

平成 21 年 5 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19540326

研究課題名（和文） 共鳴 X 線散乱による液晶性ソフトマターの構造と外場効果の研究

研究課題名（英文） Studies on structures and electric field effects in liquid crystalline soft matters

研究代表者

折原 宏 (ORIHARA HIROSHI)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30177307

研究成果の概要：

X 線散乱測定等を用いて液晶性ソフトマターの構造とそれに及ぼす電場効果を調べた結果、以下の成果が得られた。（1）銅原子を含む分子をスメクチック液晶にドーブした試料において X 線異常散乱測定を行ないドーバント分子の位置を決定した。（2）リエントラント相転移を呈する反強誘電性液晶の層間隔の温度-電場依存性を X 線散乱法により測定した結果、リエントラント相転移の起源が分子長の温度依存性にあることが分かった。（3）短いラセンピッチを持つ SmC α * 相が現われる MHPOCBC の電場-温度相図を作成し、電場誘起相転移がソフトモードによって誘起されることが明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：ソフトマター物理

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：ソフトマター、強誘電性液晶、X 線散乱、電場-温度相図、相転移

1. 研究開始当初の背景

液晶性ソフトマターの特徴は空間的異方性を持つことであるが、中にはさらに結晶のように周期構造を持つものもある。このような周期構造を示すソフトマターの代表例はスメクチック液晶である。この物質は周期構造（層構造）を持つため、X 線回折により多くの研究がなされている。最近、米国の Mach らは共鳴 X 線散乱法を用いて、層の電子密度

変化だけでなく、分子配向方向をも観察することに成功している。共鳴 X 線散乱法は、吸収端の近くで原子散乱因子に異方性（X 線の偏光方向と分子の向きの相対的關係に原子散乱因子が依存する）が現れることを利用したものである。彼らは、S 原子を持つ液晶分子を合成し、S の吸収端付近に X 線の波長を合わせ、らせん周期に対応するブラッグ反射（通常の X 線散乱では観測できない）を観察

し、らせんの周期を決定した。この例は、液晶性ソフトマターの研究に共鳴X線散乱法が極めて有用であることを示している。

ソフトマターはその名の示す通り柔らかいので、外場によって大きな構造変化を示し、液晶ディスプレイに代表されるように応用上も重要である。特に、(反)強誘電性液晶に対する電場効果は興味深いものであるが、そのX線回折法による研究は少ない。申請者らは、初めて反強誘電性液晶の詳細な電場-温度相図を作成している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、X線散乱測定等を用いて液晶性ソフトマターの構造とそれに及ぼす電場効果を調べることである。特に、原子の吸収端付近でのX線異常散乱を用いた構造解析法を試みる。

3. 研究の方法

(1) スメクチック液晶に銅化合物をドーパしたときの銅化合物の位置決定を行いドーパントと宿主分子との相互作用をX線異常散乱法を用いて調べる。

(2) ZLL9/*と呼ばれる反強誘電性液晶のリエントラント相転移の機構を明らかにするために、電場を印加したときの電場誘起相転移をX線解析法により層間隔の変化を通して調べると同時に、偏光顕微鏡により分子のチルト角を測定する。

(3) 複雑な電場-温度相図を持つ反強誘電性液晶 MHP0CBC の電場誘起相転移ダイナミクスを調べるために非線形誘電率測定を行う。

4. 研究成果

(1) X線異常散乱を用いたスメクチック液晶の構造解析

液晶は異種分子を容易に取り込むが、宿主液晶内でこのドーパント分子がどのような位置を占めるかについての研究は分子間の相互作用を明らかにする上で重要であるがこれまでほとんど行なわれていない。今回、我々は Cu 原子のX線異常分散効果を利用して、スメクチック液晶にドーパした銅化合物の位置決定を試みた。

銅化合物分子間に相関がなくスメクチック液晶中に分散しているモデルでは散乱強度は

$$I_k = \rho_k^2 + 2f' \rho_k n_k + |f|^2 (n_0 + n_k^2) \quad (1)$$

となる。ここで、 ρ_k と n_k はそれぞれ宿主液晶の電子密度および銅化合物分子の数密度のフーリエ変換であり、 f は銅原子の原子形状因子である。銅化合物の量が少ない場合には右辺第3項は無視できる。第2項が宿主液晶分子と銅化合物分子の位置関係を表

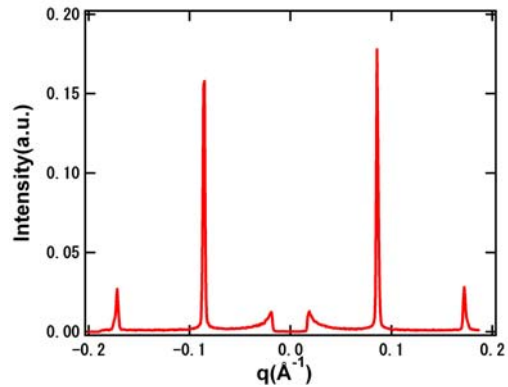


図1. POE0%の $\lambda=1.3808 \text{ \AA}$ における強度プロファイル。

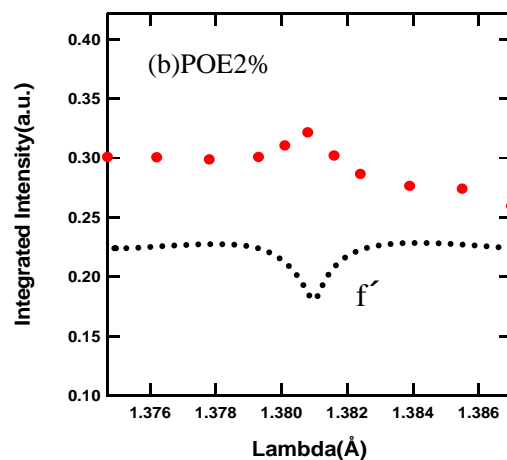
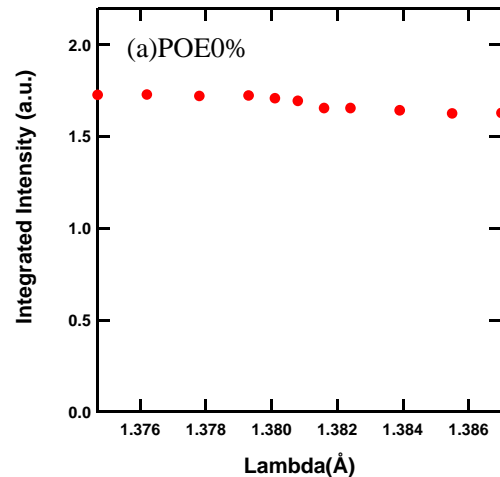


図2. (a)POE0%(b)POE2%の001反射における積分の波長依存性

わす。

本実験では、ホスト液晶として、室温でスメクチック A 相を示す poly(oxyethylene) cholesterol (POE)、Cu 原子を有するドーパント分子として copper(II) 4-heptylcyclohexylcarboxylate (CuHCC) を用いた。CuHCC を POE に 2% 添加した試料 (POE2%) および CuHCC を添加していない POE (POE0%) の測定を KEK の PF (BL10C) において行なった。X 線小角散乱法 (SAXS) を用い、入射 X 線の波長を Cu の K 吸収端近傍の 1.3747~1.3870 Å において変化させた。入射 X 線の波長は Si ダブルモノクロメーターで選択し、散乱 X 線は一次元ディテクター (512 チャンネル) により検出した。

スメクチック液晶は一次元結晶であるので、X 線回折実験において 00*l* 反射のみが現われる。図 1 に POE0% の強度プロファイルを示す。本実験では 001 反射と 002 反射を観測することができた。図 2 (a) および (b) にそれぞれ POE0% および POE2% における 001 反射の積分強度の波長依存性を示す。POE2% においては、Cu の K 吸収端で積分強度のピークが出現している。Cu の原子形状因子の実数部分 f' は図 1 (b) に示すように吸収端で減少するので、この結果は式 (1) の $\rho_k n_k$ が負であることを示唆する。したがって、ドーパント分子はホストスメクチック液晶の層間に存在していると考えられる。以上のように X 線異常散乱がソフトマターの構造解析に有用であることが示された。

(2) X 線散乱による反強誘電性液晶の相転移の研究

反強誘電性を示すキラルスメクチック液晶 ZLL9/* は電場-温度相図上で多様な相転移を呈する。これまで我々は複屈折測定および誘電率測定によってこれらの相転移を明らかにしてきたが、今回、SmC* 相のリエンラント相転移が報告された反強誘電性液晶 ZLL7/* と同系列の液晶である反強誘電性液晶 ZLL9/* に対して小角 X 線散乱法により層間隔の温度、電場依存性を調べることで、ZLL9/* の温度・電場による相転移特性について議論した。

ZLL9/* の相系列は、無電場下では高温側から SmA-SmC*-SmC_A*-hex となるが、およそ 2~4.5 V/μm の電場領域において SmA-SmC*-SmC_A*-SmC*-hex となり、SmC* のリエン

ラント相転移を起こすことが以前の研究で明らかになっている。この液晶を水平配向セルに封入し、温度および電場を変えながら X 線測定を行なった。これにより、スメクチック相の層間隔 d を求め、その層間隔の変化を見ることで温度・電場による相転移を調べた。測定には水平配向セルを用い、そのギャップは 19.4 μm である。温度ごとに電場を 0~5 V/μm の間で 11 点とり、波長は 1.488 Å の X 線を用いて回折ピークを測定した。試料はホットステージで温度調整し、DC 電場は高圧アンプとシンセサイザーを用いて印加し

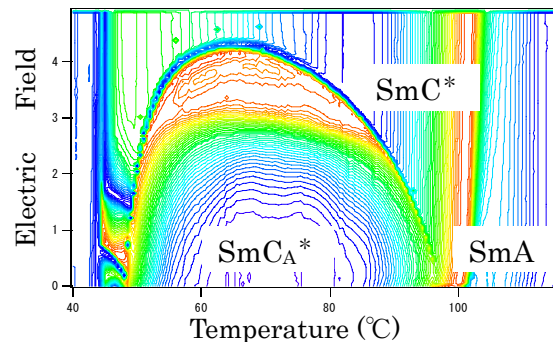


図 3. ZLL9/* の E-T 相図

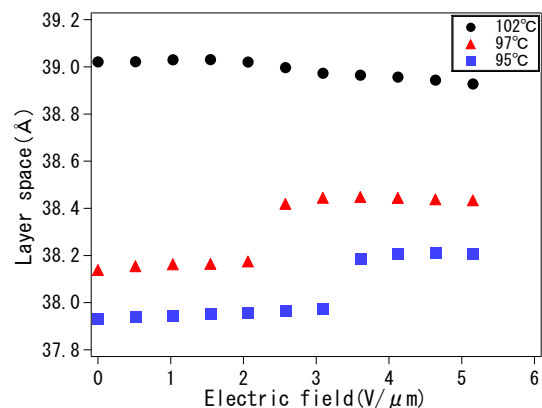


図 4. ZLL9/* の温度ごとの層間隔の電場依存性

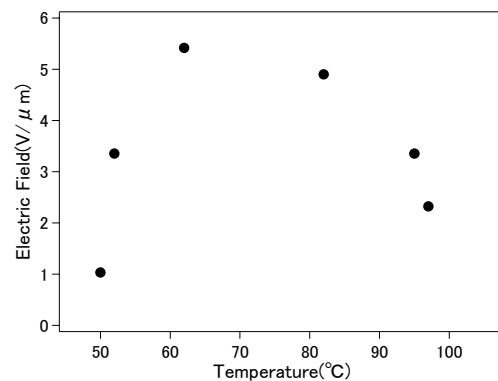


図 5. X 線測定による E-T 相図

た。なお、実験はPhotonFactoryのBL10Cにて行った。

図3にPEMを用いた複屈折測定により得られたE-T相図を示す。また、図4にX線測定によるZLL9/*の層間隔の電場依存性を3つの温度について示す。無電場下において、102°CでSmC*相、97°Cと95°Cでは共にSmC_A*相を示す。図3の相図と比べると温度にズレが見られるが、これはX線測定ではホットステージの窓をガラスではなくカプトン膜に変えたことによる。また、電場にもズレが生じているが、これは水平配向セルの厚さが一様ではないためと考えられる。図4の測定温度102°Cを見ると電場の増加に伴って層間隔が短くなっていくのが分かる。これは電場によって液晶分子のスメクチック層面に対する傾きが大きくなっていくためである。また、95°Cと97°Cでは層間隔がSmC_A*からSmC*への相転移に伴って不連続に増大していることがわかる。SmC_A*とSmC*における層間隔の違いは分子の傾き角の違いを意味し、この結果は層間の分子の相互作用に関する知見を与えると考えられる。図5は様々な温度における層間隔が大きくジャンプする電場、すなわちSmC_A*からSmC*への相転移電場をプロットした結果である。この相図と図3とを比べると、複屈折測定により得られた以前の相図と一致していることがわかる。以上のデータから、高電場における分子長の温度依存性を求めたところ、温度が下がると分子が長くなることがわかった。分子の屈曲が伸びることにより、強誘電状態が安定化され、反強誘電相から強誘電相への相転移が起こることが明らかとなった。

(3) 反強誘電性液晶MHPOCBCの相転移ダイナミクス

反強誘電性液晶に対する電場効果を調べるために、短いラセンピッチを持つSmC_α*相と呼ばれる相が現われるMHPOCBCにおいて誘電率測定を行なった。電場と温度を変えることにより、詳細な電場-温度相図が得られた。高電場下においてはSmC_α*相が消失し、強誘電相が出現することが明確に示された。この相のダイナミクスを調べるために、DCバイアス電場下における非線形誘電率測定も行なった。その結果、SmC_α*相において低周波モード(ソフトモード)が存在し、これがDC電場の増大とともに低周波側にシフトする

のが観測された。以上、キラルスメクチック液晶においてはその構造に及ぼす電場効果が大きく、構造を制御する上で電場は極めて有効であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① H. Orihara, H. Tazawa, and Y. H. Na
“Viscoelastic Properties of Nematic Liquid Crystals in an Electric Field”
Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, 8902-8904 (2008) (査読有)
- ② Y. H. Na, Y. Naruse, N. Fukuda, H. Orihara, A. Fajar, V. Hamplova, M. Kaspar, and M. Glogarova
“E-T Phase Diagrams of an Antiferroelectric Liquid Crystal with Re-Entrant Smectic C* Phase”
Ferroelectrics, Vol. 364, 13-19 (2008) (査読有)
- ③ Y. H. Na, T. Shibuya, S. Ujiie, T. Nagaya, and H. Orihara
“Stripe Formation in an Immiscible Polymer Blend under Electric and Shear-flow Fields”
Phys. Rev. E, Vol. 77, 041405-1 - 041405-4 (2008) (査読有)
- ④ M. Sugiyama, T. Mitsui, T. Sato, Y. Akai, Y. Soejima, H. Orihara, Y. H. Na, K. Itoh, K. Mori, and T. Fukunaga
“Structural Analysis of Polyelectrolyte Film Absorbing Metal Ion by SAXS Utilizing with X-ray Anomalous Dispersion Effect”
J. Phys. Chem. B, Vol. 111, 8663-8667 (2007) (査読有)
- ⑤ H. Orihara
“Phase Transitions in Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals”
Ferroelectrics, Vol. 355, 19-27 (2007) (査読有)

[学会発表] (計9件)

- ① 折原 宏、“液晶の配向ゆらぎによる光散乱” 日本液晶学会講演会、2008年9月16

- 日、キャンパスプラザ京都（京都）
- ② 川邊徳道、羅 亮皓、折原 宏、“反強誘電性液晶における電場－温度相図 (V)”、日本液晶学会討論会、2008年9月17日～19日、キャンパスプラザ京都（京都）
- ③ A. Fajar and H. Orihara
“Linear and Nonlinear Dielectric Responses in Low Temperature Region of MHPOCBC”
11th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals (Sep. 3-8, 2007), Hokkaido University Sapporo, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

折原 宏 (ORIHARA HIROSHI)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30177307

(2) 研究分担者

羅 亮皓 (NA YANG HO)
北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00421991
氏家誠司 (UJIIE SEIJI)
大分大学・工学部・教授
研究者番号：40185004
(2007)

副島雄児 (SOEJIMA YUJI)
九州大学・工学部・教授
研究者番号：10206675
(2007)

杉山正明 (SUGIYAMA MASA AKI)
京都大学・原子炉実験所・準教授
研究者番号：10253395
(2007)

(3) 連携研究者

なし