# (独)科学技術振興機構創造科学技術推進事業追跡評価用資料

# ERATO 横山液晶微界面プロジェクト (1999-2004)

2010. 11. 19

# 目次

目次	1
報告書要旨	3
横山液晶微界面プロジェクトの展開状況(図)	6
第1章 プロジェクトの概要	7
1.1 スタート時の背景とプロジェクトの狙い	7
1.2 液晶微界面へのトップダウンアプローチ	9
1.2.1 界面配向ミクロパターンによる多重安定液晶状態の実現	9
1.2.2 液晶コロイドの理論、創製、制御	11
1.3 液晶微界面へのボトムアップアプローチ	14
1.3.1 新規キュービック液晶の合成と分子動力学シミュレーション	14
1.3.2 等方性スメクティックブルー相の発見	
1.3.32次元液晶性ラングミュア膜の非平衡ダイナミクス	17
第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況	
2.1 各研究テーマの現在の状況	
2.1.1 メモリー液晶デバイスへの展開	
2.1.2 液晶コロイドの研究	
2.1.3 分子ダイナミカルシステムの研究	23
2.1.4 フォトニック材料の研究	25
2.2 プロジェクトメンバーの活動状況	
第3章 プロジェクト成果の波及と展望	
3.1 科学技術への波及と展開	
3.1.1 代表的論文と被引用件数の推移	
3.1.2 キーワード検索	
3.1.3 配向パターニングの研究	
3.1.4 液晶コロイドの研究	
3.1.5 新しい物質の創出:等方性スメクティックブルー相相	
3.1.6 分子マニュピレータの概念提案とその展開	
3.1.7 分子ダイナミカルシステムの展開	
3.2 社会経済への波及と展望	
3.2.1 メモリー液晶デバイス	
3.2.2 チューナブルなフォトニック材料	
3.2.3 高強度・軽量発泡材料	
3.2.4 分離膜、DDS(Drug Delivery System)	

参考文献	 	 	 

#### 報告書要旨

液晶は、分子間相互作用の異方性が十分大きい分子性液体において、分子配向の無秩 序→秩序転移により生じた高次構造と考えることができ、その高次構造は、液晶分子の 相互作用によるナノメートル領域の分子集団の協同現象により生み出される。液晶の高 次構造と物性に関する研究は、液晶の多様な物性の本質を理解するという科学的観点お よび優れた機能をもった液晶デバイスを創出するという工学的な観点からも極めて重 要な意味を持っているが、横山液晶微界面プロジェクト(以下本プロジェクト)発足当 時は、液晶分子のナノメートル領域の相互作用による高次構造(以下ナノ構造)の発生 メカニズムやナノ構造と物性との関係についての本質的な理解は十分とはいえなかっ た。

以上の背景から、本プロジェクトは、液晶のナノ構造に着目し、微界面(ミクロン以 下に制御された微細構造を持つ液晶界面)が液晶内に誘起する弾性的フラストレーショ ンを足がかりに、液晶が自発的に作り出すナノ構造の起源を探ると同時に、新しいタイ プのナノ構造を創出し、液晶の科学と技術に関する新しいフロンティアを拓くことを目 標に研究が推進された。

本プロジェクトの和名にある「微界面」は、液晶に微界面を形成することによりナノ 構造の本質的な理解を深めるというプロジェクトの方法論を表しており、プロジェクト の英名にある「nanostructured liquid crystal」は、新しいナノ構造の液晶を創出する というプロジェクトの目標を表していた。本プロジェクトは、微細加工・分析によるト ップダウンアプローチと分子合成によるボトムアップアプローチの両方向から微界面 を創出、評価、解析すると共に、理論・シミュレーション、実験物理、化学、電子工学 などを有機的に組合せて分野横断的に研究を推進するという戦略のもとに実施された。

AFM (Atomic Force Microscope 原子間力顕微鏡)の探針により基板表面をミクロサ イズでラビングしたパターンを規則的に形成し、液晶の配向方向がミクロサイズで制御 された微界面を形成することによりメモリー効果を持ったネマティック液晶デバイス を世界に先駆けて実現した。

液晶中に微粒子を分散させた液晶コロイドについて、微粒子表面が液晶の配向を規制 することで液晶中に生じる分子配向の歪場を介して分子配向由来の新たな長距離相互 作用が出現することを利用し、液晶コロイドの理論、創製、制御に関する研究が行なわ れた。その結果、アダプティブメッシュ法の開発や2粒子間に働く液晶の弾性変形を媒 介とした粒子間相互作用の解析などの理論研究に加えて、実験的には、液晶中の2粒子 間に働く力の光ピンセット法による直接測定、光異性化色素を混合した液晶コロイドの 光照射による微粒子分散密度の可逆的制御に成功した。

新しい分子を設計・合成しその自己組織化により高次構造を制御するという考え方に

立脚し、フッ素含有鎖の組込、水素結合相互作用、分子形状異方性、等の協奏的働きに よる多彩な液晶相の形成とそのナノ構造の解析や、液晶分子の両末端にキラル部位を有 する対称なツイン化合物による強誘電性液晶相の創出などに成功した。また、キュービ ック相の生成機構について分子動力学的解析が行なわれ、キュービック相における分子 配位の決定、シミュレーションによるキュービック相の高圧化での不安定化挙動の解明 が行なわれた。

スメクティック相に、それを構成する液晶分子2つを化学的に結合したダイマーを混 合した系において、等方性スメクティックブルー相が発見された。ブルーを発色するミ クロな構造的規則性を持ちながらマクロには完全に等方性を示すという、物質の存在形 態としては全く新規のものであり「等方秩序」と名付けられた。

液晶単分子膜における光誘起分子配向波の発生メカニズムに関し、液晶配向場の自発 的な歪みの効果と光異性化反応の異方性を考慮した連続体モデルが提案され、このモデ ルに基づいた理論解析および数値シミュレーションにより、配向波が生ずるメカニズム が明らかにされた。また、キラル液晶分子で構成される2次元液晶ラングミュア膜では、 水分子の膜を横切る方向での輸送により、キラル液晶分子が集団的に回転する分子モー ターとして振舞うことが発見された

本プロジェクトの研究成果を踏まえて、戦略的創造研究推進事業発展研究「液晶ナ ノシステム」に展開された。

メモリー液晶デバイスに関しては、実用化のためにミクロパターンを効率的形成する ための基礎技術として光配向およびナノインプリント技術の研究が行なわれ、光配向技 術により最大 40mm 四方の領域に表面配向ミクロパターンを数分で作製する技術が開 発されるとともに、ナノインプリントにより形成したミクロパターンにより、メモリー 素子としての性能が確認された。また、液晶分子のアンカリングと表面形状の関連につ いて、弾性論による理論的考察を行い、従来の Berreman の理論の欠陥が見出され、 その修正理論が提案された。

液晶コロイドについては、液晶と気泡粒子との組合せが研究され、スメクティック液 晶に気泡を注入し規則正しい格子構造をとらせた新規の発泡体が創生された。従来の発 泡体に比べてより軽量で高強度の新規材料として期待されている。

分子モーターとしての挙動が発見されたキラル液晶薄膜について、様々な気体を透過 させた時の、キラル液晶分子の回転方向や回転速度が調べられ、透過させる気体によっ て、速度や方向が大きく異なることが明らかにされた。また、水分子が、キラル液晶薄 膜を透過する時の液晶分子に与えるトルクが実測され、蛋白モーターのエネルギー変換 効率に比べて2桁ほど低いことが明らかにされた。さらに、キラル液晶単分子膜をガス 分子が透過するモデルが検討され、キラリティと液晶分子長軸廻りの回転との関係、ガ ス分子の透過と液晶分子長軸廻りの回転との関係などの解析が行なわれた。これらの研 究成果を踏まえて、この研究は、文部科学省 科学研究費補助金 特定領域研究 非平衡 構造のダイナミクス/二次元液晶における分子ダイナミクスの時空間変換の解明に発 展している。

上記のような研究成果に加えて、本プロジェクトは、人材育成の面でも優れた成果を 上げた。本プロジェクトは、研究員 20 名(客員 4 名、推進委員 2 名を含む)で推進さ れ、研究員の本プロジェクトに参加する直前の所属機関は、大学関係が 14 名(海外 8 名を含む)、公立研究所 1 名、企業 5 名の構成であった。

国内から参加した研究員・研究推進委員13名は、本プロジェクト終了後、大学関係4 名(教授2名、講師2名)、公的研究機関などの研究所5名(研究グループ長1名、研 究員4名)に職を得て、本プロジェクトでの成果をベースにパーマネントなポジション で液晶研究の第一人者となっている。企業の4名については、企業での活躍状況の詳細 は不明であるが、1名については企業での新規液晶物質の開発の責任者として活躍して いる。

液晶が接する基板表面にミクロパターンを形成し、液晶システムにメモリー性を与え ることを世界に先駆けて見出したことにより、液晶の表面配向などの研究者の多くが、 配向パターニングの研究を始めるようになった。また、Berreman の理論の修正理論は、 今後、実験事実の正しい理解および新たな液晶デバイスの設計に不可欠になると考えら れる。近い将来、電子ブック、電子ペーパー、電子棚札システムなどに応用されること が期待されている。

本プロジェクトにより、液晶コロイド研究の研究が活性化され、日本液晶学会や国際 液晶学会において液晶コロイドのセッションが設けられるようになった。液晶のソフト マター材料としての特徴を生かして、固体材料では実現困難な、外場により光学特性が 制御できるフォトニック材料の創生につながるとして関心が広がっている。今後、革新 的な光学材料として液晶コロイドが重要な役割を果たす可能性がある。また、スメクテ ィック液晶に気泡を注入し規則正しい格子構造をとらせた新規の発泡体は、従来にはな かった軽量・高強度材料として新しい材料科学の分野を拓く可能性がある。

等方性スメクティックブルー相は、物質の存在形態としては全く新規のもので、今後、 新しい物質相として、その物性論などの新しい学問分野の創出と、新規のフォトニック 材料への展開が期待されている。

本プロジェクトで発見された分子モーター関連の研究は、分子ダイナミカルシステム の最先端の研究分野として、今後、化学・物理・生物・医学などにまたがる学際領域とし て新しい学問分野を拓く可能性がある。

 $\mathbf{5}$ 

横山液晶微界面プロジェクトの展開状況(図)



## 第1章 プロジェクトの概要

#### 1.1 スタート時の背景とプロジェクトの狙い

液晶は、長距離の分子配向秩序を持つ液体として、テレビ、携帯電話、デジタルカメ ラなどのディスプレイを中心に液晶デバイスとして幅広く使われている。

液晶は、分子性液体において、分子間相互作用の異方性が十分大きい場合に、分子の 配向についての無秩序→秩序転移により生じた高次構造と考えることが出来るが<sup>1</sup>、プロ ジェクトスタート時には 20 種以上の高次構造(液晶相)が知られていた。当時、これ らの高次構造は、液晶分子のナノメートル領域の相互作用により作り出され、液晶が示 すマクロな特性はこの高次構造により決まると考えられてはいたが、液晶のナノメート ル領域の構造(以下ナノ構造)の本質的な理解は十分ではなかった。

液晶の基本構造は、分子の位置秩序が完全に失われているネマティック液晶と、部分 的な位置秩序のある層構造を特徴とするスメクティック液晶であり、これらを基にその 構造を空間的に変調することにより、より高い階層の高次構造(コレステリック液晶、 TGB (Twist Grain Boundary)液晶、ブルー相、キュービック相など)が生じること が知られていた(図1)<sup>2</sup>。

スメクティック液晶の層構造は、図 1 に模式的に示したような明瞭なものではなく、 連続的に緩やかに変化する密度波に近く、スメクティック液晶分子の局所的な集合状態 は、ネマティック液晶と大きく異なるものではないことが知られていた。また、分子の 傾きや形状に起因する二軸性や極性が加わっても、分子の局所的な集合状態のバラエテ ィはそれほど増えるわけではないのに反して、巨視的に見たときの液晶における多くの 相構造(TGB 相、キュービック相、ブルー相、"等方"液晶相など)や、無限に変幻 する液晶の欠陥やテクスチャーの豊かさは対照的であった。

液晶に見られるこれらのマクロな物性の豊かさは、単なる液晶分子の流動性や異方性 だけではなく、ナノ構造を通じてより高次の階層構造を形成することにより発現すると 考えられていたが、液晶のナノ構造の科学的理解は未開拓のまま残されていた。すなわ ち、液晶の階層的構造の基になっている液晶のナノ構造に関する研究は、液晶の多様な 物性を理解するという科学的観点および、物性論的理解を深めることによって優れた機 能(電気光学応答を含む)をもった液晶を創出するという工学的な観点からも極めて重 要な意味を持っていた。

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 横山浩, 分子集団におけるナノスケール高次構造制御, 応用物理, 77, 271-276, 2008(参考資料 1)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 横山浩、横山液晶微界面プロジェクト研究終了総括報告書(参考資料 2)



図 1<sup>1</sup> 液晶の微視的基本構造(ネマティック液晶、スメクティック液晶)と、そこから誘導される高 次構造の典型例

以上のような背景から、横山液晶微界面プロジェクト(以下本プロジェクト)では、 液晶のナノ構造にいち早く着目し、微界面(ミクロン以下のスケールで制御された微細 構造を持つ液晶界面)が液晶内に誘起する強い弾性的フラストレーションを足がかりに して、液晶が自然に作り出すナノ構造の起源を探ると同時に、新しいタイプの液晶ナノ 構造を創出し、液晶の科学と技術に関する新しいフロンティアを拓くことを目標に研究 が推進された。

本プロジェクトの和名にある「微界面」は、液晶に微界面を形成することによりナノ 構造の本質的な理解を深めるというプロジェクトの方法論を表しており、プロジェクト の英名(Nanostructured Liquid Crystal Project)にある「nanostructured liquid crystal」は、新しいナノ構造の液晶を創出するというプロジェクトの目標を表していた。

本プロジェクトでは、微界面を構成するアプローチとして、微細加工・分析によるト

ップダウンアプローチと分子合成によるボトムアップアプローチの両方向から微界面 を創出、評価、解析すると共に、理論・シミュレーション、実験物理、化学、電子工学 などを有機的に組合せて分野横断的に研究を進めるという戦略がとられた。

#### 1.2 液晶微界面へのトップダウンアプローチ

#### 1.2.1 界面配向ミクロパターンによる多重安定液晶状態の実現

- ディスプレイに使われる液晶パネルにおいては、ガラス基板と液晶との間に平面的 な界面が形成されており、通常、液晶の配向がガラス基板全体にわたって一定の方 向になるようにガラス基板表面全体が均一にラビング処理されている。これに対し て、本プロジェクトでは、AFM (Atomic Force Microscope 原子間力顕微鏡)の探 針を用いて基板表面をミクロサイズで擦ったパターンを規則的に形成し(ナノラビ ング)、液晶の配向方向がミクロサイズで制御された微界面を形成することにより、 メモリー効果を持ったネマティック液晶デバイスが創出できるとの概念を提案する とともにそのコンセプトが正しいことを世界で初めて実証した。
- 2) 配向方向が交互に 90 度異なる市松模様(1辺が 1µの正方形)のパターンでは、液晶のマクロな配向方向が、基盤に垂直な軸に対して 4 回対称性を持ち直交する対角線の 2 方向が配向容易軸となること<sup>3</sup>(図 2<sup>6</sup>参照)、配向方向が交互に 60 度異なるパターン(1 辺が 10µの菱形)では基盤に垂直な軸に対して 6 回対称性が発現し、3 方向が配向容易軸になることを実証した<sup>4</sup>(図 3<sup>6</sup>参照)。

また、理論的にパターンの対象性を上げることにより、任意の多重安定性を発現 させることが可能であることを示した<sup>5</sup>。

本成果の最大のインパクトは、微小な表面配向のパターンによって、これまで困 難とされてきた多重安定メモリー性のあるネマティック液晶デバイスを可能とす る汎用性の高い方法が提案されたことであった。液晶本来の強みである低消費電力 用途応用の新たな可能性を拓いたといえる。

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Kim JH et al., Appl. Phys. Lett., 78, 3055, 2001(参考資料 3)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Kim JH et al., *Nature*, 420, 159-162, 2002(参考資料 4)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Yoneya M et al., Appl. Phys. Lett., 80, 374-376, 2002(参考資料 5)



図 26 (a) AFM によるナノラビングの原理 (b) 市松模様の対角線方向が配向容易 軸となる。市松模様の1辺は1µ。



図 3<sup>6</sup> (a) 三安定性を示す 6 回対称ミクロパターン (b) 偏光顕微鏡で見た液晶の 配向状態。菱形の 1 辺は 10 μ 。

3) ミクロパターンによる多重安定性に関する上記の論文<sup>4</sup>は 2002 年の Nature に発表

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> <u>http://www.nanonet.go.jp/japanese/mailmag/2004/050a.html</u>(参考資料 6)

されたが、本論文の現在までの被引用件数は約 120 件で、年間平均 20 件弱引用さ れていることになり、液晶科学の分野でその注目度が高いことを示している。論文 の筆頭者は韓国の金さんであるが、本研究の基本アイデアは本プロジェクトの横山 総括が提案したもので、金さんは AFM によるパターン形成やそのメモリー性の確 認などの実務を担当した。

4) ミクロパターンによる多重安定性の研究は、SORST (Solution-Oriented Research for Science and Technology 戦略的創造研究推進事業 発展研究)の「液晶ナノシス テム」に展開され、そこではパターンを効率的に形成するためのより実用に近い研 究が行われた(後述。2.1.1 参照)。

#### 1.2.2 液晶コロイドの理論、創製、制御

 液晶コロイドとは、微粒子(固体、液体、気体など様々な状態の粒子がありうる) を分散させる媒体として液晶を用いる系であり、微粒子の表面は液晶分子との相互 作用により、典型的な液晶微界面となる。微粒子表面が液晶の配向を規制すること で液晶中に、分子配向による歪場が生じ、これを介して通常のコロイド系には存在 しない分子配向由来の新たな長距離粒子間相互作用が出現する(図 4)<sup>2</sup>。



図 42 液晶とコロイド粒子の相互作用

本プロジェクトでは、粒子間に働く力の理論解析に併せて液晶コロイドにおける粒 子配列の創製と制御に関する研究が行なわれた。

2) 理論解析に関しては、微粒子表面近傍の液晶の配向場を解析的に取り扱うため、微 粒子の大きさ(mm オーダー)および液晶の相関長(10nm オーダー)という2つの大き く異なる特徴的長さの共存という困難を克服するため、液晶の配向秩序の空間変化 が激しい部分のみに細かい格子を自動的に割り当て、計算量が限界以上に増大する ことを防ぐアダプティブメッシュの計算コードが開発された(図 5)7。



図 57 アダプティブメッシュ法を用いた微粒子周辺の液晶分子配向場の数値解析

この手法は、流れ場の計算などでは古くから使われていたものであるが、液晶コ ロイドの液晶分子の配向場解析に応用したのは世界で初めてであった。この手法に より、ネマティック液晶で実験的に観察されていたヘッジホッグやサターン・リン グと呼ばれる平衡構造が数値的に再現できることを示した。

この解析により、外場によって引き起こされる、ヘッジホッグからサターン・リングへの構造転移の数値的再現にも初めて成功した。また、顕微鏡では点に見える 配向場における不連続点は、理論解析からリングが無限に小さくなったものである ことを明らかにした<sup>8</sup>。

さらに、2つの粒子を含む液晶系に関する数値計算を行ない、液晶の弾性変形を 媒介とする粒子間相互作用の解析により、ヘッジホッグを伴う粒子間には、双極子 型の長距離引力と、欠陥の存在による短距離斥力が働くことを定量的に見出し、ネ マティックー等方相転移点近傍の液晶では、粒子表面が誘起するネマティック相領

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Fukuda J et al., *Eur. Phys. J. E*, 4, 389-396, 2001(参考資料 7)

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Fukuda J et al., Phys. Rev. E, 65, 041709, 2002(参考資料 8)

域によって強い引力相互作用が働くことを示した9。

3)実験的には、液晶中の2つの粒子(10µのプラスチックボール)の間に働く力を、 光ピンセット法(デュアルビーム・レーザートラップ法)により直接測定することに 成功した。光ピンセット法そのものは、すでに知られていた方法であったが、その 原理を使って液晶中の粒子間に働く力を測定する装置を開発し、世界で初めてその 大きさと方向が実測された<sup>10</sup>。

また、液晶コロイド(ネマティック液晶/液体微粒子系)に、光異性化色素を混合することにより、光照射によって微粒子の安定分散密度を可逆的に制御できることが見出された(図 6)<sup>11</sup>。



図 6<sup>2</sup> 液晶分散コロイド粒子の光による密度制御 (a) 光照射前 (b) 光照射後(中央円形領域)

4)本プロジェクトがスタートした頃、ケント州立大学における蛍光分子を分散させた ブルーフェーズ液晶についてのレーザー発振の確認<sup>12</sup>、九州大学における高分子に 固定化した液晶によるブルーフェーズの安定化の発見<sup>13</sup>などが相次いでいた。

本プロジェクトでの液晶コロイドの研究は、世界の他の研究機関とほぼ同時期に、 この分野の先駆的な研究をシスティマティックに行なったという位置づけであり、 本プロジェクトでは、液晶コロイドについて、上述したような研究が推進され、世 界最先端の成果をあげた。

<sup>9</sup> Fukuda J et al., *Phys. Rev. E*, 69, 041706, 2004(参考資料 9)

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Yada M et al., *Phys Rev Lett*, 92, 185501, 2004(参考資料 10)

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Yamamoto T et al., Appl Phys Lett, 61, 2187-2189, 2002(参考資料 11)

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Cao W et al., Nature Mater, 1, 111, 2002(参考資料 12)

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Kikuchi H et al., Nature Materials, 1, 64, 2002(参考資料 13)

#### 1.3 液晶微界面へのボトムアップアプローチ

- 1.3.1 新規キュービック液晶の合成と分子動力学シミュレーション
- 本テーマに関しては、新しい分子を設計しその自己組織化により高次構造を制御するという考え方に立脚して研究が進められた。

液晶分子に含フッ素鎖を組み込むと共に、水素結合相互作用、分子形状異方性、 ポリマー効果の協奏的働きによる多彩な液晶相の形成とそのミクロ構造の解析が 行なわれた<sup>14</sup>。

また、液晶分子の両末端にキラル部位を有する対称なツイン化合物を合成し、キ ラル部位をスメクティック相間に局在させ、キラリティによる相互作用を強めて、 強誘電性液晶相の創出が可能であることが示された<sup>15</sup>。

2) 一方、キュービック相に注目し、その生成機構について分子動力学的解析が行なわれた。キュービック相は、分子レベルでは異方性を持ちながらマクロには等方的な特性が発現し、光学的な機能材料として有望と考えられていたにもかかわらず、その分子論的理解はほとんど進んでいなかった。

キュービック相を示す液晶分子の中でも、メソゲンコア部位が水素結合能を有す る液晶分子 BABH8(1,2-bis-[4-n-octyloxy-benzoyl] hydrazine)をモデルとして、 その分子動力学的解析およびシミュレーションが行なわれた。

BABH8は、極性の高いメソゲンコアの両末端に非極性のアルキル基が結合した構造をしており(図 7)<sup>16</sup>、



図 7<sup>16</sup> BABH8 の分子構造

その構造の特徴から、分子間の選択凝集によるミクロ相分離が予測され、分子動力

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Nishikawa E et al., Chem Lett, 2, 94-95,2001(参考資料 14)

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Nishiyama I et al., J Mater Chem, 11, 2690-2693, 2001(参考資料 15)

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Yoneya M, et al., J Chem Phys, 120, 3699-3705, 2004(参考資料 16)

学に基くナノ構造のシミュレーションのためのアルゴリズムおよびその高速化の 研究が行われた。その結果、10nm 立方程度の体積について、ナノ秒以上の長時間 シミュレーションを高精度で実行することが可能となった<sup>17</sup>。図 8<sup>16</sup> にこの手法に より得られた BABH8 のキュービック相における分子配位を示した。



図 8<sup>16</sup> 分子動力学シミュレーションによるキュービック相における BABH8 の分子配位

この構造は、報告されていた BABH8 キュービック相の空間群 Ia3d と一致する ことや、高圧でのシミュレーションを実行した結果、キュービック相が高圧化で不 安定化する実験事実を説明できることが明らかになった。

また、メソゲン部と非相溶性の高いパーフルオロアルキル鎖を有する PFMI6 (4-[4-(4-tridecafluorohexyl-benzoyloxy)-phenylimino]-methyl-phenyl ester)に おいては、三次元格子状にメソゲンコアが局在したラビリンスの自発的形成が発現 することがシミュレーションにより得られた。この構造は、光学等方で、さらに提 案したモデルと同様の、ローカルに配向したバンドルが、グローバルには光学等方 となる構造の階層性を有することを明らかにした<sup>18</sup>。

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup> Yoneya M et al., J. Chem. Phys., 116, 5753-5758, 2002(参考資料 17)

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> Yoneya M et al., J. Chem. Phys., 121, 7520, 2004(参考資料 18)

3)以上の研究は、分子を設計し合成するグループと分子動力学による液晶ナノ構造の シミュレーションを行うグループとを有機的に組み合わせて推進された。液晶研究 において、有機合成の研究者と分子動力学の理論研究者を協力させて、システィマ ティックに研究するアプローチは先駆的であり、本プロジェクトによりその有効性 が実証された。

#### 1.3.2 等方性スメクティックブルー相の発見

 液晶の最大の特徴は、多くの分子の協同運動と揺らぎに支えられた動的な特性である。液晶分子間の揺らぎを制御・凍結する可能性を探るため、スメクティック相に、 それを構成する液晶分子2つを化学的に結合したダイマー(図9<sup>19</sup>の囲みに示した構造式参照)を混合する実験が行なわれた。その結果、分子の熱揺らぎに起因する排除体積効果が弱められ、スメクティック相における層状構造が弱体化し、6種類のスメ クティック高次変調相が現われることが明らかにされた(図9)。



図 919 ダイマー/モノマー混合系の相図

これらの変調相のうち、4種類はスメクティックブルー相(以下 SMBP)とよばれる

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Yamamoto J, et al., Nature, 437, 525-528, 2005(参考資料 19)

ものであり、さらにその4種類うち、等方性スメクティックブルー相(以下 SMBPIso) と名付けた相は、ブルーを発色するミクロな構造的規則性を持ちながらマクロには完 全に等方性を示すという、物質の存在形態としては全く新規のものであった。

SMBPIsoは、加熱・冷却のサイクルによっても、同じ温度域で可逆的に発現することが確かめられた(図 10)<sup>19</sup>。また、液晶のソフトマターとしての特徴を生かせば、 温度だけでなく、電場・磁場・力学的な外力などにより、その構造が制御できると期 待され、チューナブルなフォトニック材料としての可能性を拓いたといえる。



図 1019 温度変化により可逆的に発現する構造色

#### 1.3.3 2次元液晶性ラングミュア膜の非平衡ダイナミクス

水面上に展開された有機分子の単分子膜であるラングミュア膜は、古くから生体膜のモデルとして研究されてきたが、生体膜の液晶性を反映した流動モザイクモデルに相当する異方流体状態をとるものは、本プロジェクトの研究推進委員であった多辺らが発見したアゾベンゼン誘導体のラングミュア液晶膜が最初であった<sup>20</sup>。

アゾベンゼン誘導体のラングミュア液晶膜に可視直線偏光を照射し、アゾベンゼン に弱い光異性化反応を起こすと分子配向波が生じるが、この現象は光誘起相転移とし て、2ナノメータの厚さの凝集相で起る非平衡パターンとして注目されていた。ただ し、そのメカニズムについては十分な説明がなされていなかった。

本プロジェクトでは、この光誘起分子配向波を、液晶のナノ構造に動的な応答性を

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Tabe Y, et al., J Phys Soc Jpn, 63, 2472-2476, 1994(参考資料 20)

与える有望なメカニズムと捉えて、実験的に詳細なキャラクタリゼーションを行なう とともに理論モデルの構築が行われた。

2)本プロジェクトでの研究の結果、液晶配向場の自発的な歪みの効果と光異性化反応の異方性を考慮した連続体モデルが提案され、このモデルに基づいた理論解析および数値シミュレーションにより、配向波が生ずるメカニズムが明らかになった。また、提案されたモデルにより、実験的に観察されている現象を定性的に良く説明できた。特に、照射光の偏光方向を90度回転させると配向波の進行方向が反転する現象をシミュレーションにより再現することに成功した<sup>21</sup>。

このモデルにより、実験ではわかりづらい光誘起波発生における光の偏光方向依存 性などが解明でき、液晶単分子膜が示すユニークな挙動の解析に、世界で初めて成功 した。

3)キラル液晶分子で構成される2次元液晶ラングミュア膜では、水分子の膜を横切る 方向での輸送により、キラル液晶分子が集団的に回転する分子モーターとして振舞う ことが発見された(図11)<sup>22</sup>。



図 1122 液晶分子のキラリティと水分子の通過によって駆動される分子モーターの模式図

液晶分子の面内配向方向がコヒーレントな歳差運動することによって、偏光顕微鏡下

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> Okuzono T et al., Phys. Rev. E, 69, 050701, 2004(参考資料 21)

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Tabe Y, et al., Nature Mat, 2, 806-809, 2003(参考資料 22)

では同心円状のターゲットパターンが観察されることや<sup>21</sup>、分子モーターの回転方向は、 水分子の通過方向と液晶分子のキラリティの左右の掌性によって反転することなどが 見出された。ターゲットパターンは、液晶分子の回転方向によって拡張するパターンと 収縮するパターンに変化するが、この現象は、面内ではマクロな大きさを持ち、厚さ方 向には単分子膜で生ずるという点で、プロトンの濃度勾配によって駆動される細菌のフ ランジェラモーターとの類似性があり、今後、合成分子モーター系を構成する有効な要 素になりうると期待される。

### 第2章 プロジェクト終了から現在に至る状況

#### 2.1 各研究テーマの現在の状況

ERATO における本プロジェクトの研究成果を踏まえて、戦略的創造研究推進事業 発展研究「液晶ナノシステム」(研究期間: 2004/10~2009/3、研究総括:横山浩/米谷慎)に展開された。その概要を 2.1.1~2.1.3 に記す。

#### 2.1.1 メモリー液晶デバイスへの展開

- 1) ERATO では、界面配向ミクロパターンによる多重安定液晶状態を応用して、メモ リーデバイスに使えるという概念が確認されたが、ミクロパターンの形成手段が AFM の探針を使うという方法であった。この方法は確実にミクロパターンを形成し、 コンセプトの確認を行なう基礎実験手法としては優れていたが、0.1mm 四方程度の パターン形成に数時間を要し全く実用性がなかった。 そこで、比較的大寸法(数センチ×数センチ)のパターンを短時間で形成する方法 について研究が行なわれた。具体的な技術としては、光配向を使う方法とナノイン プリントを使う方法について検討された。これらのパターン形成技術に加えて、光 配向における配向パターンの3次元連続体モデルによるシミュレーションおよびナ ノインプリントにおける壁面の表面形状によるアンカリング効果への影響解析など の理論的研究も同時に実施された。
- 2) 光配向技術に関しては、フォトマスクを使用して紫外偏光照射によりパターンを作 製する方法について検討され、機器周辺の環境制御(温湿度管理・クリーン度向上) と基板とフォトマスクの密着度を改善することにより、二重露光法で最大 40mm 四 方の領域に表面配向ミクロパターンを数分で作製する技術が開発され<sup>23</sup>、そのパター ンの一部に電場を印加し、双安定状態が実現していることが確認された(図 12)<sup>24</sup>。

 <sup>&</sup>lt;sup>23</sup> Niitsuma J, et al., *Appl Phys Lett*, 92, 241120, 2008(参考資料 23)
<sup>24</sup>横山浩他、SORST 終了報告書、「液晶ナノシステム」、2009(参考資料 24)



図 12<sup>24</sup> ドメインサイズ 2 µ m の市松模様を形成した双安定セル。(a)は直交ニコル、(b)は並行ニコル での写真。パターン領域は 40mm×40mm。P はポラライザー、A はアナライザーの方向を示す。(c) ~(e)は異なる偏光子におけるその拡大図。

3) ナノインプリント技術に関しては、傾斜機能を有する新コンセプトのポリイミド・ ナノインプリント材料を提案し、材料は民間企業に依頼することにより試作された。 この新材料を用いてナノインプリント法の検討が行なわれ、液晶配向性およびナノ インプリント性ともに優れていることが確認された。また、表面凹凸パターンによ る双安定性の発現も評価され、面内に4回対称性を有するナノインプリントパター ンを用いることにより、二方向の面内電界(閾値4V/µm)でスイッチング可能な 新規な双安定ネマティック素子を実現した(図13)<sup>23</sup>。



図 13<sup>24</sup> ナノインプリントにより作成された表面パターンの AFM 像

4) 液晶分子のアンカリングと表面形状の関連について、弾性論による理論的考察を行い、従来考えられていた Berreman の理論には基本的な欠陥があることが明らかに

され、その修正理論が提案された25。

この新しい発見は、今後、実験事実をより正しく理解するために必要であるだけで なく、新たな液晶デバイスを設計する場合の指針として、極めて有意義であると考え られる。

5) ERATO での研究成果である、マイクロパターンを使った液晶メモリーデバイスに 関する基本特許(特許 3525139)が 2004 年に世界的に成立した。

さらに SORST でのパターン形成に関する、光配向リソグラフィー技術に関する 特許(特願 2006-010892)およびナノインプリンティング技術に関する特許(特願 2006-276175)が出願された。これらの特許は、今後の実用化の段階において日本 の競争力の基盤となると期待される。

#### 2.1.2 液晶コロイドの研究

 液晶場と液晶中に分散させた粒子との相互作用により規則的な構造を創生すること を目的とし、理論グループと実験グループの連携により研究が推進された。SORST では、分散させる粒子として気体を用いた新しい系に着目し研究が行なわれた。

液晶中に導入された気泡は、その大きさが圧力で容易に変えられること、マトリク スの液晶と比べて密度・屈折率などの物理的特性が大きく異なることなどから、新規 の物質として興味がもたれている。液晶中の気泡のサイズを圧力で動的に変化させる ことや、気泡サイズを小さくすることにより欠陥転移(ヘッジホッグ→サターンリン グ)が制御できることなどが見出された<sup>26</sup>。また、その応用としてスメクティック液 晶に気泡を注入し規則正しい格子構造をとらせて新規の発泡体が創生された(図 14) <sup>24</sup>。スメクティック液晶は、1 層でも安定な構造をとるので、従来の発泡体に比べて、 より軽量で高強度が発現し、新しい工業材料として期待される。

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Fukuda J, et al., *Phys Rev Lett*, 98, 187803, 2007(参考資料 25)

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup> Voeltz C, et al., *Phys Rev Lett*, 97, 227801, 2006(参考資料 26)



図 14<sup>24</sup> スメクチックフォームの格子構造。観察幅は 1.75mm。

2) 液晶コロイドのフォトニック材料としての可能性を探る研究は、SORST では人的資源の問題もあり、テーマアップされなかったが、スロベニアの研究グループが精力的に研究を推進し、最近のトピックスとして、ポリマー(ポリジメチルシロキサン)中にシアノビフェニル系ネマティック液晶の液滴を分散させた系について、可視光を液滴のなかに閉じ込めることにより、共振器としての機能が発現し、しかも共振周波数が、液滴のサイズ、温度、電界などで制御でき固体の発振器に比べて制御範囲が2桁大きいことや、発振器としてのQファクタが~12.000程度あることが確認された<sup>27</sup>。

本プロジェクトでの液晶コロイドの研究成果が、彼らの研究に直接つながっている わけではないが、本プロジェクトの成果に刺激を受けていることが推測される。

#### 2.1.3 分子ダイナミカルシステムの研究

- キラル液晶分子からなるラングミュア膜において、水分子の輸送によりキラル液晶 分子が集団的に回転する分子モーターとして振舞うことが発見された<sup>21</sup>ことを踏ま えて、そのメカニズム解明、分子ポンプとしての応用などの研究が行なわれた。
- 2) キラル液晶薄膜に様々な気体を透過させた時の、キラル液晶分子の回転方向や回転 速度が調べられ、透過させる気体によって、速度や方向が大きく異なることが明らか にされた(表 1)<sup>24</sup>。

<sup>&</sup>lt;sup>27</sup> Humar M, et al, Nature Photonics, 3, 595-600, 2009(参考資料 27)

透過物質		回転方向		
(分子量	量)[誘電率]	FELIX019	FELIXS013	
水	(18)[81]	CW	CCW	
メタノール	(32)[33]	CW	CCW	
アンモニア	(17)[25]	CW	CCW	
エタノール	(56)[24]	CW	CW	
アセトン	(58)[20]	CW	CW	
クロロフォルム	(119)[4]	CW	CW	
ベンゼン	(78)[2]	CW	CW	

表 124 代表的な透過物質と液晶分子の回転方向

注)回転方向は、液晶膜の裏から表に物質が透過した時の表から見た回転方向である。 CW:時計回り、CCW:反時計まわりを示す。

これらの研究により、古典力学的な衝突モデルではキラル液晶分子の一方向回転は 説明できないこと、回転によって分子種を選択的に透過させる機能があることなどが 明らかにされた。

また、液体中のキラル液晶薄膜をプロトンが移動した際に、液晶分子が集団で一方 向に歳差運動することの観察に成功し、この液晶薄膜が、分子モーターを埋め込まれ た擬似生体膜としての機能を持っていることが確かめられた。

さらに、水分子が、キラル液晶薄膜を透過する時、水分子が液晶分子に衝突するこ とによって液晶分子に与えられるトルクが、電場によるトルクと競合させることによ り実測された。その結果、蛋白モーターのエネルギー変換効率に比べて、その効率は 2桁ほど低いことが明らかにされた。

3)キラル液晶単分子膜をガス分子が透過するモデル(図 15)<sup>28</sup>が検討され、キラリティと液晶分子長軸廻りの回転との関係、ガス分子の透過と液晶分子長軸廻りの回転との関係などの解析が行なわれた。

<sup>&</sup>lt;sup>28</sup> Yoneya M et al., Ferroelectrics, 365, 1, 139, 2008(参考資料 28)



#### 図 1528 キラル液晶単分子膜と膜透過ガス分子のシミュレーションモデル

その結果、高次スメクティック相において長軸周りの液晶分子の回転および、キラ リティによって、長軸周りの液晶分子の回転に偏りが生じることが確認され、液晶分 子モーターの機構解明の糸口を開いた。

4) 上記の研究成果を踏まえて、これらの研究は、その後、文部科学省科学研究費補助金 特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学の創成:メソスコピック系の構造とダイナミクス(H18~H22、領域代表:大田隆夫)における非平衡構造のダイナミクス/ 二次元液晶における分子ダイナミクスの時空間変換の解明(研究代表者:多辺由佳) に発展している。この分野に関連する研究についての国際会議 International workshop on dynamic cross-effect in softly condensed matter(世話人代表:多辺由 佳)が2009年11月4日、5日に東京で開かれた。

#### 2.1.4 フォトニック材料の研究

1) 1.3.2 で述べた等方性スメクティックブルー相(SMBPIso)は、ブルーを発色するミクロな構造的規則性を持ちながらマクロには完全な等方性を示すという、物質の存在形態としては全く新規のものであり<sup>18</sup>、発見者らによって「等方秩序」と名付けられたが、液晶のもつ長距離の相互作用により、その構造秩序を自発的に作ることができるうえに、液晶のソフトネスを生かして、温度だけでなく、光・電場・磁場・圧力・剪断力などの外場により、その構造を変化させる事が可能である。これは、微細加工の膨大なステップを駆使して作り上げられる固体のフォトニック材料にはない、ソフトマ

ター系物質の特に優れた特徴である。

フォトニック材料の可能性を示す一例として、アゾ色素液晶を混合した SMBPIso に波長可変フェムト秒レーザーの第2高調波(λ=400nm)を照射することにより、 マルチラメラスポンジ構造とらせん構造が約 100ms の応答時間で高速に変調できる ことが明らかにされた<sup>29</sup>。

以上の結果は、液晶秩序を物質や情報を伝達する場として捉えることができること を示しており、液晶秩序を光によって変化させ特定の物質を集合・分散させる分子マ ニュピレータとして使う研究へ発展している。

#### 2.2 プロジェクトメンバーの活動状況

プロジェクトは、研究員 14 名(グループリーダー2 名、海外 2 名を含む)、客員研 究員 4 名(全て海外)、研究推進委員 2 名(海外 1 名を含む)の研究員 20 名の体制で 行なわれた。研究員の本プロジェクトに参加する直前の所属機関は、大学関係が 14 名 (海外 8 名を含む)、公立研究所 1 名、企業 5 名の構成であった。

国内から参加した研究員・研究推進委員 13 名は、本プロジェクト終了後、大学関係 では、奥園透(東京大学講師、以下敬称略)、山本潤(京都大学教授)、古江広和(東 京理科大学講師)、多辺由佳(早稲田大学教授)、そのほかの研究機関(産総研など)では、 米谷慎(産総研研究グループ長)、青木圭子(計算流体力学研究所)、福田順一(産 総研研究員)、大江昌人(JST研究員)、山本貴広(産総研研究員)と本プロジェク トでの成果をベースに、大学や研究機関でのパーマネントなポジションを得ており、そ れぞれ液晶および関連する研究の柱に育っている。本プロジェクトは、研究成果だけで はなく、人材育成という点でも、大きな成果をあげたといえる。

なお、企業に職を得た方は、新居輝樹(富士フイルム(株))、西川悦史(イハラケミ カル工業(株))、西山伊佐(DIC(株))、矢田真(DIC(株))の4名である。企業での活 躍状況については、詳細不明であるが、西山氏については、企業での新規液晶物質の開 発の責任者として活躍している。

特に活躍が目立つのは、次のとおりである。

1) 米谷 慎

(株)日立製作所から、本プロジェクトに参加し、理論シミュレーショングループの リーダーをつとめた。本プロジェクトの横山総括は、液晶微界面の研究において、理 論と実験の両輪が不可欠との認識を持っていたが、その一つの柱である、理論解析お

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>山本潤他、液晶、13、167-174、2009(参考資料 29)

よびシミュレーションの研究を担当し成果を上げた。特に分子動力学をベースにした、 キュービック相の構造シミュレーションにより、その分子配位やそれに基づいた物性 の解明に成功した。本プロジェクト終了後スタートした SORST 液晶ナノシステムプ ロジェクトにおいても、理論研究を中心に研究をリードすると共に、プロジェクトの 終了間際に研究総括が都合により職を辞したのを受けて、研究総括の代行を勤めた。 現在は、AIST のナノテクノロジー研究部門 ナノシミュレーショングループ 研究 グループ長である。

2) 福田 順一

本プロジェクトでは、アダプティブメッシュ法による液晶コロイドにおける微粒子 周りの配向場の解析法の確立、引続いて参加した SORST では、壁面での液晶分子の 方位に関し、従来正しいと信じられ教科書にも記載されている Berrema モデルに基 本的な欠陥があることを見出し、その修正理論を提案するなど、目覚しい成果を上げ た。

3) 山本 潤

本プロジェクトのもう一つの柱である、物性評価・新規液晶合成を行なう、微界面 物性研究グループのリーダーを勤めた。理論研究者と化学系研究者の橋渡しの役割を 果たしながら、等方性スメクティックブルー相という今までに存在しなかった新しい 物質の存在形態(ミクロにはブルーを発色する構造秩序を持ちながら、マクロには等 方性を示す構造)を発見し、等方秩序と名付け、学術的に注目を浴びた。本プ ロジェクト 終了後は、AIST を経て、京都大学大学院理学研究科 物理学第一分野の教授をつと めている。最近は、液晶秩序を長距離相互作用の「場」として捉え、分子マニュピレ ータの研究などを展開している。

4) 西山 伊佐

本プロジェクトには、(株)ジャパンエナジーから参画し、新規の液晶分子の合成を 担当した。本プロジェクトの横山総括が不可欠と考えていた新しい材料の合成を担当 した。本プロジェクトで合成されたキラル液晶分子のダイマーにより、上記(2.2、3) 参照)等方性スメクティックブルー相の発見につながった。本プロジェクト終了後は、 DIC(株)に移り、新規液晶材料の開発の責任者として活躍している。

5) 多辺 由佳

本プロジェクトには研究推進委員として参加し、AIST 時代に横山総括と共同で見 出したアゾベンゼン誘導体のラングミュア液晶膜における異方流体状態の知見をも とに、キラル液晶単分子膜において、水分子の透過に伴いキラル液晶分子が集団的に 歳差回転する現象(分子モーター)を発見し、SORST でも引続いて透過する分子種 やキラリティと回転挙動の研究などを推進した。現在は、早稲田大学教授として、文 部科学省 科学研究費補助金 特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学の創成:メソ スコピック系の構造とダイナミクス(H18~H22、領域代表:大田隆夫)における非 平衡構造のダイナミクス/二次元液晶における分子ダイナミクスの時空間変換の解 明(研究代表者:多辺由佳)を担当している。

# 第3章 プロジェクト成果の波及と展望

#### 3.1 科学技術への波及と展開

#### 3.1.1 代表的論文と被引用件数の推移

本プロジェクトの代表的論文として、横山総括が選んだ論文とその累積被引用件数を 表2に示した。それらの論文についての被引用件数の年次推移を図16に示した。

	書誌事項	
No.		
1	Kim JH, Yoneya M, Yamamoto J, Yokoyama H	
	Surface alignment bistability of nematic liq cryst by orientationally frustrated	<b>7</b> 0
	surface patterns	73
	Appl Phys Lett, 78, 3055-3057, 2001	
	<u>Nishiyama I, Yamamoto J, Goodby JW, Yokoyama H</u>	
	A symmetric chiral liquid-crystalline twin exhibiting stable ferrielectric and	
2	antiferroelectric phases and a chirality-induced isotropic-isotropic liquid	27
	transition	
	J Mater Chem, 11, 2690-2693, 2001	
	<u>Fukuda J, Yoneya M, Yokoyama H</u>	
9	Defect structure of a nematic liquid crystal around a spherical particle:	
Э	Adaptive mesh refinement approach	25
	Phys Rev E, 65, 041709, 2002	
	<u>Kim JH, Yoneya M, Yokoyama H</u>	
	Tri-stable nematic liquid-crystal device using AFM-fabricated micro-patterned	
4	surface alignment	117
	Nature, 420, 159-162, 2002	
5	Yoneya M, Nishikawa E, Yokoyama H	
	Hydrogen bond-induced nano-segregation in the thermotropic cubic phase	
	forming molecule, BABH8	5
	J Chem Phys, 116, 5753-5768, 2002	

表 2 代表的論文

6	<u>Tabe Y, Yokoyama H</u> Coherent collective precession of molecular totors with chiral propellers <i>Nat Mater</i> , 2, 806-809, 2003	35
7	<u>Fukuda J, Stark H, Yoneya M, Yokoyama H</u> Interaction between two spherical particles in a nematic liquid crystal <i>Phys Rev E</i> , 69, 041706, 2004	36
8	<u>Yada M, Yamamoto J, Yokoyama H</u> Direct observation of anisotropic inter-particle forces in nematic colloids with optical tweezers <i>Phys Rev Lett</i> , 92, 185501, 2004	62
9	<u>Yamamoto J, Nishiyama I, Inoue M, Yokoyama H</u> Optical isotropy and iridescence in a smectic 'blue phase' <i>Nature</i> , 437, 525-528, 2005	10
10	<u>Fukuda J, Yoneya M, Yokoyama H</u> Surface-groove-induced azimuthal anchoring of a nematic liquid crystal: Berreman's model reexamined <i>Phys Rev Lett</i> , 98, 187803, 2007	17



図 16 主要論文の被引用件数の年次推移。数字は表2の論文 No を示す。

被引用件数の年次推移は、論文によって件数およびその変化に差はあるが、代表的論 文全体としてみると、最初の論文が出た 2001 年の翌年から順調に増えており、本プロ ジェクトに関連する研究分野で活発に研究が行なわれていることを示している。

#### 3.1.2 キーワード検索

本プロジェクトの研究内容を端的に示すと考えられるキーワードについて、それぞれ の検索式(表3参照)で検索した論文の発表件数の推移を図17に示した。

キーワード	検索式
液晶ナノ構造	(TS=("Nanostructured") TS=("Nanostructure")) OR AND TS=("Liquid
	Crystal(s)")
メモリー	(TS=("Micro Pattern(s)") OR TS=("MicroPattern(s)") OR TS=("Micro
	Patterned") OR TS=("MicroPatterned")) AND (TS=("Liquid Crystal(s)")
	AND (TS=("Memory(s) OR S=("Device(s)"))
等方性スメクティッ	TS=("Smectic") AND TS=("Blue") AND TS=("Phase") AND

表 3 キーワードおよび検索式

クブルー相	TS=("Isotropic")
分子モーター	TS=("Precession(s)") AND (TS=("Monolayer") OR ((TS=("Langmuir")
	SAME TS=("Monolayer"))) AND (TS=("Liquid Crystal") OR TS=("Liquid
	Crystals"))



図 17 キーワード検索した論文数の年次推移

プロジェクトが始まった 1999 年以降、これらのキーワードが出現する論文数が急速 に増えており、本プロジェクトにより、関連する分野の研究が活性化され、その後も続 いていると判断される。

3.1.3 配向パターニングの研究

基板全体にわたって液晶が一様に配向するのではなく、液晶が接する基板表面にミ クロパターンを形成することにより、液晶システムにメモリー性を与える事ができる ことを世界に先駆けて見出し、新しい機能の液晶デバイスの実現性を実証した。その 結果、液晶の表面配向などの研究者の多くが、配向パターニングの研究を始めるよう になった。

液晶分子のアンカリングと表面形状の関連について、弾性論による理論的考察が行 なわれ、従来正しいと考えられていた Berreman の理論には、基本的な誤りがある ことが見出され、その修正理論が提案された。それにより、今後、実験事実をより正 しく理解できるようになるだけでなく、新たな液晶デバイスの設計において、その指 針として大いに活用されると期待される。

- 3.1.4 液晶コロイドの研究
- 本プロジェクトおよびその継続研究である SORST 液晶ナノシステムでの液晶コロ イドの研究により、液晶コロイドの研究が活性化され、日本液晶学会や国際液晶学会 において、液晶コロイドのセッションが設けられるようになった。

液晶コロイドに光異性化色素を混合することにより、光照射によって微粒子の安定 分散密度を制御できることを見出したことにより、液晶コロイドの研究は、フォトニ ック(光学)材料として注目を集め、後述(3.1.5 参照)とも合わせて、ソフトマタ ー材料の特徴を生かして、固体材料では実現困難な、外場により光学特性が制御でき るフォトニック材料の創生につながるとして関心が広がっている。今後、革新的な光 学材料として液晶コロイドが重要な役割を果たす可能性がある。

2) 個体微粒子に代えて気泡を導入した新しい液晶コロイドの概念を提唱し、スメクティック液晶に気泡を注入し規則正しい格子構造をとらせた新規の発泡体が創生された。この材料は、従来にはなかった軽量・高強度材料として、新しい材料科学の分野を拓く可能性がある。

3.1.5 新しい物質の創出:等方性スメクティックブルー相

等方性スメクティックブルー相(SMBPiso)は、物質の存在形態としては全く新規の もので、発見者らによって「等方秩序」と名付けられたことはすでに述べた(2.1.4参照)。 その構造の特徴は、個々の分子から出発して階層的に作り上げられた多層構造にあると 考えられているが<sup>30</sup>、今後、新しい物質相として、その物性論などの新しい学問分野が 拓かれると期待されている。

液晶は、その長距離相互作用により、高次の構造秩序を自発的に作ることができるう えに、液晶のソフトネスを生かして、温度だけでなく、光・電場・磁場・圧力・剪断力な

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>山本潤、光と物理学、第6章、京都大学学術出版会、2007(参考資料 30)

どの外場により、その構造を変化させる事が可能である。この特徴は、ソフトマター系 物質の特に優れた点であり、微細加工の膨大なステップを積み上げて作り出される固体 のフォトニック材料では達成困難な、新規のフォトニック材料として期待が高まってい る。また、ソフトマターに関する科学的理解を深めるために、日本液晶学会・ソフトマ ターフォーラムが立ち上げられた(2005年4月)。

#### 3.1.6 分子マニュピレータの概念提案とその展開

液晶コロイドに光異性化色素を混合することにより、光照射によって微粒子の安定分 散密度を制御できることが見出されたが(1.2.2, 3)参照)、このことは、液晶秩序を 物質や情報を伝達する場として捉えることができることを示しており、液晶秩序を光に よって変化させ特定の物質を集合・分散させる分子マニュピレータとして使う研究へ発 展している<sup>31</sup>。

#### 3.1.7 分子ダイナミカルシステムの展開

本プロジェクトで発見された分子モーターは、分子ダイナミカルシステムの最先端の 研究分野で、研究者もそれほど多くないが、オリジナリティの高い研究として、ドイツ、 スペインなどの研究グループとのコミュニティが出来つつある。

日本では、文部科学省 科学研究費補助金 特定領域研究 非平衡ソフトマター物理学 の創成:メソスコピック系の構造とダイナミクス(H18~H22、領域代表:大田隆夫) における非平衡構造のダイナミクス/二次元液晶における分子ダイナミクスの時空間 変換の解明(研究代表者:多辺由佳)に発展しており、International workshop on dynamic cross-effect in softly condensed matter(11月4·5日、世話人代表:多辺由佳) が行なわれた。今後、化学・物理・生物・医学などにまたがる学際領域として新しい学問 分野を拓く可能性がある。

#### 3.2 社会経済への波及と展望

3.2.1 メモリー液晶デバイス

メモリー液晶デバイスについては、本プロジェクトではその基本概念の確認、その継

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>佐光貞樹他, 日本液晶学会討論会予講集, 3AB02, 2007(参考資料 31)

続研究である SORST「液晶ナノシステム」においては、その量産化のための基礎技術 (光配向技術、ナノインプリント技術)が開発され、今後は、企業による実用化に向け た取組みが始まると期待されている。

なお、光配向技術を使った大型液晶パネルの生産については、シャープ(株)が「UV2A」 技術として、2009年10月に稼働予定の堺コンビナートで採用するとともに、亀山第2 工場のラインに2009年下期に導入すると発表したこともあり<sup>32</sup>、光配向技術に関する 産業界のバリヤーは急速に下がりつつあるので、今後の応用が期待できる。

液晶メモリーの具体的な応用例としては、電子ブック(部分的に動画を組み込むこと が可能)、電子ペーパー、電子棚札システムなどが考えられている。電子棚札システム については、本プロジェクトで開発された方式とは原理が異なるが、ネマティック液晶 を用いたメモリーモードの一種である、フランスで開発された BiNem 技術を用いた電 子棚札システム「Rashela」を、セイコインスツル(株)が開発し東芝テック(株)が販 売を開始している<sup>33</sup>。

3.2.2 チューナブルなフォトニック材料

液晶コロイドや SMBPiso を示す液晶系は、液晶のソフトマターとしての特徴をいか して、温度・光・電場・磁場・圧力・剪断力などの外場により、その構造を変化させ光学 特性を変化させることが可能(チューナブル)である。この特徴を生かして、波長可変 レーザー、センサー、光スイッチなどへの応用が期待されている。

3.2.3 高強度·軽量発泡材料

液晶コロイドは、新規な光学材料のほかに、新しい概念である気泡との組合せが提案 されたが、重合性の液晶分子と気泡を組合せて気泡の形態・構造を制御し重合させるこ とにより、規則正しい格子構造を持った発泡体の試作に成功し、世界的に特許が申請さ れた。今後、軽量・透明、高剛性、断熱等の特徴を持った新しい工業材料になる可能性 を秘めている。

3.2.4 分離膜、DDS (Drug Delivery System)

<sup>&</sup>lt;sup>32</sup> <u>http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20090916/175400/(</u>参考資料 32)

<sup>&</sup>lt;sup>33</sup> <u>http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20090206/165344/</u>(参考資料 33)

液晶薄膜における分子モーターや、液晶秩序を応用した分子マニュピレータは、まだ 基礎研究の段階であるが、今後分離膜や DDS(Drug Delivery System)への応用や、 細胞膜の機能解明の手がかりになると期待されている。

# 参考文献

No	書誌事項
1	横山浩, 分子集団におけるナノスケール高次構造制御,応用物理,77,271-276,2008
2	横山浩、横山液晶微界面プロジェクト研究終了総括報告書
3	<u>Kim JH, Yoneya M, Yamamoto J, Yokoyama H</u>
	Surface alignment bistability of nematic liquid crystals by orientationally frustrated
	surface patterns
	Appl Phys Lett, 78, 3055,2001
4	<u>Kim JH, Yoneya M, Yokoyama H</u>
	Tristable nematic liquid-crystal device using micropatterned surface alignment
	Nature, 420, 159-162, 2002
5	<u>Yoneya M., Kim JH, Yokoyama H.</u>
	Simple model for patterned bidirectional anchoring of nematic liquid crystal and its
	bistability
	Appl Phys Lett, 80, 374-376, 2002
6	http://www.nanonet.go.jp/japanese/mailmag/2004/050a.html
7	<u>Fukuda J, Yokoyama H</u>
	Director configuration and dynamics of a nematic liquid crystal around a two-dimentional
	spherical particle: Numerical analysis using adaptive grids
	Eur Phys J E, 4, 389-396, 2001
8	<u>Fukuda J, Yoneya M, Yokoyama H</u>
	Defect structure of a nematic liquid crystal around a spherical particle: Adaptive mesh
	refinement approach
	<i>Phys Rev E</i> , 65, 041709, 2002
9	<u>Fukuda J, Stark H, Yoneya M, Yokoyama H</u>
	Interaction between two spherical particles in a nematic liquid crystal
	<i>Phys Rev E</i> , 69, 041706, 2004
10	<u>Yada M, Yamamoto J, Yokoyama H</u>
	Direct observation of anisotropic inter-particle forces in nematic colloids with optical
	tweezers
	<i>Phys Rev Lett</i> , 92, 185501, 2004
11	<u>Yamamoto T, Yamamoto J, Lev BI, Yokoyama H</u>
	Light-induced assembly of tailored droplet arrays in nematic emulsions
	Appl Phys Lett, 61, 2187-2189, 2002

12	<u>Cao W, Munoz A, Palffy-Muhoray P, Taheri B</u>
	Lasing in a three-dimensional photonic crystal of the liquid crystal blue phase II
	Nat Mater, 1, 111-113, 2002
13	<u>Kikuchi H, Yokota M, Hisakado Y, Yang H, Kajiyama T</u>
	Polymer-stabilized liquid crystal blue phases
	Nat Mater, 1, 64-68, 2002
14	<u>Nishikawa E, Yamamoto J, Yokoyama H</u>
	Synthesis and properties of perfluoroalkylalkoxy substituted benzoic acid derivatives
	<i>Chem Lett</i> , 2, 94-95, 2001
15	<u>Nishiyama I, Yamamoto J, Goodby JW, Yokoyama H</u>
	A symmetric chiral liquid-crystalline twin exhibiting stable ferrielectric and
	antiferroelectric phases and a chirality-induced isotropic-isotropic liquid transition
	J Mater Chem, 11, 2690-2693, 2001
16	<u>Yoneya M, Nishikawa E, Yokoyama H</u>
	Searching for nano-structures of the cubic mesophase of liquid crystal molecules
	J Chem Phys, 120, 3699-3705, 2004
17	<u>Yoneya M, Nishikawa E, Yokoyama H</u>
	Hydrogen bond-induced nano-segregation in the thermotropic cubic phase forming
	molecule, BABH8
	J Chem Phys, 116, 5753-5758,2002
18	<u>Yoneya, M., Nishikawa, E. and Yokoyama H</u>
	Spontaneous three-dimensional nanostructure formation of perfluoroalkyl terminated
	liquid crystal: A molecular dynamics simulation study
	J Chem. Phys, 121, 7520, 2004
19	<u>Yamamoto J, Nishiyama I, Inoue M, Yokoyama H</u>
	Optical isotropy and iridescence in a smectic 'blue phase'
	Nature, 437, 525-528, 2005
20	<u>Tabe Y, Yokoyama H</u>
	Novel Liquid Crystalline Structure in Langmuir Monolayers of Amphiphilic Azobenzene
	Derivative
	J Phys Soc Japan, 63, 2472-2476, 1994
21	<u>Okuzono T., Tabe Y, Yokoyama, H</u>
	Generation, propagation and switching of orientational waves in photo-excited
	liquid-crystalline monolayers
	<i>Phys Rev E</i> , 69, 050701, 2004
22	<u>Tabe Y, Yokoyama H</u>

	Coherent collective precession of molecular rotors with chiral propellers
	Nat Mater, 2, 806-809, 2003
23	<u>Niitsuma JI, Yoneya M, Yokoyama H</u>
	Contact photolithographic micropatterning for bistable nematic liquid crystal displays
	Appl Phys Lett, 92, 241120, 2008
24	横山浩他、SORST 終了報告書、「液晶ナノシステム」、2009
25	<u>Fukuda J, Yoneya M, Yokoyama H</u>
	Surface-groove-induced azimuthal anchoring of a nematic liquid crystal: Berreman's
	model reexamined
	<i>Phys Rev Lett</i> , 98, 187803, 2007
26	<u>Voeltz C, Maeda Y, Tabe Y, Yokoyama H</u>
	Director-configurational transitions around microbubbles of hydrostatically regulated size
	in liquid crystals
	Phys Rev Lett, 97, 227801, 2006
27	<u>Humar M, Ravnik M, Pajk S, Muevi I</u>
	Electrically tunable liquid crystal optical microresonators
	Nature Photonics, 3, 595-600, 2009
28	<u>Yoneya M, Tabe Y, Yokoyama H</u>
	Molecular dynamics simulation study of gas transport through chiral liquid crystalline
	monolayer
	Ferroelectrics, 365, 139-147, 2008
29	山本潤他、液晶、13、167-174、2009
30	山本潤、光と物理学、第6章、京都大学学術出版会、2007
31	佐光貞樹他, 日本液晶学会討論会予講集, 3AB02, 2007
32	http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20090916/175400/
33	http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20090206/165344/