

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360010  
 研究課題名 (和文) カイラルフォトリック欠陥を有するナノ周期構造液晶の構築と機能応用  
 研究課題名 (英文) Nano-scaled periodic structure liquid crystals with chiral photonic defect and its functional applications  
 研究代表者  
 尾崎 雅則 (OZAKI MASANORI)  
 大阪大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：50204186

## 研究成果の概要：

カイラル液晶の螺旋構造に特有な欠陥 (カイラルフォトリック欠陥) を導入したナノ周期螺旋構造を有する液晶を構築し、欠陥部位における光局在や群速度異常を利用したレーザー発振などの機能応用を検討した。具体的には、コレステリック液晶の螺旋周期構造を欠陥として含む無機一次元周期構造における高Q値欠陥モードと励起光閉じ込めによるレーザー発振閾値の低減、ならびに、三次元欠陥周期構造を有するコレステリック・ブルー相の安定化とフォトリックバンド構造の理論的解析を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：液晶、コレステリック液晶、フォトリック結晶、光局在、レーザー発振、カイラリティ、コレステリック・ブルー相

## 1. 研究開始当初の背景

物質が光の波長程度の周期構造を有するフォトリック結晶は、光の伝搬、局在を自在に制御可能であり、これまでの概念とは全く異なる新しい材料、デバイスの実現が期待され、世界中で活発な研究が行なわれている。

一方、液晶は、分子協調に基づく自発的な秩序状態を形成する。例えば、カイラル液晶の数百 nm～数百 μm の螺旋周期秩序、あるいは、リオトロピック液晶の数十 nm～数百 nm のラメラ層構造秩序など、その構造サイズは

極めて広範囲にわたる。さらに、この液晶の自発的秩序は、分子の協調性、協奏効果ゆえに電場や温度などの外的環境によりその性質を大きく変える、いわば自己組織化ソフト秩序である。

我々は、これまでカイラル液晶の自己組織化螺旋周期構造を一次元フォトリック結晶と捉え、カイラル・フォトリック結晶としてレーザーデバイス等への応用を行ってきた。特に、カイラル・スメクチック液晶におけるレーザー発振に世界で初めて成功し、さらに、

高分子化コレステリック液晶を提案しフレキシブル・フォトニック結晶を世界で初めて実現した。

また、我々は、この液晶の自己組織化ソフト秩序が数百 nm の周期構造を形成したとき光との強い相互作用が発現し、外的因子により光の伝搬、局在などを静的・動的に自在に制御可能なこれまでの概念とは全く異なる新しい材料、デバイスの実現が期待できるという概念、いわゆる液晶チューナブル・フォトニック結晶なる概念を世界に先駆けて提案し、レーザー発振波長の電界制御にも成功した。

一方、フォトニック結晶の中でも、最も重要な概念の一つに、フォトニック欠陥構造における光の局在がある。すなわち、周期的に屈折率の変化する媒質では光の伝播が禁止されるフォトニックバンドギャップが発現するが、その規則的な周期構造を乱したいわゆる欠陥構造を導入すると、その欠陥部分に光が局在し、バンドギャップ内に「局在準位」が発現する。この欠陥構造は、これまで周期や屈折率の不連続な変化に基づいて作られてきた。

一方、我々は、前述のカイラル螺旋周期構造のフォトニック結晶への応用に関する研究の中で、螺旋構造に特有なフォトニック欠陥構造(カイラル欠陥構造)を提案してきた。すなわち、螺旋周期の変化、あるいは螺旋の捩れ角(方位角)の不連続な変化など、これまでのフォトニック欠陥構造とは全く概念の異なる構造を実証し、この欠陥構造に基づく局在準位からのレーザー発振などを報告してきた。しかしながら、これまでのカイラル欠陥構造は、外場によるその特性の制御が構造上不可能であり、応用を考えた場合、外場応答性をもつチューナブル・カイラル・フォトニック欠陥構造の実現が強く望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまでのカイラル・フォトニック結晶の研究をさらに進展させ、電場、温度、光などの外場により制御可能なカイラル・フォトニック欠陥構造の提案・構築を行なう。さらに、それをを用いたチューナブルフィルター、波長可変レーザー、偏光面制御素子、高速光変調素子などの機能光デバイスへの応用の検討を行なう。

## 3. 研究の方法

カイラルフォトニック結晶の構造欠陥(カイラル欠陥構造)を実現するために以下の2つのアプローチで検討を行った。

(1) コレステリック液晶の一次元螺旋周期構造をもとにして、その周期構造に特徴的なフォトニック効果の検討を行った。

誘電体多層構造一次元周期構造内に、螺旋周期構造を有するコレステリック液晶を導入し、その透過スペクトル、発光スペクトル等の測定を行った。また、光励起発光スペクトルの測定にあたっては、励起波長をスキャンして、欠陥部位に挿入したコレステリック液晶の短波長側のストップバンド端との関係を検討した。さらに、上記モデルに置ける透過スペクトル、光子状態密度を $4 \times 4$ マトリックス法ならびに時間領域差分法を用いて理論的に解析し、実験結果との比較を行った。

(2) 三次元螺旋周期構造を有するコレステリック・ブルー相の発現温度拡大に向けて、三次元界面構造の影響を検討した。

コレステリック・ブルー相が発現する混合液晶を調合し、それに光重合性モノマーを種々の重量比で混合し光重合した。出来上がった高分子ネットワーク内におけるコレステリック・ブルー相の発現温度、配向特性、誘電特性、光学特性を測定した。また、上記高分子ネットワークと同様のモルフォロジーを示す多孔質メンブレン内にコレステリック・ブルー相液晶を浸透させた場合の相転移挙動も検討した。特にこの場合、メンブレン表面を液晶性高分子などで修飾した場合の液晶の挙動を検討した。

さらに、分子動力学計算により求めたコレステリック・ブルー相の分子配列をもとに、時間領域差分法を用いてコレステリック・ブルー相のフォトニックバンド構造を計算した。

## 4. 研究成果

(1) コレステリック螺旋構造を誘電体多層構造で挟んだ系でカイラル欠陥構造を実現し、その二重螺旋周期構造において発現する極めて高いQ値を持つ局在準位について、その発現メカニズムの検討を行った。時間領域差分法を用いた数値計算による光電場分布の解析から、外部無機多層構造の欠陥閉じ込め効果と欠陥部位の螺旋周期構造のバンド端群速度異常との相互作用により、新たな局在準位が発現していることが明らかになった。また、この局在準位を利用したレーザー発振と、無機一次元周期構造単独、コレステリックバンド端効果単独によるレーザー発振とを比較することにより、新たに見出した二重周期構造に基づく局在準位からのレーザー発振閾値が低いことを確認した。

(2) コレステリック液晶欠陥構造を有する系におけるバンド端励起によるレーザー発振閾値の低減効果を検討し、素子構造の最適化を行った。バンド端励起効果は、レーザー色素濃度が高い場合には顕著でなく、比較的低濃度において閾値低減効果が観測された。さらに、外側誘電体多層周期構造の構造最適化

により、レーザー発振閾値をコレステリック液晶単独場合に比較して20分の1に低減することに成功した。

(3) コレステリック・ブルー相の発現温度範囲の拡大について検討し、光重合性モノマーを液晶に対して重量比2:1の割合で混合し光重合させた系で形成されるポリマーネットワーク構造により、ブルー相発現温度範囲が10倍程度に拡大することを見出した。ただし、この温度範囲の拡大は、熱力学的な安定構造ではなく、一旦形成されたブルー相構造が高分子ネットワーク表面においてピン止めされた効果によるものであると考えられる。

(4) コレステリック・ブルー相の発現温度範囲の拡大について得られた上記知見をもとに、微小領域へのコレステリック・ブルー相液晶の閉じ込め効果を明らかにするために、多孔質メンブレン材料をネットワークとして採用し、その口径依存性等を調べた。その結果、ブルー相の安定化に最適な口径が存在することが明らかとなり、先に見出した高分子ネットワークの構造サイズと同程度の大きさの口径においてもっとも大きな発現温度拡大が観測された。

(5) 多孔質メンブレンにおけるコレステリック・ブルー相の温度範囲拡大効果についても、熱力学安定状態が実現されているのではなく、ネットワーク界面での分子のピン留め効果であることが推察された。そのネットワーク構造と液晶分子との相互作用を検討するために、メンブレン表面を液晶性高分子等で処理して安定性を検討した結果、多孔質ネットワークの界面状態が液晶分子のピン留め効果に重要な役割を果たし、温度範囲拡大に寄与していることが明らかになった。

(6) 熱力学的計算より計算したコレステリック・ブルー相の配向テンソル分布を用いて、時間領域差分法によりフォトニックバンド計算を行い、これまで考えられてきたような単なる螺旋構造からの選択反射では説明できない光学的性質を示し、コレステリック・ブルー相の欠陥の寄与を考慮に入れた検討が必要であることを明らかとなった。

##### 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14件)

H. Yoshida, A. Fujii, K. Yoshino and M. Ozaki, Photonic Band-Gap Modeling of Cholesteric Liquid Crystals with Periodic Pitch Modulations, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 480(2009)231-240., 査読有

M. Ojima, T. Noma, H. Asagi, A. Fujii, M. Ozaki, and H. Kikuchi, Pinning Effect of Mixed Cellulose Ester Membrane on Appearance of Cholesteric Blue Phases, Appl. Phys. Express 2 (2009) 021502, 査読有

H. Yoshida, T. Isomura, A. Fujii and M. Ozaki, Phase Destruction upon Photopolymerization of Cholesteric Liquid Crystal Blue Phases with Mono- and Diacrylate Constituents, Chemistry Letters, 37, No.12 (2008) 1242-1243., 査読有

H. Yoshida, C.H. Lee, Y. Miura, A. Fujii and M. Ozaki, Optical manipulation of photonic defect-modes in cholesteric liquid crystals induced by direct laser-lithography, Thin Solid Films, 516, No.9, 3 March (2008) 2358-2362., 査読有

[学会発表] (計21件)

M. Ojima, T. Noma, H. Asagi, A. Fujii, M. Ozaki, H. Kikuchi, Expanded Temperature Range of Cholesteric Blue Phase by Three Dimensional Network Structures, The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), 2008/12/12, Nagoya Congress Center, Nagoya,

M. Ojima, T. Noma, H. Asagi, A. Fujii, M. Ozaki and H. Kikuchi., Pinning Effect of Membrane on Appearance of Cholesteric Blue Phases, 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid Crystals, 2008/7/8, Nara Prefectural New Public Hall, Nara,

M. Ozaki, Y. Matsuhisa, Y. Takao, Y. Inoue, A. Fujii, Y. Huang, Y. Zhou and S.-T. Wu, Band-Edge Excitation and Defect-Mode Effects for Low Threshold Laser Action in Chiral Liquid Crystals, 22th International Liquid Crystal Conference, ILCC 2008, June 29 - July 4, 2008, ICC Jeju, Jeju, Korea

M. Ojima, T. Noma, H. Asagi, A. Fujii, M. Ozaki and H. Kikuchi Effect of Mixed Cellulose Ester Membrane Structure on Appearance of Cholesteric Blue Phases (Poster 2-SUR40) 22th International Liquid Crystal Conference, ILCC 2008, June 29 - July 4, 2008 ICC Jeju, Jeju, Korea,

〔図書〕（計 1 件）

M.Ozaki, Y.Matsuhisa, H.Yoshida, Y.Takao,  
R.Ozaki and A.Fujii, Elsevier, “ Nano  
Biophotonics: Science and Technology”,  
2007, 373-386,

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 雅則(OZAKI MASANORI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50204186

(2) 研究分担者

藤井 彰彦(FUJII AKIHIKO)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80304020

(3) 連携研究者