

末端水酸基含有液晶の新奇なフラストレイトスメクチック C 相 ～ μ ビーム X 線回折による解析～

Novel frustrated SmC phase in a liquid crystal with terminal hydroxy group ～Analysis by microbeam X-ray diffraction～

高西 陽一¹、木本 泰裕¹、大塚 洋子²、飯田 厚夫³

¹京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 2-12-1

³放射光科学研究施設、〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Y. Takanishi¹, Y. Kimoto¹, Y. Ohtsuka² and A. Iida³

¹Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto University

²Center for Advanced Materials Analysis, Tokyo Institute of Technology

³Photon Factory, Institute of Material Structure Science

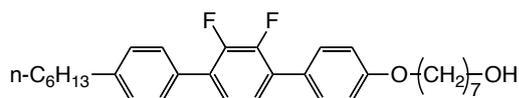
1 はじめに

水酸基を有する液晶分子 I-7 (図 1) においては、3 つの SmC 相(高温側から SmC, SmC', SmC'')が発現することが吉澤らにより報告されている[1]。3 相間の相転移は偏光顕微鏡による組織観察でも明確に観測できる。X 線回折測定(XRD)を行うと、SmC 相にはモノレイヤー周期構造に対応する 1 分子長に近い回折ピークのみが観測され、SmC'相、SmC''相にはバイレイヤー構造の形成を示す 2 分子長に近い回折ピークも観測される[1]。バイレイヤー構造は水酸基同士の水素結合により形成されると考えられるが、SmC'相と SmC''相の構造の違いについてはよく分かっていなかった。

本研究では、水平配向試料を用いて μ ビーム小角広角 X 線回折測定を行うことで SmC'相と SmC''相の構造の違い、特に層内の分子配向を解明し、水素結合によるバイレイヤー構造形成に対する知見を深めることを試みた。

2 実験

使用した液晶は図 1 に示す、末端に水酸基を有する I-7 である。水平配向試料は厚さ 80 μ m の ITO 電極付きガラスにラビング処理を施した 12 μ m のサンドイッチセルに封入し、一様配向ドメインを得た。



Iso 146.5°C N 123.5°C SmA 117°C SmC 109.8°C
SmC' 98.2°C SmC'' 95°C Cryst.

図 1: I-7 の化学構造と相系列。

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。多層膜モノクロメータで入射 X 線を 14 keV に単色化し、K-B

型集光ミラーにて試料に X 線を照射する。試料位置でのビーム幅は約 3 μ m 四方である。まず試料を入射 X 線に対して垂直な軸で ω 回転させて層構造周期に対応する小角回折が観測される最適なブラッグ条件の角度を見つける。その条件で広角散乱測定を行い、層内分子配向を反映するハローピークを観測した。検出器には II+CCD を用いた。層周期による回折ピークと、層内分子配向を反映するハローのピーク強度は大きな差があるので(約 1000 倍程度)、小角部に約 2.6mm 厚のアルミ円盤を検出器直前に取り付け、層構造回折強度を減衰した。カメラ長は約 16cm、広角散乱測定における一回の積算時間は約 1 時間程度である。

3 結果および考察

図 2 に I-7 の 3 つの SmC 相における、二次元小角 X 線回折像を示す。高温側の SmC 相では 28Å 程度の層周期回折ピーク((002)とする)が観測される(図 2(a))。分子長が 31Å 程度であるので、SmC 相はモノレイヤー構造を形成していることがわかる(図 2(d))。一方一番低温側の SmC''相では、その倍の周期に対応する回折((001)とする)も観測されるようになる(図 2(c))。このことから SmC''相は隣接層間の二分子が会合した、バイレイヤー構造を形成していることがわかる(図 2(f))。注目すべきは中間の SmC'相で、SmC 相で観測されたモノレイヤー構造に起因するピークの他に小角側に分裂したピーク((101),(-101)とする)が観測される(図 2(b))。これは層面内方向にも周期変調が存在していることを示すもので、長軸方向に極性基をもつ液晶分子の SmA 相では以前から観測されていたものである[2]。

SmA 相での面内変調構造は、対称性から 1 つしか考えられなかったが、SmC 相では層面方向の対称性が破れているので、考えられる構造は図 3 の様な 3 通りが考えられる。(図 2(e)は図 3(a)に対応する)

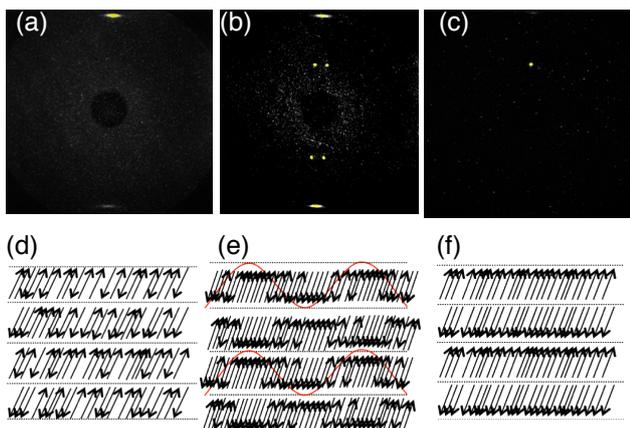


図 2: 3 つの SmC 相の 2 次元小角 X 線回折像 (a~c) と対応すると思われる層構造 (e~f)。 (a),(d) が SmC 相、(b),(e) が SmC' 相、(c),(f) が SmC'' 相で、矢印は分子の極性基の方向を示す。(e) はモデルの 1 つである。

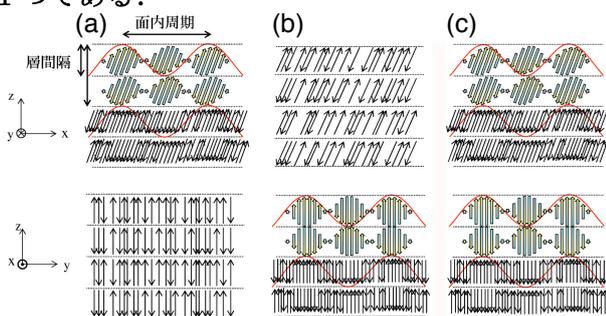


図 3: 考えられる SmC' 相の分子配列モデル。(a) は層面内変調周期が分子傾き面方向に、(b) は傾き面に垂直な方向に形成されており、(c) はどちらにも形成されているモデルである。

SmC' 相の構造がこれらのどれに対応するのか明らかにするため、小角回折と広角散乱を同時に測定した。結果を図 4 に示す。小角部に面内変調周期に対応する (101), (-101) 回折が観測された条件下で広角散乱を測定すると、散乱ピークはほぼモノレイヤー構造に起因する (002) 回折ピークに垂直に観測された。またこの相での光学的な傾き角は 13° 程度であることから、この結果より図 3(a) の構造は棄却できる。さらに基板面垂直方向に電場を印加しながら SmC 相より徐冷することで、(101) 面をガラス基板面内に垂直な方向に配向させることに成功し、その状態で広角散乱測定を行った所、図 5 に示すように、

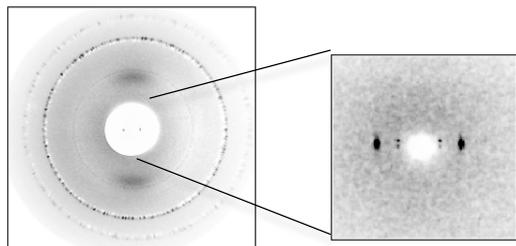


図 4: 電場を印加していない状態での SmC' 相の 2 次元広角散乱像 (左) と小角部の拡大像 (右)。

(002) 回折ピークに対して傾いたハローのピークが観測された。このことから、図 3(b) が、SmC' 相の構造に最も適したものであることが結論づけられる。

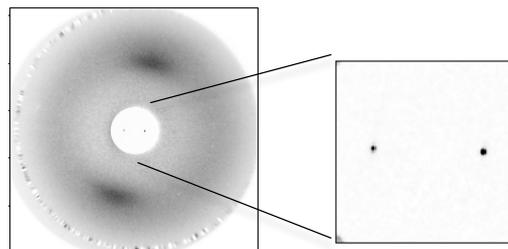


図 5: 電場印加処理後の SmC' 相の 2 次元広角散乱像 (左) と小角部の拡大像 (右)。

4 まとめ

以上の様に、末端水酸基を有する 3 つの SmC 相に関して構造解析を行った。高温側はモノレイヤー構造、低温側はバイレイヤー構造を有しており、中間の SmC' 相はその 2 つの構造のフラストレーションによって形成される層面内変調構造をもっていることがわかった。さらに広角散乱測定と小角部の回折方向から、その面内変調方向は分子の傾き面に対して直交した方向であることが明らかになった。

謝辞

この研究は主に PF 利用実験課題番号 2011G581 で得た成果である。

参考文献

[1] A. Yoshizawa, A. Nishizawa, K. Takeuchi, Y. Takanishi and J. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 13304 (2010).
 [2] G. Sigaud, F. Hardouin, M. F. Achard, and A. M. Levelut, *J. Physique* **42**, 107 (1981).