

---

## 総 説

---

# X線共鳴散乱によるソフトマターの精密構造解析 ～多彩な液晶相への適用と今後の展開～

高 西 陽 一\*

京都府立医科大学大学院医学研究科物質生命基礎科学（物理学教室）

## Precise Structure Analysis of Soft Matter Using Resonant X-ray Scattering -Study of Various Liquid Crystal Phases and Future Subjects-

Yoichi Takanishi

*Department of Physics,*

*Kyoto Prefectural University of Medicine Graduate School of Medical Science*

### 抄 録

柔らかい物質の総称であるソフトマターの特徴の1つはその自発的な組織化による階層構造にある。ソフトマターの代表的な物質である液晶は、液体と固体の中間的な秩序・性質を持ち、生体の中にも多く含まれている状態である。複雑で多彩な分子間相互作用により、実に数10種類を超える様々な液晶秩序相が存在し、それらは独特の構造を有しており、その発現機構解明には構造解析が必須である。筆者は近年放射光を利用して共鳴X線散乱と言う手法を駆使し、通常のX線散乱では捉えることのできない液晶の構造を見出ししてきた。ここでその概要をまとめ、今後の研究展開も述べる。

キーワード：ソフトマター、液晶、共鳴X線散乱。

### Abstract

One of the characteristics of soft matter is its hierarchical structure due to spontaneous self-organization. Liquid crystals are ones of typical soft matter, which have an intermediate order and physical properties between liquids and solids, and are often found in biological material such as human being. Because of complicated and diverse intermolecular interactions, there are several tens of different liquid crystalline ordered phases. They have unique structures, and their structural analysis is significant for clarifying the origin of their appearance. In recent years, the author has used synchrotron radiation to make full use of a technique called resonant X-ray scattering, and has discovered novel structures of liquid crystals that are difficult to clarify by conventional X-ray scattering. Here, I summarize the outline and describe future research

---

令和5年10月16日受付 令和5年10月16日受理

\*連絡先 高西陽一 〒602-8566 京都市上京区河原町通広小路ル梶井町465番地

ytakanis@koto.kpu-m.ac.jp

doi:10.32206/jkpum.132.11.713

subjects.

**Key Words:** Softmatter, Liquid crystals, Resonant X-ray Scattering.

## 1. ソフトマターと液晶について

ソフトマターとは文字通り柔らかい物質の総称で、液晶や高分子、コロイド、ゲル、マイクロエマルジョンなどを示す。我々の体もソフトマターの典型と言っていい。その特徴の1つは自発的な組織化による階層構造にあり、その空間スケールは数nm~100nm程度のいわゆるメゾスコピック領域と呼ばれるサイズで、自然界および人工的なシステム双方に存在している。後者は光学的、機械的、電気的機能性材料などに幅広く利用されているが、その特性は系のもつその多彩な階層構造に起因しており、分子1個の性質を調べただけではその機能・物性解明には不十分である。したがってメゾスコピックな空間スケールの構造および発現機構を理解、応用できればこれまでにない性能を備えた材料・構造を創生できる可能性がある。ソフトマターの典型的な例である液晶は、液体相としての流動性と固体相としての異方性（規則性）をそれぞれある程度もったまさに2つの中間的な状態で、その秩序の度合いによって様々な液晶相が存在する。いくつかの代表的な液晶相状態を図1に示す。

## 2. 共鳴X線散乱とは

このスケールの構造解析の1つの手はX線散

乱・回折であるが、通常のX線散乱のほとんどは多重散乱を考慮しない運動学的回折理論を適用し、単純に原子散乱因子は球対称として偏光因子だけを考慮し、スカラー量で扱っている（X線波長の屈折率が真空と媒質で大きく違わないこともその一因と言われる）。その結果構造が異なっても区別できない場合が生じる。例えば図2は1層毎の傾く向きに違いがある1次元の層構造を有した液晶相（これをスメクチック（Sm）相という）である<sup>1)</sup>が、層法線からの分子の傾き角が同じであれば、層法線方向の電子密度に違いがないので区別ができない。

しかし放射光によるX線の高輝度化、実験測定技術の進歩により、微量な散乱変化も測定できるようになり、異方性物質のX線吸収の偏光特性などが研究されるようになると、X線感受率、ならびに構造因子をスカラーではなく2階のテンソルで扱うことでより厳密な解析が行われるようになった。特に、対象分子が有する特定の原子種の電子の結合エネルギーと入射X線エネルギー（波長）とが合う条件（共鳴条件）でその散乱への影響が顕著となる<sup>2)</sup>。共鳴散乱条件下である系のX線感受率や構造因子をテンソルで扱うと、テンソルの非対角項は系の対称性に依存して消滅する項（0）またはしない項（non0）になるため、対称性の違いによって出現する散乱強度が異なることになる。液晶を対象

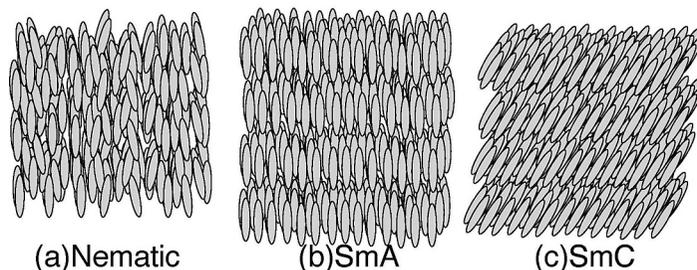


図1 いくつかの液晶相 (a) ネマチック, (b) スメクチックA, (c) スメクチックC

にした共鳴散乱の詳細に関してはすでに筆者も文献で解説している<sup>3)</sup>のでそれを参考にして頂くとして、例えば、図2の液晶の周期構造を示す(散乱ベクトルのピーク位置に関する)最も簡単な法則は以下の式で与えられる。

$$Q(l, m) = 2\pi/d \cdot [l + m/v + \varepsilon] \quad (1)$$

ここで、 $d$ は基本層周期の間隔(いわゆる層間隔)、 $l$ はその回折次数、 $v$ が超格子の周期、 $m$ が $v$ 以下の整数、 $\varepsilon$ はらせん構造を有している場合のらせんピッチに対応する。この手法では共鳴条件として、特定の原子種の電子の結合エネルギーに合わせる必要がある。例えば図3は含臭素屈曲型液晶の反強誘電的配列(2層周期)構造を示す共鳴X線散乱の1次元強度プロファイルの入射エネルギー依存性であり<sup>3)</sup>、わずか10eVずれると $Q/Q_0 = 1.5$ にみられる共鳴散乱ピークがほとんど見えなくなる。液晶は有機化合物で、その構成元素は炭素、水素、酸素が圧倒的であるので、当初はそれ以外の原子を導入した液晶化合物で測定が行われている。有機化合物なの

で、硫黄(2.47keV)、塩素(2.82keV)、臭素(約13.47keV)そしてセレン(約12.65keV)が用いられているが、入射X線のエネルギーが低くなると空気中での吸収が非常に大きなものとなるため、真空下での測定が必要となる。大気下で使用できる特定元素には限りがあり、液晶液晶をはじめとするソフトマター材料では臭素、セレンなどが有力な元素となり、入射X線エネルギーを厳密に共鳴条件に合わせるために筆者もこれらの元素を含んだキラル液晶を用いて研究を行ってきた。次にその研究例の一つを紹介する。

### 3. 液晶の強誘電性と反強誘電性の拮抗で生じる多彩な液晶相構造

図2(a)にも示した層構造を持ち層法線から一方向に傾いた状態をSmC相という。SmC相は系がキラルでなければ $C_{2h}$ と言う対称性をもつが、系にキラルであると(\*をつけることが慣例でSmC\*と表記)鏡面对称性が破れ、分子の傾き

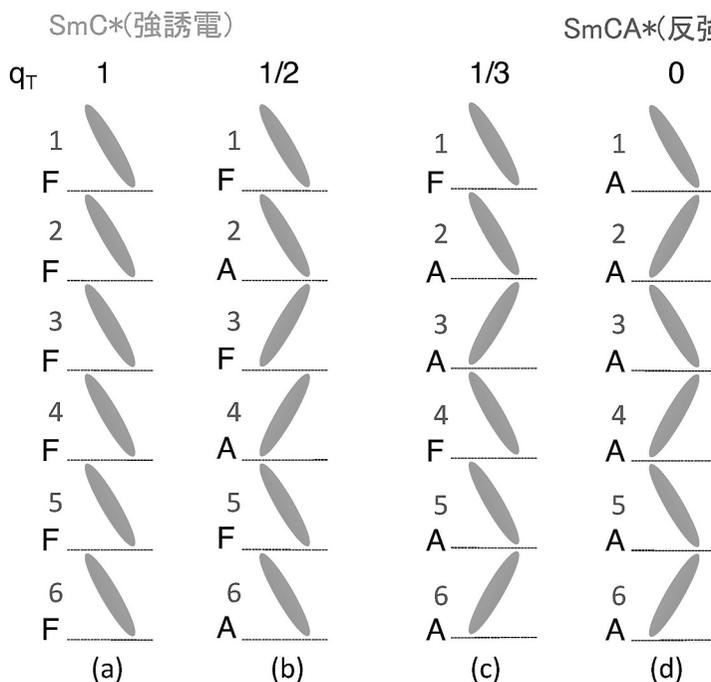


図2 一次元層構造チルトスメックチック相の多彩な分子配列構造とそれを定義する $q_T$ ナンバ。  $q_T = 0$ が反強誘電性、1が強誘電性を示す。

面に垂直な方向に $C_2$ 軸をもつ $C_2$ に落ち、この方向に分極が発生する、強誘電性を示す。一方半ば偶然的に発見されたものが反強誘電相(SmCA\*)で(図2(d))<sup>1)</sup>、この相では分子が一層毎に逆向きに配向しており、傾く向きと分極の向きが1:1に対応するので分極を隣接層で打ち消し、電場0では分極を持たないが、電場印加により強誘電状態に相転移(電場誘起相転移)し、その挙動が2重履歴を示すという、まさに反強誘電性の定義の状態を示す。その後強誘電性SmC\*と反強誘電性SmCA\*の間にはその拮抗により、複数の温度範囲の狭い液晶相が存在することが指摘され、一番勢力的に研究が行われていた時では、5つほどの副次相の存在が指摘されていた。そして複屈折測定、誘電分光や電気光学測定などによる巨視的な物性値について、系統的に化合物を変えながら様々な研究が行わ

れた結果<sup>4)</sup>、図2のようにその構造は隣接層間の傾き(clinicity)による一種の超格子構造(長周期構造)が普遍的に形成されていると推定され、隣接層間のsynclinity [F], anticlinicity [A]の比率 $q_r = [F]/([F] + [A])$ を使って副次相は整理することが提案されている<sup>1)</sup>。例えば、3層周期構造の液晶相は、図2(c)の様に[A][A][F][A][A][F]…となるので $q_r = 1/3$ 、4層周期構造を持つ液晶相は[A][F][A][F]…となり $q_r = 1/2$ である(図2(b))。

こうした多彩な副次相の発現機構には以前から様々な理論が報告されているが、現状ももっともうまく説明ができていると思われるものがEmelyanenko & Osipovの理論<sup>5)</sup>とも言われている。この理論は隣接層間の分極相互作用を取り入れることで多くの副次相が出現することを示唆しており、液晶のような揺らぎの大きな系で

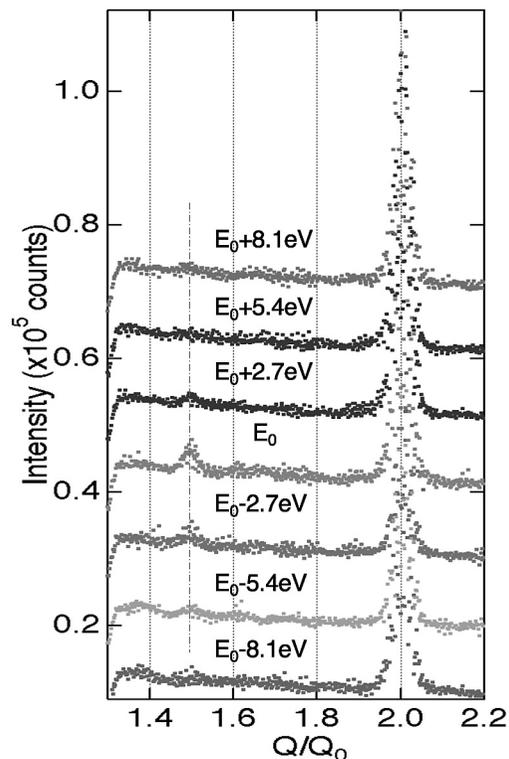


図3 共鳴X線散乱の入射エネルギー依存性。Q<sub>0</sub>は基本層周期の逆格子に対応し、共鳴散乱ピークは臭素原子のk吸収端の共鳴エネルギーE<sub>0</sub>で2層周期に対応するQ/Q<sub>0</sub> = 1.5に観測されているが、これはE<sub>0</sub> ± 5.4eV以内でしか観測されない。

もそうした長距離力が大きく働いている点が、非常に興味深い。そしてこの理論が正しいかどうかを検証する上では、現実にもそうした副次相が普遍的に出現していること、そしてその構造を決定することが非常に重要になってくる。そこで、筆者は上述した共鳴X線散乱を使って各相の構造を捉えてきた。

実験は主につくばのKEK-PF BL-4AとSPRING-8のソフトマター専用ビームラインBL03XUで行った。KEK-PFのBL-4Aは $\mu$ ビーム光学系<sup>6)</sup>となっており、二結晶分光器で入射X線を単色化し、特定原子の共鳴エネルギーに合わせ、K-B型集光ミラーにて約 $3\mu\text{m}$ 四方に集光し試料にX線を照射した。 $\mu$ ビームであることは、試料温度の空間的な勾配が生じていても局所的な構造

を見ることができるため、温度範囲の狭い液晶相の構造解析にも非常に有効な手段となった。試料周りは自作の電気炉を用意し、温度制御器で外部からPCで制御し、実験ハッチをほとんど開くことなくすべての実験を行った結果、試料の温度は安定しほぼ目的温度 $\pm 0.04^\circ\text{C}$ 以下で長時間保持が可能である。またその電気炉は照射位置を決める各種ステージを用意し、検出器周りでは高いS/Bを実現するための真空パス、ビームストッパーを工夫し、検出器は二次元半導体検出器(Pilatus100K)を用い、共鳴散乱強度が基本層構造周期に対応する1次回折強度の数千分の1以下と言うことを考えると非常に有効的な検出器となった。試料は、一般的には液晶をガラス厚 $80\mu\text{m}$ のITO付き基板で作製した

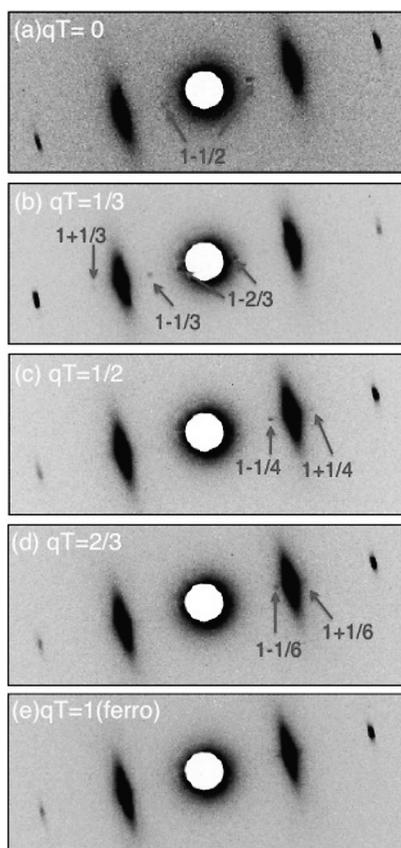


図4 あるキラル混合物液晶の二次元共鳴X線散乱プロファイル。(a) SmCA\* ( $qT = 0$ ), (b)  $qT = 1/3$ , (c)  $qT = 1/2$ , (d)  $qT = 2/3$ , and (e) SmC\* ( $qT = 1$ ). 矢印が共鳴ピーク。

セル厚  $25\mu\text{m}$  のサンドイッチセルに注入，一様水平配向処理し，主として層間隔に対応する  $1-1/3$ ,  $1-1/2$ ,  $1-1/4$  次 Bragg 回折条件に試料の回転角を調整し，共鳴X線散乱測定を行った。

図4は筆者が得た含臭素キラル液晶での共鳴散乱像の温度依存性である<sup>7)</sup>。SmCA\*相では  $1 \pm 1/2$  次の共鳴散乱ピークが (図4 (a))，そこから温度が上がるにつれて  $1 \pm 1/3$  次 (図4 (b))， $1 \pm 1/4$  次 (図4 (c)) の共鳴散乱ピークが観測され，これらはすでに報告された反強誘電 SmCA\* ( $q_T = 0$ )，3層周期相 ( $q_T = 1/3$ )，4層周期相 ( $q_T = 1/2$ ) であることがわかる。注目すべきはその次の高温側の副次相で， $1 \pm 1/6$  次の共鳴散乱ピークが観測された (図4 (d))。その上では共鳴散乱ピークがほとんど観測されず，強誘電 SmC\* 相であることがわかる (図4 (e))。従って  $1 \pm 1/6$  次の共鳴散乱ピークが観測された液晶相が世界で初めて見つかったものということになり，その周期は6層周期構造であることが定性的にもわかる。さらに共鳴散乱強度から構造計算を行い，6層周期の分子配列も ( $q_T = 2/3$ ) と確定させ，発現の順列的にも矛盾が生じていないことがわかった。

続いて含セレン化合物を入手し，その混合系に関しての測定を行い，図5の様に  $Q/Q_0 = 3/8$ ,  $5/8$  そして  $1/2$  ( $4/8$ ) の位置に散乱ピークを観測する8層周期構造をもつ相 ( $q_T = 1/4$ ) を見つけた。この液晶相はその後別の試料でも観測され，普遍的に存在するといつてよいと思われる<sup>8)</sup>。さらに3層周期構造と4層周期構造の間に  $Q/Q_0 = 0.3$  ( $3/10$ )， $0.7$  ( $7/10$ ) に散乱ピークが観測される液晶相と， $Q/Q_0 = 0.287$  ( $2/7$ )， $0.714$  ( $5/7$ ) に散乱ピークが観測される液晶相が見つかり，低温側から10層周期構造，7層周期構造を有する液晶相も見つけた<sup>8)</sup>。こうして，強誘電相と反強誘電相の間では今までで，3，4層周期構造しか認知されていなかったが，その他に現時点で4つの新たな液晶相構造を発見するに至った。

#### 4. 今後の展開

ここまで紹介した以外にも SmC $\alpha$ \* 相での温度，印加電場による構造変化についても，研究がなされ，SmA，SmC\*，SmCA\* 相3者の競合で出現する可能性が提案されているが，ここではその文献についてのみ紹介するのみに留まら

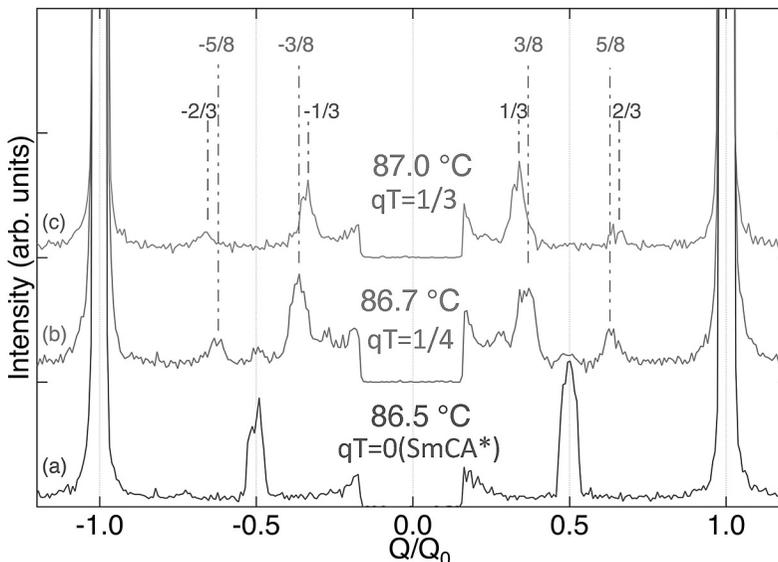


図5 別の含Se混合液晶の一次元共鳴X線散乱プロファイル..  $Q_0$ は基本層周期の逆格子に対応し，低温側から2層，8層，3層周期に対応する共鳴ピークが見えている。

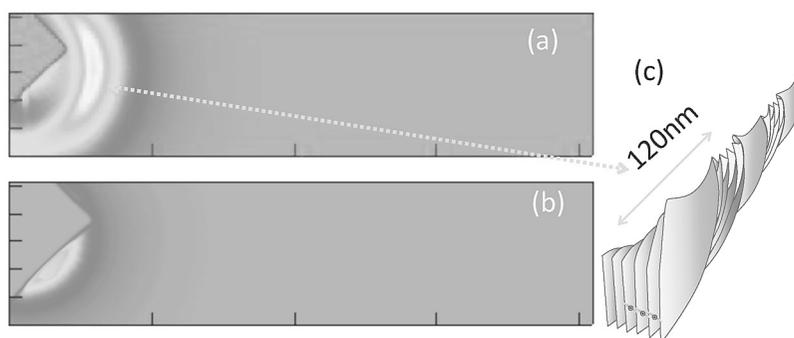


図6 屈曲型液晶のB4相の二次元軟X線共鳴散乱プロファイル ((a) が共鳴条件, (b) 非共鳴条件) と, B4相のらせん構造 (c). 散乱ピークはらせん構造の周期に対応する。

せていただく<sup>9)</sup>。これまで紹介した共鳴X線散乱はセレンや臭素を含んだ化合物により, 大気下で高エネルギーを持つ硬X線 (数~10数keV) によって行ってきたものであるが, こうした特定の共鳴元素を持った化合物に限られているため, そうした元素を持たない特定の化合物でしか出現しない構造の測定を行うことができない。そこで, 液晶化合物の大部分が含んでいる炭素原子のK-edge吸収端エネルギー (280~300eV) などを使った軟X線で共鳴散乱<sup>10)</sup>を行う体制を整え始めた。図6は屈曲型液晶のB4相という液晶相の共鳴軟X線散乱であるが, B4相が形成す

るヘリカルナノフィラメントのらせん周期構造が捉えられており<sup>10)</sup>, 現在副次相を示すキラル液晶についても測定を開始している。軟X線は大気中透過性が非常に悪いので, 試料周りも含めX線の通るパスを真空やヘリウムガス下にする必要があるなど, 課題も多くあるが, こうした手法を確立することは, 液晶科学のみならず, 生体材料などより一般的なソフトマターへの応用にも期待できるので, 引き続き研究を推し進めていきたい。

開示すべき潜在的利益相反状態はない。

## 文 献

- 1) Fukuda A, Takanishi Y, Isozaki T, Ishikawa K, Takezoe H, Feature Article; Antiferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals, *J. Mater. Chem.* 4, 997-1016, 1994.
- 2) 石田興太郎, X線の偏光解析によってなにがわかるか, *日本結晶学会誌*, 39 54-59, 1997.
- 3) 高西陽一, 講座: 液晶の構造解析手法: 第六回放射光利用による液晶研究 (2), *液晶* 22 192-205, 2018.
- 4) Isozaki T, Fujikawa T, Takezoe H, Fukuda A, Hagiwara T, Suzuki Y, Kawamura I, Competition between ferroelectric and antiferroelectric interactions stabilizing varieties of phases in binary mixtures of smectic liquid crystals *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1435-L1441, 1992.
- 5) Emelyanenko AV, Osipov MA, Theoretical model for the discrete flexoelectric effect and a description for the sequence of intermediate smectic phases with increasing periodicity, *Phys. Rev. E* 68, 051703-1-16, 2003.
- 6) Iida A, Takanishi Y, Fukuda A and Vij JK, Transitional subphases near the electric-field-induced phase transition to the ferroelectric phase in Se-containing chiral smectic liquid crystals observed by resonant x-ray scattering, *Phys. Rev. E* 94, 052703-1-12, 2016.
- 7) Takanishi Y, Nishiyama I, Yamamoto J, Ohtsuka Y, Iida A, Smectic-C\* liquid crystals with six-layer period-

- icity appearing between ferroelectric and antiferroelectric chiral smectic phases, Phys. Rev. E (Rapid com.) 87, 050503(R)-1-4, 2013.
- 8) Feng Z, Perera ADLC, Fukuda A, Vij JK, Iida A, Ishikawa K, Takanishi Y, Definite existence of sub-phases with eight- and ten-layer unit cells as studied by complementary methods, electric field induced birefringence and microbeam resonant x-ray scattering, Phys. Rev. E 96, 012701-1-12, 2017.
- 9) Takanishi Y\*, Iida A, Yadav N, Perera ADLC, Fukuda A, MA Osipov, and Vij JK, Unexpected electric-field-induced antiferroelectric liquid crystal phase in the  $SmC\alpha^*$  temperature range and the discrete flexoelectric effect, Phys. Rev. E (Rapid com.) 100, 010701-1-6, 2019.
- 10) Takanishi Y\*, Araoka F and Iwayama H, The effect of the structure of helical nanofilament of the B4 phase of bent-core liquid crystals on the nano-phase separation mixed with rod-like cholesteric liquid crystal mixture RSC Advances 12, 29346-29349, 2022.

## 著者プロフィール



高西 陽一 Yoichi Takanishi

所属・職：京都府立医科大学大学院医学研究科  
物質生命基礎科学・物理学教室・教授

略歴：1989年3月 東京工業大学工学部有機材料工学科卒  
1991年3月 東京工業大学理工学研究科有機材料工学専攻修士課程修了  
1993年3月 東京工業大学理工学研究科有機材料工学専攻博士課程修了  
1993年4月 東京工業大学工学部有機材料工学科物理学講座助手  
1998年4月 東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻助手  
1999年4月 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻助手  
2007年6月 京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻  
物理学第一分野准教授  
2023年4月～現職

専門分野：ソフトマター物理

業績：(最近5年)

1. Lee J.-J, Kim S, Nishikawa H, Takanishi Y, Iwayama H, Kim C, Choi S.-W and Araoka F, Chiroptical Performances in Self-Assembled Hierarchical Nanosegregated Chiral Intermediate Phases Composed of Two Different Achiral Bent-Core Molecules, *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 14629, 2022.
2. Takanishi Y, Araoka F, and Iwayama H, The effect of the structure of helical nanofilament of the B4 phase of bent-core liquid crystals on the nano-phase separation mixed with rod-like cholesteric liquid crystal mixture, *RSC Adv.* **12**, 29346, 2022.
3. Fukuda A, Vij JK and Takanishi Y, Variety of subphase emerging sequences, the frustration of three main phases, SmC\* A, SmC\*, and SmA, and the long-range interlayer interactions, *Phys. Rev. E* **104**, 014705, 2021.
4. Takanishi Y, New liquid crystal formation induced by nano-scale phase separation composed of a bent-core liquid crystal and rod-like cholesteric liquid crystal mixtures, *Soft Matter*, **17**, 563, 2021.
5. Takanishi Y, Chiral symmetry breaking in liquid crystals: appearance of ferroelectricity and antiferroelectricity, *Symmetry* **12**, 1900, 2020.
6. Takanishi Y\*, Iida A, Yadav N, Perera ADLC, Fukuda A, Osipov MA and Vij JK, Unexpected electric-field-induced antiferroelectric liquid crystal phase in the SmC $\alpha$ \* temperature range and the discrete flexoelectric effect, *Phys. Rev. E (Rapid com.)* **100**, 010701, 2019.
7. Iida A, Takanishi Y, Fukuda A and Vij JK, Resonant X-ray scattering observation of transitional sub-phases during the electric-field-induced phase transition in a mixture of Se-containing chiral smectic liquid crystals, *Phys. Rev. E* **97**, 062702-1, 2018.

