

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月11日現在

機関番号： 14301  
研究種目： 挑戦的萌芽研究  
研究期間： 2011 ~ 2012  
課題番号： 23656016  
研究課題名（和文） 自発的液晶－液晶ナノ相分離構造を利用したランダム分布帰還型  
レーザー発振  
研究課題名（英文） Random and distributed feedback laser action using spontaneous liquid  
crystal-liquid crystal nano-scale phase separation  
研究代表者  
高西 陽一（TAKANISHI YOICHI）  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号： 80251619

## 研究成果の概要（和文）：

本研究は、棒状コレステリック液晶－屈曲型液晶二成分混合系におけるナノ相分離構造を作製し、ランダム分布帰還型フォトニック効果を検証、さらに金ナノ粒子を展開しプラズモニクス現象も組み合わせるさらなる効率化向上を目指した。小角X線散乱測定よりコレステリック液晶を形成する液晶2種が、屈曲型液晶との混合により相分離を確認し、最終的に良好なフォトニックバンド構造体は形成されなかった。一方金ナノ粒子を液晶に混合した所、予想に反し配向秩序の高い部分に集まることが明らかになった。以上当初の予想に反する結果が2点明らかになったが、今後は逆にそれを利用した発光増強の試みを行う予定である。

## 研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to fabricate the nano-scale phase separated structure in the cholesteric liquid crystal -bent-core liquid crystal binary system, and to attain the combination of random laser mode and distributed feedback laser mode. Furthermore, gold nanoparticles are dispersed in this system, and we aimed the combination with surface plasmonic effect.

At first, it was found that chiral molecules contained in the cholesteric phase was macroscopically phase separated by small-angle X-ray scattering. To overcome this problem, we tried to find the best condition to make the nano-scale phase separated structure by changing the cooling rate etc, but it was not successful to fabricate the such a structure exhibiting the good photonic band. For the coherent back scattering measurement system,

At the same time, we modified the decan-thiol to gold nano-particle, and check whether particles are accumulated in the lower orientational order region of nematic phase. Unexpectedly, the particles are accumulated in the higher orientational order region.

Under the study, on the other hand, we fabricated the CLC shells as a water-in-oil-in-water (W/O/W) double emulsion using a microfluidic device. The oil phase of the W/O/W emulsion is made up of a CLC phase. The photonic structure in the CLC shell is confirmed by the spatial mapping of fluorescence emission spectra of a dye dissolved in the aqueous core region with a two-dimensional imaging spectrometer. The curious lasing characteristics in the CLC shell are also presented.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

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、フォトニクス

### 1. 研究開始当初の背景

コレステリック (Ch) 液晶は局所的にネマチック (N) 相の配向秩序を有しながら、キラリティにより図 1(a) のようならせん構造を形成し、らせん周期と同じ掌性かつ波長の円偏光を選択的に全反射する光学特性（選択反射）を持つ。この特性は一種のフォトニック効果であり、系に発光色素を混入しレーザー発振等の光増強効果に関する研究も盛んに行われている。一方、新たな相互作用による新規液晶相構造が発現している。申請者が研究を行っている B4 相を示す屈曲型液晶と棒状 N 相液晶 5CB の 2 成分混合系に出現した構造もその一例である。5CB の高濃度側で低温側に新規相 (Bx と命名) が出現することを見出し、動的光散乱の波数依存性から Bx 相では N 相領域と B4 相領域がナノ相分離し、N 相領域のドメインサイズが 400~600nm であることがわかった（なおこの系はマクロ相分離ではなく、熱力学的に 1 相であることを熱測定により確認している）。低分子液晶化合物がナノ相分離構造を示したのは初めてである。このナノ相分離における多重散乱効果によるランダムレーザー発振特性と、Ch 相のフォトニック効果を組み合わせる光増強の効率化が図られないか、ということ考えた。

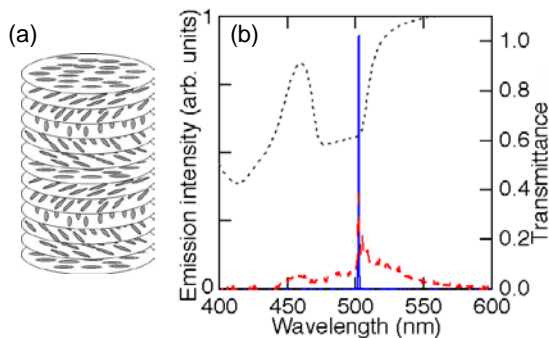


図 1: (a) コレステリック液晶の構造. (b) 含色素コレステリック液晶の選択反射(点線), 低励起発光(破線), レーザー発振スペクトル(実線). 400nm 付近の透過率減少は色素の吸収、460~500nm の透過率減少が選択反射.

### 2. 研究の目的

背景で述べたナノ相分離構造において N 液晶を Ch 液晶に置き換え、屈曲型液晶と混合して同様のナノ相分離構造形成を小角 X 線散乱及び動的光散乱より確認する。さらに発光色素を添加して発光特性を評価し、その光増強効果を検証する。Ch 相領域が 5CB の N 相領域と同様に可視光波長程度であれば、ナノ相分離構造という高次構造により多重散乱し、光のアンダーソン局在によるランダムレーザ特性を示す可能性が高く、Ch 相の分布帰還型レーザ特性と合わせて光増強がより促進する可能性がある。実際に単純な Ch 液晶の光増強効果とどう異なるか比較する。更に金ナノ粒子を添加し、相分離構造の境界に局在することを期待し、更なる光増強が達成できるかも評価する。

### 3. 研究の方法

可視光波長と同じ光学的らせんピッチを有するコレステリック液晶 (ZLI-2293 : MLC6248 = 7 : 3 混合物) を用意し、B4 相が出現する屈曲型液晶 P-8-OPIMB と混合して液晶-液晶ナノ相分離構造を作製する。そして X 線小角散乱ならびに動的光散乱の波数依存性より分子配向ならびに構造サイズを見積もるとともに、その基本光学特性を評価し、単一コレステリック液晶のそれと比較する。更に色素を添加して発光特性を評価し、推定した光増強効果が得られるか、評価する。また金ナノ粒子を更に加えてナノ相分離境界に局在させ、さらなる光増強を目指す。

### 4. 研究成果

初年度は 2 混合系の構造形成とその光学特性を評価する予定であった。まず混合系に関

して、小角X線散乱測定を行い、従来のネマチック相-B4相混合系のような構造ができているか測定した。結果図2に示すように、フィラメント構造に起因する層構造周期の回折以外に、別の回折ピークが観測された。色々検討した結果、この回折ピークはコレステリック液晶を形成するキラル材単体において観測されるスメクチック層周期構造に対応するものであることがわかった。これはコレステリック液晶を形成するネマチック液晶とカイラル液晶が、屈曲型液晶との混合によって相分離してしまったことを示唆するものであり、

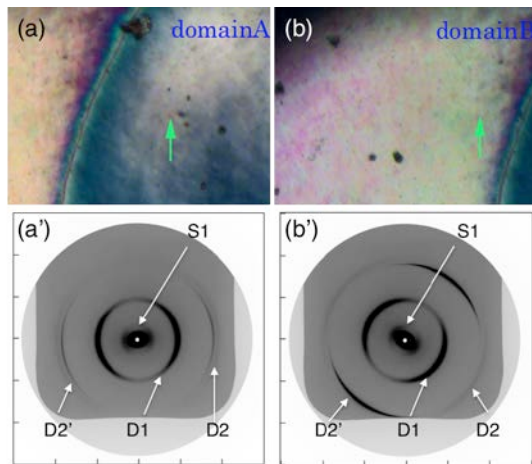


図2: コレステリック-屈曲型液晶におけるマイクロビーム二次元小角散乱X線像(a', b'). D1, D2は屈曲型液晶のナノフィラメントからの1次, 2次回折像で、その他に相分離したカイラル剤のスメクチック層構造に起因する回折像が観測される。しかもその配向方向は二通りあることがわかった。(a, b)は照射場所の偏光顕微鏡写真

このままでは想定していた構造を形成していないことがわかった。この推定結果は分光測定による選択反射バンドが消失している(図3)ことから支持される。更に検討を重ねた結果、この相分離は混合系作成時の昇降温速度に依存することがわかってきた。この最適化条件を調査したが、最終的に優良な発光特性をもつ構造を達成することはできていない。

一方、ランダムレーザー発振に重要な光子の散乱平均行路長を見積もるためのコヒーレント後方光散乱測定系は立ち上げネマチック相単体の測定は行い、測定可能であることは確認できた。

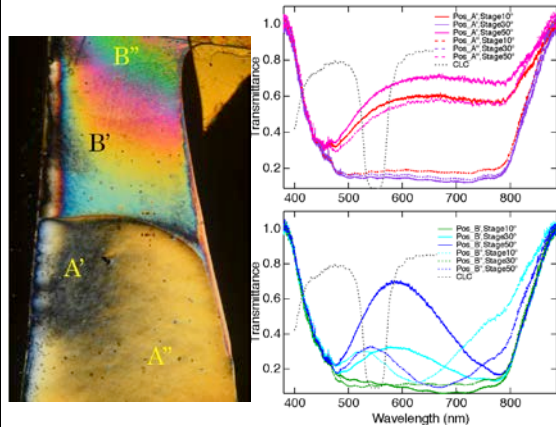


図3: マイクロビーム二次元小角散乱X線測定照射部の透過スペクトル。左は照射部写真、右は透過スペクトルでクロスニコル下での試料回転角依存性を示す。

また液晶に金ナノ粒子を分散させるため、まずデカンチオールを修飾し、ネマチック液晶に分散させ、紫外光照射により空間的にネマチック配向秩序の変調を生じさせて金ナノ粒子が輸送できるかをチェックした。図4は金ナノ粒子からの発光スペクトルで微弱であるが差スペクトルから450~500nm付近に報告されているのと同様の発光が観測される。

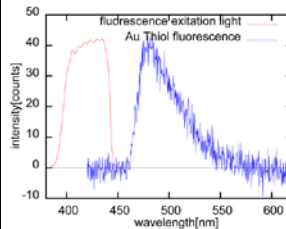


図4: ネマチック液晶中に分散したチオール修飾金ナノ粒子の発光スペクトル(青). 赤線は励起光スペクトル。

この系に関して局所的に紫外光照射した際の液晶の複屈折の空間依存性を図5(a)に、金ナノ粒子からの発光強度の空間依存性を図5(b)に示す。y=150~300 μm付近の複屈折の低い領域が丁度紫外光照射領域に該当し、その他の非照射領域に比べて照射域のネマチック配向秩序度が下がっていることを示している。それに対応して、金の発光強度も照射域で低いことが見てとれる。対称性の高い分子形状をもつ不純物は液晶の配向秩序の低い領域に輸送されることがこれまでの経験からわかっているが、この系では予測に反し配向秩序度の高い方に対称性の高い(と推測される)金ナノ粒子が集まっている結果を示唆するものである。この理由については未解決であるが、修飾したデカンチオール鎖が液晶場中で異方的に配向している可能性もある。この件に関しては鋭意研究継続中である。

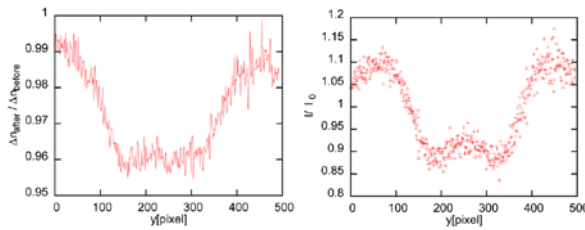


図5: ネマチック液晶場中に局所的に紫外線照射した際の複屈折の空間依存性(左)と分散した金ナノ粒子からの発光強度空間依存性(右).

一方研究の進捗中に、コレステリック液晶層と水層からなるナノ複合構造における光増強への研究への発展も図り、マイクロフリューイディクスを使って図6のようなコレステリック液晶エマルジョンを作成し、水溶性発光色素または疎水性発光色素を添加してそれぞれからの全方位レーザー発振を確認し(図7)、欧文誌へ投稿した。

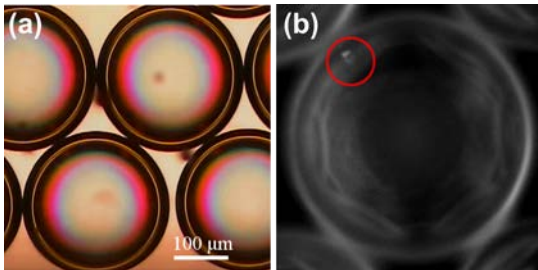


図6: 作製したコレステリック液晶エマルジョンの顕微鏡写真(a)と蛍光顕微鏡像(b).

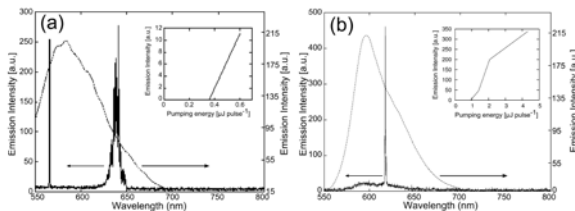


図7: コレステリック液晶エマルジョンから得たDFBモードのレーザー発振スペクトル(a)とDBRモードのレーザー発振スペクトル(b)

## 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 1 件)

Controlled Fabrication and Photonic Structure of Cholesteric Liquid Crystalline Shells, Yoshiaki Uchida, Yoichi Takanishi, and Jun Yamamoto, Adv. Mater. 2013, 4 Page DOI: 10.1002/adma.201300776 (査読有)

[学会発表] (計 1 件)  
フロンティアソフトウェア開発専用ビームライン産学連合体第二回成果報告会 (2013年01月09日~2013年01月10日九州大学)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

高西 陽一 (TAKANISHI YOICHI)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 80251619

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: