

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 6 層周期副次相の発見～

高西 陽一¹、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 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

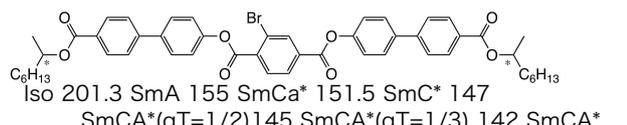
1 はじめに

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 synclinicity[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た。今回この化合物と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ので報告する [1]。

2 実験

使用した液晶は図 1 に示す含臭素ジキラル液晶 **1(S,S)** と、キラル液晶 **2(S,S)** である。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 μ ビーム共鳴 X 線散乱測定を行った。

(a) compound 1 (S,S)



(b) compound 2 (S,S)

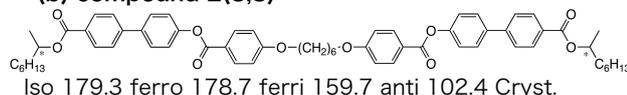


図 1 : 使用した液晶の化学構造と相系列。

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。二結晶分光器で、Br 原子の共鳴エネルギー 13.48keV 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。検出器には半導体検出器 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

まず質量比で化合物 **1** : 化合物 **2** = 85:15 の混合物での偏光顕微鏡組織観察および誘電率測定を行った。図 2 は 0.1Vpp/13 μ m の変調電場を印加した際の 1kHz の誘電率の実部(赤)と虚部(青)の温度依存性である。低温側の誘電率の低い領域は自発分極を持たない反強誘電 SmCA*($q_T=0$)相、高温側の最も大きな誘電率を持つ領域が大きな自発分極を持つ強誘電 SmC*相で、その間に誘電率の異なる 3 つの領域が明確に観測されることから 3 つの副次相がそんざいするものと確認された。これは偏光顕微鏡組織観察とも一致する。

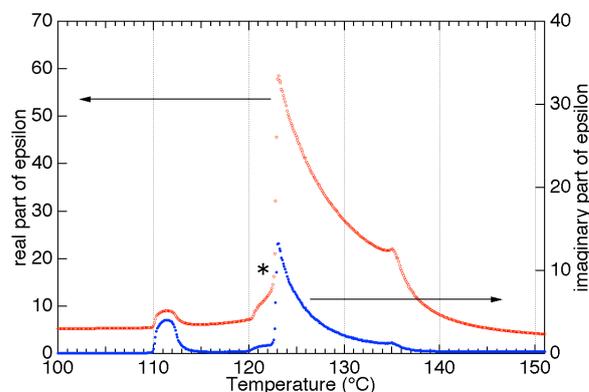


図 2 : 化合物 1:2=85:15 の誘電率の温度依存性。

続いて各相において測定した 2 次元共鳴 X 線散乱プロファイルを図 3 に示す。SmCA*相では $1 \pm 1/2$

次の共鳴散乱ピークが (図 3(a))、そこから高温側に上がるにつれて $1 \pm 1/3$ 次 (図 3(b))、 $1 \pm 1/4$ 次 (図 3(c)) の共鳴散乱ピークがそれぞれ観測され、一番低温側から順に 2 層周期の反強誘電 SmCA* ($q_T=0$)、3 層周期構造をもつフェリ誘電 SmCA* ($q_T=1/3$)、4 層周期構造をもつ SmCA* ($q_T=1/2$) であることがわかる。注目すべきは最も高温側の副次相で、 $1 \pm 1/6$ 次の共鳴散乱ピークが観測された (図 3(d))。 Q_0 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 $1 \pm 1/6$ 次の共鳴散乱ピークの存在は、この副次相が 6 層周期構造を有していることを示している。6 層周期構造に関しては、2 つの構造モデルが理論的に提案されている [2,3]。Osipov らの計算方法 [2] を使って、それぞれ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。いずれにおいても $1 \pm 1/6$ 次の散乱強度が強くなり、大きな差はなかった。model A は反強誘電的な配列、model B はフェリ誘電的な配列で、図 2 の誘電測定の結果を考慮すると自発分極が存在していると示唆されるので、model B が現時点での最適構造で、SmCA* ($q_T=2/3$) と結論できる。これにより強誘電相と反強誘電相の間で初めて 3 層、4 層周期構造以外の副次相の存在を発見したことになる。

4 まとめ

μ ビーム共鳴 X 線散乱測定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。結果初めて強誘電相と反強誘電相の間で初めて 3 層、4 層周期構造以外の 6 層周期の副次相の存在を発見し、その構造は SmCA* ($q_T=2/3$) と結論した。

謝辞

この研究は主に PF 利用実験課題番号 2012G105 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.

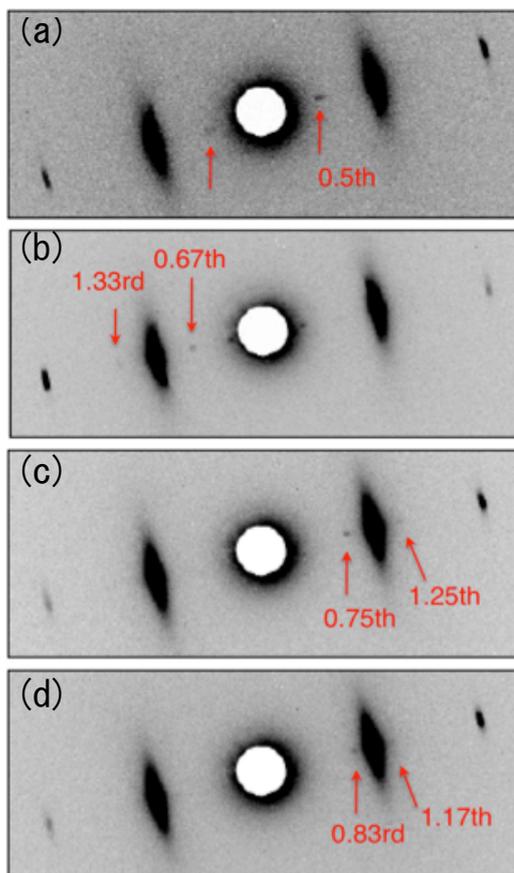


図 3 : 各相における二次元共鳴 X 線散乱像。
 (a)105°C(SmCA* ($q_T=0$)), (b)111°C(SmCA* ($q_T=1/3$)),
 (c)118°C(SmCA* ($q_T=1/2$)), (d)121°C(SmCA* ($q_T=1/6$)).

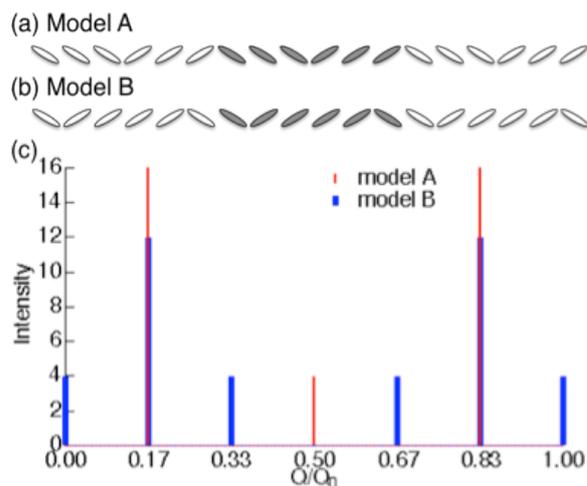


図 4 : Ref. [2] を基に計算した、分子配列の異なる組み合わせの 6 層構造 (a, b) の共鳴 X 線散乱強度に比例する S 因子強度の計算結果 (c)。