

液晶を用いたスピン機能開拓

内田 幸明^{*1} 戸川 欣彦^{*2}

Exploration of Spin Functions Using Liquid Crystals

Yoshiaki UCHIDA^{*1} and Yoshihiko TOGAWA^{*2}

This research aims to create a new research opportunity in “soft matter” and “chiral materials science” by simultaneously clarifying the “spin response of liquid crystals” and realizing the “molding of chiral materials using liquid crystals.” During this research period, we have investigated the detection of spin transport in spin-responsive liquid crystals and the synthesis of nanosheets of inorganic chiral materials using the TRAP method. Here, we report on the synthesis of nanosheets of inorganic chiral materials using the TRAP method. We investigated the nanosheet formation of water-soluble chiral material CsCuCl_3 . We successfully synthesized the CsCuCl_3 nanosheets by optimizing the composition and crystallization conditions and confirmed the shape and composition of inorganic chiral nanosheets by observing and measuring them.

1. 緒言

今やディスプレイの代名詞である《液晶》は、元来、状態を表す言葉である。液晶相は、分子が無数に集まって同じ方向を向き（配向）、流動性を保つことで、協奏的に機能が創発する凝縮相の一つであり、液晶相を示す物質群についても、液晶と呼ぶ。液晶ディスプレイにおいては、液晶の配向場を連続体として考え、その電気光学特性との定量的な相関を扱うことで開発されてきた。一方、液晶の特徴である流動性と配向性の共存に起因するそれ以外の物性の研究も盛んに行われている [1]。ただし、連続体近似が破れるメソスケール以下の微視的な構造や運動が支配する物性を理解することは未だに難しく、その代表例であるスピン特性が議論されることは稀であった。

著者の一人（内田）は、液晶のスピン特性に着目することで、メソスケールの挙動の理解に踏み込める可能性に着目して、《スピン応答を示す液晶》の合成と物性に関する研究に取り組んできた。常磁性のニトロキシドラジカル（NR）部位を持つ液晶の昇温過程において、結晶相から液晶相に転移する際に磁化率が上昇する異常な熱磁気効果（磁気液晶効果）を実験的に発見し、2008年に初めて報告した [2]。内田はその起源について研究を進め、分子運動の存在 [3] とスピン間相互作用の不均一性 [4] が磁気液晶効果の起源であることを実験的に見出した（図 1）。従来の平均場理論に分子運動と不均一性の効果を取り込むことで、理論的にも磁気液晶効果を説明できることを確かめた [5]。この仮説が正しいことを裏付けるためには、絶縁性の液晶中で分子運動によるスピン輸送が起こることを確かめる必要がある。

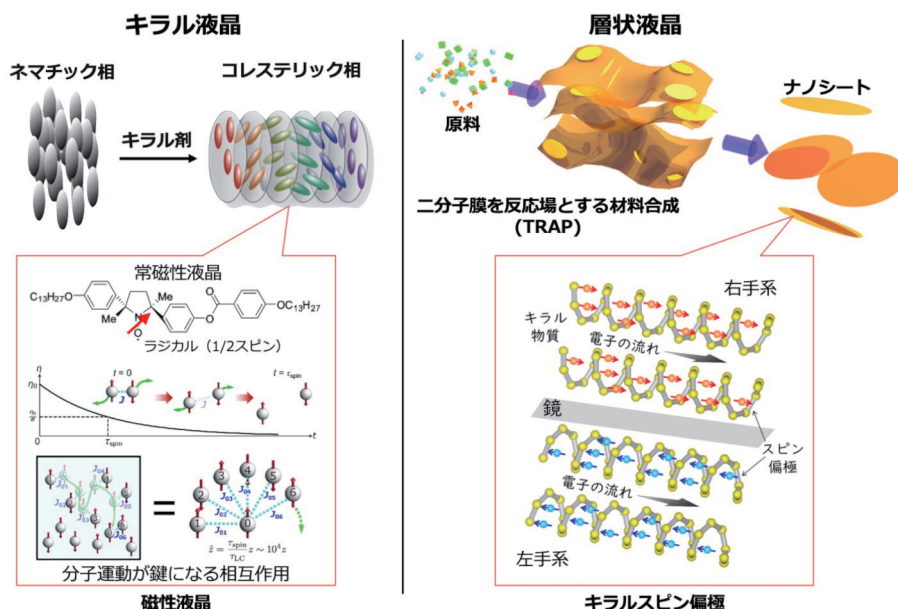


図 1 スピン機能開拓に用いる二種類の液晶。

従来の平均場理論に分子運動と不均一性の効果を取り込むことで、理論的にも磁気液晶効果を説明できることを確かめた [5]。この仮説が正しいことを裏付けるためには、絶縁性の液晶中で分子運動によるスピン輸送が起こることを確かめる必要がある。

2024年3月1日 受理

^{*1} 大阪大学大学院基礎工学研究科物質創成専攻

^{*2} 大阪公立大学大学院工学研究科電子・数物系専攻

また、内田は分子運動によって安定化する特殊な液晶相を動的な鋳型として利用するナノシート合成法 (TRAP 法) [6] を提案している。両親媒性分子の二分子膜 (厚み 1 ~ 10 nm) が可視光波長程度の周期 (膜間隔 100 ~ 1000 nm) で整列する超膨潤ラメラ相 (HL 相) は、構造由来のフォトニック特性に注目が集まる液晶材料の一つである。HL 相は、両親媒性分子の希薄溶液 (数%) が示す液晶相である、分子運動によって二分子膜が波打つことで、隣接する二分子膜同士が向きを揃え、溶液全体が液晶相となり、肉眼で見えるサイズの構造を持つ [7,8]。TRAP 法は、二分子膜を二次元反応場 (Two-dimensional Reactor in Amphiphilic Phases: 略して TRAP) とするナノシート合成法である (図 1)。二分子膜内部と溶媒は親水性が大きく異なり、疎水性溶媒中の二分子膜内では親水性ナノシート (金属・金属酸化物) [9] が、親水性溶媒中の二分子膜内では疎水性ナノシート (高分子等) [6] が、それぞれ得られる。化学的な特異性に依存しない汎用性の高さが TRAP 法の特長といえる。

一方、もう一人の著者 (戸川) は「キラル物質は普遍的に巨大なスピン偏極を引き起こす」と考えて《キラル物質のスピン特性》を調べている。特定課題研究「キラルスピン物質科学の探索」(2019-2020 年度) などを通じて研究協力者らと開拓している研究領域である。2019 年に「右手系と左手系を切り替え可能な分子モーターを用いて、キラリティに応じてスピン偏極方向が反転すること」を実証し [10]、キラル有機分子におけるキラリティ誘導スピン偏極 (略称 CISS) を明確に示した。2020 年には「無機キラル結晶が室温かつ零磁場で CISS 現象を示すこと」を実証し [11]、キラル物質における CISS 現象を確固たるものとした (ARIM Japan 秀でた利用成果) [10-14]。しかしながら、「純粋に量子論的な自由度である電子のスピンが幾何学的なキラル環境を通過しただけでなぜ制御されるのか？」は全くの未解明問題である。自然界に散見されるキラル分子やキラル結晶で発現する CISS 現象はキラリティに対する我々の知見の欠如を端的に示している。その解明は物質のキラリティに着目した物質科学研究の重要性を際立たせると期待される。有機分子から結晶に至る階層構造を介してスピン偏極の巨視化が実現されている実験事実を踏まえると、分子サイズから結晶サイズまで構造設計できるキラル物質があれば、発現機構解明への有力物質となるであろう。

液晶は、コレステリック液晶に代表されるように、キラルな超構造を示し、これに起因する特徴的な物性が盛んに研究されている [15]。液晶の「物質の選択枝や構造の設計自由度に富む分子と応答の巨大化や安定性に優れる結晶の特性の共存」を意識的に組み合わせることで、さらに魅力的なキラル物質として発展する可能性を秘めている。液晶の選択・設計にはノウハウを要するが、内田の専門分野である。加えて、内田は液晶を用いて物質を数 nm の厚みにナノシート化する技術である TRAP 法を開発している。つまり、液晶では、ナノ・メソ・ミリとトランススケールなキラル物質を合成できる。一方で、内田が取り組んでいる《スピン応答を示す液晶》の実証にはスピン輸送計測が威力を発揮する。これは戸川が得意とする実験手法である。そこで、両者が協力して研究を進めることにより、それぞれが抱える重要課題を解決する。まとめると、本研究では《液晶が示すスピン応答》を解き明かすことと、《液晶を用いたキラル物質の成形》を実現することを並行して進める中で、「ソフトマター」や「キラル物質科学」に研究の新機軸を打ち出すことを狙う。本研究期間内では、スピン応答を示す液晶中のスピン輸送の検出と、TRAP 法を用いた無機キラル物質のナノシート合成について研究を行ってきた。

2. 結果と考察

本稿では、二つのテーマのうち、より明確な結果が得られた TRAP 法を用いた無機キラル物質のナノシート合成について報告する。

具体的な物質として水溶性キラル物質 CsCuCl_3 を選び、ナノシート化について検討を行った。界面活性剤溶液の組成と結晶化条件の最適化と無機キラルナノシートの単離・塗布と観察・測定により、界面活性剤水溶液の HL 相における結晶化により、無機キラルナノシートを合成できることを確かめた。

まず、HL 相を示す界面活性剤水溶液に水溶性キラル物質 CsCuCl_3 を溶解して、HL 相が安定に発現する条件 (溶媒組成、界面活性剤の種類と濃度、温度等) を探索した。HL 相を示す飽和原料溶液の温度変化による晶析を利用した無機キラルナノシート合成については、これまでに実施例がない。実際、初期段階においては、ナノシートの収率が極めて低く、凝集体や等方的な形状をもつナノ粒子などの不純物を多く含む粉末が得られた。戸川を持つ結晶成長技術を活かしながら、HL 相の特徴を考慮して条件検討を進めた結果、非常に高い選択率でナノシート

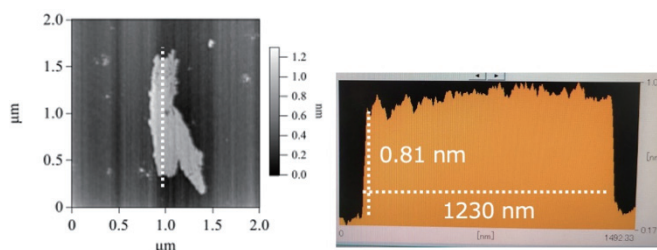


図2 本研究で得られた CsCuCl_3 ナノシート。

を得られる条件を見出した。ナノシートの選択率にも影響する洗浄過程についても検討を行い、無機キラルナノシート分散液から界面活性剤と触媒を取り除いて、純粋な無機キラルナノシートを得ることができた。

得られたナノシートの形状については、原子間力顕微鏡 (AFM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて確かめた。さらに、粉末 X 線構造解析によって、CsCuCl₃であることを同定した。

3. 結言

無機キラルナノシートの厚みは2 nm程度と非常に薄いため、変形が容易な柔らかい結晶となる。柔らかさは本質的に重要な要素である可能性があり、①キラルな結晶構造に含まれるねじれ構造が外部刺激に応答することで起こるキラリティ反転と、②ねじれ構造自身に含まれる構造上の不安定性を解消するための結晶構造の変形による外形のねじれの、二つが考えられる。どちらの場合でも、無機化合物のキラリティの反転現象が観測されたことはないため、柔らかさによって発現する新しい効果として新たな地平を切り開くだろう。今後は、無機キラルナノシートの力学的な効果を実験・理論から明らかにする。また、これらの力学的な効果がスピン機能に与える影響についても解析する。加えて、本研究期間に開発した無機ナノシート分散液の作製法を元に、種々の無機キラルナノシートの作製を行う。

REFERENCES

- 1) Q. Li Ed. “*Liquid crystals beyond displays: chemistry, physics, and applications.*” John Wiley & Sons (2012).
- 2) Y. Uchida, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18** (2008) 2950.
- 3) S. Nakagami, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **122** (2018) 7409.
- 4) Y. Uchida, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 9746.
- 5) Y. Uchida, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 6175.
- 6) Y. Uchida, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** 3 (2016) 110.
- 7) K. Sasaki, *et al.*, *Langmuir*, **37** (2021) 5872.
- 8) https://www.youtube.com/watch?v=H_Lw8gQaHAA
- 9) K. Sasaki, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (2022) e202213773.
- 10) M. Suda, *et al.*, *Nat. Commun.*, **10** (2019) 2455.
- 11) A. Inui, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **124** (2020) 166602.
- 12) K. Shiota, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **127** (2021) 126602. (Synopsis in Physics, APS)
- 13) H. Shishido, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **119** (2021) 182403.
- 14) https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1652423676_doc_10_0.pdf
- 15) Y. Uchida, *et al.*, *Adv. Mater.*, **25** (2013) 3234.
- 16) L. D. Barron, *Chem. Phys. Lett.*, **123** (1986) 423.
- 17) 戸川欣彦, *日本物理学会誌*, **76** (2021) 646-651.
- 18) Y. Tabe and H. Yokoyama, *Nat. Mater.*, **2** (2003) 806.