

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15438

研究課題名（和文）強誘電リキッドマターの学理探求：物理・化学的性質の解明と機能応用

研究課題名（英文）Scientific exploration of ferroelectric liquid matter: elucidation of physical/chemical features and its functional application

研究代表者

西川 浩矢（Nishikawa, Hiroya）

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号：50835519

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：強誘電性ネマチック（NF）材料がもつ特徴（流動性・トポロジー・分極）に着目し、極性らせん構造の創製や、巨大分極特性を利用した素子（フォトコンデンサ）の創製に成功した。極性らせん構造は、局所的なネマチックディレクターの対称性が破れた極性トポロジー構造を有することや、電場印加によって半ピッチ・全ピッチ構造を高速にスイッチできることを実証した。一方で、NF材料と光応答剤を組み合わせたフォトコンデンサにおいて、青色光と緑色光を交互照射することでN相とNF相をスイッチし、その結果、遠隔かつ高速（ < 30 s）に誘電率を200から18000まで大変調（100回以上繰り返し可能）できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

巨大分極特性（誘電率、自発分極）に加え高い流動性をもつユニークな性質を伴う強誘電性ネマチック（NF）材料は国内外で多くの関心を集めている。本研究では、NF材料において、流動性・トポロジー・分極の相互関係と強誘電発現起源の相関理解に取り組み、極性トポロジーが織り成す新規構造（極性らせん構造）の創製・機能評価や、巨大分極特性を利用した革新的機能性材料（フォトコンデンサ）の創製に成功した。本成果により、NF材料は既存材料の常識を覆すポテンシャルをもつことを実証した。強誘電発現起源のさらなる深化により、NF材料の自在設計が可能となり、学術分野ならびに産業分野全体に波及効果をもたらすと確信する。

研究成果の概要（英文）：By focusing on unique features, i.e. fluidity, topology and polarization, of ferroelectric nematic material (NF), I successfully create a polar helix and a novel device using the gigantic polarization of NF. I demonstrate that in the polar helix, the local nematic director is non-degenerated, that is, the head-and-tail symmetry is broken, and electrically/quickly inter-convertibility of selective reflection related to the half-/full-pitch bands in the distorted helix. On the other hand, I develop a novel device a.k.a. a photo-condenser by just blending NF and a photo-trigger with visible light responsivity. I demonstrate that in the photo-condenser, the reversible trans-cis isomerization of the photo-trigger under blue (415 nm) and green (525 nm) light irradiation causes a switch between two liquid-crystalline phases that exhibit drastic tuning of dielectric permittivities ($200 < \epsilon < 18,000$), with a rapid response time (< 30 s) and excellent reversibility (~ 100 cycles).

研究分野：液晶化学、強誘電材料、有機合成化学

キーワード：強誘電性ネマチック フェロネマチック 巨大分極 トポロジー フォトコンデンサ キャパシタ 極性らせん構造

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

一般的な極性分子からなる液体は、電場内において分極を示すため常誘電の性質をもつ。常誘電体から電場を除去すると直ちに分極が失われるため、液体状態で長距離的な分極秩序を維持するのは困難である。まして強誘電性を液体で実現することは常識に反する。しかしながら、液体の流動性だけでなく結晶の異方性をもつ液晶の特異性からアプローチすれば強誘電リキッドマターが創成できると考えられる。液晶の中でも反転対称性の破れた極性構造をもつ強誘電性液晶は、大きな誘電率と分極量をもち、かつ分極のスイッチングが可能である。そのため、強誘電液晶はキャパシター、センサー、アクチュエーター、不揮発性メモリ、波長変換、光変調機能などのさまざまなデバイス応用に期待されており、これまでに多くの研究者により盛んに研究されている。しかしながら、強誘電液晶は液晶相の対称性が低いがゆえに固く、液体のような流動的な性質はほぼ失われている。これに対して、近年西川らは、新規極性ネマチックが液体のような高い流動性を示すにも関わらず、強誘電的な応答と巨大分極を示すことを史上初めて発見した[1]。極性液体である水やニトロベンゼンの誘電率はそれぞれ 80、36 程度であるのに対し、極性ネマチックの誘電率は 10000 超の破格の値を示した。しかし、液体のように高い流動性をもつ極性ネマチックがなぜ強誘電性と巨大分極を示すのかは未だに解明できていない。

2. 研究の目的

本研究では、このような学術的「問い」に応えるため、液体様の極性ネマチックが示す特異的な強誘電発現メカニズムを解明し、その知見から強誘電リキッドマターの探求とその特性を活かしたユニークな機能性を探求、そしてそれをを用いた応用展開を目指す。具体的には、

(1) 流動とトポロジー/分極の相関を構造観察から評価 (偏光顕微鏡、非線形光学による直接観察)

(2) 流動とトポロジー/分極の相関を粘弾性の物性解析から評価 (誘電率、分極量の測定)

(3) (1)、(2)で得られた知見をもとに強誘電発現メカニズムを総体的に解明。さらに、強誘電リキッドマターの探求ならびにそれをを用いた素子の開発を目指す。

既存の強誘電液晶においては、高流動性と強誘電性が両立し得ないが、極性ネマチックではそれらが両立し、さらに特異的なトポロジカル欠陥が存在するという点を考慮すると、高流動性・トポロジー・分極の相互関係が強誘電発現解明の大きな手掛かりになる可能性が高い。そこで流動とトポロジカル構造をメゾスケールで制御し、流動に伴う誘起トポロジーや誘起分極を調査することで、強誘電発現メカニズムの理解が大きく進展すると期待される。このアプローチによって、強誘電リキッドマターの設計開発が可能となり、学術分野ならびに産業分野全体に波及効果をもたらすと期待される。したがって、本研究では強誘電発現メカニズムの解明と巨大分極を利用した革新的機能性マテリアルの創成を目指すことを目的とした。

以上が研究開始当初の目的であるが、2019 年ごろから国内外での極性ネマチックに関する研究が急激に栄華し、*PRX* [2], *PRL* [3], *PNAS* [4], *Nature communications* [5] などハイインパクトジャーナルが続々と登場したため、本研究と類似するトピックはなるべく避けつつも本研究の鍵となるトポロジー要素を損なわないテーマへの軌道修正と強誘電リキッドマターを用いた素子開発を目指した。すなわち、

課題 1. 極性トポロジーが織り成す極性らせん構造の創製とその機能評価

課題 2. 極性ネマチックの巨大分極を積極的に用いたフォトコンデンサの開発

の 2 大テーマを行うことを目的とした。

3. 研究の方法

課題 1

一般的に、ネマチック (N) 液晶にらせん構造を誘起するキラル剤を導入すると、一軸方向にらせん構造が誘起されたキラルネマチック (N^*) 相が発現する。したがって、高温側で N 相、低温側で強誘電ネマチック (N_F) 相が発現する強誘電ネマチック材料 DIO (1) にキラル剤をドープすると、 N^* 相と極性らせん構造を有するキラル強誘電ネマチック (N_F^*) 相が発現するはずである。まず、強誘電ネマチック材料 DIO (1) とらせん構造を誘起するビナフチル系キラル剤 (*R*-ring3 (2)) を混合することで混合液晶物 2/1 (4 wt%) を調製し、これを 120 ° C 下にガラスサンドイッチセル (ポリイミド配向膜処理) に注入した評価セルを作成した。続いて 2/1 が発現する液晶相の同定と誘起らせん構造評価を偏光顕微鏡観察、反射スペクトル測定、UV-vis 測定、Cano 測定により評価し、さらに誘起らせん構造の分極特性を誘電緩和測定および SHG 測定により評価した。最後に 2/1 を IPS セルに注入した評価セルを用いて電気光学特性を評価した。

課題 2

強誘電ネマチック材料 DIO (1) は高温側で N 相、低温側で強誘電ネマチック (N_F) 相が発現し各々誘電率が 200 以下、10000 以上であるので、1 に光応答性アゾベンゼンを導入することで

光相転移誘起による誘電率の光変調が可能となる。したがって、まず、新規光応答性アゾベンゼンの設計、合成行い(図1)、各々の光応答性を評価するために溶液中でのUV-visスペクトル測定を行った。続いてフッ素アゾベンゼン(3)を1にドープし、光照射前後での偏光顕微鏡像、相転移温度、XRD、誘電率の各種相違を評価した。XRD以外の測定では3/1をガラスサンドイッチセル(シランカップリング処理)に注入した評価セルを用いた。誘電率測定の結果から3のドープ量の最適化を行ったのち、3/1(4 wt%)の光疲労性を評価した。最後に、3/1(4 wt%)を注入した評価セルを音響発生系に組み込み、フォトンコンデンサ性能を評価した。具体的には、光照射前後での音声をマイクで録音し、得られた音源データを短時間フーリエ変換によってスペクトログラムを作成、解析した。

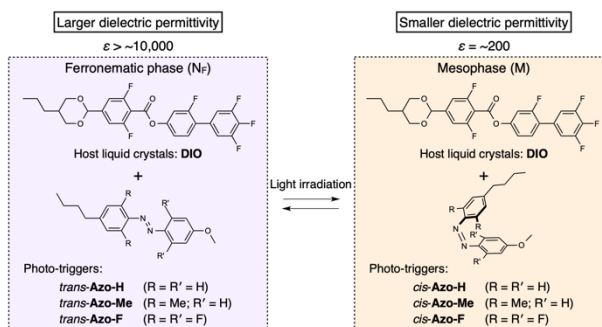


図1 誘電率の光変調のための強誘電ネマチック液晶DIO(1)と光応答性アゾベンゼン群から成る光応答性液晶混合物の模式図。[6]より転載。

4. 研究成果

課題1

図2に2/1(4 wt%)が示すN*相とN_F*相の構造模式図を示す。種々の実験によって以下のようなN*相とN_F*相の構造と特性の顕著な相違点を見出した。

- (1) 高温側のN*相では、ある有限のらせんピッチをもったネマチックダイレクター \mathbf{n} が連続的にねじれた構造を有し、局所的なネマチックダイレクターの頭尾の区別はできない。一方で、低温側のN_F*相では、分極とネマチックダイレクターが互いにねじれ、局所的なネマチックダイレクターの縮退が解けている。
- (2) N*相ではらせん構造の半ピッチ分の周期構造を持つので、Braggの条件を満たす選択反射の波長、すなわち半ピッチバンド(HPB)は半ピッチに比例する。一方で、N_F*相は基板界面で分極が同一方向に強くピン留めされ、基板下から上までの分極方向は連続的に繋がっているため、全ピッチバンド(FPB)が許容となる。
- (3) らせん軸法線方向に電場を印加すると、N*相の場合は半ピッチを保ったままらせん構造が歪むだけである。しかしながらN_F*相の場合、分極が基板界面上で強くピン留めされているため、バルク中の分極方向と電場の極性が一致する領域は拡大し、逆に極性が一致しない領域は収縮する。その結果、N_F*相の場合、電場 on-off 前後で半ピッチバンドと全ピッチバンドの切り替えが実現した。
- (4) 電場印加前のN相の反射スペクトルでは、半ピッチに対応する約650 nmが認められ、電場を印加するとらせん構造が歪むとともにフォーカルコニック状態になり、評価セルの外見が赤色から白濁する変化が観測された。一方で、N_F*相の反射スペクトルでは、半ピッチに対応する約650 nmのピークが観測されたが、電場印加後では、全ピッチに対応する約1300 nmのピークとその3次バンドに対応する445 nmのピークが観測された。その結果、評価セルの外見は赤色から紫色に変化した。
- (5) N_F*相のらせん構造内での極性の有無を誘電緩和測定とSHG測定で評価した結果、N_F*相の温度領域で6500 ($f = 1$ kHz)の大きな誘電率が観測され、また同領域において大きなSHG活性を示した。これは原料であるDIO(1)が示すN_F相の巨大分極特性を反映しており、こととこから明らかにN_F*相は極性秩序をもった極性らせん構造を有していることが分かった。

このようにN_F*相は従来のらせん構造とは全く異なった機能を持つことが分かった。FPBの3次バンドは約450 nmの波長に出現するので、電場印加後のFPB解放状態で波長450 nmの光

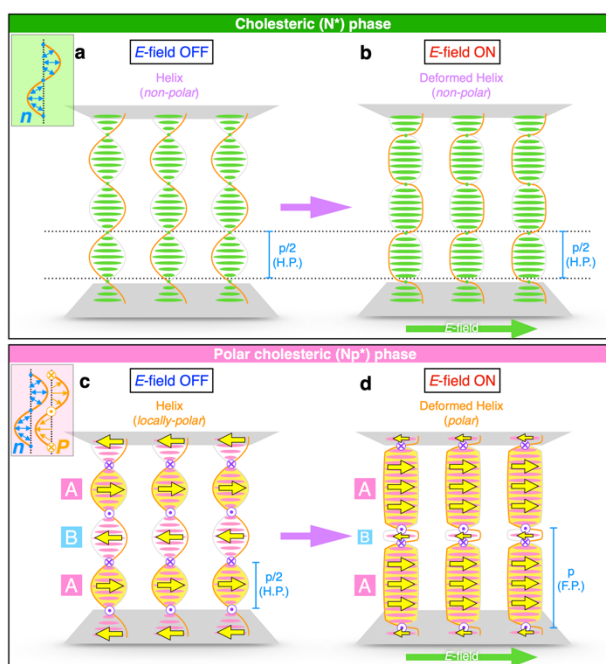


図2 N*相(a)とN_F*相(c)におけるらせん構造の模式図および各相の電場印加後の歪らせん構造の模式図(b,d)。[7]より転載。

をらせん軸に沿って照射すると、光のストップバンド効果によってレーザーの伝播が遮断され、透過率が減衰する。したがって、電場によるHPBとFPBのスイッチングに伴う透過光変化(I-V特性)を測定・解析すれば極性らせん構造を有する N_F *相の電場応答性を評価することができる。実際に半導体レーザー(450 nm)を用いて電気光学特性を評価したところ、HPBとFPBの切替速度は約250 μ sであることが分かり、さらにパルス波を用いて印加電場波形を最適化することで約15 μ sの高速スイッチングを実現することに成功した。この高速スイッチング速度は従来の強誘電液晶(表面安定化強誘電液晶、VADH強誘電液晶)のスイッチング速度を凌駕する。本研究結果は *Adv. Mater.*, **33**, 2101305 (2021)に受理された。

課題2

分子設計、合成した各種アゾベンゼンの溶液中における光応答性はUV-visスペクトル測定によりいずれも機能することが分かった。中でもフッ素型アゾベンゼン(3)は興味深く、従来型のアゾベンゼンの欠点、すなわち、

- (1) *cis*異性体の極めて低い熱安定性
- (2) *trans-cis*光異性化のための狭い波長選択性(一般的にUV、Vis光の365 nm、450 nmの波長に限定)

を克服できることが分かった。例えば、*cis*-Azo-H(4)の半減期は約1日であるのに対し、*cis*-3のそれは約128日と128倍も長寿命であることが分かった。また、3は他のアゾベンゼン群と異なり、*ortho*-四置換フッ素の特異的な $n-\pi^*$ 軌道分裂に起因して525 nmと415 nmの可視光領域のみの*trans-cis*光異性化が実現できることが分かった。続いて、この3を N_F 材料1にドーピングしたところ、1と同様の相系列と誘電率を示し、また4 wt%のドーピング量までであればドーピング後も誘電率に影響を及ぼさないことが分かった。光照射前後での誘電率の温度依存性を比較したところ、3/1(4 wt%)が光変調するための温度領域が最も広く、また相対変調能[(最大誘電率-最小誘電率)/(最大誘電率) × 100%]が最も高い(99.5%)ことが分かった。

これら光照射前後における誘電率の劇的な変化は、偏光顕微鏡観察およびXRD測定によって、 N_F 相とN相の光相転移に起因するものであることを裏付けた。その他、3/1(4 wt%)の2桁の劇的な誘電率変化は光照射を100回以上繰り返しても劣化しないことを確認した。また、このような光による誘電率大変調は、光を含む他の外部刺激(熱、電気、化学、力学)で応答するいかなる材料(無機材料、有機材料、ハイブリッド材料)と比べてもトップ値であることが分かった。誘電体はコンデンサとして機能する(蓄電・放電機能)ので、3/1は、光で静電容量を自在に変調できる新規素子「フォトコンデンサ」として機能しうる。したがって、音響発生系と組み合わせてフォトコンデンサの動作実証を行った。光照射前後で発生した音響をマイクで録音し、その音源からスペクトルグラムの作製、解析を行ったところ、光照射前後で音響の周波数が約100 Hzから約8500 Hzに変調されていることが分かった。これらを静電容量に換算すると約360 nFから約4 nFの変調に相当し、誘電率測定から換算した静電容量とよく一致していることが分かった。このことから明らかにフォトコンデンサとして機能することが実証された。このような N_F 材料の機能性、応用性の実例はこれが世界で初めてである。本研究結果は *Nat. Commun.*, **13**, 1142 (2022)に受理された。

<引用文献>

- [1] H. Nishikawa et al., *Adv. Mater.*, **29**, 1702354 (2017).
- [2] A. Mertelj et al., *Phys. Rev. X* **8**, 041025 (2018).
- [3] N. Sebastián et al., *Phys. Rev. Lett.*, **124**, 037801 (2020).
- [4] X. Chen et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **117**, 14021-1403 (2020).
- [5] R. Mandle et al., *Nat. Commun.* **12**, 4962 (2021).
- [6] H. Nishikawa et al., *Nat. Commun.*, **13**, 1142 (2022).
- [7] H. Nishikawa et al., *Adv. Mater.*, **33**, 2101305 (2021).

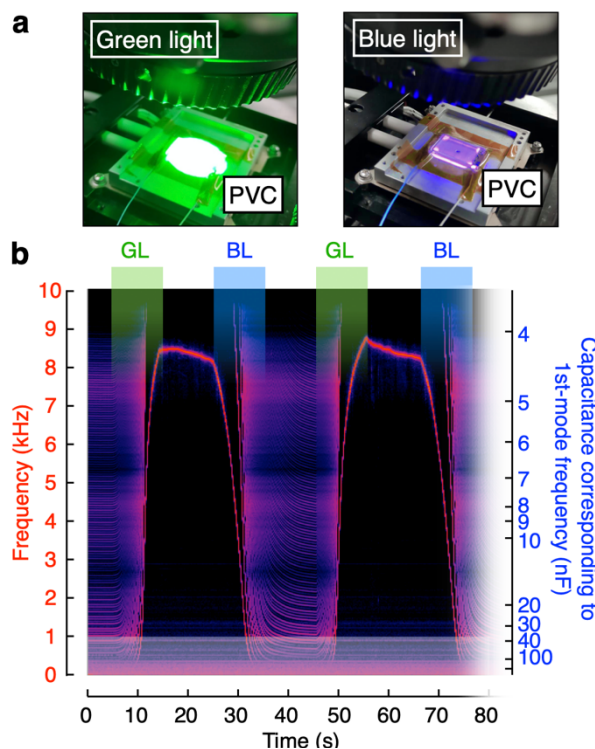


図3 フォトコンデンサ(PVC)の動作の様子(a)、PVC動作中に収録した音源から得られたスペクトルグラム(b)。[6]より転載。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroya Nishikawa, Fumito Araoka	4. 巻 33
2. 論文標題 A New Class of Chiral Nematic Phase with Helical Polar Order	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2101305 ~ 2101305
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202101305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hiroya Nishikawa, Koki Sano, Fumito Araoka	4. 巻 13
2. 論文標題 Anisotropic fluid with phototunable dielectric permittivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-28763-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 西川浩矢、荒岡史人
2. 発表標題 10 ⁴ ~ 10 ² もの劇的な誘電率変化を可能とする光応答性N混合液晶
3. 学会等名 日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川浩矢、荒岡史人
2. 発表標題 強誘電ネマチック材料の魅力的な特徴と直近展開
3. 学会等名 日本液晶学会討論会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroya Nishikawa, Koki Sano, Fumito Araoka
2. 発表標題 A Photovisible Capacitor with Enormous Capacitance Tunability Realized by A Polar Nematic Fluid
3. 学会等名 21th Optics of Liquid Crystals (OLC2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroya Nishikawa, Hirotsugu Kikuchi
2. 発表標題 Nematic-based ferronematics exhibiting gigantic dielectric permittivity
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroya Nishikawa, Fumito Araoka
2. 発表標題 Polymorphic Structures and Characteristics of Nematic-Based Ferronematics
3. 学会等名 The 28th International Display Workshops (IDW '21) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 誘電体材料及びキャパシタ	発明者 西川浩矢、荒岡史人	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-137063	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------