

平成 30 年 8 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13862

研究課題名(和文) 液晶におけるトポロジカル欠陥の実空間可視化プロトコルの確立

研究課題名(英文) Protocol development for the real-space observation of topological defects in liquid crystals

研究代表者

吉田 浩之 (Yoshida, Hiroyuki)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：80550045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,500,000円

研究成果の概要(和文)：液晶に見られる配向の欠陥を実空間・高分解能で観察するためのプロトコルを提案した。二種類の光重合性モノマーを用いて液晶構造を固定化したフィルムを作製し、透過電子顕微鏡による高分解能観察を試みた。調製に用いたモノマー材料では透過電子顕微鏡下で十分なコントラストが得られなかったものの、提案手法によって液晶構造を固定したフィルム試料を作製できたことから、今後、材料の適正化を図ることで、液晶中に生じる欠陥を実空間・高分解能で可視化できる見通しが得られた。

研究成果の概要(英文)：A protocol to observe defects in the alignment of liquid crystals in real space and with high resolution was proposed. Two types of photopolymerizable monomers were employed to prepare a film with the liquid crystal alignment preserved, and observations were made using a transmission electron microscope (TEM). Although the employed materials did not give rise to a satisfactory contrast in the TEM, the proposed protocol enabled the fabrication of films with well-preserved liquid crystal alignment. Improvement of materials should therefore enable real-space observation of liquid crystal defects with a resolution well beyond that possible with the current optical observation methods.

研究分野：ソフトマター物理、光学

キーワード：液晶 ソフトマター物理 転傾 配向欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

「液晶相」とは結晶の異方性と液体の流動性を兼ね備えた物質の中間相であり、異方的な形状の分子が集団として秩序構造に自己組織化する。トポロジカル欠陥は図 1(a, b)に示すように、液晶の分子配向が一意に定義できない特異点として存在する[1]。トポロジカル欠陥はバルクの液晶とは異なる物性を示すため、自己修復能を持つゲル材料や光過生成などへの応用が検討されている。また、液晶にはトポロジカル欠陥を周期的に形成して安定化するフラストレート相が存在する。例えば、図 1(c)に示す、コレステリックブルー相（以下ブルー相）と呼ばれるフラストレート相は、螺旋配向秩序とトポロジカル欠陥ネットワークの共存した周期 200 nm 程度の三次元構造を自己組織的に形成する。ブルー相は従来のネマティック相（棒状分子が一軸に配向した相）よりも高速な応答性を示すことから、実用化研究が進められている。しかしながら、ブルー相やその他の液晶材料において、トポロジカル欠陥を実空間で高解像観察した例は存在せず、理論計算および光学測定からその形状が認知されているに過ぎない。トポロジカル欠陥を活用した素子の応用研究やブルー相の実用化を進めるには、トポロジカル欠陥を高解像・三次元で観察し、形状を詳細に理解する必要があった。

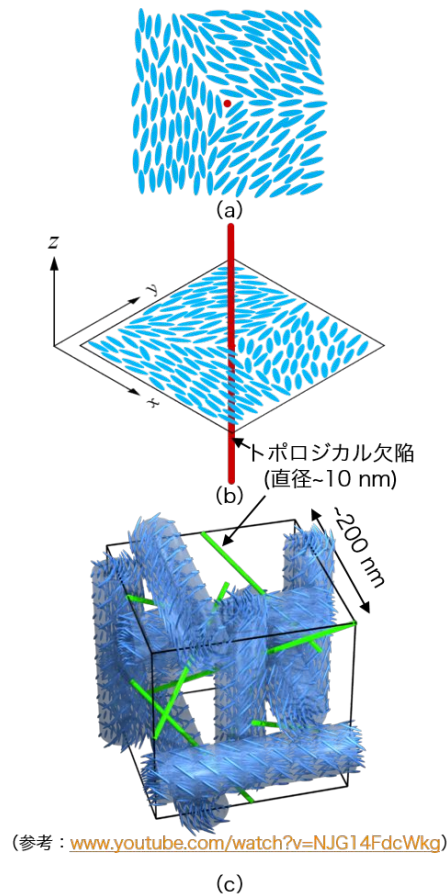


図 1 (a)液晶における配向の特異点(トポロジカル欠陥)の模式図(b) 三次元的に図示したトポロジカル欠陥線(c)フラストレート液晶相の一種、コレステリックブルー相

### 2. 研究の目的

本研究では、「液晶の性質を利用し、構造を二段階にわたり高分子フィルムに転写すれば、電子顕微鏡を用いたトポロジカル欠陥のナノ分解能・三次元可視化が可能となる」と考えた。試料調整と試料の光学顕微鏡・電子顕微鏡観察を通じ、着想に基づくトポロジカル欠陥の可視化技術の確立を目指した。

可視化に必要な各種条件を明らかにし、ブルー相をターゲットとしてトポロジカル欠陥ネットワーク構造の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1)二段階重合法による液晶構造の固体フィルムへの転写

提案した手法では、まず、少量の光重合性モノマーを低分子液晶に混合し、ブルー相液晶の発現を確認したあと、紫外線照射によって in-situ 重合を促し、ブルー相液晶を高分子安定化する[2]。その後、重合性液晶を試料に接触させ、拡散によって十分浸透させた後に全体を重合し、得た固体膜を透過電子顕微鏡する。試料や重合条件を変化させることで液晶相を維持しながら固体膜を得ることを目指した。

#### (2)ヨウ素含有モノマーを用いた液晶構造の高分子安定化と電子顕微鏡観察

本提案では、二段階重合法において初段に高分子安定化した液晶構造を透過電子顕微鏡によって観察する。すなわち、初段で重合す

るモノマー材料は透過電子顕微鏡下で十分なコントラストを示す必要がある。透過電子顕微鏡下でコントラストを得るために、ヨウ素含有モノマーを合成し、液晶材料と混合した試料を調整した。調整した試料を偏光顕微鏡観察し、ヨウ素含有による液晶相系列への影響を調査した。

#### (3)ブルー相液晶の一軸配向性基板における配向挙動の解明

本研究を推進する中で、基板上におけるブルー相の結晶配向方位を偏光顕微鏡観察およびコッセル像観察により調査した。異なる温度履歴でブルー相を発現させ、その際の結晶方位を調べることで、一軸基板上的ブルー相液晶の特異的な配向挙動が明らかとなった。

### 4. 研究成果

#### (1)二段階重合法による液晶構造の個体フィルムへの転写

図 2 に二段階重合法の模式図を示す。液晶素子内に微小な液晶滴を作成し、初段の重合によって液晶構造を高分子安定化する。その後、重合性試料を接触・拡散させ、浸透させた後に全体を重合し、固体膜を得る。

研究によって、各々のプロセスにおいて適正化が必要であることが明らかとなった。特

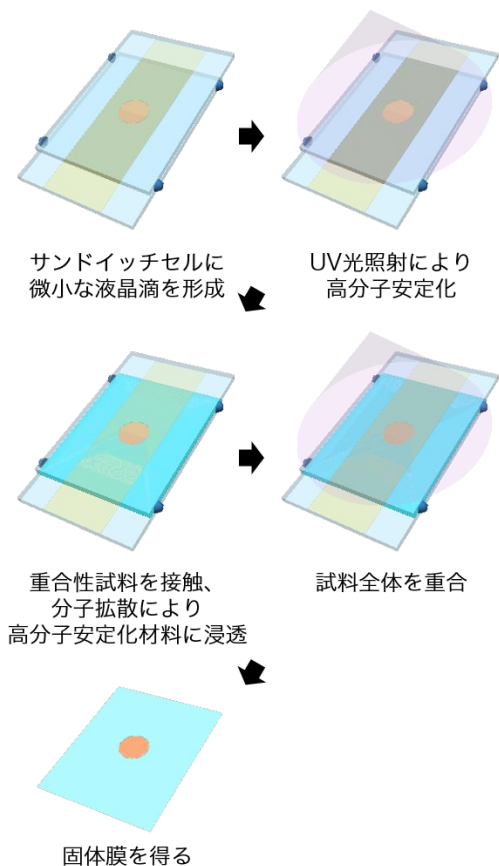


図 2 二段階重合法によるフィルム試料作製の模式図

に、ブルー相液晶を微小液滴中で安定化させるためには、重合温度の適切な選択が必須であることが明らかとなった。図 4 に重合温度の適正化前後における高分子安定化液晶滴の偏光顕微鏡像を示す。当該実験ではブルー相の発現温度範囲が約  $38.2^{\circ}\text{C}$  から  $40.8^{\circ}\text{C}$  の材料を用いた。この場合、等方相温度に近い  $40.5^{\circ}\text{C}$  で高分子安定化を実施した場合には、液晶滴の周辺部がコレステリック液晶へ転移してしまう挙動が見られた（この領域は図 4 の反射偏光顕微鏡像において、光漏れによって明るく観察されている）。一方、高分子安定化温度を  $39.5^{\circ}\text{C}$  とした場合には、コレステリック液晶への相転移が抑制され、ブルー相の光学組織が維持されることが確認された。このことから、液晶滴における高分子安定化は、通常のセル構造における高分子安定化よりも厳密な温度制御が必要であることが確認された。なお、本実験では複数の分子からなる混合液晶材料を用いているが、液晶は連続体として機能するため、他の分子からなる液晶を用いた場合にも同様の傾向が見られるものと考えられる。

得られた高分子安定化液晶滴に重合性液晶を接触させ、分子拡散による重合性液晶の浸透を図った。重合性試料接触後、異なる時刻に見られた光学テクスチャを図 3 (a)-(c) に示す。重合性液晶を接触させても高分子安定化した組織の形状は変化しなかったが、ブル

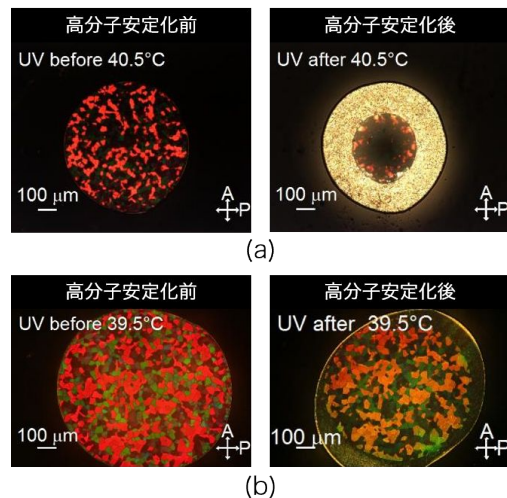


図 4 (a)重合温度の適正化を行わない場合と (b)行った場合の高分子安定化前後における偏光顕微鏡像

ー相の反射色は橙色から緑色に変化した。ブルー相液晶は格子定数、ミラー指数と屈折率によって決まる波長をブラッグ反射するが、反射色の短波長シフトは格子定数の減少を示している。高分子安定化ブルー相は高分子ネットワークの存在によって、格子定数が変化しないことが報告されている。ここで見られた反射色の波長化は従来の高分子安定化ブルー相の性質とは相反するため、詳細な機構について今後、解明する必要がある。

重合性試料を接触させて 1 時間放置した後、試料全体に紫外線を照射し光重合した。その結果、液晶滴のほとんどの領域でテクスチャを保ったまま固体膜が得られた。重合した試料は液晶 - 等方相転移点以上の  $70^{\circ}\text{C}$  まで加熱しても、その巨視的構造を保ったままであった。このことから、提案プロセスによって液晶構造を維持した固体膜が作成可能であることが示された。なお、液晶滴の大きさによって二段階目の分子拡散に必要な時間は変化

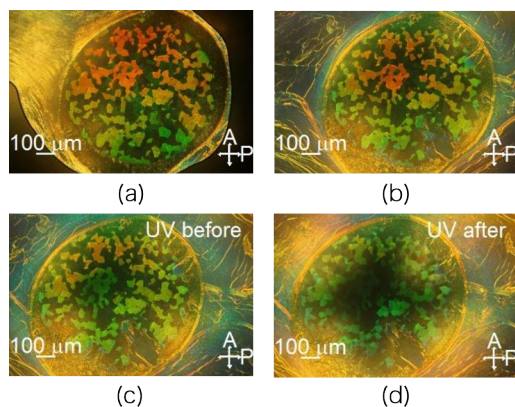


図 3 (a) 高分子安定化したブルー相液晶滴に外部より重合性液晶滴を接触させた際の偏光顕微鏡像 (b) 一定時間経過後の顕微鏡像 (c) 1 時間静置後の顕微鏡像 (d) 試料全体を光重合した後の顕微鏡像



し、1 日以上の静置時間が必要な場合も存在した。このことから、用いる液晶滴の大きさによって処理工程を適正化する必要がある。

## (2)ヨウ素含有モノマーを用いた液晶試料の二段階重合と電子顕微鏡観察

図 5 に本研究で用いたヨウ素含有モノアクリレートモノマー（イオドドデシルアクリレート）の分子構造を示す。本試料を混合液晶、カイラル剤、液晶性ジアクリレートモノマー、重合開始剤と混合し、液晶試料を調整した。表 1 に各構成材料の混合比を示す。図 5 に示すヨウ素含有モノマーはドデシルアクリレートの末端にヨウ素を付加したもののだが、ドデシルアクリレートを用いた混合試料は標準的な高分子安定化ブルー相液晶として複数の論文において発表されている[3]。そこで、ヨウ素付加の液晶相系列への影響はヨウ素を含まない試料との対比により調査した。なお、ここでは質量比によって調整しているため、ヨウ素を含まない試料とはモル濃度が異なることに注意が必要である。

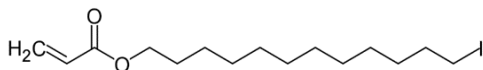


図 5 本研究で用いたヨウ素含有モノマー

表 1 調整した試料の混合比

	ネマティック液晶	ネマティック液晶	カイラル剤
材料	5CB	JC-1041XX	ISO-(60BA) <sub>2</sub>
重量比	42.8	42.8	6.0

	ヨウ素含有モノマー	液晶性モノマー	重合開始剤
材料	I-12CA	RM257	DMPAP
重量比	4.0	4.0	0.4

調整した試料をサンドイッチ型セルに封入し偏光顕微鏡観察を行ったところ、約 38 ° -41 ° C の間でブルー相が発現した。この発現温度範囲はヨウ素を含まないモノマーを用いた場合とほとんど同じであり、液晶相発現にはヨウ素添加の影響がないことが確認された。

二段階重合法によって試料の固体膜を作成し、加速電圧 80 kV の透過電子顕微鏡 (Hitachi, H-7500) を用いて観察を行った。また、比較対象としてブルー相を発現する光重合性試料を調整し、単純な光重合によって作製した固体膜も観察した[4]。図 6 に得られた透過電子顕微鏡像を示す。それぞれの試料についてブルー相に特有の周期的なコントラストが見られたが、そのコントラストに明確な差は現れなかった。

ヨウ素含有モノマーを用いた試料にコントラストの変化が見られなかったことについては複数の要因が考えられる。これらはヨウ素の含有量が少なく、十分なコントラストが

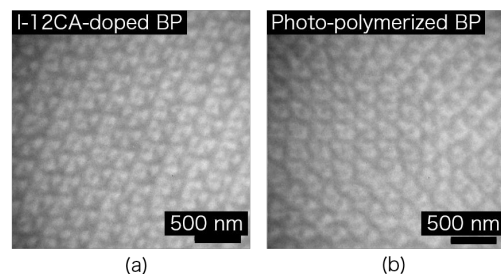


図 6 (a) ヨウ素含有モノマーを用いて二段階重合したフィルムの透過電子顕微鏡図 (b)ブルー相を発現する光重合性試料より作成した、二段階重合していない固体フィルムの透過電子顕微鏡像

得られなかったこと、一段目の高分子安定化過程において重合した高分子が欠陥部に局在しておらず、試料中の欠陥部以外にも分散している可能性がある、などである。要因の断定は今後の課題であるが、については分子構造と透過電子顕微鏡コントラストの相関を系統的に調査することで明らかとなる可能性がある。については、例えば蛍光性のプローブ分子を用いて高分子安定化プロセスを追跡調査することで、解明できる可能性がある。

## (3)ブルー相液晶の一軸配向性基板における配向挙動の解明

ブルー相は一般的にコレステリック相と等方相の間に発現する。一軸配向性基板上の結晶配向方位について、これまで詳細な調査結果は存在しなかったが、本研究により、発現時の温度履歴によって結晶配向方位が大きなヒステリシスを示すことが明らかとなった。

等方相よりブルー相を発現させた場合、ブルー相は配向膜に依存して(100)または(110)面を基板面内に平行に配向させる。そこから降温してブルー相を発現させると、ブルー相の配向に依存して(110)または(211)面が配向した。一方、コレステリック相より加熱してブルー相を配向させた場合には(100)面が配向したが、さらに升温して得られたブルー相の(100)配向状態より降温すると、ブルー相は(110)配向した。ブルー相は升温・降温時ともに(110)面を配向させ得たが、基板の配向容易軸に対しては(211)軸あるいは(110)軸を配向させる場合が存在し、これらは温度履歴によって変化した。

非常に複雑な配向挙動が見られたが、この観察結果が、ブルー相の配向が、基板表面の配向処理によってのみ決まるのではなく、相転移前の分子配向構造に大きく依存することを表している。これは、現在実用化されているネマティック液晶とは異なる性質である。ブルー相を光学デバイスに応用する上では配向制御が必要であるため、本知見は今後のブルー相の応用研究に重要な意味をもつ。

## まとめ

本研究で提案した二段階重合法により、ブ

ブルー相液晶の三次元構造を保持した固体フィルム試料が得られることを確認した。一方、本研究で用いたイオドドデシルアクリレートでは透過電子顕微鏡下で十分なコントラストが得られなかった。これらの知見より、今後、材料の適正化を図ることでブルー相の内部構造中に存在する配向欠陥を透過電子顕微鏡で実空間観察できる道筋が示された。

#### 参考文献

- [1] S. Chandrasekhar, and G. S. Ranganath, Adv. Phys. 35, 507-596 (1986).
- [2] H. Kikuchi et al., Nat. Mater. 1, 64-68 (2002).
- [3] Y. Kawata, H. Yoshida, S. Tanaka, K. Anucha, M. Ozaki, and H. Kikuchi, Phys. Rev. E 91, 022503 (2015).
- [4] S. Tanaka, H. Yoshida, Y. Kawata, R. Kuwahara, R. Nishi, and M. Ozaki, Sci. Rep. 5, 16180 (2015).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 1件)

M. Takahashi, T. Ohkawa, H. Yoshida, J. Fukuda, H. Kikuchi, and M. Ozaki, "Orientation of liquid crystalline blue phases on unidirectionally orienting surfaces", J. Phys. D: Appl. Phys. vol.5, p.104003 (2018). 査読有

##### [学会発表](計 3件)

高橋実咲、大川拓真、吉田浩之、尾崎雅則 (ポスター発表 P39, 2017年10月24日)「一様配向およびねじれ配向セルにおけるブルー相液晶の格子配向に関する研究」第7回ソフトマター研究会、京都大学・北部研究総合棟、2017年10月23日 - 25日

大川拓真、吉田浩之、尾崎雅則 (ポスター発表 P40, 2017年10月24日)「欠陥線を有する高分子/ネマティック液晶複合系の重合形成過程の観察」第7回ソフトマター研究会、京都大学・北部研究総合棟、2017年10月23日 - 25日

高橋実咲、大川拓真、吉田浩之、尾崎雅則 (口頭発表 3B04, 2017年9月15日)「ねじれ配向セルにおけるブルー相液晶の格子配向に関する研究」2017年日本液晶学会討論会、弘前大学、2017年9月13日 - 15日

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

吉田 浩之 (YOSHIDA, Hiroyuki)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80550045

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

西 竜治 (NISHI, Ryuji)  
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・  
准教授  
研究者番号：40243183

栞原 隆亮 (KUWAHARA, Ryusuke)  
沖縄科学技術大学院大学・量子波光学顕微  
鏡ユニット・スタッフサイエンティスト  
研究者番号：90589649

##### (4)研究協力者

大川 拓真 (OHKAWA, Takuma)  
大阪大学・大学院工学研究科・大学院前期  
課程

高橋 美咲 (TAKAHASHI, Misaki)  
大阪大学・大学院工学研究科・大学院前期  
課程