

令和 4 年 6 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02779

研究課題名(和文)超解像顕微鏡観察に基づく粘弾性相分離型高分子安定化ブルー相の創製

研究課題名(英文)Observation of viscoelastic phase-separated polymer-stabilized blue phase with super-resolution microscopy

研究代表者

奥村 泰志 (Okumura, Yasushi)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：50448073

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)：自発的に明滅する蛍光色素を高分子安定化ブルー相(PSBP)や高分子安定化キラルネマチック相中の高分子に組み込むことで、超解像顕微鏡の一種である確率的光学再構築顕微鏡による観察を行い、相分離による高分子構造を、光学分解能を超える分解能で観察することに成功した。この知見を生かしてPSBP中の高分子濃度の低減を行い、従来よりも高分子の濃度を約半分に削減すると共に、駆動電圧を大幅に低減することに成功した。高分子安定化キラルネマチック相中の線欠陥に局在化する高分子凝集構造の観察には成功したが、PSBP中の線欠陥に沿って局在化するナノメートルスケールの高分子凝集構造の観察には至らなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超解像顕微鏡はノーベル賞を受賞するほど広く認知された技術であるが、観察対象は生物系試料が大半であり、物性研究に応用された例は少ない。これまでは溶媒を水とする試料で観察されており、疎水的な有機溶媒や液晶を溶媒とする試料の観察は報告されていない。本研究は疎水性液晶にも溶解する蛍光色素のプリンキングを活用して超解像顕微鏡観察を行っており、超解像顕微鏡の活躍の場を広げる点で学術的意義は大きい。材料開発の観点からは、標準的な試料から高分子濃度を半分近くに低減しても低温まで安定な高分子安定化ブルー相を実現し、その駆動電圧は従来よりも29%低減されており、社会の期待に応える材料開発が実現できたと考えている。

研究成果の概要(英文)：testBy incorporating spontaneously flickering fluorescent dyes into polymers in polymer-stabilized blue phase (PSBP) and polymer-stabilized chiral nematic phase, we have succeeded in observing polymer structure caused by phase separation with a resolution that exceeds optical resolution, using probabilistic optical reconstruction microscopy, a type of super-resolution microscopy. Using this knowledge, we reduced the polymer concentration in PSBPs, and succeeded in reducing the polymer concentration by about half compared to the conventional method, as well as in drastically reducing the drive voltage. Although we succeeded in observing polymer aggregation structures localized at line defects in the polymer-stabilized chiral nematic phase, we could not observe nanometer-scale polymer aggregation structures localized along line defects in the PSBP.

Translated with www.DeepL.com/Translator (free version)

研究分野：液晶、高分子

キーワード：液晶 高分子 顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

液晶材料のディスプレイへの応用は産業的に大きな成功を収めたが、それ以外への応用の期待も高まっている。自動運転車用の赤外線レーザーレーダー(LiDAR)の分野からは、赤外線レーザーを柔軟に走査できる液晶デバイスが求められている。また、光ファイバー上の複数の波長の赤外線から目的の波長のみを選択的に透過するファブリペローフィルターを実現できる液晶材料が求められている。このような技術の実現に向けて、電場無印加では複屈折を示さず光学的に等方的でありながら、電場印加時に Kerr 効果による光学距離の高速変調が可能な材料である高分子安定化ブルー相(PSBP、**図 1**)が注目されている。この PSBP は、液晶相中でモノマーを in-situ 重合して得られる液晶/高分子複合体である高分子安定化液晶の一種で、本来 2~3 という狭い発現温度範囲でしか発現しない液晶ブルー相の発現温度範囲を 60 以上に広げたものである。一方で電場に応答しない高分子が添加されると言うことは、Kerr 係数の低下や、高分子とのアンカリングによる残留複屈折の増大や、高分子ネットワークの劣化に伴う安定効果の喪失などの問題点が指摘されていた。SPring8 による X 線小角散乱(SAXS)実験で、線欠陥に対応した散乱が得られたことから、ディスクリネーションに沿って高分子が局在化することは確認されていたが、一方で、大きく見積もっても 0.6 vol%と考えられるディスクリネーションに対して、安定化に用いられる高分子は一般に 8 vol%程度と大過剰であり、過剰な高分子が PSBP 中でどのように分布しているのか、その役割は何なのかといった疑問が残されていた。

2. 研究の目的

ディスクリネーションは格子定数が約 200nm の PSBP 格子を多数貫いており、従来の光学顕微鏡の分解能で実空間観察することは技術的に容易でない。ブルー相中のディスクリネーションとほぼ同じ欠陥でありながら単独で観察出来る系として、Grandjean-Cano くさびセル中のキラルネマチック相(N*相)が挙げられる(**図 2**)。第一のアプローチでは、偏光顕微鏡と共焦点レーザー走査型顕微鏡(CLSM)による観察に加え、CLSM よりも約 10 倍優れた空間分解能を持つ確率的光学再構築顕微鏡(STORM)を用いて、くさびセル中の N*相および PSBP の高分子凝集構造の観察を目的とした。

予備実験において、研究代表者は従来の作製方法による PSBP 中において液晶リッチ相と高分子リッチ相の相分離が生じていることを見出しており、その相分離構造を粘弾性相分離に基づいて構造を直線的に整理することで力学的に安定な構造にすれば耐久性が優れた PSBP が実現するという洞察を得ていた。一方で、安定性が確保されるのであれば、電気光学効果に寄与しない高分子を削減して液晶リッチ相と高分子リッチ相の相分離を抑制しても安定化出来る PSBP の実現こそが進化する王道であると考えた。第二のアプローチでは、PSBP の作製プロセスで相分離が生じずに、ディスクリネーションに入りきらない高分子成分を徹底的に低減しても安定な PSBP の実現に取り組んだ。

3. 研究の方法

液晶として 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB)と JC-1041XX を質量比 1:1 で混合させた液晶を用いた。キラル剤として本研究室で合成した 2,5-bis-[4'-(hexyloxy)-phenyl-4-carbonyl]-1,4;3,6-dianhydrid-D-sorbitol (ISO-(6OBA)₂)を、モノマーとして二官能メタクリレート系モノマーの RMS2M または RM257M と、非液晶性単官能モノマー Dodecyl acrylate (C12A)、光重合開始剤として 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPAP)を用いた。高分子をラベリングする蛍光色素としては、ベンゾフラザン系蛍光アクリレートモノマーと、自発的に明滅を繰り返して STORM 観察にも対応した SaraFluor650B-NHS (**図 3**)を用いた。

N-hydroxysuccinimidyl ester (NHS)基が反応するアミノ基を高分子側に組み込むため 2-(ethylamino)ethyl prop-2-enoate を高分子安定化液晶の前駆体に添加した。この試料を市販の水平配向のくさびセル(EHC 製 KCRK-03)もしくはカバーガラスとスライドガラスで作製したガラスセルに注入した後、偏光顕微鏡を用いて目的の液晶相の発現及び発現温度範囲を確認した。そし

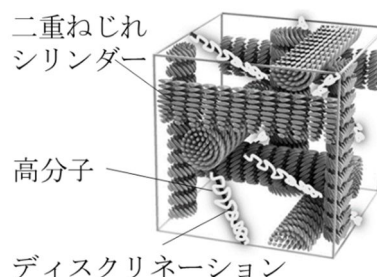


図 1. PSBP の格子構造モデル.

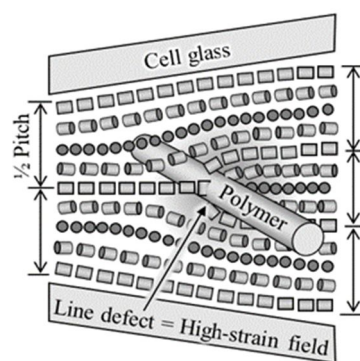


図 2. Grandjean-Cano くさびセルにおける高歪み場に沿った線欠陥と高分子凝集の模式図.

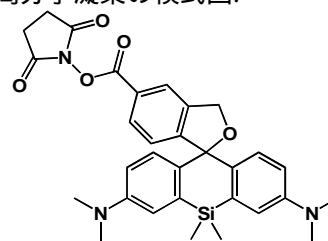


図 3. SaraFluor 650B-NHS.

て、目的の液晶相が発現した状態で UV を照射し液晶中の高分子を光重合させることで観察用セルを作製した。この安定化後のセルの開口部に、液晶に溶解させた SaraFluor 650B-NHS を滴下し、拡散により高分子安定化液晶中で反応を進行させ、CLSM および STORM を用いて蛍光顕微観察を行った。

4. 研究成果

くさびセル中にモノマーを添加した前駆体である N*液晶混合試料を注入し、UV ($\lambda=365$ nm)の総照射エネルギー密度が約 $1.36 \text{ mW}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ になるよう照射時間を調整しながら、照射強度が $0.02 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2} \sim 1.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ の範囲で約 30°C で in-situ 重合した。このセルを CLSM で観察した結果、照射強度が $0.08 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2} \sim 1.5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ の強い照射強度では、線欠陥へ高分子が凝集した像は得られなかった。一方、 $0.02 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ と弱い照射強度で 144 時間と長時間照射すると、蛍光像で線状構造が XY 平面像でも XZ 断面像でも観察され(図 4(a, b))、線欠陥への高分子の凝集が示唆された。重合で分子量が増大すると高分子周辺の液晶の配向が乱れて不安定化するが、線欠陥近傍のひずみ場により弾性的に高エネルギーの液晶がこの高分子に置換されると自由エネルギーが安定化する。照射強度が大きい時には高分子が線欠陥にまで拡散する時間が足りずに高分子ネットワークが形成されて並進の自由度を失うが、小さな UV 照射強度のときは重合反応速度が抑制され、線欠陥まで拡散してから凝集が進行したと考えられる。この高ひずみ場による高分子の凝集は PSBP を作製する in-situ 重合でも作用していると考えられるが、本実験結果では微細な線欠陥と高分子の分布が完全に一致したわけではなく、この結果から X 線小角散乱の結果を実空間的に検証できたと言うことは出来ない。図 4 の白線で囲まれた領域を SaraFluor 650B の明滅に基づいて STORM 観察した結果、CLSM での高分子の分布(図 4(c))と一致する輝点の分布が観察された(図 4(d))。しかし明滅の頻度を最適化することが出来ずに検出された輝点数が十分とは言えない。試料中の SaraFluor の明滅を促進する条件の探索が必要と考えられた。

一方、 $1.5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で 20 分という UV 照射条件で作製した PSBP を SaraFluor 650B の明滅に基づいて STORM で観察した結果、特徴的なスケールが $1 \mu\text{m}$ 程度のスピノーダル分解と類似する高分子構造をカバーガラス近傍(図 5(a))およびセルの厚み方向の中央(図 5(b))でも確認した。この PSBP 中での SaraFluor 650B の明滅が起こる頻度は同じ試料でも変動が大きく、再現性高く効率の良い明滅を実現する因子が分かっていない。今後、効率の良い明滅を確実に再現できる条件の探索が必要と言わざるを得ない。

高分子濃度の低減による PSBP の特性改良のアプローチの結果、モノマー濃度 $3.7\sim 4.2 \text{ wt}\%$ という異例の低濃度で、RM257(M)と C12M との混合重量比が 1:1 において、約 38.4 で $0.15\sim 0.3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ という UV 照射強度が弱く重合速度が遅い条件にて安定化すると、 $0 \sim 43.0$ という広い温度範囲で安定にブルー相の特性を維持できる PSBP が作製できることを見出した。この PSBP を CLSM により高分子の分布を観察した結果、過剰な高分子が排斥される従来の PSBP (図 6(a))とは異なって、高分子が板状組織から排除されずに BP 内部に組み込ま

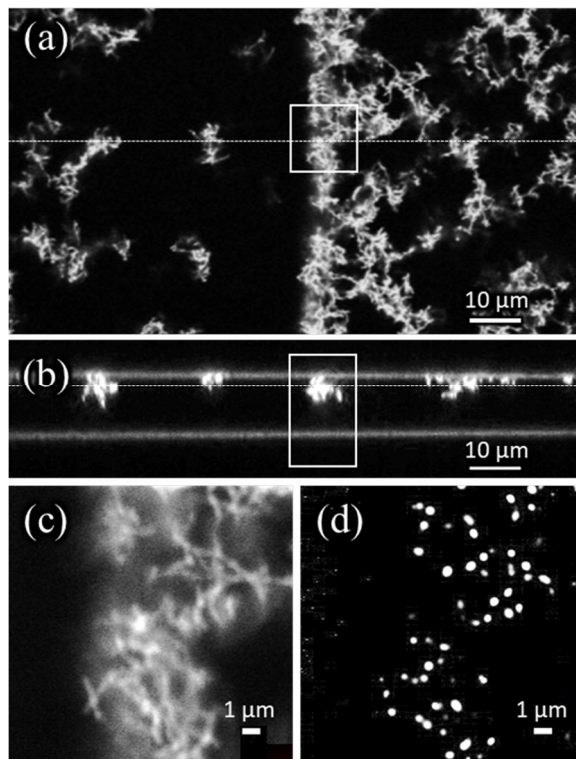


図 4. くさびセル中で高分子により安定化された N*相の CLSM による蛍光 XY 平面像(a)、蛍光 XZ 断面像(b)、白線で囲まれた領域の拡大 CLSM 像(c)と同領域の STORM 像(d).

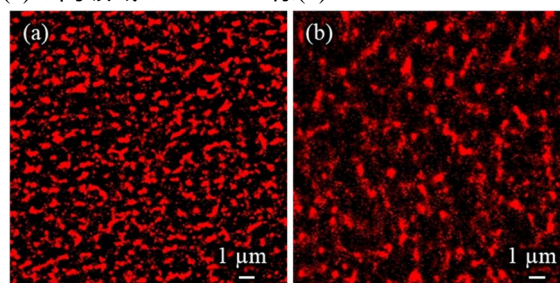


図 5 カバーガラス近傍(a)と、厚み方向の試料中央の焦点面で観察された PSBP 中の高分子分布の STORM 像。

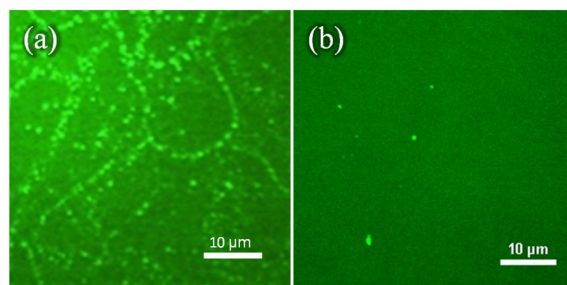


図 6 モノマー濃度が $8.0 \text{ wt}\%$ (a)と $4.2 \text{ wt}\%$ (b)で作製した PSBP 中の CLSM による高分子分布。

れていることが示唆された(図 6(b))。また、モノマー混合重量比が 1:1 のまま、モノマー濃度を 7.7、6.7、5.7、4.7 wt% の前駆体を調製し、この安定化条件を in-plane switching (IPS) セルの全面に適用して光重合を行って電気光学特性を測定した。このモノマー濃度の低減により、標準的な PSBP と比較して残留透過率を生じることなく PSBP の駆動電圧が 28 V (29%) も低減した。そしてこの PSBP は、低温側は 0 から、高温側は液晶が等方相へと相転移する 43 までブルー相状態を維持できる優れた安定性を示すことを見出した。この低高分子濃度で広い温度半で安定な PSBP は、今後 PSBP をデバイスへと応用する上で重要な成果と考えられる。

以上のように、STORM は PSBP や高分子安定化キラルネマチック相中の高分子のマイクロメートルまたはサブマイクロメートルスケールの観察で有効なことが示されたが、10nm スケールの分解能が求められる PSBP 中のディスクリネーションに沿った高分子の実空間分布は容易でなかった。0.15 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ で 3 時間 20 分 UV 照射して作製した PSBP を STORM で観察した結果、蛍光動画上では激しく明滅する蛍光分子が観察され、高分子構造を描写しうる輝点数を検出したが、PSBP の格子構造に起因する周期性は見出されなかった(図 8(b))。この原因として、STORM の動画撮影を行う数分間の間に、10 ナノメートルスケールでの振動やドリフトを完全に抑制することが出来なかった可能性が考えられる。除震環境およびステージの安定性の強化が求められる。また点描の点数が不足気味であり、SaraFluor650B-NHS を高分子に組み込む密度が不足していたことが考えられる。また、SaraFluor650B の明滅にはプロトンの授受を伴うため、疎水的な液晶中でのプロトン濃度の最適化という難しい課題の解決が必要と考えられる。SaraFluor650B の明滅はガラス近傍で観察されやすい傾向が見出されており、プロトン濃度の最適化のヒントになると期待される。

以上のように、共焦点レーザー走査顕微鏡および超解像顕微鏡によって、PSBP や高分子安定化液晶のサブマイクロメートルスケールまでの観察に成功した。そして得られた知見を生かし、高分子濃度を大幅に低減しても安定で駆動電圧が大幅に低減された PSBP の作製に成功した。

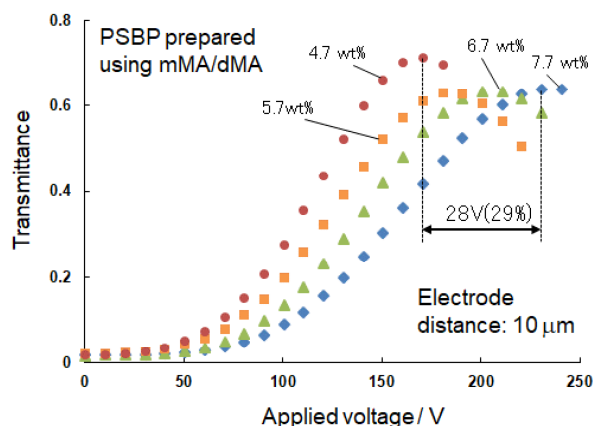


図 7 高分子濃度の低減に伴う PSBP の印加電圧-透過率曲線の大幅な改良。

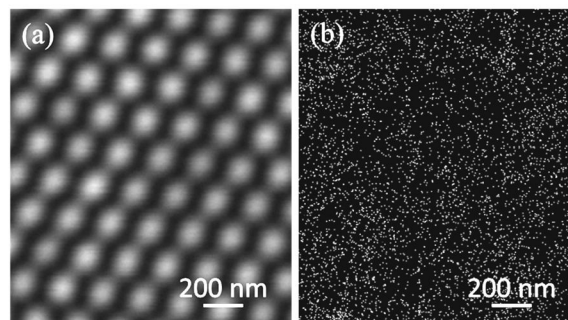


図 8. PSBP の特徴的な周期構造による反射パターン(a)と同一領域における STORM 像(b)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4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 Kizhakidathazhath Rijeesh, Nishikawa Hiroya, Okumura Yasushi, Higuchi Hiroki, Kikuchi Hirotosugu	4. 巻 12
2. 論文標題 High-Performance Polymer Dispersed Liquid Crystal Enabled by Uniquely Designed Acrylate Monomer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1625 ~ 1625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12081625	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 Yoshizawa Daisuke, Higuchi Hiroki, Okumura Yasushi, Kikuchi Hirotosugu	4. 巻 7
2. 論文標題 Relationship between molecular structures of uniquely designed C2-symmetric axially chiral dopants and their helical twisting properties in cholesteric liquid crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2225 ~ 2231
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TC05296D	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 Kikuchi, Hirotosugu; Ashimine, Takahiro; Qin, Zehui; Higuchi, Hiroki; Anan, Shizuka; Okumura, Yasushi	4. 巻 13
2. 論文標題 Enhancement of Polymer Structural Ordering in Polymer-Stabilised Blue Phases for Improved Electro-Optical Properties	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 SYMMETRY-BASEL	6. 最初と最後の頁 772
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym13050772	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 Seiji Fukushima, Kakeru Tokunaga, Takuya Morishita, Hiroki Higuchi, Yasushi Okumura, Hirotosugu Kikuchi, Hidehisa Tazawa	4. 巻 11
2. 論文標題 Polymer-Stabilized Blue Phase and Its Application to a 1.5 μ m Band Wavelength Selective Filter	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CRYSTALS	6. 最初と最後の頁 1017
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11091017	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 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 奥村 泰志
2. 発表標題 共焦点レーザー顕微鏡と液晶
3. 学会等名 日本液晶学会 全フォーラム合同基礎講座2019「液晶と計測」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Eiichi Ishida, Yasushi Okumura, Satoshi Niiyama, Hirotsugu Kikuchi
2. 発表標題 Three-dimensional observation of polymer and liquid crystal director in highly oriented liquid crystal / polymer composite films which show electro-optical transparency-turbidity switching
3. 学会等名 Microoptics Conference 2019 (MOC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有田直矢, 奥村泰志, 菊池裕嗣
2. 発表標題 液晶/高分子複合体中の相分離構造と液晶配向ベクトルの3次元観察
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田瑛一, 奥村泰志, 新山 聡, 菊池裕嗣
2. 発表標題 分子配向型液晶/高分子複合膜の相分離構造と液晶配向 ベクトル観察
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田瑛一, 奥村泰志, 新山聡, 樋口博紀, 菊池裕嗣
2. 発表標題 分子配向型液晶/高分子複合膜中の異方的相分離構造の非破壊観察
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有田直矢, 奥村泰志, 菊池裕嗣
2. 発表標題 液晶/高分子複合体中の相分離構造と液晶配向ベクトルの観察
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秦澤暉, 奥村泰志, 菊池裕嗣
2. 発表標題 高分子安定化液晶ブルー相の低電圧駆動化に向けた高分子濃度の低減
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有田直矢, 奥村泰志, 菊池裕嗣
2. 発表標題 共焦点レーザー走査型顕微鏡による液晶/高分子複合体中の電場応答挙動の観察
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有田直矢、奥村泰志、菊池裕嗣
2. 発表標題 共焦点レーザー走査型顕微鏡による液晶/高分子複合体中の液晶ダイレクターの観察
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 第69回高分子討論会
2. 発表標題 高極性液晶における液晶配向ベクトルの観察
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 本平和也、奥村泰志、阿南静佳、菊池裕嗣
2. 発表標題 超解像顕微鏡を用いた高分子安定化液晶中の高分子構造の観察
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 宜保太斗、奥村泰志、阿南静佳、菊池裕嗣
2. 発表標題 強誘電性ネマチック液晶を母液晶とするブルー相の創製
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 亘保 太斗, 奥村 泰志, 阿南 静佳, 菊池 裕嗣
2. 発表標題 強誘電性ネマチック液晶を母液相とする高分子安定化ブルー相の創製
3. 学会等名 令和3年度九州地区高分子若手研究会・冬の講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 奥村 泰志
2. 発表標題 共焦点レーザー走査顕微鏡を用いた液晶/高分子複合系の観察
3. 学会等名 2022ナノシート研究会春季会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasushi Okumura
2. 発表標題 Observation of Polymer Structure and Electric-field Response of Liquid Crystal Director in Composite Films Consisting of Liquid Crystal and Highly Oriented Polymer
3. 学会等名 19th OLC2021 Okinawa
4. 発表年 2021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
---------------------------	-----------------------	----

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