

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610123

研究課題名(和文) 液晶中の転傾の形状を模倣した無機構造体を用いた新液晶相の創出法の確立

研究課題名(英文) Creation of new liquid crystalline phases by using inorganic materials mimicking the disclination lines of liquid crystals

研究代表者

内田 幸明 (UCHIDA, Yoshiaki)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：60559558

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フラストレート液晶相であるコレステリックブルー相IIの転傾を模倣した構造体であるポーラスカーボン・ポーラスシリカ・テトラポッド型酸化亜鉛の合成に成功し、コレステリック相との複合体の観察により、合成した構造体が液晶の配向場に大きく影響することを見出した。これと合わせて、今後の転傾模倣構造体-液晶複合体の内部構造を調べるための時間領域差分法による光伝播シミュレーションについても研究を行い、コレステリック液晶エマルジョン中の光伝播について明らかにした。さらに、リトロピック液晶中における高分子ナノシートの合成についても成功した。

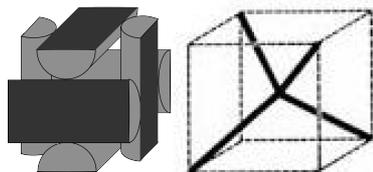
研究成果の概要(英文)：We synthesized porous carbon, porous silica, and tetrapod-shaped zinc oxide particles mimicking the disclination lines of cholesteric blue phase II that is one of frustrated liquid crystalline phases. And, when these synthesized inorganic structural materials were added to cholesteric liquid crystalline phases, which are not frustrated liquid crystalline phases, we found that these inorganic materials strongly affected the structures of the director field in the host liquid crystalline phases. In addition, to clarify the internal structure of the complexes of the inorganic materials and liquid crystalline phases in the future, we developed finite-differential time-domain simulation method for liquid crystalline phases and analyzed the light propagation behavior in a cholesteric liquid crystalline emulsion. Furthermore, we developed the synthetic method of polymer nanosheets in lyotropic liquid crystalline phases.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：液晶 転傾 三次元無機構造体 配向欠陥 転傾

1. 研究開始当初の背景

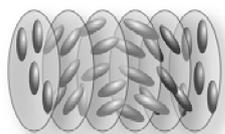
(1) 配向秩序を持つ流体である液晶相のうち、フラストレート (F) 相と呼ばれる一群の相は、配向秩序が低く高エネルギーの配向欠陥 (転傾) が、配向秩序の高い部分と複雑に絡み合った構造を持つ。中でも、コレステリックブルー相 (BP) は光の波長程度の三次元周期構造を持つ液晶相であり、光と強く相互作用する三次元フォトニック結晶として注目されている。



二重ねじれシリンダー 転傾構造

BP II

しかし、BP は二重ねじれシリンダー構造を支える高エネルギーの転傾を含む F 相であり、転傾エネルギーが原因で温度領域が非常に狭い (1~2 K)。一方、BP と隣接する広い温度領域で安定なキラルネマチック (N*) 相は、二重ねじれ構造よりも高エネルギーの一重ねじれ (らせん) 構造を持つが転傾を必要としない、F 相ではない液晶相 (NF 相) である。



N*相の一重ねじれ

(2) BP に高分子やナノ粒子 (数 nm) を混合すると転傾のエネルギーが低下し、N*相を BP に置換して BP の温度領域を劇的に拡大できることは知られている[1]。この安定化法を用いると電気光学応答の速度が非常に高い液晶ディスプレイを作製することが可能であるため、応用上も注目されている。しかし、この方法では BP が発現する物質を使用する必要があり、元の BP 以外の F 相は出現しない。我々は、F 相の転傾部位の構造を別の物質で再現し、フラストレート相ではない液晶相と複合化すると、フラストレート相を発現すると予想した。

2. 研究の目的

(1) 原理的には、F 相の転傾部位を別の物質で再現できれば、F 相以外の液晶相との複合化によって、あらゆる F 相が実現できるはずである。本研究では、この普遍的手法の可能性を探るため、NF 相である N*相との複合化により、F 相である BP II を誘起する、転傾模倣構造体を開発することを目的とした。

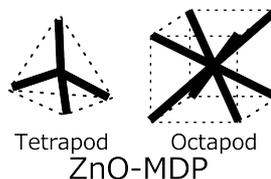
(2) 予備的にポラスカーボン (PC) の合成を行い、可視光領域のフォトニックバンドギャップ (PBG) を持つ N*液晶を浸透させたところ、PBG の消失は確認できたが、BP II が発現したかどうかは判明していなかった。この予備研究の結果も参考に、本研究では、当初、1. BP II の転傾の部分構造を持つ PC に N*液晶を浸透させる方法と、2. BP II の転傾の部分構造の形状を持つテトラポッド型酸化亜鉛 (T-ZnO) を N*液晶中に分散させる方法で、それぞれ BP II を誘起できるか確かめ、3. 液晶配向場シミュレーションを用いて本方法で実現可能な F 相を設計し、実際に合成した粒子を NF 相に分散して未知の F 相を発現するか確かめるといった計画を立てた。

3. 研究の方法

(1) 球状の単分散シリカ粒子 (Si-MDP) を鋳型にカーボンを合成することで BP II の転傾構造を模倣した PC を合成した。さらに、N*液晶を合成した PC に浸透させて偏光顕微鏡観察と反射スペクトル測定を行い、BP II が発現するか確かめた。

(2) カーボンよりも吸光度の低いシリカを用いて、ポラスシリカ (PS) の合成を試みた。球状の単分散ポリスチレン粒子 (St-MDP) を鋳型にシリカを合成することで BP II の転傾構造を模倣した PS を合成した。さらに、N*液晶を浸透させて偏光顕微鏡観察と反射スペクトル測定を行い、BP II が発現するか確かめた。

(3) PC・PS の構造では、BP II の転傾の半分は置換されないが、ZnO-MDP は BP II の単位格子中の転傾と同じ形状を持つため、すべての転傾を置換でき、PC よりも BP II を安定化させると考えられる。ZnO-MDP の合成は PC と並行して行う。99.9%の亜鉛粉末を管型焼成炉で空气中・約 900 で焼成することで下図の tetrapod 型 ZnO-MDP が合成できる[2]。本研究でもこの方法に従った。次に ZnO-MDP と N*液晶を混合し、偏光顕微鏡観察と反射スペクトル測定を行い、BP II が発現するか確かめた。



Tetrapod Octapod ZnO-MDP

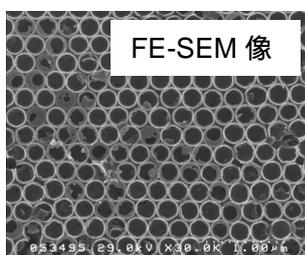
(4) 液晶配向場シミュレーション以上に、光伝播シミュレーションを行うことで、偏光顕微鏡観察等、光学実験による観察結果によって相の同定が容易になると考え、本研究期間には、N*相中の光伝播挙動について、時間領域差分 (FDTD) 法を用いて解析した。特に、N*相のエマルジョン中の多重反射のシミュレ

ーションを行った。

(5) 本研究から派生した液晶と三次元構造体との複合体に関する研究成果として、リオトロピック液晶の一種である超膨潤ラメラ相中における高分子ナノシートの合成について検討を行った。具体的には、オリゴエチレングリコール鎖とアルキル鎖からなる非イオン性の界面活性剤の希薄溶液にスチレンと重合開始剤を溶解し、重合を行った。観察には、AFM を用いた。

4. 研究成果

(1) 数百 nm の Si-MDP によって粒子配列を形成した後、隙間に RF 樹脂を形成し、焼成により形成したシリカ・カーボン複合体のシリカを酸で溶解し、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。300 nm の粒子を用いて作製した PC の FE-SEM 像を下に示す。



この PC に 450 nm 程度のらせん周期を持つ N⁺液晶を浸透させると、PBG が可視光領域から消失した。これは、BP II が発現した場合の PBG と矛盾しない可能性もあるが、PC の吸光度が高く、相の同定は出来なかった

(2) 数百 nm の St-MDP によって粒子配列を形成した後、隙間に TEOS と塩酸の蒸気によるシリカの合成を行い、焼成により PS を合成した。電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察したところ、上記の PC 同様に合成に成功していることがわかった。

PS に N⁺液晶を浸透させると、元の液晶と同じような偏光顕微鏡像を与えた。このことから、PC を用いた場合に、反射スペクトルが変化したのは、PC そのものの吸光度によるものと考えられる。

(3) 単分散性の高い T-ZnO 粒子の合成を行い (雑誌論文 1)、それを液晶中に分散させることに成功した。その際、元の液晶相では不安定な転傾が T-ZnO 粒子によって安定化され、粒子の凝集が抑えられることが明らかとなった。このことから、今後 T-ZnO 粒子の配列を制御することで、BP II を安定化できる可能性がある。

(4) FDTD 法を用いて、N⁺液晶エマルションの複数の液滴間における多重反射の際の光伝播について明らかにした (学会発表 2, 3)。その結果、今までに考えられていた反射挙動

とは異なる波長の光を選択的に反射することが示され、これが実験と合致することを確かめた (雑誌論文 3)。このことから、FDTD 法を用いることで転傾模倣構造体と液晶との複合体の光学測定による相の同定が容易になるものと期待される。

(5) 超膨潤ラメラ相は二分子膜が水中で数 100 nm の間隔で配列した液晶相である。そのため、二分子膜中で高分子ナノシートを合成することで、ナノシート同士が凝集することなく分散液として得られ、また、得られた高分子ナノシートを基板に塗布し、焼成することで、1 nm 程度の厚みのカーボンナノシートが得られることを明らかにした (雑誌論文 2, 学会発表 4-6)。

<引用文献>

H. Kikuchi et al., Nat. Mater. 1, 64 (2002); H. J. Coles et al., Nat. Mater., 11, 599 (2012).

F. Xi-mei et al., Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21, 2056 (2011).

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 3 件)

Y. Uchida,* K. Sakai, K. Yamamoto, N. Nishiyama, Size Control of ZnO Tetrapod in Gas-phase Synthesis using Flow Restrictor, Chemistry Letters, 44, 1188-1190 (2015) 査読有り

DOI: 10.1246/cl.150375

Y. Uchida, T. Nishizawa, T. Omiya, Y. Hirota, N. Nishiyama, Nanosheet Formation in Hyperswollen Lyotropic Lamellar Phases, Journal of the American Chemical Society, 138, 1103-1105, (2016) 査読有り

DOI: 10.1021/jacs.5b11256

K. Yamamoto, Y. Iwai, Y. Uchida, N. Nishiyama, FDTD Analysis of Light Propagation in Cholesteric Liquid Crystalline Droplet Array, Jpn. J. Appl. Phys., in press. 査読有り

[学会発表] (計 6 件)

宇都宮敬子、三留敬人、内田幸明、西山憲和、コレステリック液晶-無機多孔質複合体のフォトリック構造、2013 年日本液晶学会講演会・討論会、2013 年 9 月 8 日-10 日、大阪大学 (大阪府・豊中市)

K. Yamamoto, Y. Iwai, Y. Uchida, N. Nishiyama, FDTD Analysis of Light Propagation in Cholesteric Liquid Crystalline Microcapsules, The 2nd Asian Conference on Liquid Crystals, 2015 年 1 月 19 日-21 日, Busan (Korea).

山本果歩、岩井陽典、内田幸明、西山憲和、時間領域差分法を用いたコレステリック液晶マイクロカプセル中の光伝播解析、化学工学会第 80 年会、2015 年 3 月 18 日-20 日、芝浦工業大学 (東京都・江東区)

西澤巧馬、三留敬人、内田幸明、西山憲和、疎水性有機分子添加による超膨潤ラメラ相の発現、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日-19 日、九州大学 (福岡県・福岡市)

内田幸明、西澤巧馬、西山憲和、超膨潤ラメラ相中におけるナノシートの生成、第五回京都若手ソフトマター研究会、2015 年 3 月 13 日-13 日、京都大学 (京都府・京都市)

内田幸明、西澤巧馬、西山憲和、超膨潤ラメラ相の安定化、2015 年日本液晶学会講演会・討論会、2015 年 9 月 7 日-9 日、東京工業大学 (神奈川県・横浜市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/nishiyamalabo/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

内田 幸明 (UCHIDA, Yoshiaki)
大阪大学・大学院基礎工学研究科・准教授
研究者番号 : 60559558