

強誘電・反強誘電相の間に出現するキラルスメクチック副次相の構造解析

～ μ ビーム共鳴 X 線散乱による 8 層周期副次相の発見～

Eight-layer periodic structure in the SmC* phase between ferroelectric and antiferroelectric chiral smectic phases observed by microbeam resonant X-ray Scattering (Japanese)

高西 陽一¹、大塚 洋子²、飯田 厚夫³¹ 京都大学大学院理学研究科物理第一分野 〒606-8502 京都府京都市左京区北白川追分町² 東京工業大学技術部 〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1³ 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

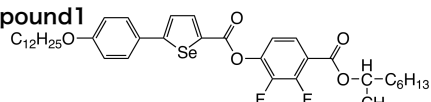
1 はじめに

キラルスメクチック液晶の強誘電相と反強誘電相の間にはその拮抗によりいくつかの副次相と呼ばれる相が出現することは、反強誘電相の発見当時から知られており、その逐次相転移に関する議論がなされている。誘電および光学的測定から、構造は隣接層間の傾き (clinicity) による一種の超格子構造が推定され、隣接層間の synclivity[F], anticlinicity[A]の比率 $q_T = [F]/([F]+[A])$ を使って副次相は定義されている。共鳴 X 線散乱測定は系の対称性を反映して通常の X 線回折での禁制反射を出現させ、系の詳細な構造を解析できる方法であるが、これにより少なくとも 3 層周期構造 ($q_T=1/3$) と 4 層周期構造 ($q_T=1/2$) をもつ副次相に関しては、その構造の詳細が決定的となった。コノスコープ像観察、微小複屈折測定などで 3, 4 層以外の周期構造を持った副次相の存在もかなり以前から指摘されているが、その構造を決定できないためになかなか認知されないのが現状である。我々は最近、 μ ビーム共鳴 X 線散乱測定用試料として含臭素キラル液晶を合成し、別のキラルスメクチック液晶の 2 成分混合系について、共鳴 X 線散乱測定を行い、6 層周期の副次相を発見した [1]。今回は別のキラル材料で新たな長周期構造を有する副次相を発見したので報告する。

2 実験

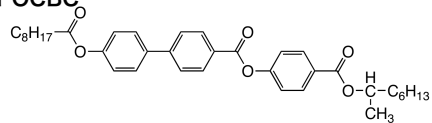
使用した液晶は図 1 に示す含 Se キラル液晶 **1**(S 体) と、S-MHPOCBC 液晶である。

(a) (S) compound 1



Iso 95.8°C SmA 88.2°C SmC* 86.3°C SmC*FI2(SmCA*($q_T=1/2$))
83.6°C SmC*FI1($q_T=1/3$) 82.6°C SmCA*

(b) (S)-MHPOCBC



Iso 147°C SmA 105.5°C SmC α * 99.5°C SmCA*

図 1: 使用した液晶の化学構造と相系列。

この 2 つを適当な濃度で混ぜ、顕微鏡観察、誘電・電気光学測定などを行い、副次相の存在を確認後、厚さ 80 μ m の ITO 付きガラス基板で作製したセル厚 25 μ m の片面ラビングセルに注入し、徐冷及び交流高電場印加により一様水平配向ドメインを得た。

この配向液晶に対して μ ビーム X 線散乱測定を行った。実験は KEK-PF BL-4A で行った。二結晶分光器で、Se 原子の共鳴エネルギー 12.66keV に入射 X 線を単色化し、K-B 型集光ミラーで試料位置にて約 3 μ m 四方に集光した。まず層に平行な軸で試料を回転させスメクチック層間隔に対応する 1 次回折のブラッグ条件を満たす角度を見つけ、そこから主として 1.5 次回折でのブラッグ条件を満たす角度に調整して共鳴 X 線散乱測定を行った。検出器には二次元検出器 Pilatus 100K を用いた。カメラ長は約 0.8m、一回の積算時間は約 30 分程度である。

3 結果および考察

まず質量比でキラル液晶 **1**: MHPOCBC = 9:1 の混合物での偏光顕微鏡組織観察、誘電率測定および電場誘起微小複屈折測定を行った。図 2 は電場誘起微小複屈折測定の温度依存性である。

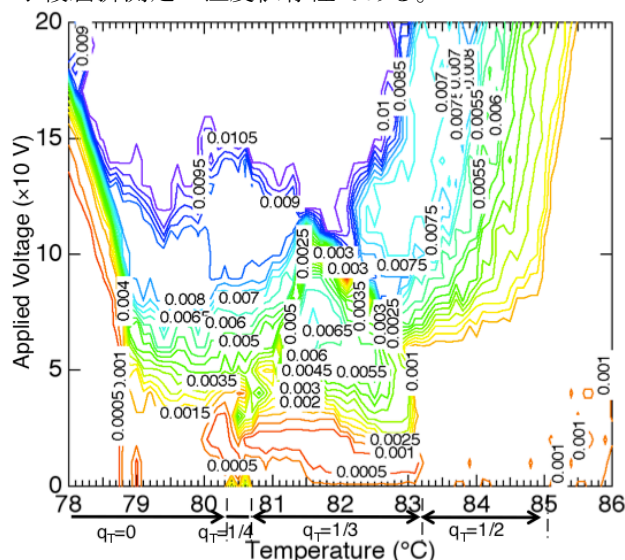


図 2: 化合物 1:MHPOCBC=9:1 の電場誘起微小複屈折の温度依存性. 数値は複屈折値。

この混合試料では誘電率、組織観察ともに SmCA*(qT=0)と SmCA*(qT=1/3)の間に明確な相転移を確認できなかったが、この測定では 0.3~0.4°Cの範囲で他の相と思われる挙動を確認した。続いて各相において測定した 1次元共鳴 X 線散乱強度プロファイルを図 3 に示す。SmCA*(qT=0)相では 1±1/2 次の共鳴散乱ピークが (図 3(c))、高温側の SmCA*(qT=1/3)相では ±1/3 次と ±2/3 次 (図 3(a)) が観測される。その間の温度で 1/2±1/8 次 (図 3(b)) の共鳴散乱ピークが観測された。Q₀を層間隔に対応する波数、ℓはその回折次数(整数)、νを超格子の周期とすると、共鳴散乱ピークは $Q/Q_0 = \ell \pm m/\nu$ の位置に観測されることがわかっている(mはν以下の整数)。従って 1/2±1/8 次の共鳴散乱ピークの存在は、この副次相が 8 層周期構造を有していることを示している。Osipov らの計算方法[2]を使って、8 層周期構造のモデルに関して共鳴散乱強度を計算した結果が図 4 である。イジングモデルで近似された 8 層周期構造では全部で 14 通りの強度パターンに縮退することがわかった。そのうち 1/2±1/8 次が最も強いのは図 4 に示す 3 つである。それぞれの構造に対する qT 値も記載している。qT=0 と qT=1/3 の相の間に出現する反強誘電相であることから、(a)は排除され、Emelyanenko&Osipov の理論的予測からは反強誘電相であると考え、(c)が現時点での最適構造で、SmCA*(q_T=1/4)と結論できる。

4 まとめ

μビーム共鳴 X 線散乱測定試料として含 Se キラル液晶と、別のキラルスメクチック液晶との 2 成分混合系に見られる副次相の超格子構造に関して、共鳴 X 線散乱測定で解析を行った。結果 6 層周期構造に続き、強誘電相と反強誘電相の間で 3 層、4 層周期構造以外の 8 層周期の副次相の存在を発見し、その構造は SmCA*(q_T=1/4)と結論した。

謝辞

この研究は主に PF 利用実験課題番号 2014G154 で得た成果である。

参考文献

[1] Y. Takanishi et al., Phys. Rev. E (rapid comm.) **81** (2013) 011701.
 [2] M.A. Osipov and M.V. Gorkunov, Liq. Cryst. **33** (2006) 1133.
 [3] A.V. Emelyanenko and M.A. Osipov, Phys. Rev. E **68** (2003) 051703.

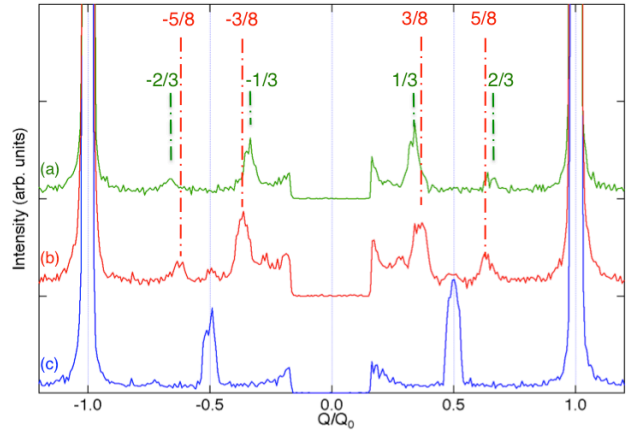


図 3 : 各相の 1次元共鳴 X 線散乱強度プロファイル. (a)87.5°C(SmCA*(q_T=1/3)), (b)87.0°C(SmCA*(q_T=1/4)), (c)86.5°C(SmCA*(q_T=0)).

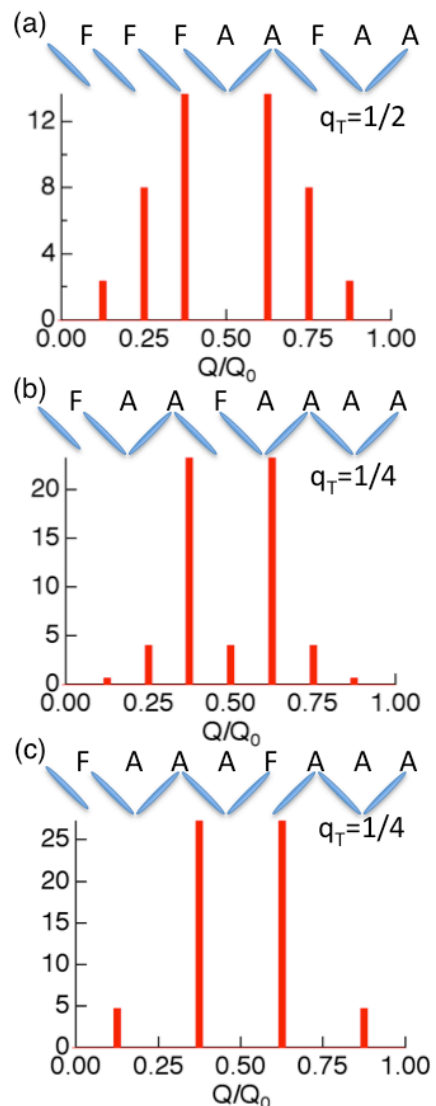


図 4 : Ref. [2]を基に計算した、分子配列の異なる組み合わせの 8 層構造の共鳴 X 線散乱強度に比例する S 因子強度の計算結果と分子配列構造。