

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 9 月 14 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02202

研究課題名(和文)光誘起フレクソエレクトリック効果の超高速応答検出とメゾ視点からの分子運動解明

研究課題名(英文)Ultrafast response detection of photo-induced flexoelectric effect and its elucidation of molecular motion from mesoscopic viewpoint

研究代表者

木村 宗弘(Kimura, Munehiro)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：20242456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,100,000円

研究成果の概要(和文)：光異性化反応を液晶分子再配向のトルクとして、桁違いに高速なフレクソエレクトリック応答を引き出すことを狙い、グレーティング界面構造最表面が垂直配向性である新規構造液晶セルの作製と、フェムト秒レーザーを中心としたポンプロープ法に基づく光学系を用いることにより、1 μ 秒を切る高速応答の発現を目指し研究に取り組んだ。

結果として、パルス状UV励起光照射では期待したような超高速応答は検出出来なかった。電界駆動したところ、1 μ s程度の高速応答は検出出来た。得られた結果から考察されることとして、液晶分子短軸周りの駆動は可能ではあるものの、構想していた分子長軸周りの応答が検出出来ていないためと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大きな電気光学応答を示す液晶分子の再配向乃至スイッチング動作は、分子短軸周りの回転を引き起こすことで得る場合が多かったが、強誘電性スメクティック液晶でのゴールドストーンモードのように短軸周りでも大きなスイッチング効果を示すものもあった。本研究では、ネマティック液晶について長軸周りの回転を制御することで電気光学応答を得ようとする点は画期的であった。グレーティング界面に垂直配向性を付与することで得られる極性的なバンド配向を得る試みも、今後の新規液晶配向技術へのシーズとなろう。この新規モードの実現には、液晶相を持つアゾ色素分子の合成が必要条件であることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We aimed to elicit an order of magnitude faster flexoelectric response by using the photoisomerization reaction as a torque for liquid crystal molecular reorientation. The goal of this research was to develop a fast response time of less than 1 μ s.

As a result, the expected ultrafast response could not be detected by irradiation of pulsed UV excitation light. However, when the system was driven by an electric field, a fast response of about 1 μ s could be detected. The obtained results suggest that although it is possible to drive the liquid crystal molecules around the short axis, it is not possible to detect the response around the long axis.

研究分野：有機電子デバイス工学

キーワード：フレクソエレクトリック効果 光異性化反応 ネマティック液晶 フェムト秒レーザー 強誘電性ネマティック液晶 グレーティング

1. 研究開始当初の背景

液晶ディスプレイの高速応答を目指す研究開発は相変わらず盛んであるが、ネマティック液晶分子の外場に対する応答の高速化は10 μ 秒台で頭打ちではないかと考えられており、革新的ブレイクスルー技術がないかと探求されている。アゾベンゼン分子単体は数p秒程度で光異性化を示すのだが、ネマティック液晶と組み合わせてデバイス化すると、やはり数m秒程度の遅い応答しか得られてこなかった。これは、液晶分子短軸周りの回転運動による動的な液晶再配向を行う限りは、液晶の巨大な回転粘性が障害となるからである。2019年に筑波大学の羽田真毅准教授らのグループは、超高速時間分解電子線回折法を駆使することでアゾベンゼン分子の光異性化をきっかけに生じるスメクティック層の回転が100p秒オーダーという速さで生じることを見出した(M. Hada et al., Nature comm., 10, 4159 (2019))。この成果から得た着想は、屈曲した分子構造を持つ液晶分子が分子長軸周りにのみ回転するように分子配向を工夫すれば、アゾベンゼン分子の周辺の液晶分子の屈曲方位も揃えられ、全体としてバンド配向が形成できるのではないかとアイデアだった。ネマティック液晶分子は僅かに“く”の字に屈曲しているが、分子運動によって電気双極子はランダムな方位を向き、マクロな分極は打ち消されている。液晶の中にアゾベンゼン分子を添加し、UV照射で光異性化反応(分子の屈曲)を誘起させる。屈曲したアゾベンゼンを“起点”として液晶層全体の分子屈曲の方向を揃えることが出来れば、マクロスコピックな分極と光学的な2軸異方性が検出出来るはずである。

2. 研究の目的

光異性化反応をトルクとして、桁違いに高速なフレクソ応答を引き出すことを目的に、上掲の液晶配向を実現するようなグレーティング界面構造最表面が垂直配向性である新規構造液晶セルの実現と、フェムト秒レーザーを中心としたポンププローブ法に基づく光学系により、1 μ 秒を切る高速応答の発現を目指して実験を行った。

3. 研究の方法

初年度は、高速応答性液晶デバイスを実現するために必要なフレクソエレクトリック分極の大きな液晶の選定に関する研究と、フェムト秒レーザーを中心とした高速応答測定系の構築を進めた。

先ずフェムト秒レーザーを光源とし、ポンププローブ法の光学系を構成した。光異性化反応を示すゲスト液晶の吸光波長は380nm-400nmであるため、BBO結晶で第2高調波を発生させ、ポンプ光として液晶セルに照射する。光遅延器で位相を遅らせたプローブ光(基本波)も液晶セルに斜め入射させる。1/4波長板及び偏光子も配置し、s/p偏光入射に対するs/p偏光出射の応答を測定する。ロックインアンプ及び光遅延器をPCによって自動制御するプログラムも作成した。

高速応答の実現にはフレクソエレクトリック分極の大きなネマティック液晶が適している。そこで、フレクソエレクトリック係数を評価するための測定系の改良も並行して行った。我々が醸成してきた対称斜入射透過偏光解析法に基づく測定手順に改良を施した。実験に用いる予定の液晶組成の一つについては、分子動力学シミュレーション(GROMACS)も実施した。

グレーティング構造の配向界面をもつ液晶セルについては、グレーティング構造の作製条件および界面の材質、配向剤について検討すると共に、界面の条件探索(グレーティングの高さと周期)も並行して行った。

4. 研究成果

科研費によって購入したフェムト秒レーザー(スペクトラ・フィジックス社 XF-1、発光波長は

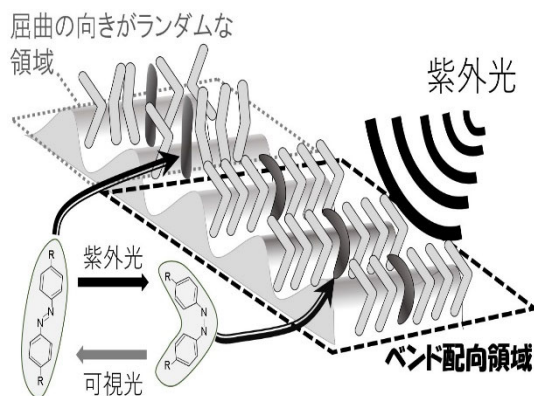


図1 光誘起フレクソ効果のモデル。屈曲した液晶分子は溝構造を有す基板の上で垂直配向(屈曲方位はランダム)。紫外光照射によりシス型になった分子をきっかけに周りの屈曲液晶分子が超高速で配向変化を起こし、一様バンド配向となる[破線の領域]。

710-910nm)を光源とし、BBO 結晶から発生させた第 2 高調波との 2 光束によるポンププローブ法の光学系を構成した。ポンプ光とプローブ光の入射タイミングが同時刻とな

る時の光遅延線の設定 (いわゆる時間原点) がなかなか上手く行かず、研究計画より遅れが生じたが、当初予定した斜め交差入射から変更して、ハーフミラーを追加して 2 光束同軸入射とし、最終的には時間原点を見出すことには成功し、光学系は完成した。

試料となる混合液晶については、フレクソエレクトリック係数の大きいネマティック液晶ホストの選定と、ホスト液晶に混合出来る光異性化分子の選定を行った。最終的には容易に購買可能であったジメチルアミノアゾベンゼン (DAB) を液晶に添加することに落ち着いた。しかし、DAB 自体は液晶相を示さない上に、典型的な液晶である 5CB に添加した場合には光異性化反応の検出自体が困難であった。理想的には液晶相を示すアゾ色素分子をホスト分子と 1:3 程度の混合比で添加するのが理想であったが、10wt%しか混合できなかった。なお、ホスト液晶として強誘電性ネマティック液晶 (FNLC-919, Merck) もテストしたが、誘電率異方性が正で巨大過ぎて不適であった。

グレーティング界面構造の作製については、干渉露光法やモールドスタンプ法等を試したが、問題点としてはグレーティング界面を形成後に垂直配向膜を塗工すると、垂直配向膜に含まれている溶剤によってグレーティング界面が溶解してしまうことだった。溶剤を含まないレシチン配向膜も試したが、ベレマンの溝効果から垂直配向が発現しなかった。最終的には、PMMA 材質プリズムレンズを代用したが、溝のピッチが $100\mu\text{m}$ のものしか入手できなかった。

測定試料の作製まで大幅に時間が掛ったものの、グレーティング界面を持つサンドイッチ型液晶セルに、アゾ色素を添加したネマティック液晶を封入したセルを完成させた。最終的な結果として、パルス状 UV 励起光照射では期待したような超高速応答は検出出来なかった。電界駆動したところ、1MHz ($1\mu\text{s}$) 程度の高速応答は検出出来た。こうした結果から考察されることとして、フレクソ分極による液晶分子短軸周りの駆動は可能ではあるものの、構想していた分子長軸周りの応答が検出出来ていないためと考えられる。

総括すると、期待していた高速応答を実現することは叶わなかった。最大の原因は、液晶分子の屈曲方向を一方向に揃える原動力となるアゾ色素として、液晶と混和性が高い材料が終に入手出来なかったことである。しかしながら、グレーティング構造を持つ配向界面を垂直配向性にする要素技術は開発出来ていることから、液晶相を有するアゾ色素を入手し、研究は継続していく予定である。

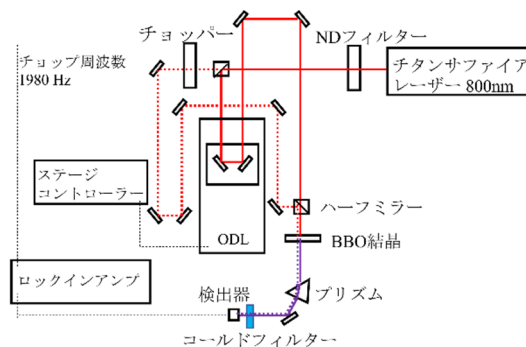


図 2 構築したポンププローブ法光学系

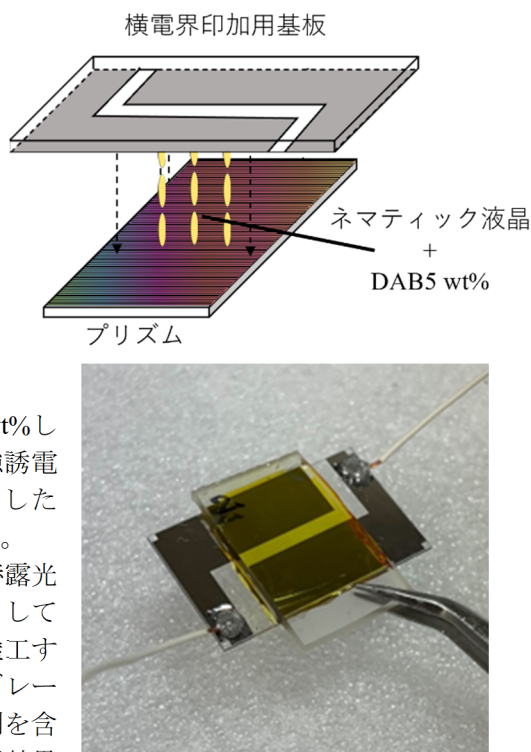


図 3 作製された液晶セル

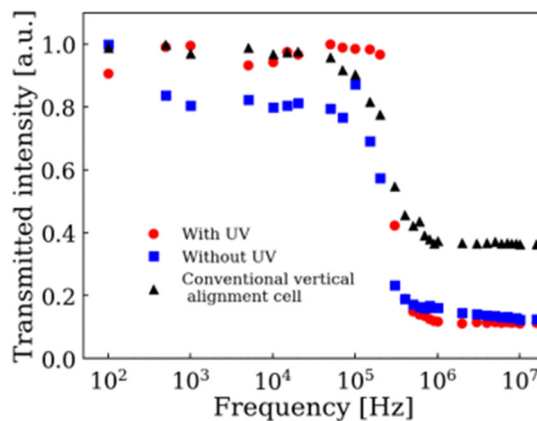


図 4 電気光学応答測定例

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kimura Munehiro, Fujiwara Daiki, Ueno Ryuga, Katsube Daiki	4. 巻 9
2. 論文標題 [Paper] Estimation of Flexoelectric Coefficients by Means of Transmission Phase Difference of Nematic Liquid Crystal Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ITE Transactions on Media Technology and Applications	6. 最初と最後の頁 189 ~ 196
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3169/mta.9.189	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 -
1. 著者名 Ryuga Ueno, Daiki Fujiwara, Daiki Katsube, and Munehiro Kimura	4. 巻 27
2. 論文標題 Evaluation of Flexoelectric Coefficient by Means of Transmission Ellipsometry: Three compartments Measurement	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL DISPLAY WORKSHOPS	6. 最初と最後の頁 20-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.36463/idw.2020.0020	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Munehiro Kimura, Hirofumi Takei, Yuta Shimizu, Daiki Katsube	4. 巻 27
2. 論文標題 Order Parameter Simulation of Liquid Crystal Host Mixture for Blue Phase By Means of GROMACS	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL DISPLAY WORKSHOPS	6. 最初と最後の頁 123-124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.36463/idw.2020.0123	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Daiki Fujiwara, Munehiro Kimura, Daiki Katsube	4. 巻 27
2. 論文標題 Decrease in Measurement Accuracy of Flexoelectric Coefficient by contamination in Liquid Crystal Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL DISPLAY WORKSHOPS	6. 最初と最後の頁 125-128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.36463/idw.2020.0125	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Sato Koki, Abe Sakunosuke, Terasawa Ryoma, Kimura Munehiro	4. 巻 28
2. 論文標題 Preliminary Experiment on Fast Response Liquid Crystal Drive by Photo-Induced Flexoelectric Effect	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the International Display Workshops	6. 最初と最後の頁 49 ~ 49
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.36463/idw.2022.0049	査読の有無 無
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7件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 木村 宗弘・阿部 朔之介・勝部 大樹
2. 発表標題 透過偏光解析に基づくネマティック液晶のフレクソエレクトリック係数評価の実際
3. 学会等名 2021年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryuga Ueno, Daiki Fujiwara, Daiki Katsube, Munehiro Kimura
2. 発表標題 Evaluation of Flexoelectric Coefficient by Means of Transmission Ellipsometry: Three compartments Measurement
3. 学会等名 The 27th International Display Workshops (IDW'20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Daiki Fujiwara, Munehiro Kimura, Daiki Katsube
2. 発表標題 Decrease in Measurement Accuracy of Flexoelectric Coefficient by contamination in Liquid Crystal Materials
3. 学会等名 The 27th International Display Workshops (IDW'20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Munehiro Kimura, Hirofumi Takei, Yuta Shimizu, Daiki Katsube
2. 発表標題 Order Parameter Simulation of Liquid Crystal Host Mixture for Blue Phase By Means of GROMACS
3. 学会等名 The 27th International Display Workshops (IDW'20) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤原 大貴, 上野 竜雅, 勝部 大樹, 木村 宗弘
2. 発表標題 フレクソエレクトリック係数の測定におけるセル封止剤の影響
3. 学会等名 2020年日本液晶学会オンライン研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Koki Sato, Sakunosuke Abe, Ryoma Terasawa, Munehiro Kimura
2. 発表標題 Preliminary Experiment on Fast Response Liquid Crystal Drive by Photo-Induced Flexoelectric Effect
3. 学会等名 The 29th International Display Workshops (IDW'22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野竜雅, 藤原大貴, 勝部大樹, 木村宗弘
2. 発表標題 透過エリプソメトリを用いたフレクソエレクトリック係数測定の改良
3. 学会等名 2020発光型 / 非発光型ディスプレイ合同研究会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担者	鵜沼 毅也 (Unuma Takeya) (20456693)	長岡技術科学大学・工学研究科・准教授 (13102)	
研究 分担者	勝部 大樹 (Katsube Daiki) (00831083)	長岡技術科学大学・工学研究科・助教 (13102)	2022年3月に理化学研究所へ移動されたことに伴い、 分担研究者から外れています。

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
---------	---------