

研 究 報 告 書

「磁気液晶効果とフォトニック構造を利用した有機磁気光学素子の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研 究 者: 内田 幸明

1. 研究のねらい

「磁性」といえば遷移金属元素や希土類元素の酸化物や合金が連想されるほどに、磁性は金属元素に固有の物性であり有機物とは本質的に無縁の存在であるという科学的通念がある。しかし、近年では、元素戦略・低毒性の観点から、非金属元素からなる分子材料が注目されており、「分子磁性体」もその例外ではない。非金属元素を構成要素として、p 電子スピンをスピンソースとする有機強磁性体は近年注目される分子材料の一つである。しかし、現時点で有機化合物の強磁性転移点は極低温の結晶相に限られており、分子材料の長所である柔軟性・自己組織的で多様な集合構造等を十分に活かすことのできる素材とは言い難い。

一方、分子材料の中でもソフトマターに属する液晶は異方性と流動性を併せ持ち、構成分子の集団運動によって柔軟性・自己組織化が強く現れるため、結晶にはないユニークな物性を示す。一例として、液晶ディスプレイにおいては、液晶中で分子配向と誘電異方性がマクロに結合しており、光学異方性を電場で操作することが可能であることを利用している。我々は、次世代の分子磁性体として「非金属磁性液晶」に注目し、液晶分子に 2p 電子スピンを付与した非金属常磁性液晶であるニトロキシドラジカル (NR) 液晶が液晶相の温度領域 (300～450 K 程度) で強磁性的な分子間相互作用 (磁気液晶効果) を示すことを報告した (*J. Mater. Chem.*, 2008; *J. Am Chem. Soc.*, 2010)。古典的な双極子間相互作用と量子論的な交換相互作用が存在しており、強磁性の発現には交換相互作用が不可欠である。磁気液晶効果は、当初、不均一な双極子間相互作用によって生じると考えられていたが、最近では、交換相互作用も寄与していることがわかってきている。

私は、この新しい磁性材料の光学的性質に注目した。キラル液晶相であるコレステリック液晶 (CLC) 相では分子のキラリティーが増幅されて可視光波長程度の周期のらせん構造を示すため、フォトニック結晶としての性質を示す。フォトニック結晶は屈折率の周期性が光の波長程度となるような構造体であり、特定の波長域の光と強く相互作用する。その波長域をフォトニックバンドギャップと呼ぶ。フォトニック結晶はレーザー共振器として機能する。本研究では、「キラル液晶相のフォトニック構造」と「常磁性液晶の磁気液晶効果」を相互作用させて、強い磁気光学効果の発現させることを目指して、研究を進めた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究開始前に CLC 相をシェルとする W/O/W エマルジョン (CLC マイクロカプセル) が全方位レーザー発振を示す三次元フォトニック構造を持つことを報告していた。本研究では、「キラル液晶相のフォトニック構造」と「常磁性液晶の磁気液晶効果」を相互作用させる場として、CLC マイクロカプセルを用いることで、この特異なフォトニック構造を用いて NR 液晶の磁気光学効果を増強し、制御できると考えた。しかし、その時点で NR 液晶の CLC 相は 70℃以上の温度でしか得られていなかった。この温度では、CLC マイクロカプセルを作製するのに用いるマイクロ流体デバイスを用いることができない。そこで、NR 液

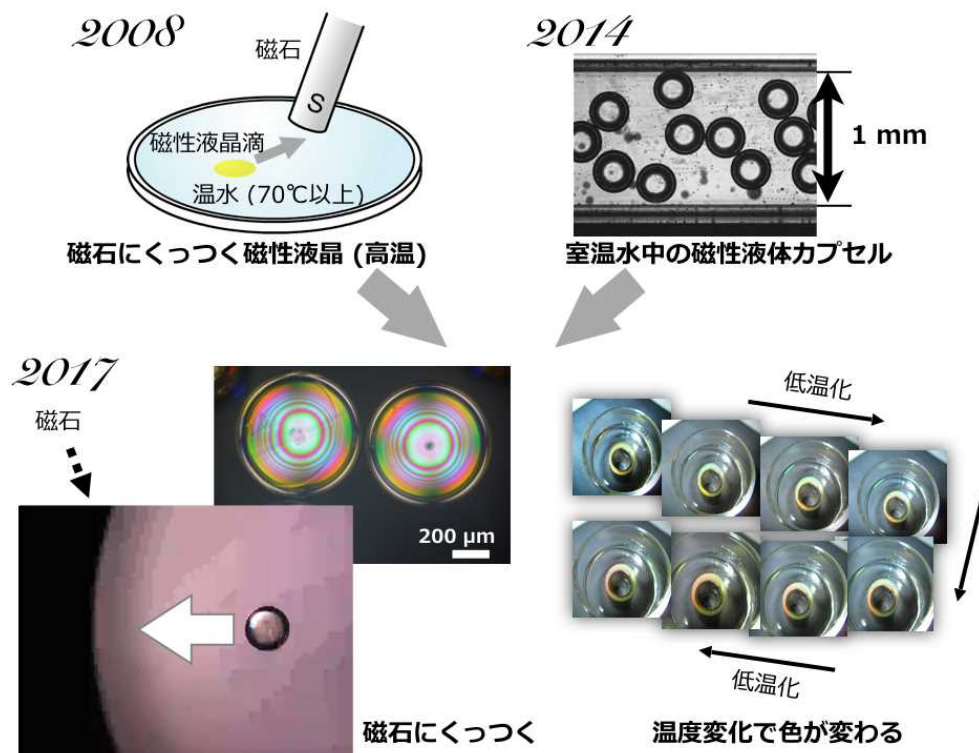
晶の CLC 相の温度範囲の低温化のために置換基効果について検討し、低融点を示す NR 化合物の合成に成功した。また、この NR 化合物の設計と合成に際して、密度汎関数理論 (DFT) 計算による、配座解析が液晶分子の設計に有効であることを見出した [論文 7]。本研究で合成に成功した CLC 液晶性の NR 化合物とこれを用いて作製した CLC マイクロカプセルについて、特許出願を行った [特許出願 2]。また、NR 液晶のような粘度の高い流体をマイクロカプセル化する手法を確立した [論文 1]。

CLC マイクロカプセルはほぼ球対称と言えるフォトニック構造を持つが、多数の CLC マイクロカプセルが配列した状態では、わずかに残る異方性を制御することが応用上重要になる。そこで、CLC マイクロカプセルに磁性ナノ粒子を導入することで磁場によって配向性を制御する方法を確立した [論文 3]。さらに、同領域の第一期研究者である東北大学の藪浩准教授との共同研究によりマイクロカプセルを配列させることのできる多孔膜の作製に成功し、特許を出願した [論文 2, 特許出願 3]。また、FDTD 法を用いた光伝播挙動の解析が特有の曲界面を持つ三次元フォトニック液晶の設計に有効であることを見出した [論文 4]。

本研究の目的であるフォトニック構造の磁気光学効果への利用のために、N*相と同様にフォトニック構造を持つ超膨潤ラメラ相のナノシートによる安定化について検討を行っていたところ、超膨潤ラメラ相がナノシート合成の鋳型として有用であることがわかった [論文 7]。吸着剤として有用な金属有機構造体(MOF)ナノシートの合成に成功し、特許を出願するに至った [特許出願 1]。ここから派生して、同様に液晶の自己組織的な配向場を利用した機能創出にも取り組んできた [論文 14, 17]。

(2) 詳細

研究テーマ A「新規 NR 化合物の合成」



NR 液晶の CLC 相の温度範囲の低温化のために置換基効果について検討した。まず、

オリゴエチレングリコール鎖 [論文 8] やフッ素原子 [論文 11] を末端置換基とする新規 NR 化合物を合成し、その相転移挙動を明らかにした。その際、NR 化合物の設計と合成に際して、密度汎関数理論 (DFT) 計算による、配座解析が液晶分子の設計に有効であることを見出した [論文 7]。この手法を用いて、合成に成功した低温 CLC 液晶性の NR 化合物とこれを用いて作製した CLC マイクロカプセルについて、特許出願を行った [特許出願 2]。また、この化合物は、上記の図で示すように、磁石に引き寄せられることから、水や空気との接触によって、ラジカル部位の常磁性が失われないことが、温度依存性の反射色を示すことから、CLC 相のらせん周期が温度依存性を示すことを明らかにした。

本研究テーマから派生した研究成果として、ラジカル部位を二つ有するビラジカル NR 液晶の合成に成功し、これまでで最も強い磁気液晶効果を示すことを明らかにした [論文 6] ほか、連結基をイミノ基とする NR 液晶の合成に成功し、相転移挙動を明らかにした [論文 9]。

研究テーマ B「マイクロカプセルの作製と操作」(J. Mater. Chem. B 2014)

テーマ A で得られた室温で CLC 相を示す NR 液晶のマイクロカプセルの作製に先立って、粘度の高い流体をマイクロカプセル化する手法を確立した [論文 1] ほか、NR 液体をシェルとするマイクロカプセルの作製を行い、NR 基のマイクロカプセル環境下での安定性と抗酸化性を明らかにし [論文 16]、マイクロ流体デバイス中を流れる流体の流量を調節することで CLC マイクロカプセルのサイズを制御することに成功した [論文 13]

CLC マイクロカプセルに磁性ナノ粒子を導入することで磁場によって配向性を制御する方法を確立した [論文 3]。これに加えて、NR 液晶中に磁性ナノ粒子を添加した場合に、磁場に対する再配向応答性が向上することを見出した [論文 15]。さらに、同領域の第一期研究者である東北大学の藪浩准教授との共同研究によりマイクロカプセルを配列させることのできる多孔膜の作製に成功し、特許を出願した [論文 2, 特許出願 3]。

さらに CLC マイクロカプセルに特有の球面状の曲面の光学的性質を明らかにするために、FDTD 法を用いた光伝播挙動の解析が特有の曲界面を持つ三次元フォトニック液晶の設計に有効であることを見出した [論文 4] ほか、CLC マイクロカプセルのフォトニック構造の温度依存性を明らかにした [論文 10]。

研究テーマ C「液晶の配向場を利用した機能性材料の作製」

本研究の目的であるフォトニック構造の磁気光学効果への利用のために、N*相と同様にフォトニック構造を持つ超膨潤ラメラ相のナノシートによる安定化について検討を行っていたところ、超膨潤ラメラ相がナノシート合成の鋳型として有用であることがわかった [論文 7]。吸着剤として有用な金属有機構造体(MOF)ナノシートの合成に成功し、特許を出願するに至った [特許出願 1]。ここから派生して、同様に液晶の自己組織的な配向場を利用した機能創出にも取り組んできた。まず、イオン液晶を配向処理した細孔に充填することで、配向に合わせてイオン伝導度が異なることを明らかにした [論文 14]。次に、CLC マイクロカプセルのフォトニック構造を化学センサーに用いるために、ルミノール水溶液を含む CLC マイクロカプセルを作製し、ルミノール反応による発光を用いて過酸化水素を検出出来ることを明らかにした [論文 17]。また、このルミノール CLC マイクロカプセルは、シェルのフォトニック構造に依存して、通常よりも発光スペクトルのピーク強度が高くなる場合があることを明らかにした [論文 12]。

3. 今後の展開

今後は、液晶相の柔軟性と自己組織化を活かして、三次元磁気光スイッチの実現を視野に入れて、研究を行う。そのために、磁気秩序と流動性が両立する新しい材料を創出するための分子技術の基礎として、液晶中の接触相互作用と磁性の相関を明らかにする。「分子間接触様式に依存する物性」と「ソフトマター中の局所構造」との関係を一般化することで、無機材料には真似のできない分子材料に特有の機能を有する低分子有機材料を創製するために必要な分子設計を可能にすると考えられる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

さががけ研究者として採択されて以降、国内学会・国際学会の招待・依頼講演数が倍増し(2013年以前5件→さががけ期間中20件)、注目される様になり、学会等においても存在感を増すことに繋がった。その結果、これまでの学会からの受賞とは異なる本さががけの研究テーマについて、化学工学会より研究奨励賞を受賞する等、新たな研究分野を開拓しつつあることが認められるようになった。さらに、さががけの領域内外における交流や企業との交流については、さががけ以前にはほとんど無かったものであり、新たな共同研究に発展しつつある。また、その成果の一部はすでに国内・国際特許出願に至り、学内外の事業化を支援する研究助成(大阪大学 Innovation Bridge グラント等)への採択や、各種の講演会における招待講演・依頼講演に繋がった。そのため、今後もこれを発展させていくことで、研究者として多くの成果を得て、高い評価を得られることと期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さががけ研究によって、多くの重要な論文を発表した成果が認められ、分野のトップランナーの一人として注目される様になってきており、国内学会・国際学会・企業・展示会における招待講演や依頼講演が急増している。化学工学会にて研究奨励賞を受賞する等、新たな研究分野を開拓しつつあることが、実際に認められ始めており、さががけ研究が研究者としての飛躍に繋がったと考えられる。一方で、基礎科学的な観点だけでなく、基礎科学的な成果を実際の応用へと昇華していくプロセスについても、多くの取り組みが見られた。特に、さががけ研究領域内外での交流の成果が、新たな大学間共同研究や企業との共同研究に発展し、国内・国際特許出願に至る例も出始めている。さらに、これらの応用研究を社会に役立つ形で事業化するための試みにも挑戦しており、実際に事業化を支援する大阪大学 Innovation Bridge グラントに採択される等、新たな研究分野でも存在感を増しつつある。以上のことから、今後の発展が大いに期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Akita, H. Kouno, Y. Iwai, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “Room-Temperature Fabrication of

Mono-dispersed Liquid Crystalline Shells with High Viscosity and High Melting Point,” *J. Mater. Chem. C*, 2017, DOI: 10.1039/c6tc05267c. **Front Cover**

2. Y. Iwai, Y. Uchida,* H. Yabu, N. Nishiyama, “3D Lattice Structure Control of Ordered Macroporous Material by Self-Assembly of Liquid Droplets,” *Macromol. Rapid Commun.*, 2017, **38**, 1600502. **Back Cover**
3. Y. Iwai, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “Self-Assembled Magnetic Control Lever Embedded in Photonic Liquid Crystalline Microcapsule,” *Adv. Opt. Mater.*, 2016, **4**, 1961–1964.
4. K. Yamamoto, Y. Iwai, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “FDTD Analysis of Light Propagation in Cholesteric Liquid Crystalline Droplet Array,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, **55**, 082001.
5. T. Akita, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “The Effects of Linking Group on Liquid Crystallinity of Nitroxide Radical Compounds,” *Chem. Lett.*, 2016, **45**, 910–912.
6. K. Suzuki, Y. Takemoto, S. Takaoka, K. Taguchi, Y. Uchida, D. G. Mazhukin, I. A. Grigor’ev, R. Tamura, “Chiral All-Organic Nitroxide Biradical Liquid Crystal Showing Remarkably Large Positive Magneto-LC Effects,” *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 3935–3938.
7. Y. Uchida,* T. Nishizawa, T. Omiya, Y. Hirota, N. Nishiyama, “Nanosheet Formation in Hyperswollen Lyotropic Lamellar Phases,” *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 1103–1105.
8. T. Akita, Y. Uchida,* D. Kiyohara, S. Nakagami, N. Nishiyama, “Paramagnetic Nitroxide Radical Liquid Crystalline Compounds with Methyl di(ethylene glycol) Chain,” *Ferroelectrics*, 2016, **495**, 97–104.
9. Y. Uchida,* R. Tamura, K. Suzuki, Y. Aoki, H. Nohira, “Synthesis and Characterization of a New Series of Paramagnetic Ferroelectric Liquid Crystalline Nitroxide Radicals,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **615**, 89–106.
10. Y. Iwai, H. Kaji, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “Temperature-dependent Color Change of Cholesteric Liquid Crystalline Core-shell Microspheres,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **615**, 9–13.
11. T. Akita, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “Terminal Fluorinated Nitroxide Radical Liquid Crystalline Compounds,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **613**, 174–180.
12. Y. Iwai, H. Kouno, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “Effects of Photonic Band Gap of Cholesteric Liquid Crystal on Chemiluminescence,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **613**, 163–166.
13. Y. Uchida,* Y. Iwai, T. Akita, K. Yamamoto, N. Nishiyama, “Size Control of Cholesteric Liquid Crystalline Microcapsules,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **613**, 82–87.
14. Y. Uchida,* T. Matsumoto, T. Akita, N. Nishiyama, “Ion Conductive Properties in Ionic Liquid Crystal Confined in Porous Membrane,” *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 6144–6147. **Back Cover**
15. T. Akita, Y. Uchida,* S. Nakagami, D. Kiyohara, N. Nishiyama, “Ferronematics Based on Paramagnetic Nitroxide Radical Liquid Crystal,” *Crystals*, 2015, **5**, 206–214.
16. Y. Uchida,* Y. Iwai, T. Akita, T. Mitome, K. Suzuki, R. Tamura, N. Nishiyama, “Magnetically Transportable Core-Shell Emulsion Droplets with Antioxidative All-Organic Paramagnetic Liquid Shell,” *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 4130–4133.

17. Y. Iwai, H. Kaji, Y. Uchida,* N. Nishiyama, “Chemiluminescence Emission in Cholesteric Liquid Crystalline Core-shell Microcapsules,” *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 4904–4908.
Front Cover

(2)特許出願

研究期間累積件数:3 件

1.

発 明 者: 岩井陽典, 内田幸明, 藪浩

発明の名称: 多孔フィルム、多孔フィルム製造方法、マイクロレンズアレイ、マイクロリアクターおよびバイオデバイス

出 願 人: 科学技術振興機構

出 願 日: 2015/7/22, 2016/7/20

出 願 番 号: 2015-243016, 2016-142659

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. “Liquid Crystalline Shell: as a Material and as a Field,” Physics Seminar, Room BSC 1.04, Campus Limpertsberg, The University of Luxembourg, Luxembourg, Luxembourg, March 20, 2017.
2. “機能性材料合成のためのソフトテンプレート法,” 高分子同友会勉強会, 高分子同友会会議室, Tokyo, Japan, February 20, 2017.
3. “Nanosheet Synthesis in Hyperswollen Lyotropic Lamellar Phase,” The 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe International Conference Center, Kobe, Japan, December 14, 2016.
4. “液晶エマルションの自己組織的構造形成と機能発現,” 日本学術振興会情報用有機材料第142 委員会合同研究会, PORTA 神楽坂, Tokyo, Japan, November 18, 2016.
5. “Cholesteric Liquid Crystalline Microcapsule as Multifunctional Photonic System,” The 8th Japanese- Italian Liquid Crystal Workshop, Kyoto International Conference House (Kokoka), Kyoto, Japan, July 5, 2016.

受賞

2016 年度 化学工学会研究奨励賞「機能性流体マイクロカプセルの作製法の開発とその応用に関する研究」

2015 年度 大阪大学総長奨励賞

2014 年度 大阪大学総長奨励賞

著作物

1) R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, “Observation of Magnetoelectric Effect in In All-Organic Ferromagnetic and Ferroelectric Liquid Crystals in an Applied Magnetic Field,” in *Advances in*

Organic Crystal Chemistry: Comprehensive Review 2015, eds. R. Tamura, M. Miyata, Springer Japan, Tokyo, chap. 35, 2015, pp. 689–706.

2) R. Tamura, Y. Uchida, K. Suzuki, “Magnetic Properties of Organic Radical Liquid Crystals and Metallomesogens,” in *Handbook of Liquid Crystals*, eds. J. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, WILEY-VCH, Weinheim, chap. 28, 2014, pp. 1–28.

3) “ソフトテンプレートを用いた機能性材料合成,” 内田幸明, ケミカルエンジニアリング, 化学工業社, **61**, 870–875 (2016).

4) “ソフトテンプレート材料合成,” 内田幸明, 化学と工業, 日本化学会, **69**, 1054 (2016).

5) “コレステリック液晶マイクロカプセルの作製と応用,” 内田幸明, 液晶, 日本液晶学会, **19**, 204–208 (2015).