

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2014～2015
 課題番号：26610132
 研究課題名(和文)分子ラックピニオンギアとSlippy高速応答界面の原理

 研究課題名(英文)Slipperyinterface and molecluar pinion gear

 研究代表者
 山本 潤 (Yamamoto, Jun)

 京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

 研究者番号：10200809

 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：配向秩序を持つ液晶相では、分子の協同的な回転運動を電場印加や光照射によって誘起することができる。一方、セルに封じ込められた液晶分子は、容器の壁面上では分子の配向方向が束縛され、これをアンカリングと呼んでいる。アンカリングは、液晶ディスプレイの機能にとって本質的に重要かつ不可欠な要素となっているが、同時に界面上での分子回転運動を阻害するために、バックフロー(背流)と呼ばれる並進運動が励起され、配向回転によるディスプレイの機能を阻害する。本研究構想では、この現象を能動的に活用し、分子スケールの回転 並進運動変換(分子ラック&ピニオンギア)の原理を研究し、自在に制御することを目的とした。

研究成果の概要(英文)：We demonstrated that the drastic reduction of the driving voltage (<1 order $\sim 10V/10\mu m$) by introducing the slippery interface of the liquid walls under interdigitated in-plane electrodes keeping the nature of the ultra-fast switching dynamics. Slippery interfaces are artificially designed and spontaneously realized by the macroscopic phase separation due to the solvent effects on the liquid crystals. Smooth motion of the C-director is originated by the lubrication of the molecular motion on the slippery liquid interfaces. We have identified the clear change of the mechanism of the electro-optic response of SmC* related to helix motion by analyzing the motion of the Cano's wedge by polarizing microscope. We discussed about the switching dynamics of SmC* on the slippery interfaces both intra and inter helix unwinding/rewinding motions.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：液晶 アンカリング バックフロー 回転と並進運動 ラックアンドピニオン

1. 研究開始当初の背景

液晶秩序の秩序度を空間的に変調することで、秩序度の低いところに分子や粒子をトラップする原理を提唱し、アゾ液晶分子をUV光により光異性化することで分子マニピュレータの試作機を実現した。この方法によれば、分子自体に光に対する直接的な感受率が存在しなくても、分子構造、形状・サイズ・相互作用に依存して、選択的に物質を任意の場所に拘束、配置することが可能である。前述の分子マニピュレータでは、液晶秩序自体と分子濃度の空間分布の結合を利用して分子の空間分布を制御する。これとは異なり、本提案における分子ラック&ピニオンの原理とは、液晶秩序内に人為的に導入した界面の性質を制御することにより、液晶秩序のミクロな協同的分子回転運動と並進運動の動的結合を物理的に理解・利用して、分子回転制御と分子輸送との間の関係を制御する。一方、Slippery 高速応答界面の原理は、界面の動的状態を制御し、完全フリーに回転できる界面とすることで、前述の分子ラック&ピニオンの原理の極限状態として実現される。

物質内のナノ構造の空間構造の制御については、数多くの研究が行われており、新しい構造を持つ物質が生み出されている。一方で、界面の動的性質、すなわち界面上/間での分子運動性や界面自体の運動に着目した研究は多くはない。これは着目されている空間構造が、固体やガラスといった硬い界面により形成されていることに起因する。しかしながら、界面の動的性質とは、外場に対する応答性や物質の機能性に直接関係するキープポイントである。特に、柔らかくて揺らぎやすく、分子の界面上における回転・並進拡散や、界面間の透過を許容するソフトマターでは、界面の動的性質を基礎物理学的に理解することは本質的に重要であり、新しい機能性物質を設計、応用するためにも、大きな役割を果たす。また、薄膜上の高分子の液体-ガラス転移について、界面の低次元性がもたらす効果について知見を得ることは、基礎物理学的な観点からも興味を持たれる。

2. 研究の目的

配向秩序を持つ液晶相では、分子の協同的な回転運動を電場印加や光照射によって誘起することができる。一方、セルに封じ込められた液晶分子は、容器の壁面上では分子の配向方向が束縛され、これをアンカリングと呼んでいる。アンカリングは、液晶ディスプレイの機能にとって本質的に重要かつ不可欠な要素となっているが、同時に界面上での分子回転運動を阻害するために、バックフロー（背流）と呼ばれる並進運動が励起され、配向回転によるディスプレイの機能を阻害する。本研究構想では、この現象を能動的に活用し、分子スケールの回転 並進運動変換

(分子ラック&ピニオン)の原理を研究し、自在に制御することを目的とした。

3. 研究の方法

溶媒効果とアゾ色素の光励起効果により、界面のモデルとなる液晶-液体界面を液晶セル中に試作する。現象を解明するためのモデル物質としては、強誘電性液晶(SmC*相)のみを用い、分子回転運動を励起するため櫛場電極による電場印加とUV励起光を用いる。液体界面では、固体表面とは異なり、分子レベルの運動が解放されている。この動的状態変化により、分子回転運動と分子並進運動との動的結合係数が変化し、Slipperyな自由回転状態(界面:液体状態)となることを確かめる。この状態は、液晶ディスプレイにおける低しきい値電圧、高速化の原理としても重要であり、既存の液晶表示デバイスとの比較を定量的に行った。

4. 研究成果

【Slippery 界面】 SmC*液晶試料に混合物を混ぜると、適当な条件(温度、濃度等)では等方相との相共存状態となる。例えば Azo 色素分子を混合して UV 照射すると相分離が誘起され、液体相は電極をぬらして電極上に集まり Slippery な界面を持つ液体領域が形成される。特にこの方法では、Slippery な界面の有無による電場応答の違いを UV 光で制御し、確認できる(Fig.1)。応用上は Azo の光吸収が問題となる場合もあるので、温度や重合誘起の相分離を用いることで同様の Slippery 界面が実現できる。

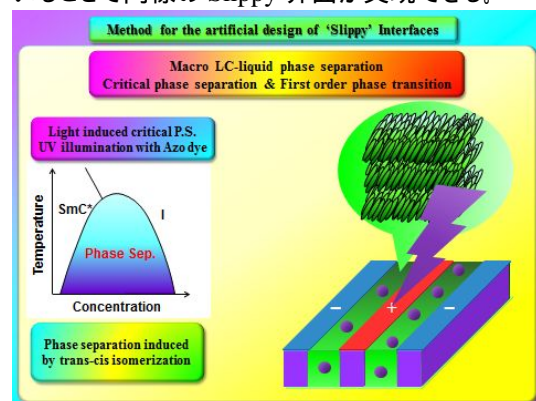


Fig.1 IPS(インプレーン)電極セルの中に形成される光誘起相分離による Slippery 界面

【しきい値電場の低減とショートピッチ SmC*による黒の改善】 紫外域に選択反射を有するピッチの短い DIC 社の強誘電性液晶混合系 (FY8012) に、アゾ色素分子(Azo-Acrylate)を3wt%程度混合して、垂直配向剤で垂直配向処理を施した、Cr-IPS 電極(電極間距離 10 μ m ピッチ)を蒸着したガラス 2 枚(電極は上下とも存在)の間に 5 μ m の厚みで試料を封入し試験用液晶セルとした。1kHz の矩形 AM 変調波(変調周波

数 1Hz)を印加した場合の透過光強度の振幅電圧依存性を Fig.2 上図)に示す。UV 照射前(青線)、すなわち Slippery な界面形成前は振幅 $\pm 15V$ 印加で 4%程度の微弱な透過光しか得られない。(ここで、SmC*相は有極性であり、十分な高速応答性を有するので、1kHz, $\pm 15V$ の駆動電圧に完全に追従することに注意して欲しい)。一方、UV 照射を行って Slippery な界面を形成させると、透過光強度は $>60\%$ となり、白色光源による測定における飽和強度に近づいていることがわかる(赤線)。すなわち、駆動電圧は 1 桁以上改善されている。さらに、AM 変調駆動時の偏光顕微鏡写真を下図(1.5V/ μm)に示す。DH-FLC モードでは、Off(電圧 0)時においてはらせんにより C ダイレクターの方位分布が完全に一様となり擬等方性を示す。さらにショートピッチの FY8012 では、ピッチの選択反射、界面におけるピッチの飛び(いわゆるカノの楔)、C ダイレクターの配向揺らぎの影響を受けず、極めて良好な黒が実現される。一方で高電圧印加時には、強い透過光強度($>60\%$)を得ることができる。

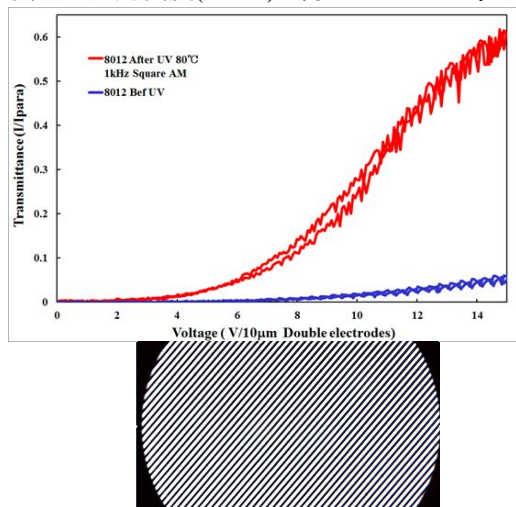


Fig.2 (上図)透過光強度の印加電圧依存性。青線は Slippery 界面の形成前、赤線は Slippery 界面形成後。大きな透過光が得られる(駆動電圧の低減を意味する。); (下図)Slippery 界面における電圧 On 時の偏光顕微鏡写真

【高速応答】 1kHz の 3 段変化(0-V-0(-V)-0)、波形を印加することで、FY8012 の応答速度を評価した(Fig.3)。Slippery な界面を導入する前(Fig.3 下図)では透過光強度は 4%と低いものの、SmC*相本来の特性である高速応答($\sim 30\mu\text{sec}$)が確認できる。UV 照射後は光の透過率が 60%に増大するが、応答速度は照射前と同じ $30\mu\text{sec}$ を保っていることが証明された。最大透過光強度は印加電圧に強く依存する(青 赤)が、応答時間はいずれも高速応答を保っていることがわかる。さらに、最大透過光強度は、らせんの変形と関係して、電圧の印加履歴にも強く依存する。

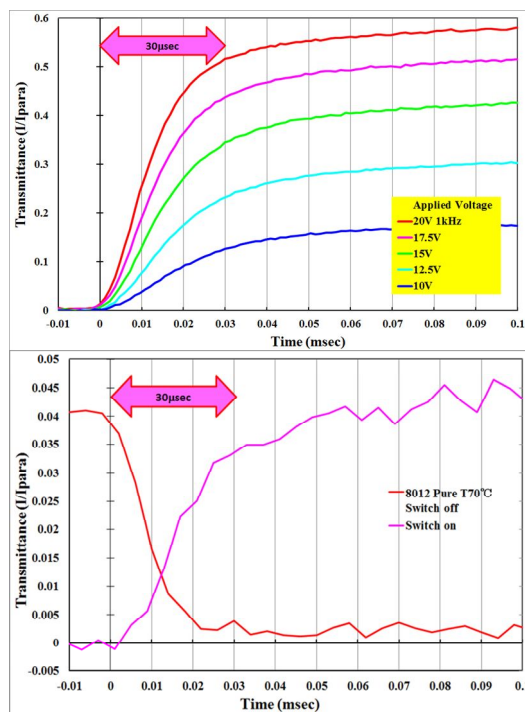


Fig.3 電圧 On 及び Off 時の透過光変化の応答速度。(上図)Slippery 界面 (下図)固体垂直配向膜上 Slippery 界面無。

【Cダイレクターの polar order と On/Off 時の応答速度加速原理】 上述のらせん変形に関係して、過去の電圧印加で形成された C ダイレクターの偏在は、その後の電場印加に対して有極性の電場応答を誘導する。一方、電場切断後に C ダイレクターの一様方位分布を回復(無極性分布)したり、らせん変形を修復する運動は遅い(Fig.4 青線 $\tau \sim 1\text{msec}$)。そこで有極性を積極的に利用し、電場 On/Off 時の C ダイレクターの運動を加速したり、透過光強度を増強することができる。例えば、一様な方位分布の回復前に、逆極性の短時間パルスを印加すると Off 時の回復を加速できる(Fig.4 赤線)。

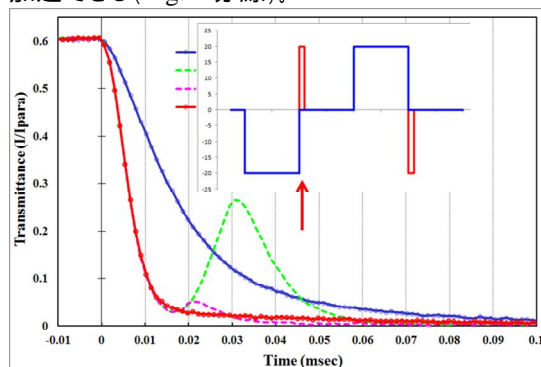


Fig.4 反極性の短時間パルスを印加し、偏極状態の C-director を逆向きに回転させて、電圧 Off 時の応答速度を加速することができる。

【らせん構造自体の変形と低速モードの励起】 Fig.2 において確認した $30\mu\text{sec}$ の高速応答は、基本的にらせん変形を伴わない、らせ

ん内の C ダイレクターの方向分布の偏在化運動である。これに対して Fig.5 上図に示すように、スイッチ On 時のらせん変形による透過光強度変化は、印加電圧強度に依存してゆっくり変化するモードが存在する (FY8012 の場合には 1~数 msec の応答時間)。特に Slippery な界面上では弱い電場でも十分な時間をかけることで大きな透過光を得ることができる (応答速度は電圧が低くても高くても (青及び赤) 早い、中間の電圧強度 (緑) では遅くなる)。このらせん変形運動の結果、電圧 Off の時の応答時間も大きく変化する。Fig.5 下図は電圧 Off 時の黒への緩和を、直前に印加していた電圧印加時間依存性として示したものである。直前の電圧印加時間が短い場合、~30 μ sec で黒に復帰する (赤) が、印加時間が長くなるにつれて、黒への復帰時間は~1msec まで減速する。黒への復帰応答は、らせん変形が復帰した後らせん内で偏在化した C ダイレクターが一様な分布を取り戻す 2 つの運動からなると考えられる。

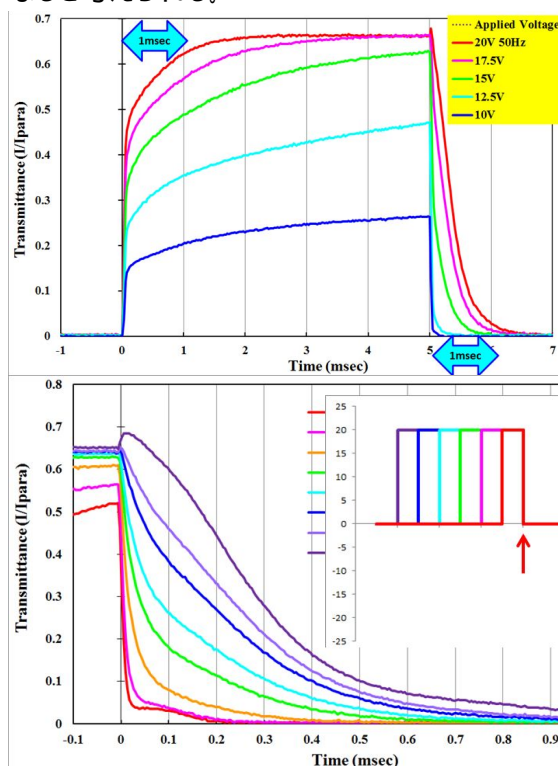


Fig.5 透過光強度変化の応答速度 (低速度領域) (上図) 電圧 On 時、(下図) 電圧 Off 時、電圧 Off 時の応答速度は、電圧 On の状態を継続した時間にも強く依存して変化する。

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 12 件)

①液晶秩序中のフラストレーションと粘弾性ダイナミクス、山本 潤、液晶、査読有、**20**、2016、4-18。

②M. J. Kim, J. H. Park, J. Yamamoto, Y. S. Kim and G. Scalia, Electro-optic switching with liquid crystal graphene, Physica Status solidi (RRL), 査読有、2016、1-7。

DOI: 10.1002/pssr.201600038

③S. Bono, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Effects of layer order on the mobility of mesogenic molecules in SmA liquid-crystalline emulsions, Europhys. Lett., 査読有、2016, **113**, 56004 (5P) (2016).

DOI: 10.1209/0295-5075/113/56004

④H. Sasaki, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Achiral flexible liquid crystal trimers exhibiting chiral conglomerates, Soft Matter, 査読有、2016, **12**, 3331-3339。

DOI: 10.1039/c5sm02969d

⑤ E. Gorecka, N. Vaupotic[˘], A. Zep, D. Pociecha, J. Yoshioka, J. Yamamoto, and H. Takezoe, A Twist-Bend Nematic (NTB) Phase of Chiral Materials, Angew. Chem., 査読有、2015, **127**, 10293–10297。

DOI: 10.1002/anie.201502440 10.1002/ange.201502440

⑥A. Yoshizawa, Y. Kato, H. Sasaki, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Chiral conglomerates observed for a binary mixture of a nematic liquid crystal trimer and 6OCB, Soft Matter, 査読有、2015, **11**, 8827-8833 (2015)。

DOI: 10.1039/c5sm02121a

⑦ S. Bono, M. Yokoyama, Y. Takanishi and J. Yamamoto, The effect of the liquid-crystalline order on releasing dye molecules from liquid-crystalline nanoemulsions, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有、2015, **610**, 157-162。

DOI:10.1080/15421406.2015.1025625

⑧H. Sasaki, Y. Takanishi, J. Yamamoto, and A. Yoshizawa, Supermolecular Bent Configuration Composed of Achiral Flexible Trimers Exhibiting Chiral Domains with Opposite Handedness, J. Phys. Chem. B, 査読有、2015, **119**, 4531-4538。

DOI: 10.1021/jp512710r

⑨M. Murase, Y. Takanishi, I. Nishiyama, A. Yoshizawa and J. Yamamoto, Hyper Swollen Perfluorinated Smectic Liquid Crystal by Perfluorinated Oils, RSC Adv, 査読有、2015, **5**, 215-220。

DOI: 10.1039/C4RA12938E

⑩ S.Bono, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Isotropic-to-nematic phase transition of liquid crystals confined in nanoemulsion droplets, Euro. Phys. Lett., 査読有、2015, **109**, 26004(4P).

DOI: 10.1209/0295-5075/109/26004

S. Kashima, Y. Takanishi, J. Yamamoto and A. Yoshizawa, Flexible taper-shaped liquid crystal trimer exhibiting a modulated smectic phase, Liquid Crystals, 査読有、2014, **41**, 1752-1761.

Y. Kimoto, A. Nishizawa, Y. Takanishi, A. Yoshizawa and J. Yamamoto, Layer modulated smectic-C phase in liquid crystals with a terminal hydroxyl group, Phys. Rev. E, 査読有、2014, **89**, 042503.

〔学会発表〕(計 16 件) 国際会議のみ

1) T. Fujito, I. Nishiyama, J. Yamamoto, and Y. Takanishi, Anomaly of the homeotropic alignment in the nematic phase of compounds exhibiting the N-SmC phase sequence, CC3DMR, Inchon, South Korea, 2014.6.23 (Invited)

2) Jun Yamamoto, Isa Nishiyama, Electro-optic response of the homeotropic SmC* attached on the slippery interfaces - Drastic reduction of threshold for the in-plane electric field -, ILCC2014, Dublin Ireland, 2014.7.1.

3) HyeRan Jo, Giusy Scalia, Jan Lagerwall, Yoichi Takanishi and Jun Yamamoto, Second order phase transition in hyper swollen lyotropic liquid crystals, ILCC2014, Dublin Ireland, 2014.7.1.

4) Jun Yamamoto, Isa Nishiyama, Critical Phenomena in the Mixture of Cholesteric and Smectic Blue Phases, ILCC2014, Dublin Ireland, 2014.7.1.

4) S.Bono, M.Yokoyama, Y. Takanishi, J. Yamamoto, The effects of liquid-crystalline order on releasing dye from the core of liquid-crystalline nano-emulsions, ILCC2014, Dublin Ireland, 2014.7.1.

5) Kanako Hata, Yoko Ishii, Yoichi Takanishi, Jun Yamamoto, Dynamic Light Scattering Measurement for the Twist Distortion Elasticity under the Reflection Scattering Geometry, ILCC2014, Dublin Ireland, 2014.7.1.

6) Jun Yamamoto, HyeRan Jo, Yoichi Takanishi, Giusy Scalia, Jan Lagerwall, Second order phase transition in hyper swollen lyotropic liquid crystals, IJLCW2014, Ravenna, Italy 2014.7.7, (Invited).

7) S.Bono, M.Yokoyama, Y. Takanishi, J. Yamamoto, The effect of the layer order on

the mobility of liquid crystal molecules in nano-emulsions, 2nd ACLC, Busan, South Korea, 2015.1.19.

8) Junghyun Noh, Irena Drevensek-Olenik, Jun Yamamoto and Jan Lagerwall, Dynamic and complex optical patterns from colloids of cholesteric droplets, SPIE-Opto 2015, San Francisco, U.S., 2015.2.11. (Invited)

9) J. Yamamoto and I. Nishiyama, Design and realization of the slippery interfaces for low voltage driving of fast ferroelectric liquid crystal, CC3DMR, Pusan, South Korea, 2015.6.18. (Invited).

10) J. Yamamoto and I. Nishiyama, Slippery Interfaces: Drastic reduction of driving voltage for ultra-fast switching SmC* by the lubrication of the motion of C-director on the slippery interfaces-, 15th FLC, Prague, Czech Republic, 2015.7.1.

11) S.Bono, Y.Takanishi and J. Yamamoto, The nematic order induced by anchoring surface of nanoemulsion droplets, 15th FLC, Prague, Czech Republic, 2015.7.1.

12) J. Yamamoto and I. Nishiyama, Slippery Interfaces : Low driving voltage and ultrafast switching for DHFLC mode-, IMID2015, Daegu, South Korea, 2015. 8.20. (Invited).

13) J. Yamamoto and I. Nishiyama, Low voltage driving and ultra-fast switching of SmC* on the slippery interfaces -Dynamics of C director in the intra and inter helix deformations-, 16th OLC, Sopot Poland. 2015.9.14.

14) K. Hata, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Measurement of the twist distortion elasticity in swollen chiral smectic liquid crystals using dynamic light scattering, 16th OLC, Sopot Poland. 2015.9.14.

15) S.Bono, Y. Takanishi and J. Yamamoto, The mobility of liquid crystalline molecules in the core of nanoemulsion droplets, 16th OLC, Sopot Poland. 2015.9.14.

16) M. Yamashita, Y. Takanishi and J. Yamamoto, Spontaneous slippery interfaces created by the interface melting effect. SPIE-Opto 2016, San Francisco, U.S. 2016. 2.17.

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :

番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 潤
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号 10200809

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし