

研究課題別評価

1. 研究課題名 液晶秩序のナノ組織化による高速電気光学効果の発現

2. 研究者氏名 菊池 裕嗣

3. 研究の狙い：

液晶相には多種多様な状態が存在し、分子構造や温度などに応じて極めて特異な性質を示す場合がある。しかし、そのような性質が観測される温度域は一般に狭く、それを実用技術へ応用することは困難視されていた。ネマチック液晶のネマチック相-等方相転移温度近傍では、巨視的には等方相であるが微視的にはネマチック秩序を有する状態が現れる。この状態で異常に大きな電気複屈折効果 (Kerr 効果) が発現し、高速電気光学デバイスへの応用が期待できる。しかしながら、その状態が現れるのはネマチック相-等方相転移温度直上の 1~2K 程度である。また、ブルー相と呼ばれる液晶相では、可視光の波長オーダーの三次元格子構造が形成され、三次元フォトニックバンド(ストップバンド)を示す。しかしながら、ブルー相は、一般にコレステリック相と等方相の間のわずかに 1K の温度範囲でしか出現しない。本研究では、液晶中に高分子を導入することにより液晶のナノ組織構造や熱力学的バランスを制御し、上記の不安定な状態を幅広い温度範囲で安定に発現させることを検討した。

4. 研究結果：

4-1 高分子によるネマチック秩序のナノ組織化と高速電気光学応答

(1) 液晶と相溶性の高い高分子の探索

液晶の長距離秩序構造を高分子ネットワークによりナノレベルに微細化し擬等方相を形成させるためには液晶と相溶性の高い高分子を用いる必要がある。相溶性が不十分であると高分子が凝集しマクロな相分離を形成するため目的とする構造が達成できない。そこで、液晶基と類似の分子構造を側鎖として有するアクリル酸エステルを合成し、液晶中で光重合を行った。その結果、高分子がマクロな相分離を起こすことなく液晶中に均一に分散することが明らかとなった。また、液晶基と類似構造を有しない高分子においてもフッ素系液晶と高い相溶性があることが見出された。

(2) Kerr 係数に対する高分子の液晶性の影響

シアノピフェニル基を側鎖として有するアクリル酸エステルは液晶性を示すが、側鎖をシアノフェニル基とすると液晶性を示さない。これらのそれぞれを主成分とする高分子ネットワークを液晶中で形成させ、Kerr 効果を比較した。シアノピフェニル基を含む高分子ネットワークを用いた試料では、電界誘起複屈折の大きさを示すパラメータである Kerr 係数が液晶単独の場合と比較して僅かではあるが増大した。一方、シアノフェニル基の場合、逆に減少した。この結果は、シアノピフェニル基が液晶分子のネマチック的短距離秩序を安定化する働きをもつものに対して、シアノフェニル基は逆に乱す方に作用していることを示唆する。

(3) Kerr 係数に対する高分子の架橋密度の影響

一般に、液晶の秩序領域の大きさを表す相関長は温度の増加と共に減少する。もし高分子ネットワークの網目サイズが温度と共に増大し液晶秩序の相関長の減少を補償することができれば、(高分子ネットワーク/液晶)複合系における異常 Kerr 効果の発現温度範囲を拡大できることが期待できる。水素結合は、加熱により解離することが知られている。そこで、高分子ネットワークの架橋点の一部を水素結合で置き換え、Kerr 係数の温度依存性を検討した。その結果、Kerr 係数は、低分子液晶単独の Kerr 係数($1.2 \times 10^{-10} \text{ mV}^{-2}$)の二倍程度、大きな Kerr 係数を示す代表例として知られているニトロベンゼンの 100 倍以上の大きさを示した。

(4) 電気光学応答

上記 (2) の試料で Kerr 効果の応答時間を測定したところ、10 マイクロ秒前後でありネマチック状

態における一般の液晶の応答 (10 ミリ秒) より遙かに高速の応答が観測された。

4-2 高分子による液晶ブルー相の安定化と高機能化

ネマチック低分子液晶にキラルドーパントを混合させることにより分子配列にらせん構造が誘起され、コレステリック相が形成される。キラルドーパントの濃度によりらせん構造のピッチ長を適切な大きさに調整すると、コレステリック相と等方相の間の約 1K の温度範囲にブルー相が確認された。ブルー相は可視光の波長オーダーの 3次元周期構造を有する極めて特異な液晶として知られている。ブルー相は、光変調素子やチューナブルフォトニック結晶としての応用が期待できるが、そのためには発現温度の狭さを解決する必要があった。ブルー相を示す低分子液晶試料にアクリル酸エステルモノマーとジアクリル酸エステルモノマーを 6~7mol%添加して、ブルー相を保持しながら光重合を行ったところ、ブルー相の温度範囲が 100 K 以上に広がった (高分子安定化ブルー相)。ブルー相は構造欠陥と共存する相であるが、高分子はこの欠陥内に濃縮され欠陥を安定化していると考えられる。すなわち、ブルー相は分子配列の弾性エネルギーと欠陥の熱エネルギーのバランスの上で発現する相であるが、高分子が欠陥内に入ることによってこのバランスが大きく変化しブルー相の熱力学的安定性が増したと考えられる。高分子安定化ブルー相は光学的に等方性であるが電界を印加すると複屈折が誘起される。その応答時間は、高温ほどまた高分子の分率が増加するほど短く(高速に)なり 10 マイクロ秒 ~ 100 マイクロ秒であった。

5. 自己評価 :

Kerr 効果材料の研究では、研究実施期間の後半になって相溶性の良好な液晶と高分子の組み合わせが見出された。この系では、高分子誘起等方相で異常な Kerr 効果が観測されており、今後、適切に架橋して高分子ネットワークを形成できれば、目標としていた「巨視的には等方相であるが微視的にはネマチック秩序を有する状態」を幅広い温度範囲で実現できると考えられる。今後、高速光スイッチング材料への応用を進めていきたい。

ブルー相はキラル分子によるねじれ力と分子配列が連続につながる空間トポロジーの「競合」の結果生ずるとされ、フラストレート相の一種として分類される。液晶には、ブルー相以外にもフラストレート相が多数存在し、独特の特徴を有している。本研究で見出された高分子安定化効果は、「競合」のバランスを大きく変えたことによると推察されるが、このメカニズムが他のフラストレート相に適用できれば、新規な機能性物質の創出につながると期待される。また、ブルー相の 3次元周期構造に基づく光閉じこめ効果を低閾値レーザー発振媒体や微小光回路など新規光学デバイスへ応用展開する予定である。

6. 研究総括の見解 :

高分子ネットワークを有する液晶の最適化により、温度範囲の広いブルー相を実現し、さらに、大きな Kerr 効果を得たことは、液晶の高速応答分野への応用上重要である。企業からの関心が高く、実用上の重要性が伺える。

7. 主な論文等 :

論文

1. H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, "Polymer-stabilized Liquid Crystal Blue Phases", *Nature Materials*, Vol. 1, pp. 64-68(2002).
2. 菊池裕嗣、阿部 洋、入江博文、梶山千里, "(高分子 / 液晶)複合系におけるナノ構造の制御と高速電気光学効果", *高分子論文集*, Vol. 59, pp. 602-607(2002).
3. H. Abe, H. Kikuchi, T. Kajiyama, K. Hanabusa, T. Kato, "Morphological Studies of a (Self-assembling Oil Gelator/Liquid Crystal) Composite System", *Liquid Crystals*, Vol. 29, pp.

1503-1508 (2002).

4. H. Abe, H. Kikuchi, K. Hanabusa, T. Kato, T. Kajiyama , 'Improvement of Light Switching Contrast of Liquid Crystalline Composite Gel by Adding Polar Organic Solvent ', Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 399, pp.43-52(2003)
5. H. Abe, H. Kikuchi, K. Hanabusa, T. Kato, T. Kajiyama , 'Morphology Control of Liquid Crystalline Composite Gels Based on Molecular Self-Assembling Kinetics ', Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 399, pp. 1-15(2003)
6. Y. Haseba, N. Otsuka, H.Abe, H.Kikuchi, T.Kajiyama: 'Electro-optical Properties of Liquid Crystal Molecules in the Induced Isotropic state by Polymer Network ', Trans. Mat. Res. Soc. Jpn (2004) .
7. Y. Hisakado, H. Kikuchi and T. Kajiyama, 'Fast Electro-optical Response for Polymer-stabilized Cholesteric Blue Phases ', Trans. Mat. Res. Soc. Jpn (2004) .
8. K. Uchida, Y. Hisakado, H. Kikuchi, and T. Kajiyama, 'Creation of Large Size Monodomains of Polymer-stabilized Cholesteric Blue Phases ', Trans. Mat. Res. Soc. Jpn (2004).

総説

1. 菊池裕嗣、梶山千里、'三次元周期構造を有する液晶ソフトマテリアル'オレオサイエンス 第3巻第6号 295-300(2003)

招待講演 国内 3 件、海外 2 件

受賞 日本液晶学会論文賞

特許 光学変調素子用液晶材料 特願 2002-132303