

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246007

研究課題名(和文) 局所放射光共鳴X線散乱によるキラル液晶副次相の配向秩序決定と秩序発現機構の解明

研究課題名(英文) Characterization and Analysis of Molecular Configuration in Chiral Smectic Sub-phases by Resonant X-ray Scattering with synchrotron microbeam

研究代表者

飯田 厚夫 (Iida, Atsuo)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器科学支援センター・シニアフェロー

研究者番号：10143398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 26,900,000円、(間接経費) 8,070,000円

研究成果の概要(和文)：放射光マイクロビームによる局所共鳴X線散乱の手法を開発し、キラルスメクティック液晶に現れる新しい副次相を探索し、相転移を引き起こす液晶分子間相互作用に関する有力な知見を得た。まず反強誘電相と強誘電相の間に新たに6層周期構造を持つ相を混合液晶試料に見出した。解析によればこの相は理論的に予想されていた層秩序に矛盾しない。一方電場誘起相転移の転移点近傍に12層周期の新しい相を見つけた。このような長周期の相の存在はこれまで実験的にも理論的にも予想されていなかったものであるが、解析によれば遷移相として妥当な分子配列であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：By developing the local resonant X-ray scattering technique using a synchrotron X-ray microbeam, novel sub-phases appearing in the chiral smectic liquid crystals were studied and new information about the intermolecular interaction and the phase transition mechanism has been obtained. A sub-phase with a six-layer periodicity which appeared between the ferroelectric and the antiferroelectric phases was found in the chiral smectic liquid crystal mixture and it agreed well with the theoretical model. During the electric field induced phase transition, a 12-layer periodicity phase appeared. An x-ray intensity analysis suggested that the molecular configuration realized in this phase was the new intermediate phase between the adjacent phases.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：分科：応用物理学・工学基礎、細目：応用物性・結晶工学

キーワード：液晶 放射光科学 結晶工学 共鳴X線散乱 X線マイクロビーム 相転移 分子間相互作用 局所解析

1. 研究開始当初の背景

一次元層構造により特徴付けられたスメクティック液晶は分子配向と層構造の組み合わせから多様な相を示す。更に分子にキラリティを導入すると多様な副次相が現れることから、液晶分子間相互作用の理解という基礎的な側面と光学素子応用の観点から関心を集めてきた。キラルスメクティック C 液晶には温度に応じて高温側に強誘電相 (SmC*) と低温側に反強誘電相 (SmCA*) が現れ、それぞれの相は隣接する分子の層法線に対する傾きが同じ場合と反対の場合に対応している。更に詳しい研究によるとこの両相の間には下に示すいくつかの副次相が現れる場合があることが分かった。

(低温) SmCA* - FIL - SmC_γ* - FIH - AF - SmC* - SmC_α* - SmA (高温)

これらすべての副次相がいつも現れるわけではないが、現れる場合にはこの順番になっているのが特徴である。これらの副次相は主に偏光顕微鏡などによる光学的手法や誘電率測定、熱解析などによって同定解析され、隣接層間の分子の傾きの違いによる一種の超格子構造をとるとされてきた。このことから副次相は隣接層間の synclincity [F] と anticlincity [A] との比 $qT = [F] / ([F] + [A])$ によって定義される。現在でも光学測定や誘電率測定は主要な研究方法であるが、直接的にその構造を決めることができるようになったのは 1990 年代末に開発された共鳴 X 線散乱法 (RXS) の利用によっている。RXS により SmCA*、SmC_γ*、AF、SmC* はそれぞれ 2 層 ($qT=0$)、3 層 ($qT=1/3$)、4 層周期構造 ($qT=1/2$) であることが決定された。光学測定などによれば、3、4 層以外の周期構造も推定されているが、RXS の測定が無く共通理解には至っていない。またこれらの副次相が現れる原因について理論的検討がさまざまになされているが、特に長距離相互作用については有力な理論はあるものの決定的な証明がなされていない。

一連の副次相の出現とその起源を解明するためには、既に発見されている副次相の精密な解析と新しい副次相の発見・解析が必須と考えられている。一方キラルスメクティック液晶では温度の他、電場によっても相転移を起こすので、新しい相の発見には一般的に

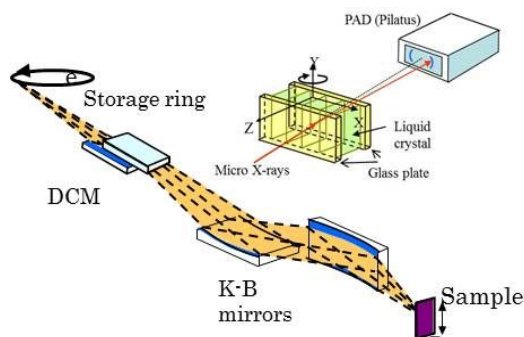


図 1. 局所共鳴 X 線散乱実験装置

は温度 電場相図 (T-E 相図) に従って、2 次元の探索が必要になる。

2. 研究の目的

本研究では光学応答との対応が可能で電場印加が容易なセル構造の下でキラルスメクティック新規副次液晶相を、高度化された局所共鳴 X 線散乱法により、精密に観測する。実験には局所共鳴 X 線散乱法に最適化された合成液晶を用いる。実験結果については理論的検討を行っている液晶研究者と共同研究を行い、副次相発現の起源となる液晶分子間相互作用を明らかにする。

3. 研究の方法

本課題の特色の一つは、局所共鳴 X 線散乱に最適化された X 線マイクロビームシステムである (図 1)。本装置は放射光科学研究施設に設置されたシステムをベースとしているが、本課題により集光システムを高度化することにより、設計値通りの集光性能を持つ光学系を実現した。このシステムはビームの角度発散が液晶の固有角度発散にほぼ等しくなるように最適化され、また液晶に含まれる Br や Se の吸収端で十分なエネルギー分解能を持った X 線を得ることができる。電場誘起相転移を観察するために液晶試料は透明電極付きのガラスセルに封入し配向させた。液晶試料の厚さは約 25 μ m である。また小型試料昇温装置は温度の安定化の工夫を行い、測定中に偏光顕微鏡像を観察し、測定領域の相同定を行うことができる。このシステムで重要なのはマイクロビーム系と同時に高感度 2 次元検出器 (PAD) の利用である。RXS は非常に強度が弱いために、2 次元散乱強度の測定が高い SB 比で可能な PAD を用いることによって本研究が実現した。

相転移点を正確に決めるために、我々はマイクロビームによる局所 RXS の手法を採用した。液晶のような格子間隔の長い低角散乱の場合、適当な角度に試料を設定することで、比較的広い逆格子領域を観察することが可能である。

RXS 測定用の試料には Br 含有新規合成キラル液晶及びその混合液晶の他、既報文献に使用実績のある Se 含有液晶も比較のために利用した。

4. 研究成果

(1) 6 層周期副次相の発見
~ 強誘電・反強誘電相の間に出現する副次相の構造解析 ~



図 2. 試料液晶

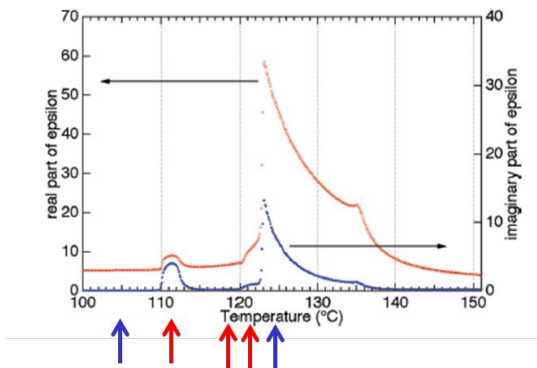


図3 . 混合液晶の誘電率温度依存性。

Br 含有新規合成キラル液晶 (図2 . Compound 1) に別のキラル液晶 (Compound 2) を 15% 混合し、光学的測定や誘電率測定を行い副次相の存在を確認した。図3の誘電率の温度依存性の測定結果が示すように、反強誘電相と強誘電相の間には3つの副次相が確認され、各相に付きRXS測定を行った。低温側から、 $1/2$ 次反射 (105 \AA) $m/3$ ($m=1, 2$) 次反射 (111 \AA) $m/4$ ($m=1, 3$) 次反射 (118 \AA) が観察され、 124 \AA では超格子反射は消滅していることから、それぞれ SmCA^* 、 SmC^* 、 AF 、 SmC^* に対応していることが分かった。 AF と SmC^* の間の 121 \AA では図4に示すように、 m/α ($m=1, 5$) のRXS超格子反射が観察され、6層周期構造の相であることが分かった。この相が SmCA^* と SmC^* との間に発見されたことから、理論的に予想された反強誘電と強誘電の拮抗によって生じた相の一つであることが分かる。このような6層周期構造に関する2つの理論モデルについてRXS強度を計算し実験と比較したが両モデルとも実験精度の範囲では実験結果に一致した (図5)。

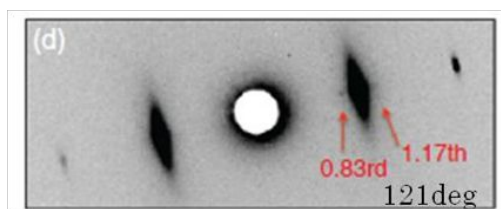


図4 . $1 \pm 1/6$ 次超格子局所共鳴X線散乱

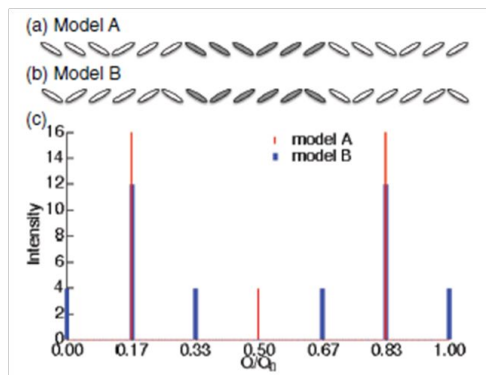


図5 . 6層周期モデルと強度計算比較。

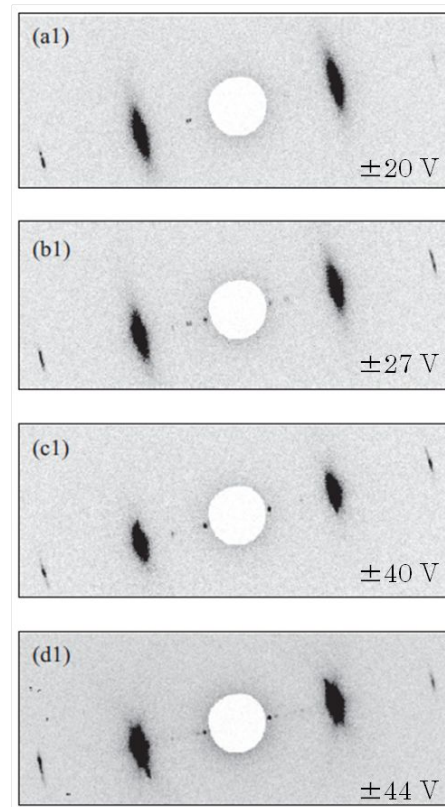


図6 . 共鳴X線散乱の電場依存性。

し図3の誘電測定の結果と合わせてモデルBのフェリ構造が適当と思われる。モデルBが $qT=2/3$ であるのも妥当な結果である。

(2) 電場誘起相転移に現れた長周期遷移相の解析

電場誘起相転移のRXSによる研究は、電場印加のためのセル構造での測定が必要のため、測定例はあまり多くない。セル構造では、試料を配向させる必要があり、その局所層構造は欠陥やドメインの影響により均一でないこともある。このため試料の顕微鏡像を確認しながら適当な測定場所を選択し測定した。

この手法でBr含有新規合成液晶について異なる温度での電場誘起相転移挙動を調べた。図6に示すように、 140 \AA では印加矩形波電場に対して約 $\pm 20 \text{ V}$ までは SmCA^* 相に対

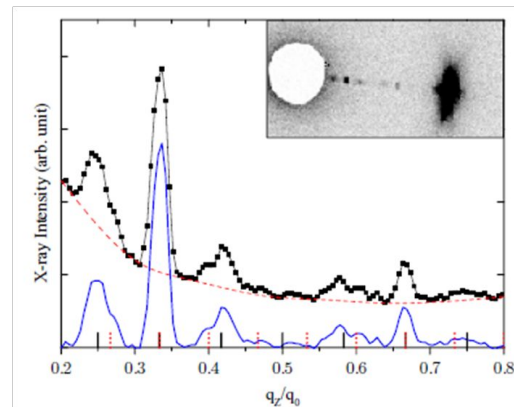


図7 . 12層周期を示す共鳴X線散乱。

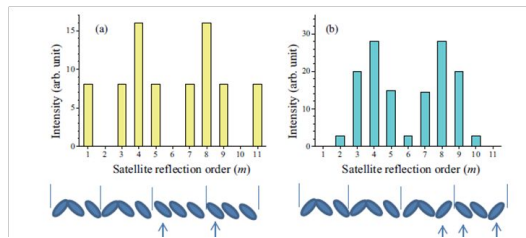


図 8 . 12 層周期モデルと計算回折強度。

応する $1/2$ 次の RXS 超格子反射が観察される、更に電圧を上げると、 $1/2$ 次と $m/3$ ($m=1, 2$) 次の反射が共存した後 $m/3$ 次の反射のみが残る。これは 3 層周期フェリ相に転移したことを意味する。約 $\pm 40V$ 以上で明確なスポット状の超格子反射は無くなり、ストリーク状の反射が支配的となる。 $\pm 45V$ 以上では超格子反射は消えフェロ相 (SmC^*) に転移する。ストリーク状の反射を詳細に解析すると、その低電場側では図 7 に示すような $m/12$ ($m=1-11$) 次の反射からなっていることが分かった。より高電場側では本実験条件ではスポット状の反射は分解できず、連続強度分布を持つストリークであった。 $m/12$ 次反射は 12 層周期の分子配列が実現していることを意味しているが、反定量的な強度解析によると図 8 に示した 2 つのモデルに基づく強度分布が実験結果に近いものと思われる。この内、(a) は $qE=2/3$ でフェリ相の $qE=1/3$ より増加していること、また 12 層の内 2 層の分子 (矢印) の向きが反転するだけで実現することから、本試料液晶でのフェリ相からフェロ相への電場誘起相転移では、過渡的に (a) のような 12 層周期構造が実現されていると考えることができる。この様な著しく長周期の構造はこれまで観察されたことが無く、また理論的にも具体的な実現性についてほとんど検討されていない。この構造が何故この系で実現しているかは不明であるが、Br 含有液晶の特性が関係している可能性を検討している。

(3) 研究成果のまとめと今後の見通し

局所共鳴 X 線散乱の手法を高度化することにより、キラルスメクティック液晶に現れる独特な分子配向関係を層間に示す副次相を探索した。また試料として本研究に最適化された新規合成 Br 含有液晶を使用した。その結果、混合液晶試料において、反強誘電相と強誘電相の間に新たに 6 層周期構造を持つ相を見出した。回折強度解析の結果は理論的に予想されている層秩序に矛盾しない。一方電場誘起相転移のフェリ相からフェロ相への転移点近傍に 12 層周期の新しい相を見つけた。このような長周期の相の存在はこれまで予想されていなかった。長周期層構造の発現の原因を検討している。

上記成果に加えて、現在相転移温度近傍や、電場誘起相転移点近傍でこれまで未発見であった長周期の複数の相を観察しており、発現の条件を実験的に詰めているところで

ある。本課題で築いた手法の礎の上に新しい展開が期待できる状態にあると考え、引き続き新しい相の発見とその評価を理論家と議論しながら進めていく予定である。

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 5 件)

1. Takanishi, Yoichi; Yao, Haruhiko; Fukasawa, Takuya; Ema, Kenji; Ohtsuka, Youko; Takahashi, Yumiko; Yamamoto, Jun; Takezoe, Hideo; Iida, Atsuo, "Local Orientational Analysis of Helical Filaments and Nematic Director in a Nano-scale Phase Separation Composed of Rod-like and Bent-core Liquid Crystals using Small- and Wide-angle X-ray Microbeam Scattering", J. Phys. Chem. B 118(2014) 3998-4004, (査読有り) dx.doi.org/10.1021/jp410201t,
2. Atsuo Iida, Isa Nishiyama and Yoichi Takanishi, "Chiral smectic transition phases appearing near the electric field-induced phase transition observed by resonant micro-beam X-ray scattering", Phys. Rev. E 89 (2014) 032503-1_7, (査読有り) DOI: 10.1103/PhysRevE.89.032503,
3. Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama, Jun Yamamoto, Youko Ohtsuka, and Atsuo Iida, "Smectic- C^* liquid crystals with six-layer periodicity appearing between the ferroelectric and antiferroelectric chiral smectic phases", Phys. Rev.E 87 (2013)050503(R)-1_4, (査読有り)DOI:10.1103/PhysRevE.87.050503,
4. A.Iida "Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Spectrometry", in Encyclopedia of Analytical Chemistry, eds R.A. Meyers, John Wiley: Chichester., (査読有り) DOI: 10.1002/9780470027318.a9329. Published 18th September 2013.
5. Atsuo Iida and Yoichi Takanishi, "Synchrotron X-Ray Microbeam Characterization of Smectic A Liquid Crystals Under Electric Field", Adv. X-ray Anal. Eds. T. Blanton and F.Harvilla, Vol.55 (2012) p.73-79, (査読有り)

[学会発表](計 7 件)

1. 高西陽一、西山伊佐、山本潤、大塚洋子、飯田厚夫「共鳴 X 線散乱測定による強誘電・反強誘電相の間に出現する副次相の構造解析 6 層周期副次相の発見」(液晶学会討論会、2013.9.10 大阪大学 3a10)
2. Yoichi Takanishi, Isa Nishiyama, Jun Yamamoto, Youko Ohtsuka, and Atsuo Iida "Structure analysis of smectic C^* variant phases appearing between ferroelectric and antiferroelectric phases by resonant X-ray

- scattering." (Collaborative Conf. on Materials Research, invited, 2013.6.) Korea, Jeju
3. 向出大平、山川英充、高田一広、長尾昌志、野間 敬、飯田厚夫「X線位置検出器を用いた走査型X線イメージングシステムの検討」第27回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(2014.1.13, 広島国際会議場、広島, 13P096)
 4. Yoichi Takanishi, "The effect of lateral substituent on the molecular ordering of chiral smectic phases in a novel bromocontaining dichiral compound", (Int. Liquid Crystal conference, 2012.8.21) Mainz, Germany
 5. Yoichi Takanishi, "Smectic C* variant with six-layer periodicity appearing between ferroelectric and antiferroelectric chiral smectic phases", Asian Liquid Crystal conference, (2012.12.17) 富士吉田
 6. 高西陽一、飯田厚夫「含臭素屈曲型液晶の超構造に関するキラル添加効果- μ ビーム共鳴X線散乱による解析-、2012年日本液晶学会、2012.9.7 千葉大
 7. Atsuo Iida and Yoichi Takanishi^f Synchrotron X-Ray Microbeam Characterization of Smectic A Liquid Crystals under Electric Field」Denver X-ray Conference (2011.8.1、Colorado Springs, USA)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯田 厚夫 (IIDA ATSUO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・加速器科学支援センター・シニアフェロー

研究者番号：10143398

(2) 研究分担者

高西 陽一 (TAKANISHI YOICHI)

京都大学大学院理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80251619