

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21154

研究課題名（和文）液晶を構造化溶媒として用いた新規結晶化法の探索

研究課題名（英文）Investigation of crystallization behavior of molecules in liquid crystal solvent

研究代表者

吉田 浩之（Yoshida, Hiroyuki）

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：80550045

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：結晶は社会の様々な場所で用いられており、高品質な結晶や結晶化し難い結晶を作製する方法を見出すことは重要である。本研究では、液晶性をもつ流体において物質を結晶化させることで、等方性溶媒から結晶化させた場合とは異なる形状や性質をもつ結晶が得られる可能性を示した。また、その挙動は液晶素子の界面に形成する配向パターンに依存して変化することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの多くの研究では結晶化させる際の溶媒として等方的な液体が用いられてきたが、本研究では、溶媒のもつ分子配列が結晶化挙動に影響を与えることを示した点で意義深い。液晶は固体と液体の中間に存在する物質の状態であるが、液晶性を発現する材料と液晶に溶解性を示す材料の組み合わせは無数に考えられる。溶媒と溶質の相互作用に分子配向という自由度を加えることにより、結晶化学の新しい展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：Crystalline materials have uses in practically every aspect of society, and thus the search for methods to prepare high quality crystals is important. In this work, we investigated the effect of liquid crystallinity in the solvent of the target solute. We found that different crystallization behavior results due to the liquid crystallinity, and that its behavior is affected the pattern imprinted on the substrate surfaces.

研究分野：応用物性

キーワード：液晶 結晶化 配向

1. 研究開始当初の背景

生活を支える半導体から人命を救う医薬品まで、結晶は社会の様々な場所で用いられており、高品質な結晶や結晶化し難い結晶を作製する方法を見出す意義は大きい。溶液成長法は重要な結晶成長法の一つであり、適切な溶媒や pH などの条件設定、圧力や磁場などの外部刺激、テンプレート膜の利用など、様々な工夫によって技術が発展してきた。しかしながら、これまでの結晶成長では、用いられる溶媒は基本的に等方的であった。

本研究では新しい溶液成長法として、流体でありながら構造をもつ「液晶」を溶媒に用いることを検討した。液晶は分子配向性を持ち、分子構造に依存してキラリティももつ。さらに、その配向場に特異点(トポロジカル欠陥)を導入することで、配向度や密度の空間的な分布を形成することもできる。すなわち、液晶は「構造化溶媒」として、核生成位置や結晶配向など、結晶化プロセスに新たな自由度を与える可能性がある。そこで本研究では、液晶に有機半導体などのドーパント分子を添加し、液晶配向中で結晶化させることで液晶溶媒の結晶成長場としての効果の解明に取り組んだ。

2. 研究の目的

上に述べた背景に基づき、本研究では棒状分子のつくる液晶相を溶媒とすることによりゲスト分子の結晶挙動を調査し、液晶の結晶化溶媒としての機能を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では 2 枚のガラス基板からなるサンドイッチセルに液晶素子を構成する基板の表面に配向容易軸のパターンを形成し、ドーパント分子を添加した液晶材料を封入して液晶素子とした。配向容易軸のパターンには研究代表者の所有する配向パターンニング装置を用いた。当該装置は電子的にパターンを切り替えられるマイクロディスプレイ、投影光学系および偏光光学系からなり、シングルミクロン精度で基板上的棒状分子の面内配向方位が制御可能である。

作製した液晶素子は偏光顕微鏡下で観察し、形成される光学組織より液晶配向を評価した。素子に温度変化を与え、光学組織の変化を評価した。

4. 研究成果

一様配向場中でのジアセチレン分子結晶の配列挙動：液晶中に添加する有機半導体として tricoso-10,12-diynoic acid (TRCDA) に注目し、代表的な室温ネマティック液晶である 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) との混合試料 (5 wt%) を調整した (図 1)。当該試料を厚みが約 9 μm のサンドイッチセルに封入し、室温液晶相における結晶化挙動を観察した。室温において得られた結晶相を図 2 に示す。幅約 0.5mm、長さ数 mm 以上の結晶が複数得られた。等方性の溶媒から結晶を得た場合にはより小さい結晶が凝集したものが得られるが、液晶相は揮発性が小さいため、TRCDA が液晶溶媒から徐々に溶出することで比較的大きい結晶が得られたものと考えられる。また、TRCDA の結晶方位は液晶の一軸配向方向から傾いていることが確認されたが、これは TRCDA が単斜晶をしており [1]、一様配向場と相互作用する強直なコアの部分が結晶の辺から傾いて存在しているためであると考えられる。

得られた結晶に紫外光を照射することで重合反応を誘起し、青色に呈色する高分子結晶を得ることができた。また、重合した高分子結晶を 55 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱すると、赤色へと色相を変化させると同時に結晶の収縮が見られた。これは加熱によりジアセチレン分子に結晶内部のねじれが有機され、 π 共役系の長さが変わったためであると考えられる [2]。結晶を赤色相へと変化させた後、室温近傍に降温させると重合前と異なり、多結晶が数秒で成長することが確認された (図 3)。この特異な結晶化挙動のメカニズムは明らかではないが、結晶の周囲では液晶の相転移温度が明確に低下しており、結晶とその近傍の液晶溶液では TRCDA の濃度が大きく上昇していることが示唆される。このような濃厚環境下において温度を低下させた場合、液晶溶液のわずかな揺らぎなどが核生成を促進し、多結晶が生じた可能性がある。

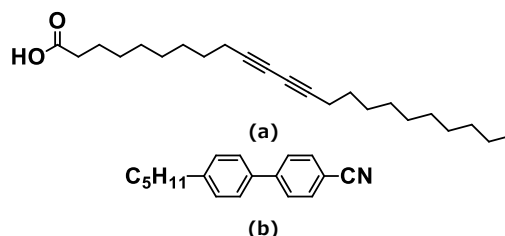


図 1 作製した素子の模式図

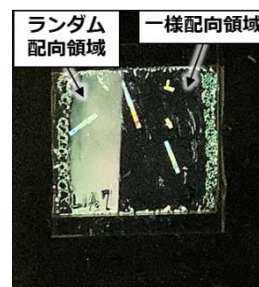


図 2 作製した素子の模式図

パターン配向場におけるジアセチレンポリマーの結晶化：結晶化挙動へのパターン配向の効果を検討するため、図 4(a)のように液晶素子のガラス基板の配向方位を空間的に変化させた液晶素子を作製した。この素子では上下基板間の配向容易軸の角度差が存在するためバルクの液晶配向がねじれることとなり、ねじれ方向が右ねじれから左ねじれに反転する位置において配向の特異点であるトポロジカル欠陥や局所的な分子立ち上がり構造であるウォールが生じる[3]。

図 4(b)にパターン配向場で見られた TRCDA 結晶の偏光顕微鏡像および透過顕微鏡像を示す。結晶の周囲にはパターン配向に由来するウォール構造が見られるが、結晶の位置においては液晶組織が見られないため、10 μm 程度の素子の厚み全域にわたって結晶成長していることが分かる。また、偏光顕微鏡観察により明確な消光位が見られ、結晶全体で光軸の方位が一樣であることが確認された。

得られた結晶に紫外光を照射すると重合に由来する呈色が見られた (図 4(c))。重合した結晶は吸収の異方性を示し、消光位の得られる方向に対してそれぞれ最大および最小の吸光度を示した。呈色は TRCDA 分子の重合による π 共役系の発達を示しているが、興味深いことに重合した結晶を液晶溶液中に継続して静置することで重合した結晶からのモノマー結晶再成長が見られた (図 4(d))。TRCDA は結晶状態において重合を生じるトポケミカル反応を示すことが知られているが、モノマー結晶が再成長したことはトポケミカル反応後の結晶がモノマー結晶の構造と近い構造を維持していることを示している。これらのことから、パターン配向場では高い結晶性をもち、かつ数ミクロン以上の厚みをもつ結晶が得られることが示された。

結晶は社会の様々な場所で用いられており、高品質な結晶や結晶化し難い結晶を作製する方法を見出すことは重要である。本研究により、液晶性をもつ流体において物質を結晶化させることで、等方性溶媒から結晶化させた場合とは異なる形状や性質をもつ結晶が得られる可能性を示した。液晶は固体と液体の中間に存在する物質の状態であるが、液晶性を発現する材料と液晶に溶解性を示す材料の組み合わせは無数に考えられる。溶媒と溶質の相互作用に分子配向という自由度を加えることにより、結晶化学の新しい展開が期待される。

参考文献

- [1] B. Tieke, D. Bloor, and R. J. Young, *J. Mater. Sci.* 17, 1156-1166 (1982).
- [2] I. S. Park et al., *Macromolecules* 49, 1270-1278 (2016).
- [3] T. Ouchi, K. Imamura, K. Sunami, H. Yoshida, and M. Ozaki, *Phys. Rev. Lett.* 123, 097801 (2019).

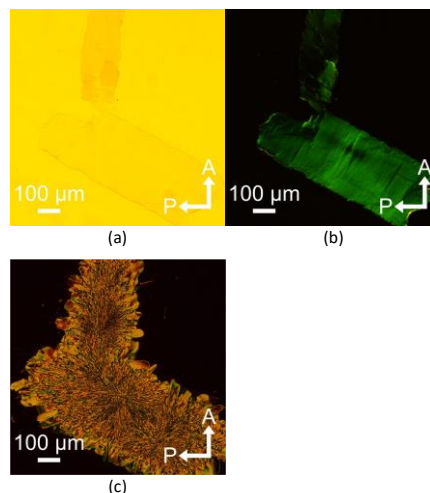


図 3(a)昇温し赤色に呈色した結晶の顕微鏡像、(b)同じ結晶の偏光顕微鏡像、(c)降温した際の偏光顕微鏡像

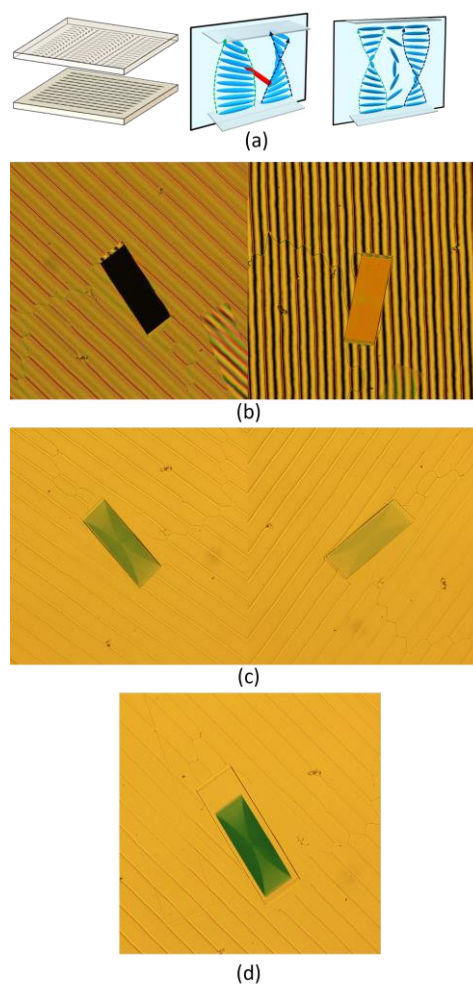


図 4(a)パターン配向した素子の模式図、(b)得られた結晶の偏光顕微鏡像、(c)重合後の結晶の顕微鏡像、(d)重合後の結晶の周囲に見られたモノマー結晶の再成長

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Chen Hsiuhui、Yang Haochun、Kuo Hanwen、Ko Weiting、Uchida Kingo、Yoshida Hiroyuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Photo-switching behaviour in liquid crystalline materials incorporating a non-planar dithienylcyclopentene core and their birefringence properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Liquid Crystals	6. 最初と最後の頁 1~13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/02678292.2022.2044529	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 該当する
1. 著者名 Kimura Ryo、Kitakado Hidetsugu、Yamakado Takuya、Yoshida Hiroyuki、Saito Shohei	4. 巻 58
2. 論文標題 Probing a microviscosity change at the nematic-isotropic liquid crystal phase transition by a ratiometric flapping fluorophore	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 2128~2131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CC06111A	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 Cho SeongYong、Yoshida Hiroyuki、Ozaki Masanori	4. 巻 30
2. 論文標題 Tunable polarization volume gratings based on blue phase liquid crystals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 1607~1607
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.448301	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 Sakurai Tsuneaki、Kobayashi Masaya、Yoshida Hiroyuki、Shimizu Masaki	4. 巻 11
2. 論文標題 Remarkable Increase of Fluorescence Quantum Efficiency by Cyano Substitution on an ESIPT Molecule 2-(2-Hydroxyphenyl)benzothiazole: A Highly Photoluminescent Liquid Crystal Dopant	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 1105~1105
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/cryst11091105	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 Zhang Yuxian, Yoshida Hiroyuki, Cho SeongYong, Fukuda Jun-ichi, Ozaki Masanori	4. 巻 13
2. 論文標題 In Situ Optical Characterization of Twinning in Liquid Crystalline Blue Phases	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 36130 ~ 36137
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c06873	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 Cho SeongYong, Takahashi Misaki, Fukuda Jun-ichi, Yoshida Hiroyuki, Ozaki Masanori	4. 巻 2
2. 論文標題 Directed self-assembly of soft 3D photonic crystals for holograms with omnidirectional circular-polarization selectivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 39
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-021-00146-x	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 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 吉田浩之
2. 発表標題 有機液晶素子におけるソリトン構造の制御
3. 学会等名 新学術領域研究「量子液晶の物性科学」第4回QLC若手コロキウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林雅弥、櫻井庸明、吉田浩之、清水正毅
2. 発表標題 ESIPT型有機蛍光体の媒質中における蛍光量子収率向上のための分子設計
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会 (2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木村僚、北鹿渡秀嗣、山角拓也、吉田浩之、斎藤尚平
2. 発表標題 ネマティック液晶に分散させた蛍光年度プローブの挙動解析
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中山雄介、吉田浩之、鍛冶静雄、横山知郎、尾崎雅則
2. 発表標題 ネマティック液晶のツイストウォールを利用した点欠陥の生成
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
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
---------	---------