

平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

◆ 記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字		TAKEZOE HIDEO					
①研究代表者氏名		竹添 秀男		②所属研究機関・部局・職		東京工業大学・大学院理工学研究科・教授	
③研究課題名	和文	屈曲型分子が作る液晶の新しい科学と機能					
	英文	New Science and Application in Bent-core Shaped Liquid Crystals					
④研究経費		平成16年度	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	総合計
18年度以降は内約額 金額単位：千円		29,300	32,000	7,900	7,900	7,100	84,200
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門		役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
竹添 秀男	東京工業大学・大学院理工学研究科・教授	有機材料物性		光学実験、研究総括			
渡辺 順次	東京工業大学・大学院理工学研究科・教授	高分子物性		液晶合成			
石川 謙	東京工業大学・大学院理工学研究科・助教授	有機材料物性		テラヘルツ分光実験			
高西 陽一	東京工業大学・大学院理工学研究科・助手	液晶物性		X線構造解析、NMR			
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>屈曲型分子（図1：次頁）が形成するスメクチック液晶（屈曲型液晶）は屈曲型分子のパッキングによる層内分極の発生と分子が層法線からかたむくことによるキラリティの発生という観点から多くの研究者の注目を集めている。本研究ではこれらに注目し、屈曲型液晶の科学と機能を研究する。具体的には、光第二高調波発生（干渉法、顕微鏡、円二色性を含む）や和周波発生などの非線形光学手法、偏光 FT-IR、NMR 測定、テラヘルツ分光などのスペクトロスコピーを主な手段として、(1) 強誘電相発生メカニズム、(2) 幾何学的原因によるキラリティ（前述）と分子構造のキラリティの相関を解明する。(1)に関しては分子構造に遡って強誘電的配列を実現する分子間相互作用を解明する。このことにより、新たな強誘電性屈曲型液晶の合成にフィードバックできる。また、(2)に関してはアキラルな分子場でのキラル合成への道を開くことを最終的な目標とする。そのために、アキラルな分子がどのようにキラルな場を形成して行くのかを上記手段を用いて研究する。また、これらから派生する物理的、化学的機能を開発する。特に、アキラル分子による強誘電的スイッチングはその応答性の速さから高速スイッチング素子として魅力的である。また、アキラル分子でありながら、大きなキラル非線形光学効果を示すことが明らかになっており、分子再配列を伴わない電気光学効果も新しい機能として注目する。</p>							

⑦これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

1996年に発表したバナナ形液晶の初めての論文の引用は400件を超えている。我々自身もさまざまな観点（図1）からバナナ形液晶の物性測定を続けている。そのいくつかの成果の概略を記す。それぞれの分野で多くの成果を上げた。

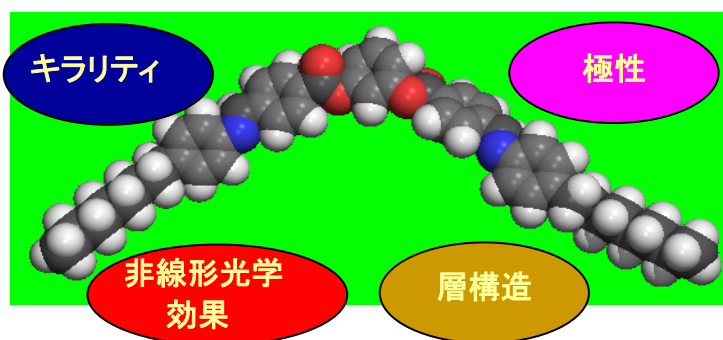


図1： バナナ形液晶とその特徴ある物性

- (a) キラリティの制御：バナナ形液晶はアキラルであるにもかかわらず、そのB4相、およびその類似相で、2つのキラルドメインに自然分掌することが知られている。しかし、系は元々アキラルであるから、左右ドメインへの分掌は50:50である。我々は外部刺激により光学純度(enantiomeric excess: ee)に偏りを持たせる努力を行い、3つの方法によりこの試みに成功した。P.3 参照
- (b) 非線形光学効果：バナナ形液晶のB4相でアキラル分子は左右のキラルドメインに自然分掌する。これらのドメインを光学的に選択し、光第二高調波(SHG: second-harmonic generation)の円偏光2色性(SHG-CD)を観測した。また、キラルポッケルス効果であるエレクトロジャイレーションを観測した。2つのキラルドメインから逆符号のSHG-CD、旋光性が観測され、磁気双極子遷移由来の非線形光学効果の存在が明らかになった。
- (c) バナナ形液晶同族列における強誘電性、反強誘電性出現の偶奇効果：2つのバナナ形液晶同族列（8化合物）の末端鎖の長さを変えることで強誘電性と反強誘電性が交互に現れることを発見した。極性構造の選択には層間の立体相互作用が非常に重要であることを明確に示したもので、強誘電性発現の指針を明らかにした。
- (d) 層構造：SOR光を用いた、時分解（マイクロ秒）でしかも微小ドメイン（マイクロメートル）からのX線回折装置を用い、バナナ形液晶の構造解析を行った。
- (e) ディスプレイモード：SmA-likeなバナナ形液晶を用い、現有のディスプレイのすべての利点を併せ持つディスプレイモードを開発した。P.3 参照

⑧特記事項 (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

業績リストにあるように多くの成果を上げた。ここでは特にオリジナリティの高い(1)キラリティ制御、(2)ディスプレイへの応用を詳述する。

(1) キラリティの制御

B4 相はお互いの掌性の異なる2つのキラルドメインに自発的に分掌することが知られている。しかし、当然、ドメインのサイズに偏りはない。系にキラル分子をドーブすれば、系のキラリティに偏りを発生させることができるが、本研究では基板界面にキラル側鎖を有するポリイミドを用いることでバナナ形液晶のキラリティに偏りを持たせることに成功した。キラルドメインの面積比、CD強度比によって求められたキラリティの偏りは10%e.e.であった。

キラル分子を合成するためには、一般にキラル分子種が必要である。キラル分子種を用いない方法として、唯一、円偏光の照射が有効であることが知られている。しかし、一般にその効果は大きくなく、数eeの出現にとどまっている。我々は図1の上を示すアゾ基を含むバナナ形液晶を用いてほぼ100%eeを達成することに成功した。数ミリの照射面積ほぼ全域にわたって、左右円偏光の照射により右手、および左手のドメインを作り分けることができる。

もう一つの簡単な、しかし効率の良い方法を見いだした。ネマチック相とバナナ相の両方を持つ液晶系をネマチック相でねじれネマチック状態にしておき、バナナ相に降温した。この簡単な手法によってセル全面にわたって100%eeを達成した。キラリティの種類はねじれの向きによって選択できる。

(2) ディスプレイへの応用

バナナ形液晶を用いて理想的な性能を持つディスプレイを開発した。この液晶のSmA-likeな相を垂直配向で用い、面内電場で強誘電的なスイッチングを行う。この新規なセル構造により、本モードはVA(vertical alignment)モードの高コントラスト(3000:1)、IPS(in-plane switching)モードの広視野角、FLC, AFLC(強誘電、反強誘電性)の高速性(約100マイクロ秒)、V-shaped switchingモードの階調性のすべての利点を有する。このようなスイッチング特性の原因を探るため、SHGの電場依存性を測定し、2次元ランジュバン過程でシミュレートしたところ、150分子程度が協調的にスイッチングすることが明らかになった。屈曲コアのパッキングによる分極の擬長距離秩序を用いる点でも非常にユニークなディスプレイモードである。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

2004年

- 04-01) バナナ形液晶における極性とキラリティ
竹添秀男
機能材料 **24** (2004) 30-40.
- 04-02) Important Role Played by Interlayer Steric Interaction for the Emergence of Ferroelectric Phase in Bent-core Mesogens
K. Kumazawa, M. Nakata, F. Araoka, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, and H. Takezoe
J. Mater. Chem. **14** (2004) 157-164.
- 04-03) Splayed Polarization in the Ferroelectric Phase of Bent-Core Liquid Crystal as Studied by Optical Second-Harmonic Generation
F. Araoka, H. Hoshi and H. Takezoe
Phys. Rev. E **69** (2004) 051704-1-4
- 04-04) Coexistence of Polar and Nonpolar Domains and Their Photocontrol in the B7 Phase of a Bent-Core Liquid Crystal Containing Azo Dyes
H. Kim, T.-K. Lim, S.-T. Shin, C.-K. Lee, F. Araoka, M. Ofuji, Y. Takanishi and H. Takezoe
Phys. Rev. E **69** (2004) 061701-1-5
- 04-05) Solid-State ¹³C NMR Study of Chiral Twisted Conformation Attributable to Chirality in Smectic Phases of Achiral Banana-Shaped Molecules
H. Kurosu, M. Kawasaki, M. Hirose, M. Yamada, S. Kang, J. Tshisayukta, M. Sone, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. A **108** (2004) 4674-4678.
- 04-06) アキラルな分子の作るキララルな構造と物性
竹添秀男
固体物理 **39** (2004) 429-436.
- 04-07) Chiral Memory on Transition between the B2 and B4 Phases in Achiral Banana-Shaped Molecular System
H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 14889-14896.
- 04-08) Parallel Combinatorial Synthesis and Phase Transition Behavior of 4-Bromo-Substituted Banana-Shaped Molecules
S. Kang, J. Thisayukta, H. Takezoe, J. Watanabe, K. Ogino, T. Doi and T. Takahashi
Liq. Cryst. **31** (2004) 1323-1336.
- 04-09) Chiral Nonlinear Optic Effect in a Bent-Core Molecular System
F. Araoka and H. Takezoe
Ferroelectrics **310** (2004) 3-9

2005年

- 05-01) Electric-Field-Induced Transition between the Polarization-Modulated and Ferroelectric Smectic CsPF₆* Liquid Crystalline States Studied Using Microbeam X-ray Diffraction
M. Nakata, D. R. Link, Y. Takanishi, Y. Takahashi, J. Thisayukta, H. Niwano, D. A. Coleman, J. Watanabe, A. Iida, N. A. Clark and H. Takezoe
Phys. Rev. E **71** (2005) 011705-1-6.
- 05-02) Finite Enantiomeric Excess Nucleated in an Achiral Banana Mesogen by Chiral Alignment Surfaces
K. Shiromo, D. A. Sahade, T. Oda, T. Nihira, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe
Angew. Chemie. Intn. Ed. **44** (2005) 1948-1951.
- 05-03) Induced and Spontaneous Deracemization in Bent-Core Liquid Crystal Phases and in Other Phases Doped with Bent-Core Molecules
D. J. Earl, M. A. Osipov, H. Takezoe, Y. Takanishi and M. R. Wilson
Phys. Rev. E **71** (2005) 021706-1-11.
- 05-04) Novel Unsymmetrical Achiral Banana-shaped Molecules Having Different Lengths of Alkyl Terminal Chains
K. Ogino, S. Kang, T. Doi, T. Takahashi, H. Takezoe and J. Watanabe
Chem. Lett. **34**, (2005) 450-451.

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

- 05-05) Twist-Grain-Boundary Structure in the B4 Phase of a Bent-Core Molecular System Identified by Second Harmonic Generation Circular Dichroism Measurement
F. Araoka, N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu and H. Takezoe
Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 137801-137804.
- 05-06) Terahertz Spectroscopy in Smectic Phases of a Bent-Core Molecule
Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe, M. Tamashita and K. Kawase
Phys. Rev. E **71** (2005) 061701-1-3.
- 05-07) Odd-Even Behavior of Ferroelectricity and Antiferroelectricity in Two Homologous Series of Bent-Core Mesogens
S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K.-T. Kang, K. Kumazawa, K. Nishida, Y. Shimbo, Y. Takanishi, J. Watanabe, T. Doi, T. Takahashi and H. Takezoe
J. Am. Chem. Soc. **127** (2005) 11085-11091.
- 05-08) Observation of Very Large Chiral Domains in a Liquid Crystal Phase Formed by Mixtures of Achiral Bent-Core and Rod Molecules
Y. Takanishi, G. J. Shin, J. C. S. Jung, W. Choi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe and P. Toledano
J. Mater. Chem. **15** (2005) 4020-4024.
- 05-09) Novel chiral filament in an achiral W-shaped liquid crystalline compound
I. Miyake, Y. Takanishi, N. V. S. Rao, M. Kr. Paul, K. Ishikawa and H. Takezoe
J. Mater. Chem. **15** (2005) 4688-4694.
- 05-10) Synthesis and Mesomorphic Properties of New Chiral Banana-shaped Liquid Crystals with Chiral 3-(alkoxy)propoxy Terminal Groups
S. K. Lee, C. W. Park, J. G. Lee, K.-T. Kang, K. Nishida, Y. Shimbo, Y. Takanishi and H. Takezoe
Liq. Cryst. **32** (2005) 1205-1212.
- 05-11) Electronic electrooptic phase modulation using bent-core liquid crystals
M. Pickard, M. Nakata, H. Takezoe, J. Watanabe and N. A. Clark
Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 261115-1-3.

2006年

- 06-01) Bent-core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World
H. Takezoe and Y. Takanishi
Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 597-625.
- 06-02) Photoinduced Circular Anisotropy in a Photochromic W-shaped-molecule-doped Polymeric Liquid Crystal Film
S.-W. Choi, N. Y. Ha, K. Shiromo, N. V. S. Rao, M. Kr. Paul, T. Toyooka, S. Nishimura, J. W. Wu, B. Park, Y. Takanishi, K. Ishikawa and H. Takezoe
Phys. Rev. E **73** (2006) 021702-1-6.
- 06-03) Circular-polarization-induced enantiomeric excess in an achiral bent-shaped liquid crystal
S.-W. Choi, T. Izumi, Y. Hoshino, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe
Angew. Chem. Int. Ed. **45** (2006) 1382-1385.
- 06-04) Intralayer molecular orientation in the B1 phase of a proto-type bent-core molecule P-6-O-PIMB studied by X-ray microbeam diffraction
Y. Takanishi, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida
J. Mater. Chem. **16** (2006) 815-817.
- 06-05) Distinct layered structure with density modulation observed in solid phase formed from B2 phase of banana molecules
S. Kang, M. Tokita, K. Ogino, T. Doi, T. Takahashi, H. Takezoe and J. Watanabe
Phys. Rev. E **73** (2006) 011701-1-6
- 06-06) Ideal Liquid Crystal Display Mode Using Achiral Banana-Shaped Liquid Crystals
Y. Shimbo, Y. Takanishi, K. Ishikawa, E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Mieczkowski, K. Gomola, H. Takezoe
Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L282-L284.

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

06-07) Longer-Terminal-Chain-Sensitive Phase Structures in Mixtures and Nonsymmetric Molecules of Bent-Core Mesogens

K. Nishida, W. J. Kim, S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K.-T. Kang, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe

Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L329 - L331.

06-08) Mesophase behavior of dimeric compounds showing distinct smectic structures with antiferroelectricity, frustration and chirality

T. Izumi, S. Kang, T. Niori, Y. Takanishi, H. Takezoe and J. Watanabe

Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) 1506-1514.

06-09) Polar order in columnar phase made of polycatenar bent-core molecules

E. Gorecka, D. Pocięcha, J. Matraszek, J. Mieczkowski, Y. Shimbo, Y. Takanishi and H. Takezoe

Phys. Rev. E in press

06-10) ディスコチック液晶の新展開 —極性—反転可能なカラムナー相—

竹添秀男, 岸川圭希

液晶, 10 (2006) 119-129.

06-11) Low-birefringent, chiral banana phase below calamitic nematic and/or smectic C phases in oxadiazole derivatives

S. Kang, Y. Saito, N. Watanabe, M. Tokita, Y. Takanishi, H. Takezoe and J. Watanabe
J. Phys. Chem. B 110 (2006) 5205-5214.

06-12) Switchable Columnar Phases

H. Takezoe, K. Kishikawa, and E. Gorecka
J. Mater. Chem. In press.

学会発表(招待講演のみ)

2004年3月 招待講演

応用物理学会シンポジウム(横浜)

“バナナ形液晶のキラル非線形光学効果”

2004年9月 招待講演

日伊液晶ワークショップ(津)

“Large Linear and Nonlinear Circular Dichroism in Banana Mesogens”

2004年10月 招待講演

日本物理学会 シンポジウム

“分子が曲がると何かが変わる — 屈曲形液晶における極性、キラリティ、非線形光学効果—”

2004年10月 招待講演

化学会 イノベーション講演会(東京)

“液晶分子が利き手を変える”

2004年11月 招待講演

The Rank Prize Fund Mini Symposium, Grasmere, UK

“Chiral Nonlinear Optic Effect in Banana Mesogens”

2005年5月 総合講演

International Symposium of Metallomesogen, Lake Arrowhead (USA)

“Polar Columnar Phases and Switching Characteristics as Studied by Second-Harmonic Generation”

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

2005年9月 招待講演

International Ferroelectric Liquid Crystal Conference, Stare Jablonki (Poland)
“Controlling Chirality and Polarity in Banana Mesogens”

2005年9月 招待講演

日本液晶学会化学・材料フォーラム講演会 (千葉)
「アキラル液晶系におけるキラリティの出現」

2005年12月 招待講演

First USM LCRL-Japan Liq. Cryst. Colloquium
“Controlling chirality in banana mesogens”
“Polarization switching in columnar phases”