

(別紙様式2)

**実施課題名** X線異常散乱効果を用いたソフトマターのミクロ構造解析

**English** Micro structure analyses of soft matters by using X-ray anomalous dispersion effect

**著者氏名** 副島 雄児

**English** Yuji Soejima

**著者所属** 九州大学

**English** Kyushu University

### 1. 概要

物質中にドーブした分子の位置決定は興味ある問題である。ドーパントが金属原子を含む場合には、その金属原子の吸収端付近で入射 X 線のエネルギーを変えながら異常散乱測定をすることによりドーパントとホスト原子を区別することができる。本研究では、層構造を持つスメクチック液晶に亜鉛分子をドーブした試料におけるドーパント分子の位置決定を試みた。

( English )

It may be an interesting problem to determine the position of molecules doped into substances. We can distinguish the dopant and host molecules by making an anomalous X-ray measurement around the absorption edge of the dopant with changing the energy of the incident beam. We have made an attempt to determine the position of Zn molecules doped into a smectic liquid crystal with layered structure.

### 2. 背景と研究目的：

申請者らは液晶等のソフトマターの構造解析に異常散乱が使えるのではないかとアイデアを持ち、2005年からシンクロトン光を用いた回折強度にみられる異常分散効果を定量的に検出する実験を行っている。現在までに、スメクチック液晶中に存在する銅錯体からの異常散乱を捉えることに成功し、銅錯体がスメクチック液晶の層間に存在することを明らかにしている。しかし、モノクロメータを通過した後の X 線強度の変動およびディテクターの経時変化等の装置上の問題を抱えて定量的な測定に至っていない。これらの問題に加えて、ビーム照射による液晶の体積の変化が考えられる。

本研究では、SAGA-LS BL15の高質ビームを利用して、照射体積が変化した場合の影響を受けにくい Laue配置での X 線異常分散効果の測定を行ない、吸収端付近における散乱強度を精密に求め、そのエネルギー依存性を我々のモデルにより解析し、ドーパ

ントのホスト液晶に対する相対的分布を決定することを目的とする。

### 3. 実験内容：

試料としては、スメクチック液晶4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) にzinc(II) 4-heptyl cyclohexylcarboxylate (ZnHCC)を重量比で1%および5%ドーブしたものをを用いた。8CBの層間隔は室温において71 Åである。測定はすべて室温において行なった。具体的な測定内容は次のとおりである。

- (1) 光学系調整(ビーム位置確認・ゴニオメータ位置調整)
- (2) Zn薄膜のK吸収端(9.66keV)付近での吸収測定。
- (3) 液晶セルを装着し、ビームのエネルギーを変えながら(9.65~9.70keVの間の11点)  $\theta-2\theta$  スキャンを行った。

#### 4. 結果、および、考察：

まず、Znの吸収端を調べるために、Zn薄膜の透過率を測定した (Fig.1)。Zn原子の吸収端は本来E=9.66keVあたりであるが、これをみるとE=9.67keVであり、若干のずれがみられる。

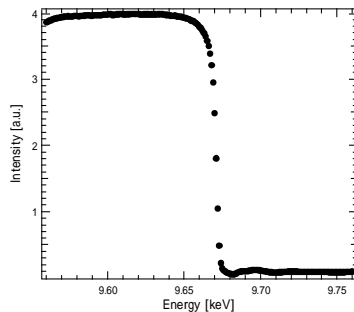


Fig. 1 Absorption of a Zn thin film.

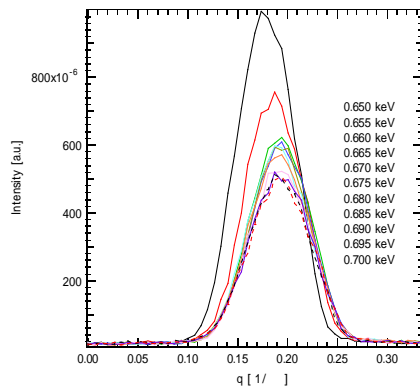


Fig. 2 X-ray profiles at various energies.

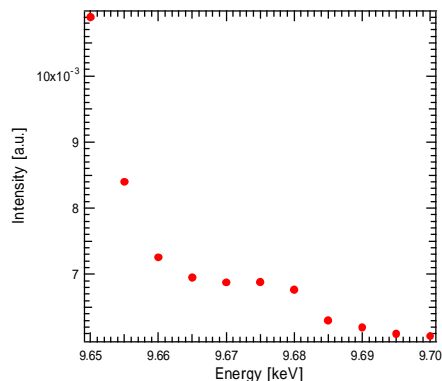


Fig. 3 Energy dependence of integrated intensity.

Fig. 2 に異なるエネルギーにおけるX線プロファイルを示す。スメクチック液晶では層構造が形成されているので、ブラッグ反射の指数は、00lのみである。Fig. 2 には 001 反射を示してある。入射X線のエネルギーが高くなると、ピー

クが広角側にシフトするとともに強度が減少しているのがわかる。積分強度のエネルギー依存性を Fig. 3 に示す。積分強度は低エネルギー側で急激に増大している。この増大はモノクロメーターのバックラッシュであると思われる。この機械的な変化とは別に吸収端付近で強度の僅かな増大が観測された。

周期的な層構造に亜鉛錯体をドーブしたときの散乱強度は以下のように与えられる。

$$I_k = \rho_k^2 + 2f' \rho_k n_k + |f|^2 (n_0 + n_k^2) \quad (1)$$

ただし、 $\rho_k$  と  $n_k$  はそれぞれ液晶の電子密度と Zn 原子の平均数密度であり、 $f$  は Zn 原子の原子形状因子である。亜鉛錯体の量が少ない場合には式(1)の右辺第3項は無視でき、第2項を考えればよい。 $f$  の実数部分  $f'$  は吸収端付近で減少するので、実験結果と式(1)から、 $\rho_k$  と  $n_k$  は異符号、つまり位相が180度ずれていることがわかる。このことは、スメクチック液晶中で亜鉛錯体が層間にあることを意味する。

#### 5. 今後の課題：

今回の実験では、モノクロメーターのバックラッシュの問題に加えて、試料セルの安定性の問題も明らかになった。今後、実験方法の改善および試料セルの改良を行って、本手法を確立したい。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

上記の問題が解決し、再現性がチェックできれば直ちに論文を投稿する予定である。

#### 7. 参考文献

- Soejima Y. & Fischer K.F., (1988) *Z. Kristallogr.* **184**, 71-85.
- Soejima Y., (1988) *Z. Kristallogr.* **184**, 87-101.
- Soejima Y., Yamasaki K. & Fischer K.F., (1997) *Acta Cryst.* **B53**, 415-419.
- Yamasaki K., Soejima Y. & Fischer K.F., (1998) *Acta Cryst.* **B54**, 524-530.
- Toda T., Nogami T., Yamasaki K. & Soejima Y., (1998) *J. Appl. Cryst.* **31**, 423-429.
- Soejima Y. & Kuwajima S., (1999) *Proceedings*

of *Jpn. MRS Symposium*, **24**, 687-690.

・Sugiyama M., Kuwajima S., Soejima Y., Nakamura A., Hiramatsu N., Kikukawa T., Suzuki A. & Hara K., (1999) *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**. L1360-1362.

・Kuwajima S., Soejima Y., Sugiyama M., Hara K., Nakamura A., Hiramatsu N., Annaka M., Kikukawa T. & Suzuki A., (2000) *Proceedings of Jpn. MRS Symposium*, **25**, 747-750.

・Soejima Y., Kuwajima S., Sugiyama M., Annaka M., Nakamura A., Hiramatsu N. & Hara K., (2003) *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 2110-2113.

・Sugiyama M., Soejima Y., Hara K., Takei F., Itoh K., Mori K. and Fukunaga T., (2005) *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **30**, 855-858.

・副島雄児, X線異常分散効果を用いた超格子・不整合構造解析 (1999) 固体物理(アグネ技術センター - ) **Vol.34**, 540-548.

・副島雄児, X線異常分散法を用いた超格子構造・長周期構造解析 (2006) 日本結晶学会誌 **48** 48 - 53.

## 8 . キーワード

・X線異常分散効果

物質をX線で照射したときに、物質を構成する特定の原子の内殻軌道の電子の強制振動および励起放出によって、誘導放出によるX線の分散(等方的なバックグラウンドの上昇)とX線吸収の増加がみられる現象のこと。

・X線共鳴散乱

物質をX線で照射したときに、物質を構成する特定の原子の内殻軌道の電子の強制振動および励起放出によって、結晶構造因子テンソルの非対角成分が有限の値をもち、本来消滅している回折点に回折強度が出現する現象。共鳴散乱強度によって注目する元素の結晶場ポテンシャルの異方性を検討することが可能となる。

