

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	Chien, Chiao-Ying
論文題目	Light-driven modulation of liquid-crystalline order in the nematic phase with azobenzene-containing copolymer (アゾベンゼン含有二元共重合体による液晶ゲル秩序の光変調)		
<p>Manipulation of impurities in liquid crystal (LC) has received wide interests since it helps develop tunable functional composites, such as photonic elements, molecular motors, and biological sensors. It has been reported that flexible polymer could be transported through spatial variation of the scalar order parameter (<math>S</math>) in the nematic LC. The spatial variation of <math>S</math> in this molecular manipulator was generated by stimulating the <i>trans</i>-to-<i>cis</i> isomerization of azobenzene derivatives in the nematic phase. Under UV light, the <i>trans</i>-azobenzene converts into <i>cis</i> form. The <i>cis</i>-azobenzene with a bent-like shape tends to destabilize the liquid-crystalline order, resulting in a decrease of <math>S</math> and the birefringence (<math>\Delta n</math>) of the nematic phase. Based on this mechanism, the molecular manipulator has a great potential to drive arbitrary nanometer-sized impurities in the nematic phase. However, this method has a limitation. The natural diffusion of azobenzene might cause poor spatial resolution of <math>S</math>, which obstructs the development of precisely-controlling the nm-sized impurities.</p> <p>This thesis aims to solve the current limitation of the molecular manipulator. Herein, immobilization of azobenzene through polymerization is proposed to prevent the diffusion of azobenzene in the nematic phase. Azobenzene-containing monomer is in-situ polymerized with diacrylate monomer in the nematic phase, resulting in the formation of LC gels with the phase-separation of azobenzene-containing copolymer microstructure. In chapter 2, a newly observed photo-response of LC gels is reported. Unlike typical photo-induced decrease of <math>\Delta n</math> in the azobenzene/nematic mixture, an increase of <math>\Delta n</math> is observed under UV irradiation in the LC gels. To clarify the origin of this abnormal photo-response, the photo-induced change of <math>\Delta n</math> and the morphology of the copolymer microstructure are investigated with the variant composition of LC gels. The mechanism of abnormal increase of <math>\Delta n</math> is considered as follows. The shape of the copolymer microstructure, which have a finite anchoring strength on their surface, influence the LC director and result in a lower <math>\Delta n</math> before the UV irradiation. The <i>trans</i>-to-<i>cis</i> isomerization of azobenzene weakens the surface anchoring of the copolymer microstructure. Hence, the LC directors recover their uniform distribution, and the increase of <math>\Delta n</math> appears.</p> <p>In chapter 3, the resolution of photo-induced spatial variation of <math>S</math> in the LC gels is studied. To simplify the experiment, the composition of LC gels is tuned to eliminate the abnormal increase of <math>\Delta n</math> and evaluate the spatial resolution of the LC gels. The photo-induced spatial variation of <math>\Delta n</math> of the non-polymerized and the polymerized samples are quantitatively compared through measuring their full-width-at-half-maximum (FWHM). The FWHM of the non-polymerized sample expands with time, while the polymerized sample remains the feature close to that of the stimulating light. The time evolution of <math>\Delta n</math> clearly shows that the photo-induced change of <math>S</math> is highly constrained in the irradiated area in the polymerized sample. Based on these results, the LC material for modulating the scalar order parameter with a high spatial resolution has been successfully achieved in this thesis.</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本博士論文は、分子マニピレータと呼ばれる、新しいナノスケールの分子捕獲・操作の機構検証と性能改良に関する研究である。分子マニピレータとは、液晶配向秩序の秩序変数に人為的な空間変調を生成し、エントロピックな相互作用により、分子を捕獲・移動させる新しい分子操作の機構である。分子マニピレータでは、ネマティック液晶中にAzo色素を混合し、局所的なUVパターン光を照射して、液晶秩序変数の空間変化を生成する。しかしながら、Azo色素分子の拡散により、液晶秩序変数変化のボケが発生することで、マニピレータの空間解像度が低下することが問題であった。1. Chein氏はAzoアクリレート分子を液晶中に溶解し、事前にAzo液晶ゲルとすることで、Azo色素を空間に固定して解像度低下を大幅に改良した。これにより、マニピレータの空間解像度は $100\mu\text{m}$ から、励起光の幅と等しい $10\mu\text{m}$ へと向上した。2. 一方、分子マニピレータでは、UV光照射によるAzo色素の光誘起Trans-Cis転移により、周囲の配向秩序度は減少することが知られている。ところが、本論文で作成したAzo液晶ゲルでは、照射光強度や照射時間に依存して、配向秩序度が増大する現象を見出した。さらにこの特異な現象が、液晶ゲル中に形成される液晶ゲルのマイクロ相分離に関連していることを、SEMを用いた液晶ゲルの構造観察から突き止めた。また、その相分離ドメインの界面アンカリング効果が主要な役割を担うことを、界面アンカリングエネルギーの測定から明らかにした。以上、主論文の内容は2報の原著論文にまとめられた。このように、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年8月28日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                    年            月            日以降