには、原理的にアボガドロ

数個程度の粒子に作る電場を可算すればよい。のだけれども、それは現実的ではない。そこで、着目している粒子に近傍に関しては、粒子の影響を真面目に考え、ある程度以上離れたところでは、その影響を平均として扱うようにして局所場を求めることが簡単には行われている。

簡単のために平行平板を考える。そして、簡単のために物質は立方晶系であるとして。

この時、局所場は

外部電場、反分極場、空洞電場、粒子からの電場の和の4つの成分の和として記述される。

外部電場は巨視的な誘電率の項である。

反分極場は物質が分極を起こしたときに、それが界面で作る荷電シートによる効果である。物質の分極による影響は外部電場に含まれているはずなのに、反分極場を考えるのは反分極は物質の形状に依存するものだからである。平板の場合は反分極係数は - 1 になる。続いて、空洞電場を考える。これは、物質の中に仮想的にあけた空洞の内側に生じた分極由来の成分である。球でくりぬくことを考えるとこの項は

となる。そして最後の球内の双極子による電場は系が立方晶系で、球体にくりぬいたもの場合は平均すると球の中心では0になることが知られている。よって局所場は

となる。これより、物質の巨視的な分極が

ともつまり、これより誘電率と分子分極率の関係は

となる。これがクラジウス・モソッティの式である。物質が透明で吸収がないなら $k = 0$ だから、これより、

のローレンツ・ローレンスの式となる。

分極崩壊と強誘電体

クラジウス・モソッティの式を誘電率の式に書きなおすと

となる。ここで、

が1になるような結晶があったとする。式より、この物質の誘電率は無限大となる。つまり、物質が揺らぎなどにより、一瞬でも自発分極を生じたら、それによる電場により分極が生じるのだけれど、感受率が無限大だから、無限の分極を起こすことになる。即ち、電場をかけていなくても分極が勝手に生じてしまうのである。

外から電場をかけなくても自発的に分極が生じているものを焦電体と言う。そして、焦電

体の中で外部電場により分極の方向が反転するものを強誘電体という。強誘電体には

- ・変位型
- ・オーダー・ディスオーダー型
- ・偶発型

がある。

液晶における強誘電性の発現は偶発的なものである。スメクチックC相では層構造があり層法線に対して分子は傾いている。系の対称性は C_{2h} で常誘電相であるが、もし、系がキラルな分子から構成されていると、鏡映面がなくなり、対称性より強誘電体となる。もちろん、自発分極が実質的に0ということもあり得るのだけれども。