

日本- チェコ・ハンガリー・ポーランド国際共同研究 「原子レベルでの材料設計」 2023 年度 年次報告書	
研究課題名（和文）	フェロイック流体材料の画期的応用研究
研究課題名（英文）	Epoch-making ferroic fluids based multi-functional materials
日本側研究代表者氏名	荒岡 史人
所属・役職	理化学研究所・チームリーダー
研究期間	2023 年 4 月 1 日 ～ 2026 年 3 月 31 日

1. 日本側の研究実施体制

氏名	所属機関・部局・役職	役割
荒岡 史人	国立研究開発法人 理化学研究所・創発物性科学研究センター・チームリーダー	研究総括・実験準備・測定・解析
西川 浩矢	国立研究開発法人 理化学研究所・創発物性科学研究センター・基礎科学特別研究員	試料準備、測定・解析
野間 大史	国立研究開発法人 理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員	測定・解析
岡田 大地	国立研究開発法人 理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員	測定・解析

2. 日本側研究チームの研究目標及び計画概要

本研究で題材とするフェロイック流体は、流動性と強誘電性が共存した特異な状態である。特に、分子が高い運動性を持てば電気分極は打ち消し合い消えてしまうのが普通であり、それでも分極を保持しうる機構は未だ説明しがたい。しかし分極の由来は言うまでもなく原子や官能基の配列・結合によってもたらされる永久双極子とその巨視配向状態であり、自由な

運動性を持ちながらも低次元状態を実現する分子相関を知ることが、機序を知るための第一歩となる。この目的で、2 次の非線形分光測定の一つである赤外-可視和周波発生(SFG)分光と呼ばれる、反転対称性を持たない低次元構造、特に分極構造に敏感な測定を行い、電場で応答し強誘電性に寄与する分子部位を特定する。また、非線形イメージング法である第二高調波イメージングによる分極配向・電荷分布のマッピング解析を行う。これもやはり 2 次の非線形光学現象である第二高調波発生(SHG)を利用したもので、自発分極を可視化できるレーザー顕微鏡の一種である。測定対象は、フェロイック流体(強誘電性を示すネマチック、コラムナー液晶試料)を用い、既知物質のほか、原子や官能基の導入位置を系統的に変化させた新規物質において、分極配向や分子間の相互作用の強さを詳細解析することで、その機構説明を行う。

本年度は、SFG 分光のための光学系を構築することから始める。波長可変可視・赤外レーザーや分光器など基本的な装置は既存のものが活用できるため、これらレーザーからの赤外・可視の 2 種類の光を時空間的に試料中で重ね合わせ、混合波の周波数を分光的に測定する。試料は、赤外光を透過するフッ化カルシウムやフッ化マグネシウムなどに透明電極を導入したものを準備し、そこへ強誘電体を塗布あるいは挟み込んだものを用いる。電場の印可方向に平行あるいは垂直な偏光での信号を調べることで、電場印可に応答する信号を探知する。これとは別に、あらかじめ標準的な赤外吸収分光測定を行っておき、SFG とスペクトルを比較することで分極応答部位を特定するまでを本年の目標とする。もし信号が小さく測定が困難であれば、より紫外に近い 2 重共鳴状態を活用した新しい測定方法を試みる予定である。さらに、強誘電相-非強誘電相の相転移に伴うスペクトルの比較、つまりピークシフト量や強度変化を詳細解析することで、分子間の相互作用の有無や分極配向度も議論することができると考えられる。SHG イメージングによる分極配向・電荷分布のマッピング解析は SFG 分光と平行して行う。赤外の超短パルスレーザー光を集光し、発生する微弱な可視光を高感度の CCD 装置へ結像させ微子像を得る。この顕微鏡は自作装置であり都度の構築・準備を必要とするが、日本チームにはこれを利用した研究の経験・ノウハウがあるため、比較的速やかに着手することができる。ハンガリーチームが熱や電界、力学的に誘起される空間電荷の分析を行うが、この解析の際に必要な分極や空間電荷の分布をこのイメージングにより得ることを目標とする。

koukai

3. 日本側研究チームの実施概要

本年度はスタートアップであり、まずは各国チームにおいて研究体制を確立するところから開始している。研究開始にあたり、4 カ国での共同研究契約を締結した上で、研究計画および連携を確認するため、各国の研究代表者と主要メンバーによるオンラインのミーティングを研究開始直後に行った。また、11 月には日本チームの全参加メンバーと各国の研究代表者と主要メンバーが一堂に会し、日本(理化学研究所)にてワークショップと研究打ち合わせを行った。これにより、それぞれの研究の進捗および方針を把握し、より密な連携について議論することができた。

実験については、日本チームでは予定通り和周波発生分光を構築し、これにより分子の和周波信号を検出し、強誘電性も確認できた。日本チームでは、本プロジェクトとは別に新規フェロイック分子を、主として物質の理解と、温度範囲を拡大あるいは出現温度を室温近くに低下させることを目的として開発してきており、これを成果の一部として報告している。これら新規分子を始めとして、分光測定を行い、強誘電相転移に関連する相互作用をもたらす分子部位についても当たりをつけてきている。この結果については論文を投稿中であるが、今後は和周波発生と合わせて解析することで、より深い知見の獲得へと展開する。

連携については、チェコチームからは予定通り新規フェロイック分子を受領し、実験を開始している。ポーランドチームからも試料を受領しており、これを利用した機能性フェロイック材料について、光学解析を行う予定である。ハンガリーチームには、日本チームからも新規フェロイック材料を提供しており、これによって粘弾性測定など力学測定をともに行っ

てきている。特に、ハンガリーにおいて日本チームと共に行った測定では強誘電性に起因するユニークな応答が観測されており、これについて論文を準備中である。また、ハンガリーチームとはフェロイック流体の新規機能探索についても本プロジェクトを通じた連携研究を行っており、この過程では画期的な新現象を発見しており、ハイインパクトジャーナルでの成果発表へ向け論文も投稿中である。以上の通り、本年度については予定通りに連携研究をスタートさせることができ、順調に推移している。

欧州側においては、チェコチームは新規分子を開発し、ポーランド、ハンガリーそれぞれのチームに提供している。本プロジェクトは、これら日本を含まないチーム間での相互関係の構築にも寄与しており、それぞれ結果創出に寄与している。具体的には、ポーランドとチェコ、ハンガリーとチェコがそれぞれ1報ずつ共同成果を生んでおり、特に後者は物理学系で著名な Physical Review Letters 誌に掲載されている。ポーランドでは、フェロイック流体に機能付与するための添加材料の開発に取り組んでおり、合成された一部は評価のため各国へ提供済みである。また、液晶セルといった評価用デバイスも日本側へ提供している。ハンガリーチームは、フェロイック流体のチャージ分布の空間解析に取り組んでいる。この過程で独自に開発したポラリメトリーと呼ばれるイメージング手法は、フェロイック材料以外にも適用可能であり、チェコや日本とフェロイック材料に限らない、新たな共同研究の創出に寄与している。また、上述の通り日本チームとともにフェロイック材料における電場力学応答を確認しており、近日中の成果創出が見込まれる状況にある。