

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2004～2008

課題番号：16105003

研究課題名（和文） 屈曲型分子が作る液晶の新しい科学と機能

研究課題名（英文） New Science and Application in Bent-core Shaped Liquid Crystals

研究代表者

竹添 秀男（TAKEZOE HIDEO）

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：10108194

研究成果の概要：

屈曲型分子が形成するスメクチック液晶（屈曲型液晶）は屈曲型分子のパッキングによる層内分極の発生と分子が層法線からかたむくことによるキラリティの発生という観点から多くの研究者の注目を集めている。本研究ではこれらに注目し、屈曲型液晶の科学と機能を研究し、これらの分野、特に極性、キラリティ、非線形光学、層構造解析、新規ディスプレイ応用、で多くの成果を得た。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	29,300,000	8,790,000	38,090,000
2005年度	32,000,000	9,600,000	41,600,000
2006年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2007年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2008年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
総計	84,200,000	25,260,000	109,460,000

研究分野：化学・複合化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：屈曲型液晶、極性、キラリティ、非線形光学効果、X線構造解析

1. 研究開始当初の背景

本研究で取り上げた曲がった分子は我々の研究以前には一般には液晶には向かない分子という認識であった。しかし、実際には屈曲型液晶は液晶の分野の新しい科学の宝庫であった。1996年、我々が初めての論文発表および学会発表をして以来、堰を切ったように全世界で研究が始まった。本研究開始時期には多くのグループから多くの報告がなされつつある頃であった。

2. 研究の目的

屈曲型液晶の科学と機能を研究する。特に
(1) 強誘電相発生のメカニズム、(2) 幾何学的原因によるキラリティと分子構造のキラリティの相

関を解明する。機能としては高速スイッチング素子として魅力的なディスプレイ応用、分子配向変化を伴わない電気光学効果（ポッケルス効果）などに注目してゆく。

3. 研究の方法

光第二高調波発生（干渉法、顕微鏡、円二色性を含む）や和周波発生などの非線形光学手法、偏光 FT-IR、NMR 測定、テラヘルツ分光などのスペクトロスコピーを主な手段とする。そのためにフェムト秒レーザをはじめとするレーザ装置を購入する。

4. 研究成果

(1) 極性

屈曲型液晶は不斉炭素を持たない分子で形成される初めての強誘電性、反強誘電性液晶である。分子の長軸と垂直方向に分極を持つ屈曲型分子が層構造を形成すると、分子のパッキングによって長軸周りの自由回転が抑制される。そのために層に平行な分極が発生する。この層内分極が隣り合う層で平行であれば強誘電性、反平行であれば反強誘電性である。このような構造は分子が層法線方向から傾いた B2 相で出現する。これまでに見出された B2 相のほとんどは反強誘電性であった。このことには隣り合う層での分子の末端鎖のステリックな相互作用が重要な役割を演じている。我々は不斉炭素を量末端に有する 2 種類の同族列液晶を合成し、**強誘電性、反強誘電性が末端鎖の炭素数の偶奇に従って変化する偶奇効果を見出した。**さらに、不斉炭素に結合したメチル基同士のステリック、双極子-双極子、ファンデアワールス相互作用を考慮した簡単な理論を構築し、いくつかの実験から理論の妥当性を証明した。

(2) キラリティ

代表的なバナナ型液晶相の一つである B4 相でキラルドメインの自然分掌が生じることはすでに知られていたが、傾きによるキラリティを示す B2 相と B4 相とのキラリティの相関があるかどうかについては意見の分かれるところであった。我々は NMR を用いた実験と円偏光二色性 (CD) を用いた実験から 2 つの相のキラリティには相関があることを明らかにした。また、分掌したキラルドメインに偏りを持たせることができるかに挑戦し、3 つの方法を用いて、最大でほとんど完全に一方のキラルドメインを作り出すことに成功した。

また、自然分掌する性質は屈曲した分子特有の現象であるかどうかを調べるため、さまざまな分子で同様な実験を行った結果、エステル基を持つ分子にこのような性質のあることを確認した。実際、分掌したキラルドメインの振動円偏光二色性 (VCD) からエステル結合由来の吸収部分の誘起 VCD を確認した。ラセミ体分子が結晶化するときにキララル分掌を起こすことはパスツールの有名な実験以来、多くの系でよく知られた現象である。その後、多くの研究者が流動相でのキララル自然分掌の研究を行っているが、屈曲型分子ならずともエステル分子でこのような現象が現れることを示したことは非常に波及効果の大きな発見である。

(3) 非線形光学

バナナ型液晶の B4 相でアキラ分子であるにもかかわらず左右のキラルドメインに自然分掌する。これらのそれぞれのドメインに対して SHG-CD、エレクトロジェイレーションの測定を行い、それぞれのドメインから逆符号の SHG-CD、旋光性が観測され、磁気双極子由来の非線形光学効果の存在を明らかにした。また、B4 の 2 つの TGB-like モデルのうち、一方のモデルが正しいことを特定した。アキラ分子系の分掌

した左右の両方のドメインでこのような測定を行い、磁気双極子由来の SHG をとらえ、はっきりと左右のキラルドメインの特徴を特定したのは初めてである。

(4) 構造解析

さまざまな屈曲型分子を合成し、X 線による構造解析を行った。特に X 線マイクロビームを用いた B6 相 や B1 相測定は数ミクロンの領域の X 線解析ができるという装置上のメリットを十分に生かしたものと特筆できる。また、同じ手法を屈曲型 2 量体液晶にも応用し、さまざまなカラムナー (フラストレイテッド) 構造の同定を行うことに成功した。

(5) ディスプレイへの応用

極性を持つ SmA 相を用いたディスプレイを提案し、その特性を評価した。SHG の電場依存性の測定から数百個の分子が極性ドメインを形成し、それが強誘電的に電場に応答すること、それゆえに 10 マイクロ秒オーダーの高速応答を示すことを明らかにした。また、オフ状態では分子は基板に垂直に配向し、光の波長オーダーでは分子の屈曲方向はランダムであるため、直交偏光子のもとでは良い暗視野を示す。このため、コントラスト比は非常に高い。現在は実用化を目指して特性の良い分子の探索を行っている。

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 56 件)

査読有り原著論文 (計 51 件)

1. New method to study biaxiality of liquid crystals with positive dielectric anisotropy –the case of a bent-core material
K. V. Le, M. Mathew, M. Chambers, J. Harden, Q. Li, H. Takezoe, and A. Jakli
Phys. Rev. E **79** (2009) 030701(R)1-4.
2. Kerr constant and third-order nonlinear optic susceptibility measurements in a liquid crystal composed of bent-shaped molecules
S. Dhara, F. Araoka, M. Lee, K. V. Le, L. Guo, B. K. Sadashiva, K. Song, K. Ishikawa and H. Takezoe
Phys. Rev. E **78** (2008) 050701(R) 1-4.
3. Alternating twist structures formed by electroconvection in the nematic phase of an achiral bent-core molecule
S. Tanaka, S. Dhara, B. K. Sadashiva, Y. Shimbo, Y. Takanishi, F. Araoka, K. Ishikawa and H. Takezoe
Phys. Rev. E, **77** (2008) 041708-1-5.
4. Structure of a B6-like phase formed from bent-core liquid crystals determined by microbeam X-ray diffraction
S. Kang, M. Tokita, Y. Takanishi, H.

- Takezoe and J. Watanabe
Phys. Rev. E **76** (2007) 042701-1-4.
5. Polar structures in the binary mixtures of bent-core liquid crystals showing ferroelectric and antiferroelectric B2 phases
Y. Niigawa, K. Nishida, W. J. Kim, S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, F. Araoka, Y. Takanishi, K. Ishikawa, K.-T. Kang, M. Čepič and H. Takezoe
Phys. Rev. E **76** (2007) 031702-1-7.
 6. Vibrational Circular Dichroism Spectroscopic Study on Circularly-Polarized-Light-Induced Chiral Domains in the B4 phase of a Banana Mesogen
S.-W. Choi, S. Kawauchi, S. Tanaka, J. Watanabe, and H. Takezoe
Chem. Lett. **36** (2007) 1018-1019.
 7. Chirality transfer between weakly-birefringent- and electric-field-induced highly-birefringent B2 phases in a bent-core mesogen
S. K. Lee, L. Shi, M. Tokikita, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Chem. Phys. B **111** (2007) 8698-8701
 8. Bent-core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World
H. Takezoe and Y. Takanishi
Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 597-625.
 9. Photoinduced Circular Anisotropy in a Photochromic W-shaped-molecule-doped Polymeric Liquid Crystal Film
S.-W. Choi, N. Y. Ha, K. Shiromo, N. V. S. Rao, M. Kr. Paul, T. Toyooka, S. Nishimura, J. W. Wu, B. Park, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe
Phys. Rev. E **73** (2006) 021702-1-6.
 10. Circular-polarization-induced enantiomeric excess in an achiral bent-shaped liquid crystal
S.-W. Choi, T. Izumi, Y. Hoshino, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe
Angew. Chem. Int. Ed. **45** (2006) 1382-1385.
 11. Intralayer molecular orientation in the B1 phase of a proto-type bent-core molecule P-6-O-PIMB studied by X-ray microbeam diffraction
Y. Takanishi, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida
J. Mater. Chem. **16** (2006) 815-817.
 12. Distinct layered structure with density modulation in solid phase formed from B2phase of banana molecules
S. Kang, M. Tokita, K. Ogino, T. Doi, T. Takahashi, H. Takezoe and J. Watanabe
Phys. Rev. E **73** (2006) 011701-1-6.
 13. Low-birefringent, chiral banana phase below calamitic nematic and/or smectic C phases in Oxadiazole Derivatives
S. Kang, Y. Saito, N. Watanabe, M. Tokita, Y. Takanishi, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. B **110** (2006) 5205-5214.
 14. Ideal Liquid Crystal Display Mode Using Achiral Banana-Shaped Liquid Crystals
Y. Shimbo, Y. Takanishi, K. Ishikawa, E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, K. Gomola, H. Takezoe
Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L282-L284.
 15. Polar order in columnar phase made of polycatenar bent-core molecules
E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Matraszek, J. Mieczkowski, Y. Shimbo, Y. Takanishi and H. Takezoe
Phys. Rev. E **73** (2006) 031704-1-5.
 16. Interpretation of the odd-even behavior for the emergence of ferroelectricity and antiferroelectricity in bent-core mesogens
K. Nishida, M. Cepic, W.-J. Kim, S.-K. Lee, S. Heo, J.-G. Lee, Y. Takanishi, K. Ishikawa, K.-T. Kang, J. Watanabe and H. Takezoe
Phys. Rev. E **74** (2006) 021704-1-7.
 17. Electric-field-induced polar biaxial order in a non-tilted smectic phase of an asymmetric bent-core liquid crystal
Y. Shimbo, E. Gorecka, D. Pocięcha, F. Araoka, M. Goto, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Mieczkowski, K. Gomola and H. Takezoe
Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 113901-1-4
 18. Intrinsic Chirality in a Bent-core Mesogen Induced by Extrinsic Chiral Structures
S. W. Choi, S. Kang, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe
Angew. Chem. Int. Ed. **45** (2006) 6503-6506.
 19. Frustrated smectic layer structures in bent-shaped dimer liquid crystals as studied by X-ray microbeam diffraction
Y. Takanishi, M. Toshimitsu, M. Nakata, N. Takada, T. Izumi, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida
Phys. Rev. E **74** (2006) 051703-1-10.
 20. Appearance of a Liquid Crystalline Nematic-Isotropic Critical Point in a Mixture System of Rod- and Bent-shaped Molecules
K. Takekoshi, K. Ema, H. Yao, Y. Takanishi, J. Watanabe and H. Takezoe
Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 197801-1-4.
 21. Several types of bilayer smectic liquid crystals with ferroelectric and antiferroelectric properties in binary mixture of dimeric compounds
T. Izumi, T. Niori, Y. Shimbo, Y. Takanishi, H.

- Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. B, **110** (2006) 23911-23919.
22. Finite Enantiomeric Excess Nucleated in an Achiral Banana Mesogen by Chiral Alignment Surfaces
K. Shiromo, D. A. Sahade, T. Oda, T. Nihira, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe
Angew. Chemie. Intn. Ed. **44** (2005) 1948-1951.
 23. Induced and Spontaneous Deracemization in Bent-Core Liquid Crystal Phases and in Other Phases Doped with Bent-Core Molecules
D. J. Earl, M. A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi and M. R. Wilson
Phys. Rev. E **71** (2005) 021706-1-11.
 24. Twist-Grain-Boundary Structure in the B4 Phase of a Bent-Core Molecular System Identified by Second Harmonic Generation Circular Dichroism Measurement
F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu and H. Takezoe
Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 137801-137804.
 25. Terahertz Spectroscopy in Smectic Phases of a Bent-Core Molecule
Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, M. Tamashita and K. Kawase
Phys. Rev. E **71** (2005) 061701-1-3.
 26. Odd-Even Behavior of Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Two Homologous Series of Bent-Core Mesogens
S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K.-T. Kang, K. Kumazawa, K. Nishida, Y. Shimbo, Y. Takanishi, J. Watanabe, T. Doi, T. Takahashi and H. Takezoe
J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 11085-11091.
 27. Observation of Very Large Chiral Domains in a Liquid Crystal Phase Formed by Mixtures of Achiral Bent-Core and Rod Molecules
Y. Takanishi, G. J. Shin, J. C. S. Jung, W. Choi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe and P. Toledano
J. Mater. Chem. **15** (2005) 4020-4024.
 28. Novel chiral filament in an achiral W-shaped liquid crystalline compound
I. Miyake, Y. Takanishi, N. V. S. Rao, M. Kr. Paul, K. Ishikawa and H. Takezoe
J. Mater. Chem. **15** (2005) 4688-4694.
 29. Important Role Played by Interlayer Steric Interaction for the Emergence of Ferroelectric Phase in Bent-core Mesogens
K. Kumazawa, M. Nakata, F. Araoka, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe
J. Mater. Chem. **14** (2004) 157-164.
 30. Splayed Polarization in the Ferroelectric Phase of Bent-Core Liquid Crystal as Studied by Optical Second-Harmonic Generation
F. Araoka, H. Hoshi and H. Takezoe
Phys. Rev. E **69** (2004) 051704-1-4
 31. Coexistence of Polar and Nonpolar Domains and Their Photocontrol in the B7 Phase of a Bent-Core Liquid Crystal Containing Azo Dyes
H. Kim, T.-K. Lim, S.-T. Shin, C.-K. Lee, F. Araoka, M. Ofuji, Y. Takanishi and H. Takezoe
Phys. Rev. E **69** (2004) 061701-1-5
 32. Solid-State ¹³C NMR Study of Chiral Twisted Conformation Attributable to Chirality in Smectic Phases of Achiral Banana-Shaped Molecules
H. Kurosu, M. Kawasaki, M. Hirose, M. Yamada, S. Kang, J. Tshisayukta, M. Sone, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. A **108** (2004) 4674-4678.
 33. Chiral Memory on Transition between the B2 and B4 Phases in Achiral Banana-Shaped Molecular System
H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 14889-14896.
(他 1 8 件)
- 査読なし解説論文 (計 5 件)
1. 「バナナ形液晶におけるキラリティ」竹添秀男、EKISHO 11 (2007) 267-273.
 2. 「屈曲形液晶を用いた新規液晶ディスプレイモード」新保仁男、竹添秀男、EKISHO 11 (2007) 342-348.
(他 3 件)
- [学会発表] (計 31 件)
(研究代表者が発表した招待講演のみの件数)
1. International School of Liquid Crystals -Liquid Crystal Phases and Nano-Structures”
Oct. 27 - Nov. 1, 2008 (Erice, Italy)
“Vibrational Circular Dichroism in Spontaneously Chiral Segregated Domains of Ester Molecules”
 2. 応用物理学会講演会シンポジウム 招待講演
March, 29, 2008 (千葉)
「バナナ形液晶を用いたディスプレイ -問題点と解決策-」
 3. 第3回バナナ形液晶ワークショップ

- 3rd Banana-shaped Liquid Crystal Workshop
Sep. 10, 2007 (Tokyo) Invited
Chiral Structure Formation by
Electroconvection in the Nematic Phase of
Achiral Banana Mesogen
4. 応用物理学会講演会
Sep. 6, 2007 (北海道工業大学)受賞記念
講演
Bent-core Liquid Crystals: Their Mysterious
and Attractive World
5. 2007年6月12日招待講演
Gordon Research Conference (, USA)
“Chirality in Liquid Crystals”
6. 2006年12月20日招待講演
IDW (Information Display Workshop 06,
Otsu, Japan)
“Fast In-plane Switching Mode in Vertically
Aligned Banana-Shaped LCs”
7. 2006年9月25日招待講演
9th International Conference on Organic
Nonlinear Optics (ICONO9) (Bruges,
Belgium)
“Controlling Chirality in Achiral Bent-core
mesogens and their Chiral NLO effect”
8. 2006年9月22日招待講演
International Workshop on Display and
Photonic Technology (Taipei, Taiwan)
“Bent-core Mesogens - Science and
Applications -“
9. 2006年7月4日招待講演
21st International Liquid Crystal Conference
(Keystone, CO, USA)
“Application of banana mesogens”
10. 2006年6月26日招待講演
18th International Symposium on Chirality
(Pusan, Korea)
“Chirality in bent-core mesogens”
11. 京都賞ワークショップ(京都)

- 「屈曲形液晶におけるキラリティ」
2005年11月12日招待講演
12. 2005年9月13日招待講演
International Ferroelectric Liquid Crystal
Conference, Stare Jablonki (Poland)
“Controlling Chirality and Polarity in
Banana Mesogens”
13. 2005年5月31日総合講演
International Symposium of
Metallomesogen, Lake Arrowhead (USA)
“Polar Columnar Phases and Switching
Characteristics as Studied by
Second-Harmonic Generation”
14. 2004年11月30日招待講演
The Rank Prize Fund Mini Symposium,
Grasmere, UK
“Chiral Nonlinear Optic Effect in Banana
Mesogens”
15. 2004年9月14日招待講演
日本物理学会 シンポジウム
“分子が曲がると何かが変わる - 屈曲形
液晶における極性、キラリティ、非線形光学
効果-”

〔図書〕(計2件)

1. 「液晶のおはなし -その不思議な振る舞いを探る-」竹添秀男、日本規格協会(2008) 189頁
2. 「液晶・高分子入門」竹添秀男、渡辺順次、裳華房(2004) (pp.1-113)

〔産業財産権〕

○出願状況(計5件)すべて国内

1. 発明の名称:液晶ディスプレイ

発明者:竹添秀男、

出願人:国立大学法人東京工業大学、新日本石油株式会社

出願番号:特願2006-235641

提出日(出願日):2006/8/31

2. 発明の名称:キラル薄膜およびその製造方法

発明者: 竹添秀男、チェ サクウオン
出願人: 国立大学法人東京工業大学
出願番号: 特願 2006-053589
提出日(出願日): 2006/2/28

3. 発明の名称: 液晶ディスプレイ

発明者: 竹添秀男、新保仁男
出願人: 国立大学法人東京工業大学
出願番号: 特願 2006-012910
提出日(出願日): 2006/1/20

4. 発明の名称: 液晶及びその製造方法

発明者: 泉達矢、竹添秀男、渡辺順次
出願人: 国立大学法人東京工業大学、リンテック株式会社
出願番号: 特願 2005-258575
提出日(出願日): 2005/9/6

5. 発明の名称: キラリティー制御物質およびキラリティー制御方法

発明者: 竹添秀男、白茂和章
特許出願人: 国立大学法人東京工業大学
種類:
出願番号: 特願 2004-194612
提出日: 平成16年 6 月 30 日

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹添 秀男 (TAKEZOE HIDEO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 1 0 1 0 8 1 9 4

(2) 研究分担者

石川 謙 (ISHIKAWA KEN)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 1 2 1 7 6 1 5 9

荒岡 史人 (ARAOKA FUMITO)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 1 0 4 6 7 0 2 9
(平成 20 年 4 月～)

渡辺 順次 (WATANABE JUNJI)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 9 0 1 1 1 6 6 6
(平成 16 年 4 月～平成 18 年 3 月)

高西 陽一 (TAKANISHI YOUICHI)
京都大学・理学部・准教授
研究者番号: 8 0 2 5 1 6 1 9
(平成 16 年 4 月～平成 20 年 3 月)

(3) 連携研究者
なし