

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400437

研究課題名(和文)空間的拘束下でフラストレートした液晶の秩序形成とダイナミクス

研究課題名(英文)Structure formation and dynamics of a liquid crystal frustrated by spatial confinement

研究代表者

福田 順一 (FUKUDA, Jun-ichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：90392654

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：(i) 正弦波状の溝中のネマチック液晶が示すジグザグ状の配向欠陥の、溶け込んだ気体のキラリティに応じた形状変化について、簡単なモデルにより半定量的な理解を与えることに成功した。(ii) 欠陥を含む配向パターンをインプリントした表面からなる液晶セルの配向秩序構造を検討し、バルクの液晶中に生じる欠陥線の構造について、実験結果を数値的に再現することに成功した。(iii) 薄い平行平板セル中のキラル液晶の秩序構造の形成とダイナミクスについて連続体シミュレーションを行なうとともに、その光学的手法による観測に関する検討も行ない、実験結果をほぼ完璧に再現することに成功した。

研究成果の概要(英文)：(i) We successfully accounted semiquantitatively for the structural response of a zigzag line defect of a nematic liquid crystal in a sinusoidal groove to the chirality of a gas dissolved there. (ii) We reproduced the experimental findings on the structure of line defect in a liquid crystal cell on whose surfaces director patterns with topological defects are imprinted. (iii) Based on a continuum theory, we carried out a simulation study on the structure formation and dynamics of a chiral liquid crystal in a thin planar cell. We also investigated how these structures are observed by optical measures, and almost perfectly reproduced experimental findings.

研究分野：統計物理学，計算物理学

キーワード：液晶 連続体シミュレーション キラリティ 欠陥 コレステリックブルー相 光学計算 フラストレーション

1. 研究開始当初の背景

液晶は回転、および並進対称性の破れた秩序相を自発的に示すことから、物質科学、化学のみならず物理学の重要な研究対象としてこれまで盛んに研究されてきた。また液晶が自己組織的に形成する配向秩序構造は、基礎科学の興味深い研究対象であるのみならず、ディスプレイなどの応用技術の根幹をなしている。これらの秩序構造は、分子の相互作用やキラリティ（光学活性）によって自発的に形成されるものや、液晶が接触する表面の形状や配向規制力（アンカリング）によって生じるものがある。

前者の興味深い例の1つは、配向秩序が示す位相欠陥（線欠陥）と配向のねじれ変形が規則的に配置した複雑な3次元配向秩序構造であるコレステリックブルー相（以下、ブルー相）である。ブルー相はキラリティを有する液晶が示す相であり、フラストレーション由来の秩序相であること、また近年では、高速応答ディスプレイなどへの応用が検討されていること、またキラリティを有する強磁性体とのアナロジーが指摘されていることから、注目されている。研究代表者らはこれまでの研究で、ブルー相を示す液晶を平行平板間に閉じ込めると、バルクのブルー相とは全く異なる様々な秩序構造を示すことを明らかにした。それらの中には、他の凝縮系物理の分野で近年著しい注目を集めているスカーミオンからなる格子構造が含まれている。このように、キラリティを有する液晶は、様々な秩序構造を自己組織的に示するという点で興味深い。

また、表面形状やアンカリングに基づく液晶配向制御は、ディスプレイ技術のベースとなることから精力的に研究されているが、これまでとは異なるジオメトリによる空間的拘束と、それに伴う新規な配向秩序構造が興味を持たれている。その例の1つは、薄い球殻状に閉じ込めたネマチック液晶が形成する欠陥である。また研究代表者らは、正弦波状の凹凸からなる溝を有する基板にネマチック液晶を配置しただけで、液晶中にジグザグ状の線欠陥が生じるという全く自明でない結果を見いだしている。これらの構造は、空間的な拘束と表面アンカリングに由来するフラストレーションを起源とするものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、上述のような空間的な拘束によるフラストレーションに由来する液晶の種々の秩序構造の形成メカニズムとそのダイナミクスを、連続体理論に基づく数値計算により明らかにすることである。研究開始時に想定していた具体的な問題例は、(1) 平行平板間の薄い空間に閉じ込められたキラル液晶が示す秩序構造とその揺らぎ、外場に対する応答の理解、(2) 円筒型のキャピラリーや球状の空間内に拘束されたキラル液晶の

秩序構造とそのマテリアルパラメータ依存性の解明、および(3) 溝を有する基板上で種々の液晶が示す秩序構造の形成メカニズムの理解と、その揺らぎのダイナミクスの解明である。また、本研究の主題である空間的拘束下でフラストレーションした液晶の興味深い例として、インプリントされたパターンを有する表面からなる液晶セル中に生じる欠陥、および高分子マトリックスをテンプレートとするコレステリックブルー相の問題にも取り組んだ。

3. 研究の方法

液晶のシミュレーションは、液晶の配向を2階のテンソルで記述する連続体理論である Landau-de Gennes 理論に基づいて行い、液晶配向のプロファイルとそのダイナミクスを求めた。揺動散逸定理に従うノイズを導入することで、熱揺らぎの影響も考慮に入れた。

また、正弦波状の凹凸からなる溝中のネマチック液晶が示すジグザグ状の線欠陥の挙動を理論的に議論するために、線欠陥の自由エネルギーと、線欠陥の基板に対する角度 Ω との関係性を、単純化したモデルに基づいて考案した。具体的には、欠陥のまわりの液晶配向由来の弾性エネルギー、欠陥と基板の間のねじれ変形、および基板表面と液晶との相互作用（アンカリング）に由来するエネルギーを考慮し、線欠陥の自由エネルギーを Ω の関数として評価した。本研究ではキラル物質を導入した際の欠陥の形状への影響に着目したが、キラル物質の効果は液晶配向由来の弾性エネルギーに現れる。

その他に、シミュレーションで得られた結果を実験結果と比較するために光学に関するシミュレーションを行なった。具体的には、2枚の平行平板に挟まれた液晶が可視光の波長程度の周期的構造を持つ際の入射単色光の反射と透過を、Maxwell 方程式を直接解くことによって計算する数値的手法を開発し、以下に述べる具体的な問題に適用した。

4. 研究成果

得られた具体的な成果は以下の通りである。

(1) 産総研の大園拓哉博士が発見した、溝中のネマチック液晶が示すジグザグ状の線欠陥がキラリティを有する気体の吹き付けに応答してジグザグの対称性を破るという現象に対して、理論的考察を行なった。過去の研究 [Ohzono & Fukuda, Nature Commun. (2012)] で構築した欠陥の自由エネルギーのモデルを、キラリティの影響を考慮に入れられるように拡張し、キラリティの強さ（吹き付けられた気体の溶解込み量に比例する）に自由エネルギーが及ぼす影響を評価した（図1）。キラリティの導入による自由エネルギーの非対称性は、ジグザグ状の線欠陥と基板表面との間に生じる、配向のねじれ構造の自

由エネルギーがキラリティに依存することに由来する。さらにジグザグの対称性を表す指標を導入してその見積もりを行い、キラリティの強さにどのように依存するかについて解析を行なった結果、実験結果を定性的に再現することに成功した(図2)。

この成果は、液晶中に自己組織的に形成されるジグザグ欠陥をキラリティセンサーとして簡便に利用できることを示したものであり、そのための理論的基礎を与えたものである。

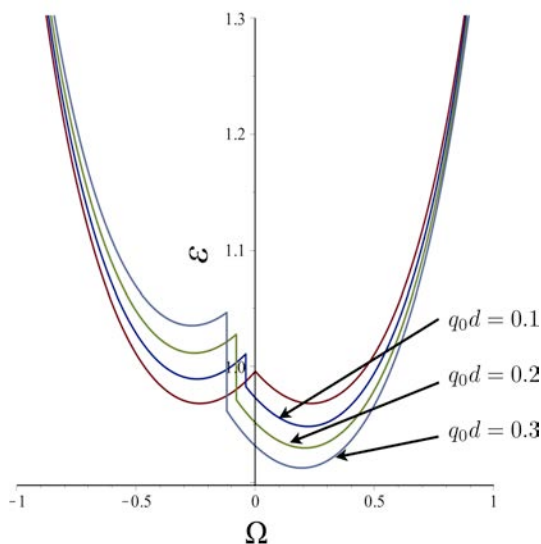


図1: 規格化された欠陥の自由エネルギー ε の基板に対する角度 Ω 依存性. q_0d はキラリティの強さを表す. キラリティのない場合は ε は Ω の正負に対して対称だが、キラリティのある場合はそうではない. この非対称性がジグザグ欠陥に生じる非対称性の起源である.

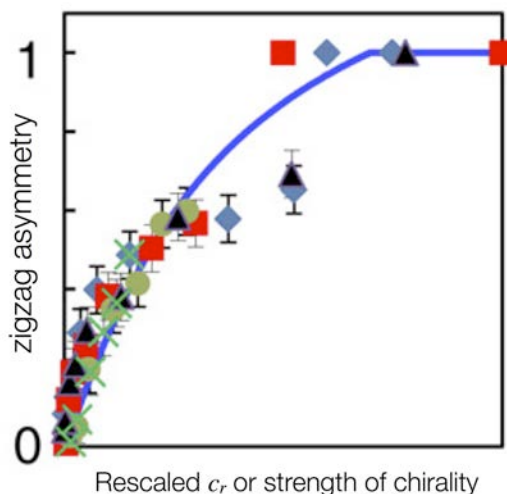


図2: ジグザグの非対称性の指標とキラリティの強さの関係. 実線は理論的に求めたもので、シンボルは異なる物質に対する実験結果を規格化したもの. カurveが上に凸であること、指標が有限のキラリティの強さで飽和することが再現されている.

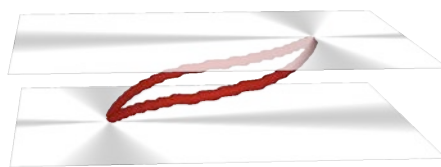


図3: 欠陥がインプリントされた表面からなる液晶セルが示す線欠陥(赤で描かれている)の計算例. この場合は欠陥のチャージはそれぞれ+1である.

(2) 大阪大の吉田浩之博士が行なった、液晶配向欠陥のデザインに関する実験結果を理論的に裏付けるためのシミュレーションを行なった. デザインの具体的な方法は、欠陥を含む配向パターンがインプリントされた表面を2枚用意し(光配向性の材料を表面に塗布することでそれが可能になる)、その間にネマチック液晶を配置すると、それぞれの表面に存在する欠陥を結ぶ線欠陥がバルク中に生じるというものである. 表面にインプリントされた欠陥のチャージの依存性や、バルク中における線欠陥の形状(深さ方向のプロファイル)などについて得られた実験結果を再現する結果が得られた(図3).

液晶中に生じる線欠陥は、コロイド粒子を捕捉することが知られている. 適切にデザインされた表面を用いて線欠陥を生成することにより、コロイド粒子の配置をコントロールする新たな手法を開発したことが、本研究の意義の1つである.

(3) 過去の研究[Fukuda and Žumer, Nature Commun. (2011)]で見いだした、薄いキラル液晶セル中に生じる、渦状の秩序構造(スカーミオン)からなるヘキサゴナルな格子構造について、その理解を深化する研究を行った. 具体的には、セル表面のアンカリング条件を変えた際にも同様の秩序構造が生じるかを確認するとともに、格子構造に熱揺らぎが与える影響、および格子構造が光学的な手法でどのように見えるかを調べた. 論文投稿中のため詳細な記述は差し控えるが、多くの主題について実験結果(スロベニアとウクライナの共同グループによって行なわれている)をほぼ完璧にサポートする結果を得ている.

(4) (3)で開発した光学計算の手法の別の適用例として、コレステリックブルー相の共焦点顕微鏡像の計算を試みた. 図4はBP Iと呼ばれるコレステリックブルー相の秩序構造を図示したものであるが、九州大学の菊池裕嗣教授のグループが、BP Iを示す液晶を共焦点顕微鏡で観察すると、その秩序構造の周期と対称性と矛盾のない実空間像が得られることを報告した[Higashiguchi et al., J. Am. Chem. Soc. (2008)]. しかしながら、実際の構造のどの部分がどのように見えているかは必ずしも明らかになっておらず、コレステリックブルー相の格子定数は可視光の波長程度以下であることから、通常の幾何光

学を用いて共焦点顕微鏡像と実際の構造との対応を議論することもできない。

この困難な問題に、Maxwell 方程式の直接求解によるアプローチを試みた。得られた結果は、共焦点顕微鏡像が秩序構造の配向、入射光の波長、および偏光状態などに敏感に依存して変化するという実験結果を再現するものであった (図 5 に計算例を示す)。また共焦点顕微鏡像のある 1 点に着目した際の深さ方向の強度分布変化が、実際の秩序構造の周期とは異なることも明らかになった。このことは、共焦点顕微鏡像は実際の局所的な構造の直接的な反映では必ずしもないことを示している。

本研究は、通常はマイクロスケールより大きな構造の観察に対して用いられる共焦点顕微法の適用範囲を、サブマイクロスケールに広げることが可能にする理論的基礎を与えるものである。

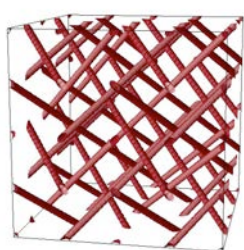


図 4: コレスティックブルー相 (BP I) の欠陥 (赤い線) の配置。BP I は体心立方の対称性を有し、典型的な格子定数の値は数百 nm である。

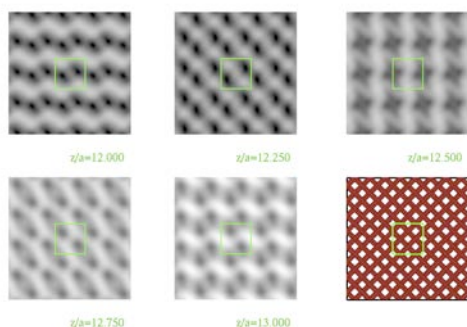


図 5: [100]配向した BP I の共焦点顕微鏡像の計算例。それぞれの図は焦点面の深さを変化させて計算している。右下の図は、図 4 と同様に赤で欠陥の配置を図示したもの。緑の四角は実際に計算した範囲を表す (その外側は周期境界条件に基づいて描画している)。

(5) コレスティックブルー相が熱力学的に安定な温度範囲は通常非常に狭い (1-2K 程度) であるが、その中に光反応性のモノマーを溶融させて重合すると、コレスティックブルー相の欠陥の部分に高分子が局在して形成されコレスティックブルー相の安定な温度範囲を著しく広げることが知られている [Kikuchi *et al.* Nature Mater. (2002)]. また、そのようにできた高分子マトリックスは、通常のキラルではないネマチック液晶にコレスティックブルー相の構造を誘起するテンプレートの役割を果たし得ることが明

らかになった [Castles *et al.* Nature Mater. (2012)].

しかしながら、高分子マトリックスがどのようにキラルでない液晶の配向構造を安定化させるかは議論されていなかった。そこで、高分子マトリックスの表面について様々なアンカリングの条件を付与したシミュレーションを行い、安定化のメカニズムの解明を行なった。元々のコレステリックブルー相の配向方向と同じ方向の配向を高分子マトリックスの表面が課す場合には、確かに非キラルな液晶中でもコレステリックブルー相の秩序構造を誘起できることを明らかにし、そのために必要なアンカリングの強さなども見積もることができた。また表面が垂直なアンカリング、あるいは縮退した平行なアンカリングを課す場合には、線欠陥が高分子マトリックスにまわりつく、これまでに議論されたことのない構造を示すことが明らかになった。

このような高分子マトリックスをテンプレートとした液晶構造の研究は、新たな発想に基づくソフトマテリアルの秩序構造の設計指針を与えるとともに、これまでとは異なる特性をもつ電気光学材料の設計の可能性をも示すものである。なおこの研究は、Ljubljana 大学 (スロベニア) の Miha Ravnik 博士と共同で行なったものである。

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 11 件)

(1) J. Fukuda, Y. Okumura and H. Kikuchi, "Calculation of confocal microscope images of cholesteric blue phases" Proceedings of SPIE **9769** (2016) 976906 (1-7). (査読無)

(2) M. Ravnik and J. Fukuda, "Templated blue phases" Soft Matter **11** (2015) 8417-8425. (査読有)

(3) H. Yoshida, K. Asakura, J. Fukuda and M. Ozaki, "Generation and control of three-dimensional liquid crystal defects via topological design of surface anchoring" Nature Communications **6**: 7180 doi:10.1038/ncomms8180 (2015). (査読有)

(4) T. Ohzono, T. Yamamoto and J. Fukuda,

"A Liquid Crystalline Chirality Balance for Vapours" Nature Communications **5**: 3735 doi:10.1038/ncomms4735 (2014). (査読有)

(5) J. Fukuda and S. Žumer, "Exotic Defect Structures and Their Optical Properties in a Strongly Confined Chiral Liquid Crystal" Molecular Crystals and Liquid Crystals **594** (2014) 70-77. (査読有)

[学会発表] (計 31 件)

(1) J. Fukuda, "Liquid crystalline blue

phases and their exotic structures under spatial confinement” Core-to-Core International Meeting, ChiMag2016 Symposium (2016.2.22, 月 22 日, オリエンタルホテル広島 (広島県広島市), 招待講演)

(2) J. Fukuda, Y. Okumura and H. Kikuchi, “Calculation of confocal microscope images of cholesteric blue phases” SPIE Photonics West “Emerging Liquid Crystal Technologies XI” (2016.2.16, サンフランシスコ (米国), 招待講演)

(3) J. Fukuda and S. Žumer, “Exotic defect structures and their optical properties in a strongly confined chiral liquid crystal”, Optics of Liquid Crystals 2013 (2013.9.30, ハワイ (米国), 招待講演)

(4) J. Fukuda and S. Žumer, “Exotic defect structures in a strongly confined chiral liquid crystal”, Workshop “Liquid crystal defects and blue phase structure; elastomers and related systems” (2013.6.24, ケンブリッジ (英国), 招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20140501/pr20140501.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福田 順一 (FUKUDA, Jun-ichi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号 : 90392654

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし