

解説

スメクティック液晶の X 線微小領域回折法による局所層構造解析

高西陽一¹, 飯田厚夫^{2*}¹東京工業大学大学院理工学研究科, ²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所*

Local Layer Structure of Smectic Liquid Crystals by X-ray Micro-diffraction

Yoichi TAKANISHI¹ and Atsuo IIDA²¹Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology²Photon Factory, Institute of Materials Structure Science

Abstract

The local layer structure of smectic liquid crystal has been measured using time-resolved synchrotron X-ray micro-diffraction. Typical layer disorders observed in surface stabilized (anti-)ferroelectric liquid crystals, i.e. a stripe texture, a needle-like defect and a zigzag defect, are directly analyzed. The detailed analysis shows that the surface anchoring force due to the interaction between the liquid crystal molecule and the alignment thin film plays an important role to realize both the static and dynamic local layer structures. The layer structure of the circular domain observed in the liquid crystal of bent-shaped molecules found to depend on the applied electric field though the optical micrograph shows little difference. The frustrated, double and single layer structures of the bent-shaped molecule liquid crystal are determined depending on the terminal alkyl chain length.

1. はじめに

液晶は液体としての流動性と固体（結晶）としての異方性（規則性）を合わせ持つ中間相（mesophase）である。液体（等方）と固体（異方）の中間に出現する為、分子の重心や配向の秩序により実に20種以上の状態が存在する。液晶はこの独特な秩序形成と分子間相互作用や相転移機構の関係などへの興味から、また表示素子などの応用への強い関心から多くの実験的・理論的研究が行われてきた^{1,2)}。

液晶の機能の解明や新材料の開発において不可欠な液晶材料の評価手法には、他の物質材料評価と同様に様々な手法が利用されるが、例えば液晶の異方性を利用した偏光顕微鏡による光学的観測は、液晶における複屈折の発見以来広く利用されている。偏光顕微鏡観察は簡便かつ有効な方法であるが、種々の相の同定、分子配列の秩序や層構造（周期構造）の直接的かつ定量的な評価には X 線回折・散乱法が不可欠であり、実際日常的なツールとして広く用いられている。しかし、液晶相を特徴付ける組織については各種顕微鏡が数 μm オーダー以下の構造を議論しているのに対し、通常の X 線回折法ではマクロな構造を議論するのにとどまっていた。特に近年注目されている（反）強誘電性液晶では、電気光学的な特性と層構造の関係に興味もたれているが、微視的な構造情報が不足している。また新規液晶材料では広範囲の様な配向を得るのが難しく、副次相などの構造の決定に困難がある。このような数 μm オーダーの情報を得るためには放射光 X 線マ

イクロビームが唯一の方法であり、これまで観察が困難であったミクロな静的・動的構造研究や副次相の同定が可能となった。本稿では棒状低分子からなるキラルスメクティック液晶における静的・動的局所構造の研究および最近注目を集めているアキラルな屈曲分子の形成する（反）強誘電性液晶中の層構造の研究について、筆者らが行っている放射光マイクロビームによる実験例を中心に紹介する。

2. 表面安定化液晶セルと微小領域 X 線回折

一般に電場下での分子の応答の解析や応用を視野に入れた動作解析では、2枚のガラスを数 μm のギャップで対向させたセルに液晶を注入して測定を行う。ガラス基板の内側には透明電極（通常はITO (Indium tin oxide) 膜）を蒸着し、更に分子の配向をそろえるために、配向膜（ポリイミドフィルムなど）を塗布し、配向処理（表面を特定の方向に擦るラビング処理が代表的な方法）を施す。このようなセルを表面安定化セルと呼ぶ。X 線測定を目的にした液晶セルではガラス基板は吸収の影響を減少させるために100 μm 程度の薄い基板を用いる。

X 線マイクロビーム実験は高エネルギー加速器研究機構放射光施設 (KEK-PF) BL-4A に行っている。光学系については既に報告しているので詳細は省略する^{3,4)}。試料位置での X 線ビームサイズは $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ 以下、発散角は水平垂直方向とも約 1 mrad になっている。これは液晶試料のセル厚が数 μm であり、また層固有の角度発散が 1 mrad 程度以上あることを考えると妥当な光学系になって

* 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
TEL: 0298-64-5634 FAX: 0298-64-2801 E-mail: atsuo.iida@kek.jp

いる。試料ステージは試料への照射場所を決めるためのXY軸と回転中心調整用の軸がいくつかある (**Fig. 1 (a)**)。ラビング処理を行った方向をX軸 (水平軸) としている。また温度調整ができるよう、ステージの上に小型の電気炉を配置している。検出器には一次元の位置敏感型比例計数管 (Position Sensitive Proportional Counter: PSPC) と CCD カメラにイメージインテンシファイア (I.I) を付けたものを、その実験目的に応じて利用している。PSPCは層間隔から予想される 2θ 位置に縦置きにしている。PSPCにより測定される強度は2種類である。試料を ω 軸に対して回転させ、セル基板法線方向に対する層法線の方向を測定する ω -プロファイルと、PSPC上の強度プロファイルから基板面内方向の層の方向を測定する χ -プロファイルである。CCDカメラの場合はこれに 2θ -プロファイルが加わる。また、CCDカメラでは、高角散乱に現れる層内秩序を捕らえることができる。典型的な棒状液晶分子の長軸方向のサイズは30–40 Å, 短軸方向は3–5 Åなので、短軸方向の (無) 秩序と長軸方向の秩序 (層構造) は、それぞれ高角, 小角 X 線回折により解析される。これらを試料の照射場所を走査しながら測定することで局所構造の空間依存性を捉える。

3. 棒状分子スメクティック液晶の局所層構造解析

液晶の中でももっとも詳しく研究されている棒状低分子からなる系は多様な相を示すが、一般には位置の周期性が

無く一軸配向しているネマティック相 (**Fig. 2(a)**) と位置に周期性 (層) が現れるスメクティック液晶に分類される。スメクティック液晶はさらに層内での分子の重心位置の秩序や層法線と分子長軸との向きの関係から分類される。分子長軸が層法線に平行な場合スメクティック A 相 (SmA, **Fig. 2(b)**)、傾いている場合スメクティック C 相 (SmC, **Fig. 2(c)**) と呼ぶ。一般には温度の低下とともに液体 (等方相) \Rightarrow ネマティック相 \Rightarrow SmA \Rightarrow SmC \Rightarrow 結晶の順に現れる。SmCの中で分子がキラルであり、系がラセミ体でないものをキラルスメクティック C 相 (SmC*) と呼ぶ。SmC*で分子長軸に垂直な双極子モーメントを持つものが強誘電性になり、さらに隣接層間で分子の傾く方向が逆になるような配置を取る場合反強誘電相 SmC_A* (**Fig. 2(d)**) が現れる。反強誘電相は10年ほど前に発見され、その発見機構に関する研究が進んできた⁵⁾。

表面安定化液晶セル中の棒状低分子液晶の SmA では欠陥のほとんど見られない様な組織を示す。更に温度を下げた低温の SmC*や SmC_A*では分子長軸が層法線に対して傾き、その結果温度が下がるに連れて層間隔が減少する。SmAでは**Fig. 1(b)**に示すbookshelf構造 (分子は基板面に平行。層は基板面に垂直)を示すが、SmC*ではこの層間隔の減少を補償するためにchevron構造 (**Fig. 1(c), (d)**)をとる⁶⁾。chevron構造は折れ曲がりの向きに方向性があることから、層間隔一定という境界条件の下で実際にどのような層構造が空間的に実現されているかは興味の

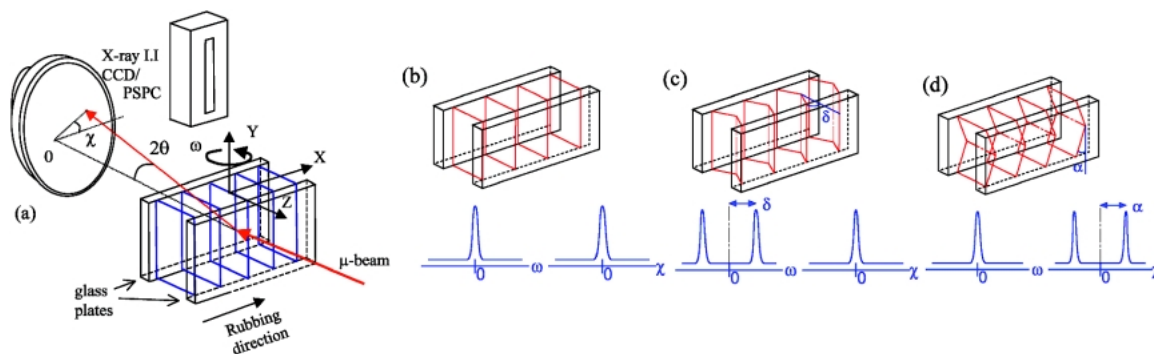


Figure 1. Experimental setup around the Sample (a). Schematic small X-ray scattering intensity profiles for the bookshelf (b), vertical-chevron (c) and horizontal-chevron (d) structures. ω - and χ -profiles represent the layer rotation around Y and Z, respectively.

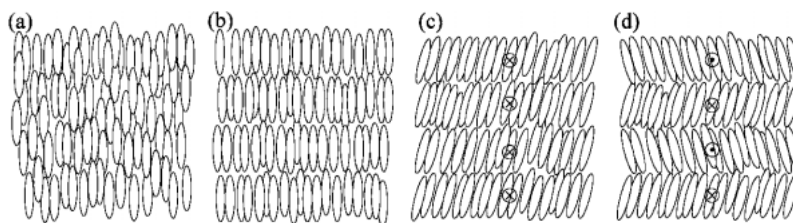


Figure 2. Schematic molecular orientation of liquid crystal phases. (a) nematic, (b) smectic A, (c) (chiral) smectic C and (d) (chiral) smectic C_A.

あるところである。また、色々な光学特性は層構造と分子配向との相対的な関係で決まるため、光学特性の理解のためにも層構造の知識は必須である。また応用の立場からは層構造の不均一性は表示欠陥となる。このような不均一な層構造の直接的な評価は放射光 X 線マイクロビームにより始めて可能となった。chevron 構造における代表的な欠陥組織である針状欠陥⁷⁾や zigzag 欠陥の構造⁸⁻¹⁰⁾、また比較的強い電場を印加したときなどに発生する stripe 組織の構造^{4,11,12)}を明らかにしてきた。以下に針状欠陥と zigzag 欠陥の解析例を紹介する。

3.1 針状欠陥の構造⁷⁾

自発分極の大きな(反)強誘電性液晶では、**Fig. 3(a)**に示すようなラビング方向に沿った針状 (needle-like) 欠陥が観察される(試料は強誘電性液晶 KLC-2030)。一対のストライプからなり、その幅はほぼセル厚程度(通常は数 μm)である。このようなストライプはコントラストの細部や発生原因などは異なるものの(反)強誘電性液晶において様々な条件下で観察される組織である。この発生機構を解明するにはストライプ構造の解析が必須である。

Fig. 3(a)の白い矢印部を $5\mu\text{m}$ ステップで走査しながら

ら得られた ω -プロファイルを **Fig. 3(b)**に示す。試料の様な部分では、 ω -プロファイルには $\delta = \pm 18^\circ$ に二本の鋭いピークが観測される (δ は ω と θ_B だけ異なる)。これはセル厚方向に層が「く」の字に折れ曲がった vertical chevron 構造を形成していることを示している。一方欠陥領域付近での ω -プロファイルには、 $\chi = \pm 20^\circ$ において $\delta = 0^\circ$ 付近にブロードな一本あるいは二本のピークが現れる。その2つのピーク強度は丁度欠陥の片方を通過すると入れ替わる。これらのデータから、針状欠陥の実空間での局所層構造は **Fig. 4** の様に示すことができる。つまり針状欠陥では層は基板面に垂直方向では bookshelf 構造になり、基板面内で折れ曲がる構造を形成していることを示している。ストライプ組織のモデルとしては後に述べる zigzag 欠陥からの発展として Shao らの提唱したものがある¹³⁾。しかしこの実験結果によれば、面内の層の傾きは基板に垂直な方向の chevron 角よりも大きくなっており、これは針状欠陥での局所層構造が、表面アンカリング効果と層弾性との競合によって生じると考えると理解できる。また試料のセル厚を変えた実験によってもこのことは確かめることができた。この針状欠陥から発生するストラ

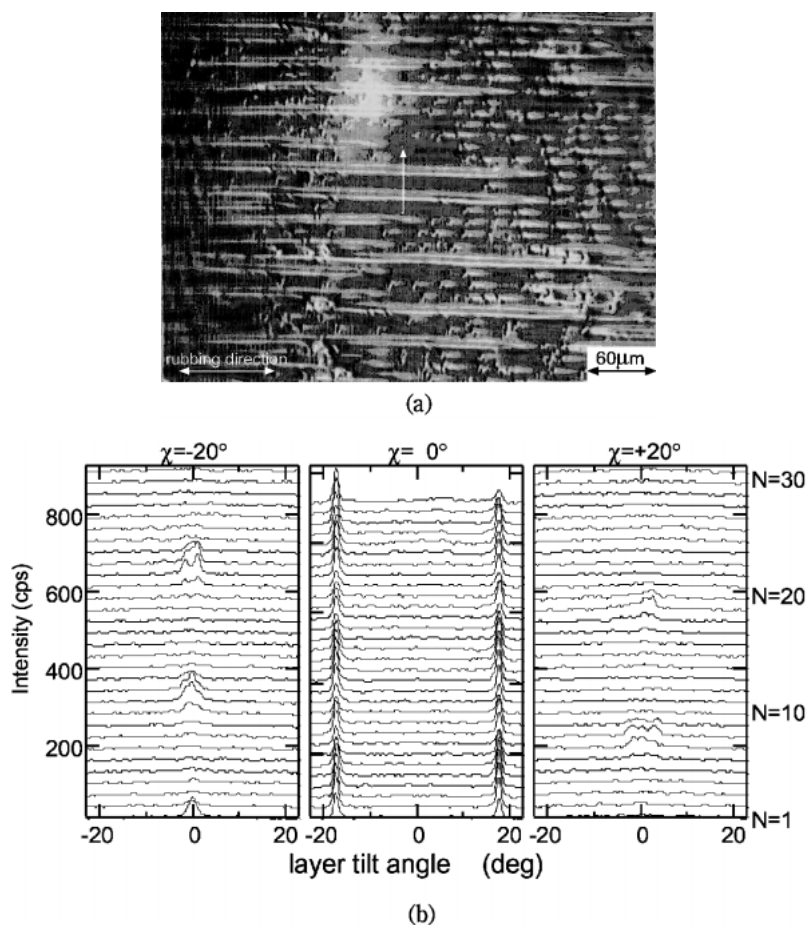


Figure 3. (a) Microphotograph of the needle-like defect observed in a planar alignment of SmC* phase. The arrow indicates the scanning position. (b) $\delta(\omega)$ -profiles as a function of sample position at $\chi = -20^\circ, 0^\circ$ and $+20^\circ$ in a $5\text{-}\mu\text{m}$ -thick cell before applying a field. $2\mu\text{m}/\text{step}$.

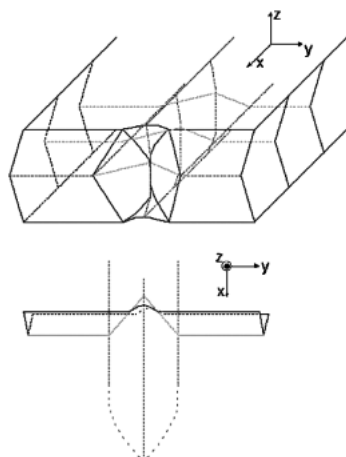


Figure 4. Schematic of the layer structure in the vicinity of needle-like defects in a 5- μm -thick cell.

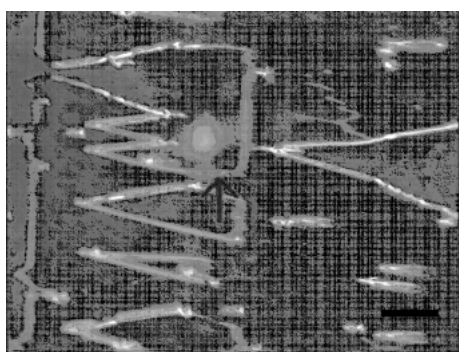


Figure 5. A polarizing optical micrograph of zigzag defects. 50 μm scale mark. 6 μm thick cell. The rubbing direction is horizontal.

イプでは、基本的には horizontal-chevron 構造をしているが、折れ曲がりの角度 (chevron 角) はストライプの発生条件によって異なる。

3.2 zigzag 欠陥の構造

表面安定化状態での SmC* 相の層構造は vertical-chevron 構造 (Fig. 1(c)) であるが、この構造においては Fig. 5 に示すような zigzag 欠陥と呼ばれる特徴的な欠陥が観察される。この試料は混合強誘電性液晶 CS1014 (チッソ) でセル厚は 1.5 μm である。zigzag 欠陥は 2 種類の組織、即ちブロードウォールとナローウォールからなっており、それぞれラビング方向に対して垂直、ほぼ平行に走ることが知られている¹⁴⁻¹⁶⁾。この組織は chevron の向きが逆転することによって発生すると考えられ、また欠陥の境界における層構造はスメクティック相に見られる種々の組織の基本的層構造を含んでいると考えられる。Fig. 6 に示したのは、Fig. 5 に示したナローウォール (幅は数 μm) の中心部における χ -プロファイルの角度 ω に対する依存性である。vertical chevron に起因する $\chi=0^\circ$, $\omega=\pm 20^\circ$ の 2 つのピーク以外に、 ω に依存して χ 角度位置が変化しているピークが境界部の層構造を示している。測定

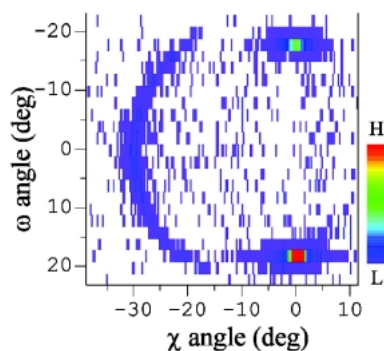


Figure 6. χ -profiles as a function of ω angle at the center of the narrow wall. The highest intensity corresponds to the darkest region.

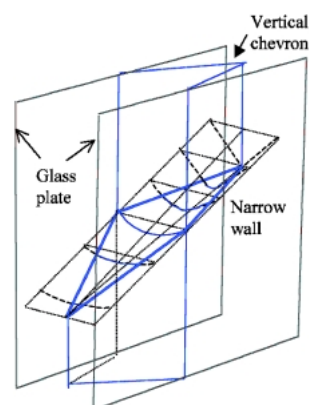


Figure 7. The layer structure at the narrow wall deduced from a series of the ω and χ -profiles.

位置を変えた一連の測定から、zigzag 欠陥の境界における局所構造は Fig. 7 のようになっていることが分かった。ナローウォールの層は χ -方向に傾いており、しかも ω 方向および χ 方向に大きく湾曲している。このことは層の回転は基板界面で分子の傾き角以内に制限されていると考えると理解できる¹⁰⁾。同様にしてブロードウォールの構造も解析された⁸⁾。ストライプ組織は、層構造の立場からはナローウォールが変形したものと理解することができる^{11,12)}。

4. 時分割 X 線回折法による動的層構造の解析

電場下での液晶の動的挙動の測定は、液晶分子と電場の相互作用のダイナミクスを解明する点で興味深い。また表示素子としての応用の観点からも電場応答は重要である。実際様々な光学的手法を含んだ電場応答測定により分子配向の動的挙動が明らかにされてきた。この場合にも構造についての定量的情報を得るには X 線散乱法は有効であるが、通常は DC 電場に対する定常状態での構造または AC 電場に対する時間平均構造が測定される。時分割 X 線回折法による液晶の動的構造研究が始まったのは比較的最近のことである。強誘電性液晶の矩形電場に対する応答の時

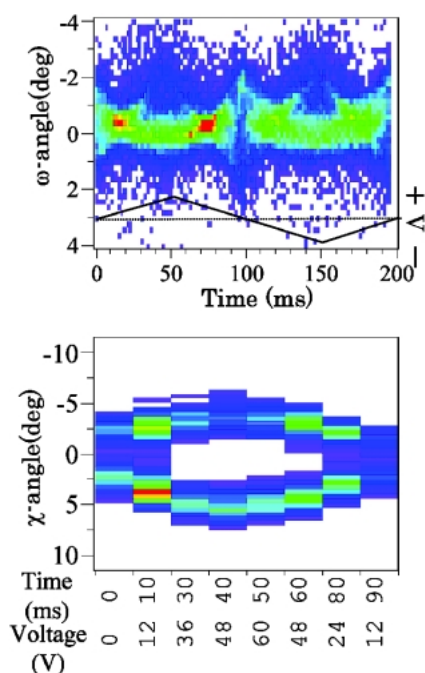


Figure 8. (a) Time-resolved MCS (multi-channel scaler) mode ω -profiles for one cycle of the triangular wave form (5 Hz, ± 60 V). An inset shows the wave form applied to the sample. The time resolution was 1 ms. (b) Time-resolved MCA (multi-channel analyzer) mode χ -profiles for a half cycle of the triangular wave form (5 Hz, ± 60 V). The X-ray intensity profile was obtained near $\omega = 0^\circ$. 10 ms time resolution. Note the sampling time (abscissa) is not equal interval.

分割 X 線小角散乱測定が、SRS (Synchrotron Radiation Sources. 英) において行われ^{17,18)}、電場に対して chevron 角および回折ピークの ω 角度位置の過渡的応答 (数 10 μm のオーダー) が観測された。電場と分極の相互作用の可能性が示唆されている。また CHESS (Cornell High Energy Synchrotron Source. 米) において X 線 CCD を用いて、表面安定化強誘電性液晶セル中の非対称電場下での層構造の回転現象が最近実時間 (数 10 秒の時間分解能) で捉えられた¹⁹⁾。この実験は、ミクロな分子の電場応答がマクロな層回転を引き起こしていると思われる点が興味を引くが、基本となる過程は解明されていない。SRS および CHESS における両研究ともマクロな領域の測定である。

筆者らは静的な局所層構造解析法を発展させた時分割放射光マイクロビーム法を開発し、電場下における (反) 強誘電性液晶の動的層構造の解明を行ってきた²⁰⁾。強誘電性液晶の SmC* 相では、初期には一様な vertical chevron 構造が観察される。電場を印加すると、horizontal-chevron による縞状組織が発達してくる。この構造は針状欠陥 (3.1 参照) で述べたものに類似している。さらに高い電場を印加するとシェブロン角が小さくなる。このことは電場と自発分極との相互作用により基板界面の分子が再配列を不可逆的に起こすことを示している。シェブロン角

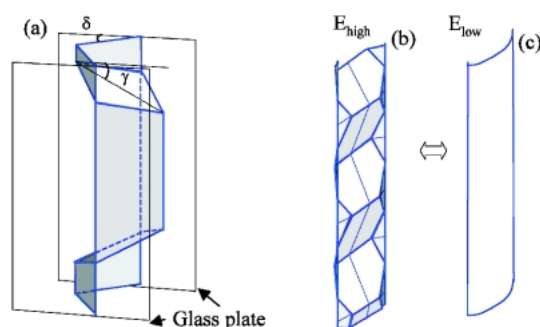


Figure 9. Schematic representation of local layer structures in the ferroelectric liquid crystal cell under the ac electric field. The initial v-chevron structure with narrow walls (a), and the reversible layer transformations (b) and (c) for the high (E_{high}) and low (E_{low}) electric field, respectively.

が数度になると、層は電場に追従した可逆的な層変化を示す。Fig. 8(a), (b) に示したのは、それぞれ、 ω -および χ -プロファイルの三角波印加電場に対する応答である (試料は混合強誘電性液晶、TK-C101 (チッソ) である)。これらのデータの空間依存性から、電場下での動的局所層構造は Fig. 9 のように模式的に表される。高電場下では電場によるトルクによりバルクでは面内シェブロン構造が実現されるが、基板との相互作用のため垂直方向のシェブロンも界面近傍に残存している¹²⁾。過渡的な層応答の測定により、層構造の変化は 0.1 ms のオーダーで生じていることが分かった。この強誘電性液晶の層応答は、反強誘電性液晶の強誘電状態においても同じように実現されていることが実験的に確かめられた¹²⁾。また SmA 相における電傾効果 (電場に比例した分子の層法線に対する傾きが誘起される現象) においても、類似の 3 次元的層構造が生じることも確かめられつつある。

5. 屈曲型分子スメクティック液晶の層構造解析

これまで液晶は前述のような棒状分子、あるいは円盤状の分子で出現するとされてきた。しかし数年前 Fig. 10 のような屈曲型分子においても液晶性が確認された²¹⁾。更にこの分子が示す液晶の性質は非常に興味深いものがある。

Meyer らは 1975 年、分子の対称性に注目し、キラル分子を用いれば系の対称性を C_2 に低下させることができ、分子の傾き面に垂直な方向に自発分極を有する事が出来ると考え、実際に DOBAMBC (2-methylbutyl p-[decyloxybenzylidene]-amino)-cinnamate) を合成し強誘電性を確認した²²⁾。その後約 20 年以上にわたり、強誘電性液晶はこの考えに基づき不斉炭素を有するキラル化合物により合成されてきた。それに対し、ここで紹介する屈曲型液晶分子は、それ自身に不斉炭素を持たないが (反) 強誘電性を示す。この分子での (反) 強誘電性の発現は不斉炭素による対称性の低下ではなく、分子の屈曲の方向と分子の傾

き方向による系の対称性の低下によっている。**Fig. 11(a)**は系の極性とキラリティの関係を示したものである。分子が折れ曲がっている為、個々の分子はその折れ曲がり方向に分極を持つ可能性がある。更に分子が層法線から傾いており、その傾く方向は2方向あるので、それぞれが鏡面対称の関係にある。これは層構造を含めて考えた時にはじめて現れるキラリティであり、レイヤーキラリティと呼ばれる。分子自身にはキラリティは存在しないのに系にキラリティが存在する極めて特異な例である。この特異性のため、多くの研究が精力的に行われている。その結果、誘電性においても強誘電性を示すものと反強誘電性を示すものがあり、系のキラリティ (Chirality) と極性 (Polarity) の組み合わせから、**Fig. 11(b)**に示す4種類の構造が存在する可能性が指摘されている。現在はこれらの構造発現が何に起因しているのかが一番の焦点となっている。

これらのレイヤー構造を決定するには、液晶を2枚のガラス基板にはさんだサンドイッチセルを用いて複屈折などの光学測定から推定する方法が主流である。しかしセル内での層の傾きにより見かけの複屈折が変わるので、X線回折法による層構造に関する情報は分子配列構造を決定する際に非常に重要なものとなる。しかしながらこれら新

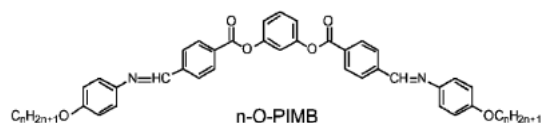


Figure 10. Chemical structure of typical banana-shaped molecule.

規の液晶セルではしばしば液晶を広範囲にわたり配向させることが困難である。X線マイクロビームにより配向が規定された領域を選択して測定することにより始めて層構

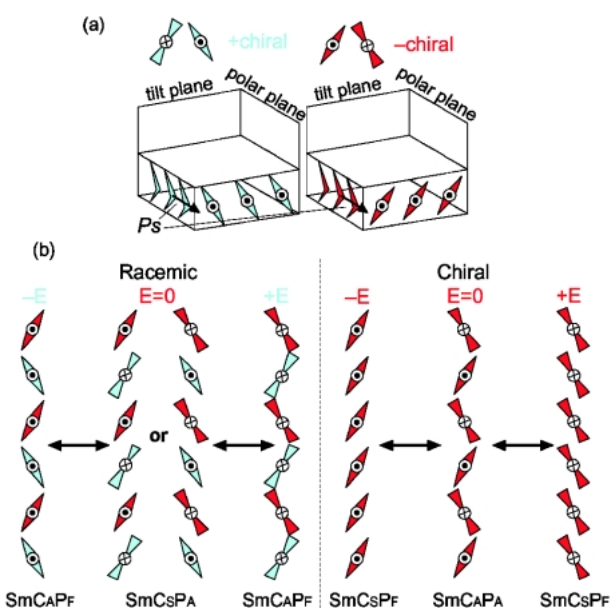


Figure 11. (a) Structure of SmCP phase in banana-shaped liquid crystals. The layer, polar and tilt plane was perpendicular each other. Bright and dark gray color indicate (+) and (-) layer chirality, respectively. (b) Possible layer structure in the SmC_xP_y phase. The suffixes "S" and "A" added to "C" mean "synclinc" and "anticlinc" tilted structure, respectively, while those "A" and "F" added to "P" mean "antiferroelectric" and "ferroelectric" polar structure, respectively.

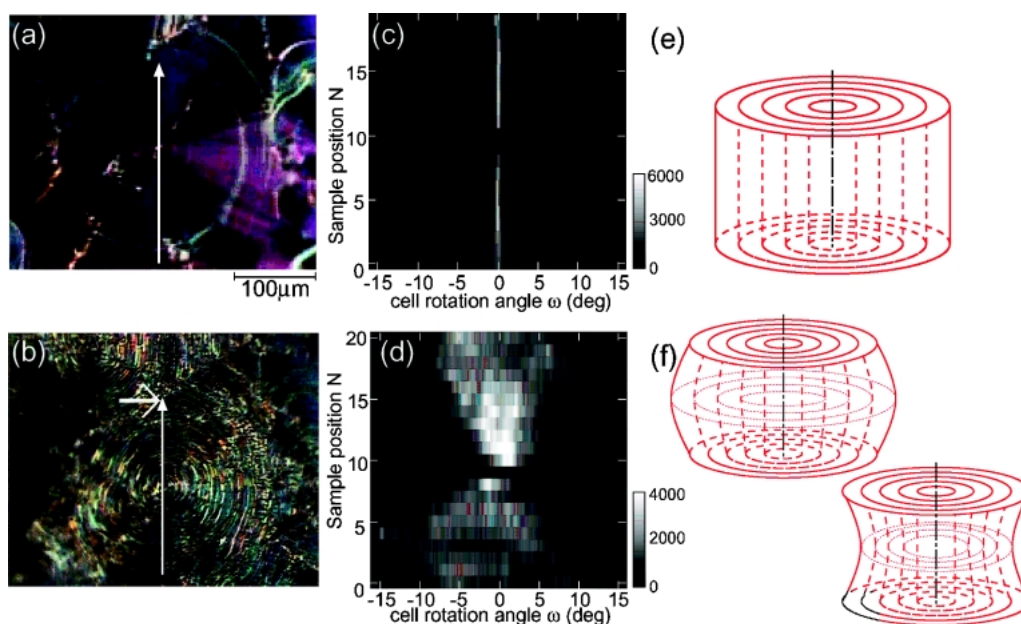


Figure 12. Microphotographs of a circular domain (a) during and (b) after the application of a high electric field. The measurements were made along the white arrow with a step of $12.5 \mu\text{m}$. 2D contour plots of β -scan profiles as a function of irradiated position (c) during and (d) after the application of a high field. The highest intensity corresponds to the brightest region. Schematic local layer structures (e) during and (f) after the application of the electric field.

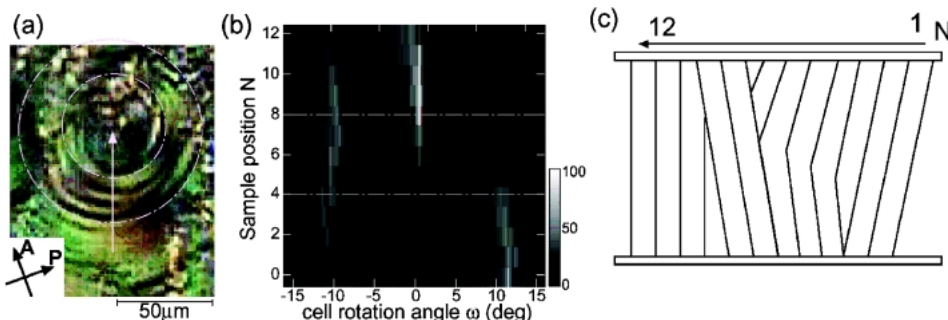


Figure 13. (a) A microphotograph of circular domain during the application of a very low field. Obtained domain is the coexistence of homochiral and racemic ones. The measurements were made along the white arrow with a step of $5 \mu\text{m}$. (b) 2D contour plot of ω -scan profiles as a function of the irradiated position. (c) Schematic local layer structure under the negligibly weak field.

造を決定することができる。この章ではこの種の液晶層構造に関する最近の結果を紹介する。

5.1 屈曲型分子の局所層構造解析²³⁾

Fig. 10の様な屈曲型分子の液晶相では、偏光顕微鏡観察によると Fig. 12(a)のような円形ドメインが出現するが、その構造は不明であった。ドメインは等方相から電場を印加しながら徐冷成長させても半径100ミクロン程度までにしかならない。配向時に印加する電場を変えてX線マイクロビームで円形ドメインの評価を行った。偏光顕微鏡では同じように見える円形ドメインも実際の層構造は印加電場の強さによって異なることがわかる。

まず高電場印加のドメイン (Fig. 12(a)) では、 ω -プロファイルは $\omega=0^\circ$ 付近にのみ鋭いピークが現れ、そのプロファイルは測定場所によらない。このことからこのドメインでは Fig. 12(e)に示す様な同軸円筒状構造を形成しているのがわかる。これは基板法線方向に印加された電場によって生じた分極を揃えようとする力が層の弾性力にうち勝つことにより、層を基板法線方向に立てた結果であると考えられる。この構造は電場を切ると Fig. 12(d)のようなプロファイルに変化する。この結果から考えられる層構造は Fig. 12(f)のような構造である。この2つの構造((e)と(f))は印加電場に応じて可逆的に変化する。同様な測定により、低電場印加で配向させた試料における円形ドメインでは、すり鉢状の構造を示すことが分かった。

またほとんど電場を印加しないで形成したドメイン (Fig. 13(a)) では、 ω -プロファイルは空間的に不連続に変化する (Fig. 13(b))。この境界は Fig. 13(a)の組織と比較すると層に平行に走っている明確な欠陥線の部分に対応している。この欠陥線は前述した異なるレイヤーキラリティの境界であると推定される事から、キラリティの変化に伴って層構造を変え、その層構造の間には相関がないことを意味している。

5.2 屈曲型二量体分子の分子配列構造解析²⁴⁾

一方 Fig. 14(a)の様なアルコキシ型二量体液晶も連結メチレン基が奇数の場合屈曲型となり、鎖長の長いものは

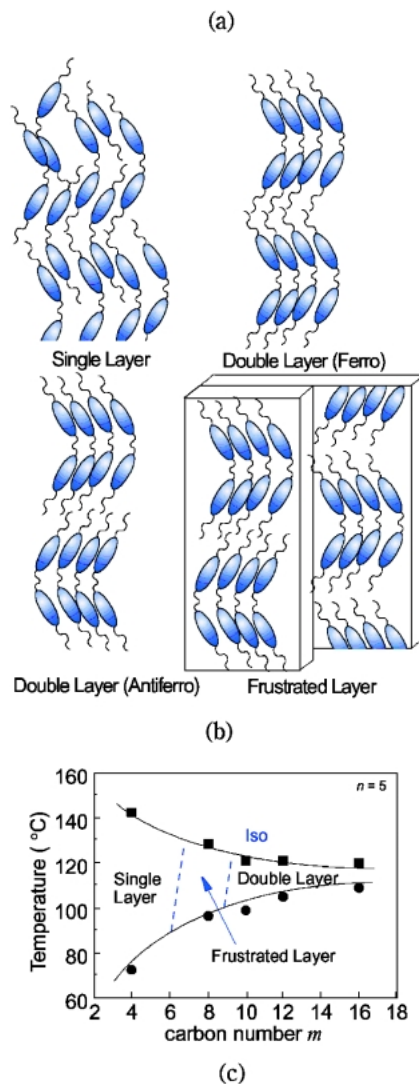
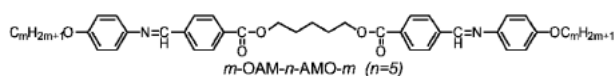


Figure 14. (a) Chemical structure of bent-shaped dimer. Schematic molecular orientation of dimers (b) and the phase diagram as a function of end chain carbon number (c).

同様に反強誘電性を示す。さらに連結基と末端基の炭素数のバランスにより、**Fig. 14 (b), (c)**に示すようにシングルやフラストレイト、ダブルレイヤーの構造を取ることがX線回折実験からは示唆されている²⁵⁾。しかし**Fig. 14 (c)**の相図は実験室系のX線回折法で得られたものであり、レイヤー構造の差、特にフラストレイト構造とダブルレイヤー構造の違いはなかなか見分けにくく、境界は確定していない。また電場印加時の構造の変化などについてはまだ知見が得られていなかった。X線マイクロビームを用いて一様なドメインでの構造評価をおこなった。代表的な例として末端基炭素数 $m=8$ のダイマーの結果についてのみ紹介する。

Fig. 15(a)のような一様なドメインでの2次元マイクロビームX線回折像を**Fig. 15(c)**に示す。この試料の実験

室系のX線回折法の結果では、(002)とおそらく(101)に対応する回折リングが観測されているが、この特定のドメインでは(002)に対応するスポットしか観測されない。次に同じ試料に基板に垂直に電場を印加すると**Fig. 15(b)**のように色の異なるドメインが成長する。そのドメインで観測される回折スポットは**Fig. 15(d)**のようになり、(101) (10-1)のスポットが(002)に対して対称に出現する。(001)が出現していないことから、消滅則を考慮するとこれはフラストレイト構造を示している。偏光顕微鏡観察で見られる組織の色は複屈折によるリタデーションの色であり、電場印加によりリタデーション(と複屈折)は増加していることを示している。この結果と組織観察の複屈折測定の結果から当初仮定された配列モデルではなく**Fig. 15(e)**のようなモデルになっていることが分かった。

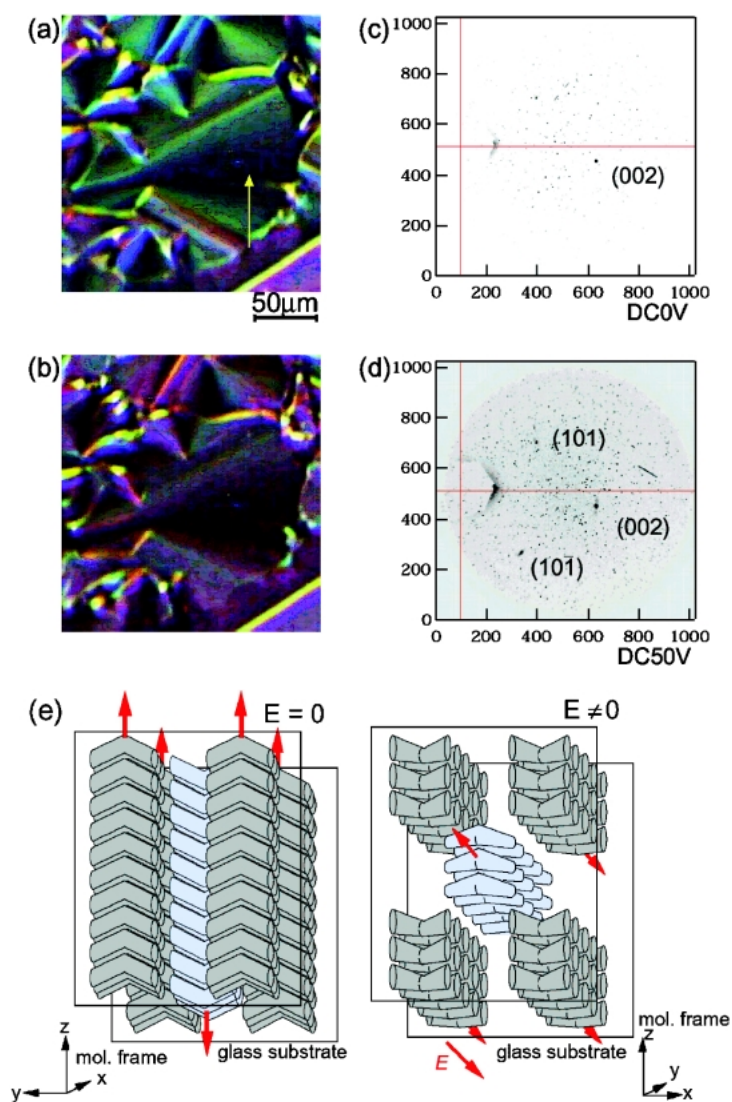


Figure 15. A microphotograph of a quarter-circular domain (a) before and (b) during applying a DC field of an 8- μm -thick cell of 8OAM5AMO8. The irradiated position is pointed by the arrow. 2D X-ray intensity profiles obtained from each domain (a) and (b) are shown in (c) and (d), respectively. (e) Schematic molecular orientations before and during the field application.

またその他の末端鎖炭素数 (m) においても同様な実験を行っている。 $m=6$ ではシングルレイヤー構造を、 $m=8, 10, 12$ はフラストレイト構造を形成しているが、 $m=14, 16$ の場合の構造は現時点では判定できていない。末端炭素数が長くなるにつれてフラストレイションが弱くなり、その結果格子が長くなり、やがてはダブルレイヤー構造へ変化するのではないかと推察している。この過程は末端鎖の相互作用と分極の相互作用のバランスによって決まっていると推測されるが、詳細は今後の課題である。

6. まとめ

放射光によるスメクティック液晶研究は、表面安定化強誘電性液晶における vertical chevron 層構造の解明がもっとも早い時期の応用研究と思われる⁶⁾。その後、徐々に放射光による液晶研究の例は増加してきた。最近ではもう一つの chevron 構造である、horizontal-chevron の構造研究が放射光を用いて行われている^{26,27)}。また配向膜と液晶分子の配向との関係については、斜入射条件を利用した表面回折法により新しい評価手法が提供されている²⁸⁾。特に最近のトピックスとしては、強相関物質の電子・軌道秩序解析に適用されて成功を取めた X 線共鳴散乱法を、フェリ誘電相の分子配列の構造決定に利用した例が注目される^{29,30)}。通常の X 線回折では電子密度の周期性しか議論できないので、例えば SmC 相の分子配列と SmC_A 相の分子配列の違いは (Fig. 2 参照) 層に関するブラッグ反射には反映されないが、X 線共鳴散乱法によれば、分子配列に起因する超格子反射を観察することができる。

以上見てきたようにスメクティック液晶の研究に放射光を用いることにより、これまで間接的な評価にとどまっていた局所構造、分子配列などを直接、定量的に明らかにすることができるようになり、従来の液晶評価の手法に新たな局面を拓くものと期待される。本稿により、表示素子として馴染み深い液晶の放射光により明らかにされた物性に興味を持っていただければ幸いである。

本報告の中心をなす PF における研究は、竹添秀男教授 (東京工業大学)、高橋由美子博士 (日大) らとの共同研究であり、諸氏に深く感謝する。また本研究は PF 共同利用実験課題 (PAC98G341, 00G088, 00G279, 02G135) で行われたものである。

参考文献

- 1) P. G. de Gennes and J. Prost: "The Physics of Liquid Crystals" (Oxford, 1993).
- 2) チャンドラセカール, 「液晶の物理学」(吉岡書店, 1995).
- 3) A. Iida, T. Noma and H. Miyata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 160 (1996).
- 4) Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara, K.

- Ishikawa and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 3294 (2001).
- 5) A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989).
- 6) T. P. Rieker, N. A. Clark, G. S. S. Smith, D. S. Parmar, E. B. Sirota and C. R. Safiniya: *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2658 (1987).
- 7) Y. Takanishi, A. Iida, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 4132 (1999).
- 8) A. Iida, T. Noma and K. Hirano: *Ferroelectrics* **149**, 117 (1993), A. Iida, T. Noma and H. Miyata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 160 (1996).
- 9) A. Iida, T. Noma and H. Miyata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 2845 (1999).
- 10) A. Iida, T. Noma and H. Miyata: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 1345 (2000).
- 11) Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 3294 (2001).
- 12) Y. Takahashi, A. Iida, Y. Takanishi, T. Ogasawara, M. Nakata, K. Ishikawa and H. Takezoe: to be published in *Phys. Rev. E*.
- 13) R. F. Shao, O. C. Willis and N. A. Clark: *Ferroelectrics* **121**, 127 (1991).
- 14) N. Clark and T. P. Rieker: *Phys. Rev.* **A37**, 1053 (1988).
- 15) N. A. Clark, T. P. Rieker and J. E. MacLennan: *Ferroelectrics* **85**, 79 (1988).
- 16) Y. Ouchi, H. Takano, H. Takezoe and A. Fukuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1 (1988).
- 17) A. Morse and H. F. Gleeson: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **302**, 121 (1997).
- 18) H. F. Gleeson, G. K. Bryant and A. S. Morse: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **362**, 203 (2001).
- 19) I. Dirking, B. Glusen, S. T. Lagerwall and C. K. Ober: *Phys. Rev.* **E61**, 1593 (2000).
- 20) 高橋由美子, 飯田厚夫, 高西陽一: 放射光 **14**, 356 (2001).
- 21) T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Watanabe: *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996).
- 22) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller: *J. Phys. (France)* **36**, L69 (1975).
- 23) Y. Takanishi, T. Ogasawara, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida: submitted to *Phys. Rev. E*.
- 24) Y. Takanishi, T. Izumi, J. Watanabe, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Iida: *J. Mater. Chem.* **9**, 2771 (1999).
- 25) J. Watanabe, T. Niori, S.-W. Choi, Y. Takanishi and H. Takezoe: *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L401 (1998).
- 26) A. G. Rappaport, P. A. Williams, B. N. Thomas, N. A. Clark, M. B. Ros and S. M. Walba: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 362 (1995).
- 27) R. E. Geer, S. J. Singer, J. V. Selinger, B. R. Ratna and R. Shashindhar: *Phys. Rev.* **E57**, 3059 (1998).
- 28) M. F. Toney, T. P. Russell, J. A. Logan, H. Kikuchi, J. M. Sands and S. K. Kumar: *Nature* **374**, 709 (1995).
- 29) P. Mach, R. Pindak, A.-M. Levelut, P. Barois, H. T. Nguyen, C. C. Huang and L. Furenid: *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1015 (1998).
- 30) A. Cady, J. A. Pitney, R. Pindak, L. S. Matkin, S. J. Watson, H. F. Gleeson, P. Cluzeau, P. Barois, A.-M. Levelut, W. Caliebe, J. W. Goodby, M. Hird and C. C. Huang: *Phys. Rev. E* **64**, 050702 (2001).