Dimensionality and Hierarchy of Liquid Crystalline Phases: X-ray Structural Analysis of the Dimensional Assemblies

Prof. Dr. Kazuchika OHTA

Smart Material Science and Technology, Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 1-15-1 Tokida, Ueda, 386-8567, Japan. Tel&FAX: +81-268-21-5492; E-mail ko52517@shinshu-u.ac.jp

(This version was submitted to Shinshu University Repository on May 11, 2013.)

Summary

First of all, the author describes a great variety of liquid crystalline phases (=mesophases) and their classifications from a classical viewpoint of the molecular shapes. The classical classification is unable to rationally overview the whole liquid crystalline phases. Therefore, the author adopts universal linear algebra to overview dimensionalities of all the liquid crystalline phases, and he explains his useful theory of "Stepped Degradation of Dimensionality" from the equations of original three-dimensional crystal structures. For example, on heating or adding solvent, a three-dimensional orthogonal lattice stepwise degrades into a sum of two-dimensional rectangular lattice and one-dimensional lattice, and, on further heating or adding more solvent, the two-dimensional lattice vanishes and one-dimensional lattice only remains, and then the one-dimensional lattice finally degrades into zero dimensionality: i. e., 3D → (2⊕1)D → 1D → 0D. Hereupon, (2⊕1)D means not 3D but a direct sum of two-dimensional subspace and one-dimensional subspace from the viewpoint of linear algebra. Hence, the mesophases having (2⊕1)D are not crystalline phases having 3D. By using a temperature-dependent X-ray diffractometer, we can realize the stepped degradation of dimensionality from three-dimension to 0-dimension on the stepped phase transitions of liquid crystalline materials. We can categorize all the liquid crystalline phases from the dimensionalities irrespective of molecular shapes, which are very useful for a simple systematic classification of all kinds of liquid crystals. Finally, the author explains his developed method of X-ray structural analysis of the dimensional assemblies from his original “Four Golden Rules for Mesophase Structural Analysis”. For reader’s understanding, representative mesophase structures are practically analyzed from his method by using reciprocal lattices, in this textbook.

Keywords: liquid crystalline phase types, X-ray structure analysis of liquid crystalline phases, stepped degradation of crystalline lattices, dimensionalities of X-ray reflection lines, dimensionalities of liquid crystalline phases, linear subspace, Four Golden Rules for Mesophase Structural Analysis, reciprocal lattice.

液晶相の次元性と階層性：その次元性集合体の X 線構造解析

〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1
信州大学大学院総合工学系研究科スマート材料工学
（兼担）繊維学部化学・材料系機能高分子学課程
教授　太田和親
E-mail: ko52517@shinshu-u.ac.jp

本教科書は，液晶相のX線構造解析を目指す全国の学生，大学院生，研究者用に書かれたものである．これは液晶相ばかりでなくソフトマターの相構造を解明する際にも有用である．本教科書は内容の充実のため，下記のように改訂と加筆を重ねてきており，使用する場合には是非最新版をダウンロードして諸兄の研究に役立てて頂ければ幸いである．最新版 URL: http://lcgroup2.shinshu-u.ac.jp/Xsen.pdf

（初版） 太田和親，「液晶相の構造と加熱 X 線回析法による液晶相の判定」，マックサイエンス技報，**5(2)**, 2-14(1991).

（2 訂版） 太田和親，「液晶相の次元性と階層性：その次元性集合体の構造解析」（総説），信州大学繊維学部紀要　**平成 6 年号**，p1-12(1994).

（3 訂版） 太田和親，「第 2 章：液晶の配列と物性，4 項：キャラクタリゼーション，2.4.4 項：X 線，ｂ：ディスコチック液晶」，液晶便覧，丸善，pp.142-147，2000.

（4 訂版） 太田和親，「ディスコティック液晶相のX線構造解析による同定」，液晶（液晶学会誌），**6**, 61-71(2002).

（5 訂版） 太田和親，「第 2 章　液晶相の同定 (3)ディスコチック液晶相の X 線構造解析による同定」，日本液晶学会編，「液晶化学実験入門」，シグマ出版，pp.11-21，2007.

（6 訂版） 太田和親，「液晶相の次元性と階層性：その次元性集合体の X 構造解析」，2013 年度液晶学会サマースクール教科書，2013 年 7 月.

キーワード：液晶相の種類，液晶相の X 線構造解析，結晶格子の段階的崩壊，X 線反射線の次元性，液晶相の次元性，部分空間，液晶構造解析の黄金則，逆格子.

１．はじめに

液晶物質が 1888 年に発見されてから 125 年以上が経ち，現在，液晶は，液晶テレビ，パソコン，電卓，時計等の表示材料として広く使われている．このほとんどは，流動性の著しいネマチック液晶相を利用したものである．しかし，液晶相には多様な相が他に何種類も存在する．スメクチック相やカラムナー相である．さらにスメクチック液晶相には A～L, T 相の 13 種類もの液晶状態が存在する（表-1）．また，カラムナー相は，1977 年にインドの Chandrasekhar らが従来とは全く分子構造の異なる円盤状の液晶物質において発見された．そのカラムナー相にも，何種類もの液晶相が現在までに見いだされている（表-1）．これらのスメクチック液晶相やカラムナー液晶相は，大半が自己流動性が無く，その何相かを判定するにはかなりの熟練が必要である．したがって，液晶物質を合成し，これがどの液晶相にあたるかを判定するには，多くの困難がある．

表ー1　スメクチック液晶相とディスコティック液晶相の秩序性とX線反射線の次元性[$]との対応

スメクチック相	チルト	対応結晶系	層内秩序	次元性
S_A	⊥		×	1D
S_B	⊥	３Ｄ六方晶	2D-hexagonal	(2⊕1)D
S_C	∠		×	1D
S_D		３Ｄ立方晶	—	3D
S_E	⊥	３Ｄ斜方晶	2D-rectangular	(2⊕1)D
S_F	∠	３Ｄ擬六方晶[#]	2D-pseudo-hex.[#]	(2⊕1)D
S_G	∠	３Ｄ擬六方晶[#]	2D-pseudo-hex.[#]	3D <(2⊕1)D
S_H	∠	３Ｄ単斜晶	2D-rectangular	3D <(2⊕1)D
S_I	∠	３Ｄ擬六方晶[#]	2D-pseudo-hex.[#]	(2⊕1)D
S_J ($_G$')	∠	３Ｄ擬六方晶[#]	2D-pseudo-hex.[#]	3D <(2⊕1)D
S_K ($_H$')	∠	３Ｄ単斜晶	2D-rectangular	3D <(2⊕1)D
S_L	⊥	３Ｄ六方晶	2D-hexagonal	3D <(2⊕1)D
S_T	⊥	３Ｄ正方晶	2D-tetragonal	(2⊕1)D

ディスコティック相	チルト	対応結晶系	面内秩序	次元性
Col_{hd}		３Ｄ六方晶	2D-hexagonal	2D
Col_{ho}		３Ｄ六方晶	2D-hexagonal	(2⊕1)D
Col_{rd}		３Ｄ斜方晶	2D-rectangular	2D
Col_{ro}		３Ｄ斜方晶	2D-rectangular	(2⊕1)D
$Col_{tet.d}$		３Ｄ正方晶	2D-tetragonal	2D
$Col_{tet.o}$		３Ｄ正方晶	2D-tetragonal	(2⊕1)D
$D_{ob.d}$		３Ｄ三斜晶	2D-pallarelogram	2D
$D_{ob.d}$		３Ｄ三斜晶	2D-pallarelogram	2D
D_{L1}	∠		×	1D
D_{L2} = Col_L	⊥		1D-columnar	(1⊕1)D
$D_{L.rec}(P2_11)$	⊥	３Ｄ斜方晶	2D-rectangular	(2⊕1)D
$D_{L.rec}(P2_12_1)$	⊥	３Ｄ斜方晶	2D-rectangular	(2⊕1)D
Col_{hro} (Pseudo-hexagonal)		３Ｄ六方晶	2D-pseudo-hex.[#]	(2⊕1)D
Col_{rho} (Pseudo-hexagonal)		３Ｄ六方晶	2D-pseudo-hex.[#]	(2⊕1)D

＄：Ｘ線反射線の次元性: 1D: (00ℓ)反射; 2D: (hk0)反射; 3D: (hkℓ)反射。

＃：３Ｄ擬六方晶＝3D単斜晶　　#: 2D-pseudo-hex. = 2D-rectangular

液晶物質を合成し，これがどんな液晶相を持つかを判定するには，次の３つの方法がある．

1．温度コントローラー付き加熱板の上に試料を載せ，偏光顕微鏡による各液晶相特有のテキスチャー（模様）を観察．

2．標準試料との混融試験．例えば，標準試料のスメクチックＣ(S_C)相と，合成した未知試料の液晶相があらゆる割合で一様に混融すれば，この液晶相はスメクチックＣ(S_C)相であると判定する．

3．加熱Ｘ線回折による液晶相の構造解析．

方法の 1 は数年の経験か数学のトポロジーの詳しい知識が必要で，粘性の高いスメクチック相の判定は，ほとんどの人には不可能である．方法の 2 には偏光顕微鏡を使う方法と，示差走査熱量計（DSC）を使う方法とがある．二成分混合の相図を描くには DSC を用いなければならないが，これには，大変な時間と費用がかかり，かなりの忍耐が必要である．しかし，その割には，実りが少なく，同じスメクチック C(S_C)相でも，あまりに分子構造や分子の電気的性質が違いすぎると，混融せず，判定に用いられない場合がある．また，偏光顕微鏡を使う方法は，これらの問題に加えて，かなりの熟練が必要という問題もある．この方法の 2 は，標準物質のない初めての液晶相には用いることができない．方法の 3 は，一番確実な方法であるが，著者の知る限り 1990 年まで市販の装置は全く存在しなかった．あったのは，1000°Ｃとか 2000°Ｃとかの無機物質用のものであり，液晶相判定に必要な 400°Ｃ以下から室温には，この装置は，全く無力で使いものにならなかった．そこで，1986 年著者らは液晶判定用にこれを自作した．現在は，この我々の装置を参考にした装置が，リガクによって 1990 年から市販されるようになった．

さて，著者は 25 年以上液晶相の X 線構造解析を行ってきた．その膨大な経験から，「**線形代数学の言葉からいえば，結晶相は３次元空間であり，液晶相はその部分空間である**．」ということに気がついた．本稿では，そのことを証明するために，まず，多様な液晶の相構造とその分類について述べ，次に，3 次元結晶格子の「**段階的次元性崩壊**」という概念について述べる．実例として，結晶格子が加熱や溶媒添加によって段階的の崩壊していく過程を，斜方晶系，六方晶系，正方晶系のそれぞれで，模式図と数式の両方から説明する．そしてこれらの「段階的次元性崩壊」に伴いどのような液晶相が生じるかを見ていく．これにより分子集合体の次元性が結晶の３次元性から，液晶相の(2⊕1)次元性や(1⊕1)次元性などへ，そして最終的には，0 次元性まで段階的に崩壊していく過程で，様々な**次元性集合体**としての液晶相が現れることが分かるであろう．(2⊕1)次元や(1⊕1)次元という表記は，それぞれ**部分空間の直和**であることを示している．本稿ではこのことを分かりやすく説明する．

最後に，液晶相の同定にもっとも強力な手段となっている加熱Ｘ線液晶相構造解析法について説明する．著者らの編み出した「**液晶構造解析の黄金則**」を用いて，2 次元レクタンギュラー（矩形）格子をもつ液晶相，2 次元ヘキサゴナル（六方）格子をもつ液晶相，2 次元テトラゴナル（正方）格子をもつ液晶相について，それぞれ X 線構造解析の実例を挙げて，逆格子を利用した構造解析方法を説明する．

２．ディスコティック液晶相の構造と分類

クラシックな棒状(カラミティック)液晶の分類は，成書に詳しいのでそちらを参照されたい[1]．円盤状分子が形成する新しい液晶であるディスコティック液晶は，1977 年にインドの Chandrasekhar らによって発見された．この分野は，発見以降の発展が，著しいので，ここに現在までにわかっているディスコティック液晶の分子の形と相構造の分類をここに述べる．

2-1．ディスコティック液晶相を示す分子の形

ディスコティック液晶は当初，(i)中心にかたい円盤状のコアを有し，(ii)周辺に６本以上のフレキシブ

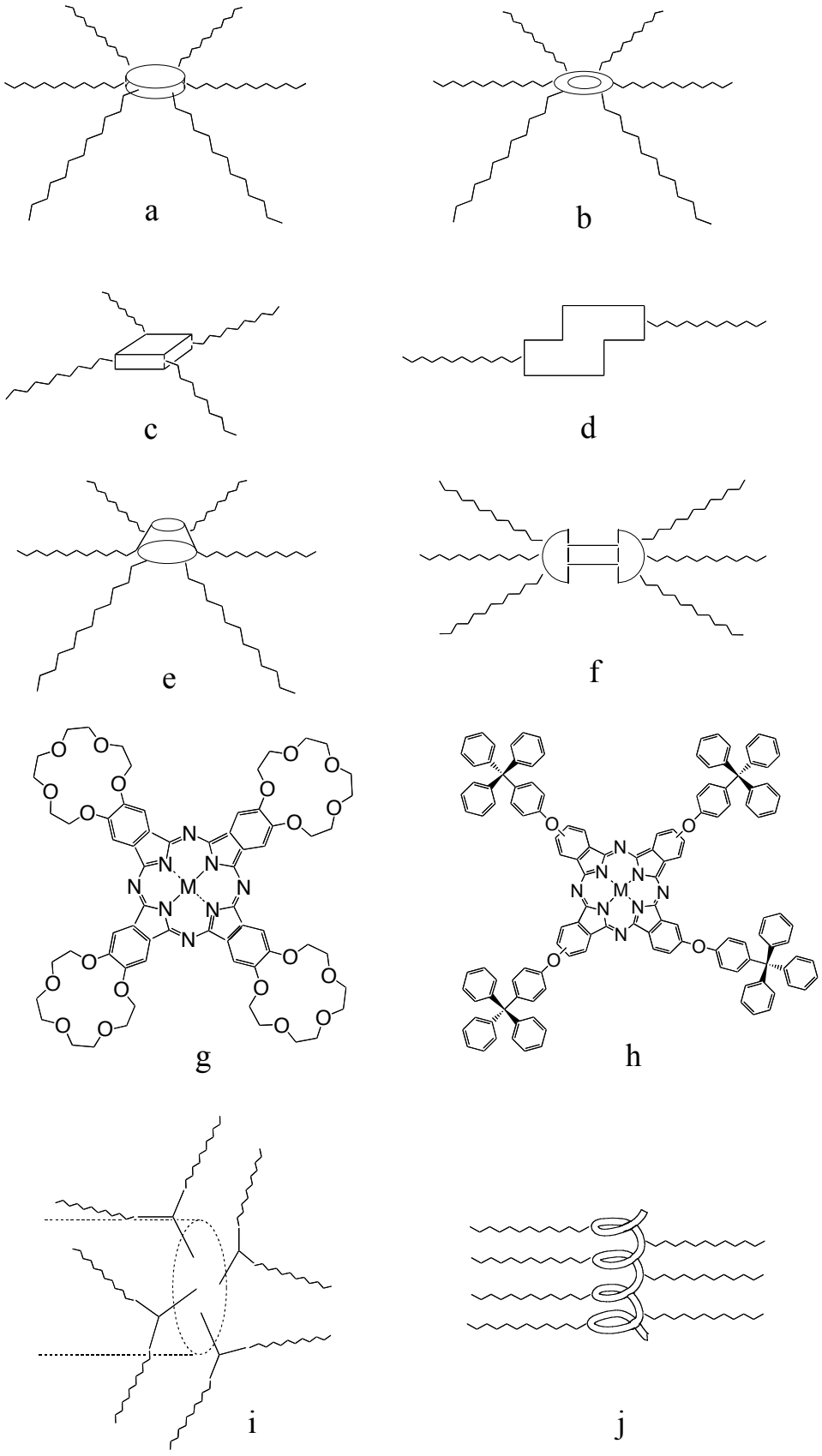


図-１　カラムナー液晶相を示す分子の形状

ルな，(iii)長鎖アルキル側鎖が付与された，(iv) 1 つの分子が，形成する液晶相と Levelut によって一時言われていた[2]（図−1a）． しかし，これらの４つの条件は以後の研究で，変更を迫られることになった．中心に**かたい**円盤状のコアが必要と言われたが，この中心コアが**フレキシブルな**クラウンエーテル環の液晶が発見された．（図−1b）これらは，tubelar 液晶と命名されたが，液晶相の構造はディスコティックカラムナー液晶と全く同じである[3]．また，中心に**円盤状の**コアが必要と言われていたが，図−1c~f のように， **円盤状でないもの**が発見されている[4,5,6,7]．図−1f の分子の形が昆虫のナナフシに似ているので，それにちなんで phasmidic 液晶と呼ばれている．この分子の系列は，2 本のフォークのような形をしているので bifork 型液晶とも言われている．これらの bifork 型液晶は棒状液晶のスメクチック液晶相，柔粘性結晶相 (cubic mesopase)，及びディスコティックカラムナー相を同一の物質が示す[8]．まとめて中間相と言われる液晶相及び柔粘性結晶相，棒状液晶相とディスコティック液晶の関係など全ての中間状態を統一的に把握するための格好の材料を提供している．また，条件の(ii)の 「周辺に６本以上の・・・」 と言われているが，図−1c, d のように，周辺に４本[4]や２本のもの[5]がディスコティックカラムナー液晶相を示しており，1 分子の周辺の側鎖の数にはよらないことがわかっている．また条件(iii)の「長鎖アルキル側鎖」も，図−1g, h のような，全くアルキル側鎖のないものも，カラムナー中間相を示している．化合物 g は，フタロシアニン環の周辺にフレキシブルなクラウンーテル環が４つ置換された分子である[9]．化合物 h は，フタロシアニン環の周辺に嵩高いトリフェニルメチルフェノキシ基が４つ置換された **Flying-seed 型液晶**物質である[10]．これらは，クラウンエーテル環や嵩高い置換基が，アルキル基と同じように振動や回転運動により，液晶相発現に必要な柔らかい部分を形成している．条件の(iv)の 「１つの分子が形成する液晶相」がディスコティック液晶と言われていたが，図−1d, f, i はそれぞれ，二量体[5]や，三量体[7]，４～５量体[11]を形成し，このクラスターが１つのディスクの単位となってディスコティックカラムナー液晶相を示す．したがって，１分子でなくてよく，会合体(aggregated state)も，また，ディスコティック液晶相を形成しうることがわかった．この会合体はもちろん溶媒は全く含んでおらず，純粋な状態で会合体を形成する．以上は，ディスコティックカラムナー液晶相は，一分子や会合体が形成することを示した．しかし，図−1j で示したようなヘリックス構造をとるポリマーに長鎖アルキル基を付与したものが，カラムナー液晶相を示すことが見いだされた[12]．このポリマーは円盤状分子とは言いがたく，１本のポリマーが１つのカラムとなっている．もはや，カラムナー(円柱状)液晶相をとる物質は，即ち円盤状(ディスコティック)分子は言えなくなってきた．したがって，ディスコティックや，レンチキュラー(レンズ状の)と言った一分子の形状を用いて，分子集合状態全体の液晶相の構造と結び付けることは，危険である．分子構造の形状から分類するのではなく，液晶相の構造から分類するのが良いことが分かる．

２-２． ディスコティック液晶相の構造の分類

以上述べたように，ディスコティックという用語は誤解を招きやすいが，現在のところ，広く一般に用いられているので，ここではそのまま使用することにする．ディスコティック液晶相の種類は，大きく分けて３つのカテゴリーに分かれている．すなわち，カラムナー液晶相，ネマチック液晶相，およびラメラ液晶相の３つである．（図−2）

２-２-１． カラムナー液晶相

図−2 に示したように，カラムナー液晶相は，カラム(円柱)の二次元的パッキングの仕方により，4 つに分類される．すなわち，2 次元の hexagonal 対称(格子)をもつ hexagonal columnar (Col_h) 相，この格子が歪んで得られる 2 次元の rectangular 対称を持つ rectangular columnar (Col_r) 相，2 次元の tetragonal 対

称をもつ tetragonal columnar (Col_{tet}) 相[13]，およびこれが歪んで得られる 2 次元の oblique 対称をもつ oblique columnar (Col_{ob}) 相の 4 つである. Col_r 相はさらに, 4 つの対称(格子)をもち, Col_r (P2/a), Col_r ($P2_1/a$), Col_r (C2/m), Col_r (P2m)に分かれる．さらに，これらのカラムナー液晶相中の 1 つのカラムの中で分子のスタッキングに秩序のある(ordered)ものと，秩序のない(disordered)ものとがある．Ordered column は，銀行でもらう，「紙で包んだコインの束」を想像するとよい．したがって，このスタッキングと前述のカラム同士の 2 次元のパッキングの仕方を組み合わせて, カラムナー液晶相の分類がなされる. これは，最初フランスの Destrade らによって提案[14]され，現在広く受け入れられている．なお，Destrade らが提案した当時は，Col を D と表記するのが一般的であったが，現在は円盤状分子でなくともカラムナー相を示すものがあることから誤解を避けるため Col と表記することになっている.

これらの組合せで考えられるカラムナー液晶相は，Col_{ho}，Col_{hd}，Col_{ro}(P2/a), Col_{rd}(P2/a)，Col_{ro}($P2_1/a$), Col_{rd}($P2_1/a$)，Col_{ro}(C2/m)[5]，Col_{rd}(C2/m)，Col_{ro}(C2m)，Col_{rd}(C2m)，$Col_{tet.o}$, $Col_{tet.d}$[12]，$Col_{ob.o}$, $Col_{ob.d}$ の 14 種類である．この他に，2 次元の pseudohexagonal 対称を持つカラムナー液晶相 Col_{rho}, Col_{hro} の 2 つが発見されている（表-1）．これらは，1 の相中に同時に 2D-hexagonal と 2D-rectangular の 2 つの対称性を持つ非常にユニークなカラムナー液晶相である．ここでは複雑になるので詳細な説明は省くが，詳細を知りたい読者は文献を参照されたい [15].

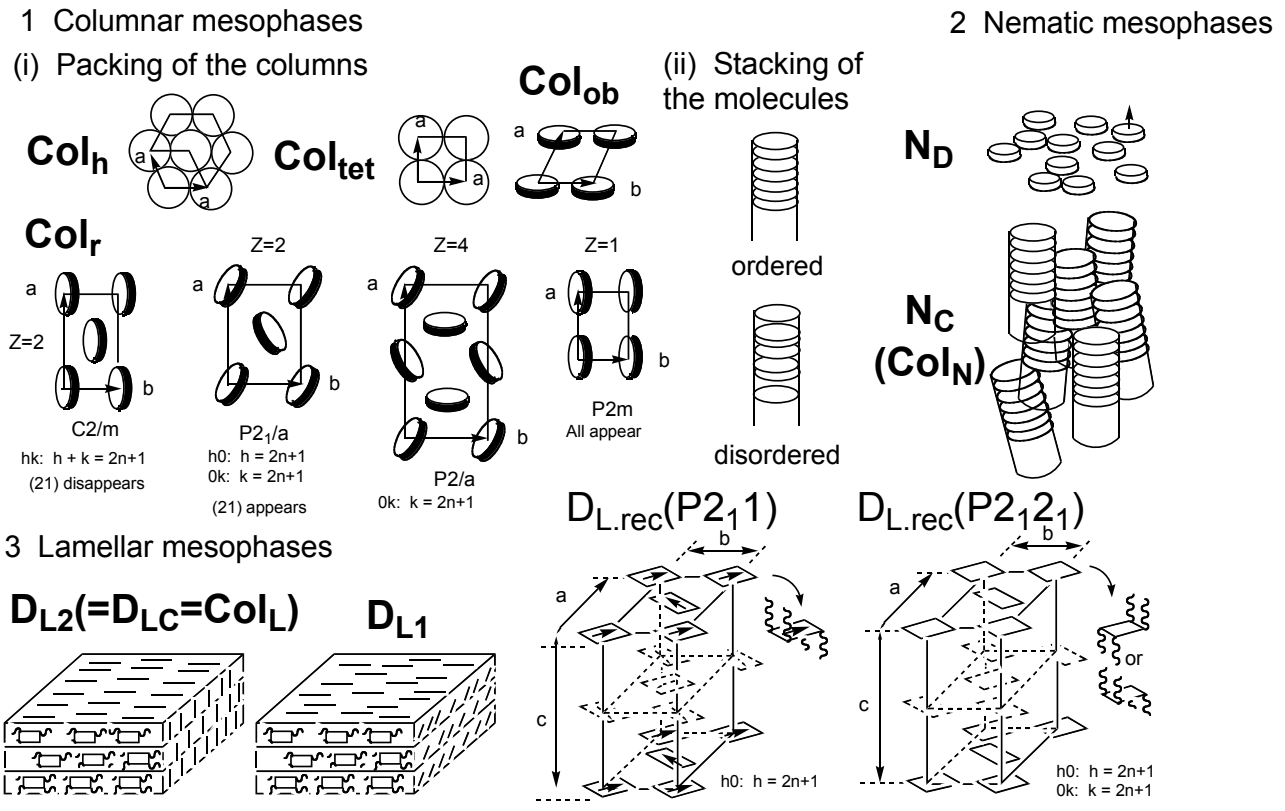


図-2　　ディスコティック液晶相の分類.

Col_h = discotic hexagonal columnar, Col_r = discotic rectangular columnar, $Col_{tet.}$ = discotic tetragonal columnar, $Col_{ob.}$ = discotic oblique columnar; N_D= discotic nematic, N_C (=Col_N) = columnar nematic; D_L= discotic lamellar: D_{L2} (=D_{LC} =Col_L) = both columnar and layered discophase or lamellocolumnar, D_{L1} = non-columnar and layered discophase, $D_{L.rec}$= discotic lamellar with rectangular symmetry.

２-２-２． ネマチック液晶

ディスコティック(円盤状)分子のネマチック液晶相は，ディスコティックネマチックと呼ばれ N_D と表示される．これは，10 円玉を机の上にばらまいた時のような状態で，机の面に 10 円玉の平面はそろってはいるが，その位置はバラバラになっているものである（図−2）．ディスコティック(円盤状)分子のもう一つのネマチック相はカラムナーネマチック（N_C or Col_N）と呼ばれ，分子は積み重なったままでカラムが，棒状分子のクネマチック(N)相のようバラバラだが姿勢がある程度そろっている．N_D 相を示す物質にキラリティーをもたせると，ネマチック相が，コレステリック液晶相の構造となる．これは，ディスコティックコレステリック相と呼ばれ N_D *と表記される．

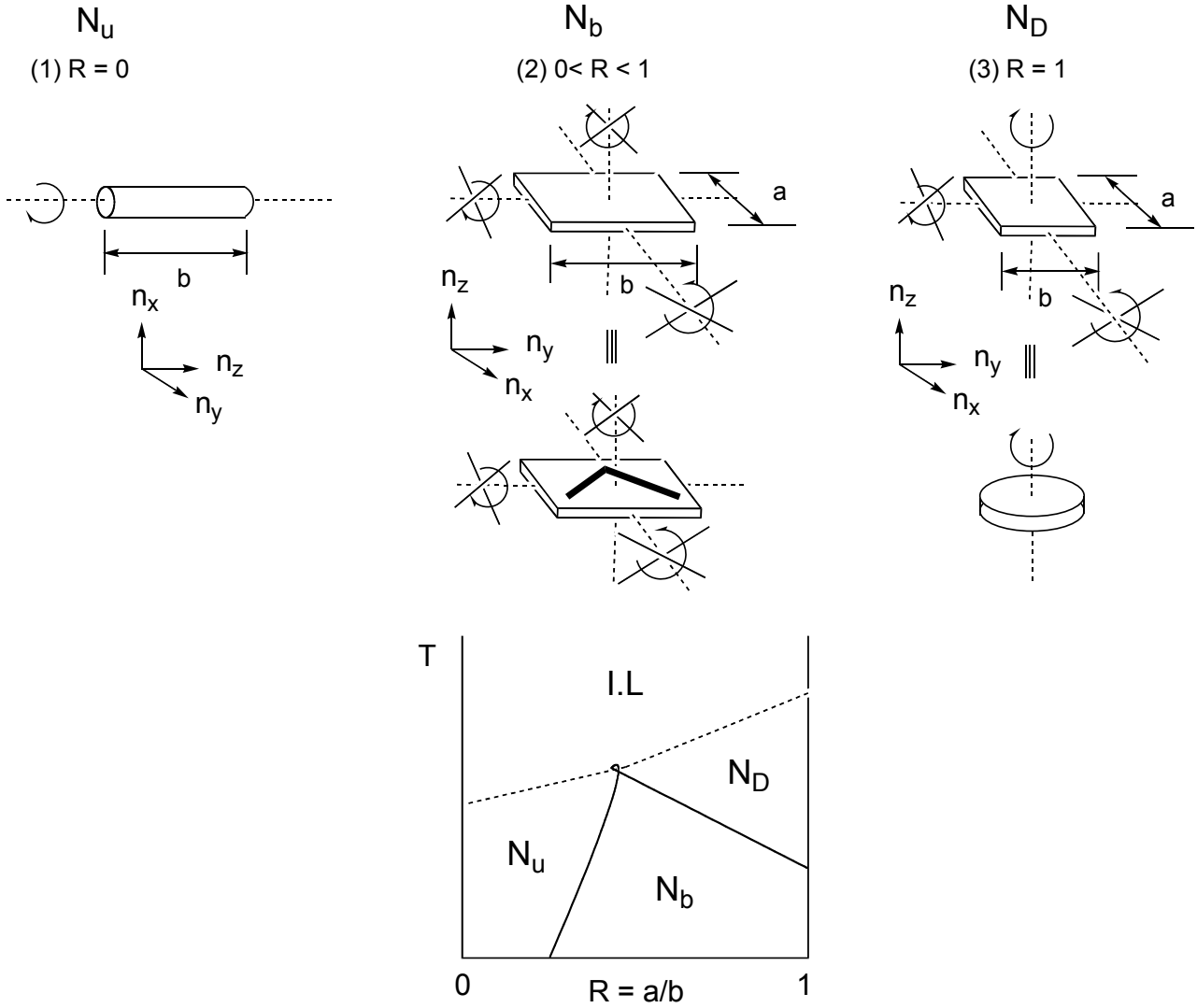
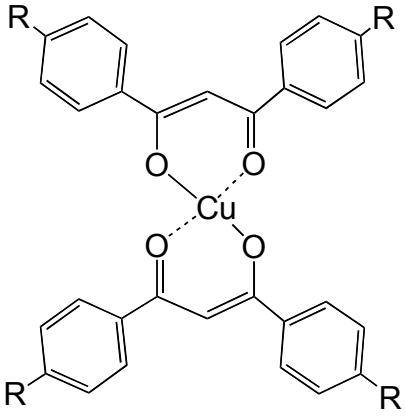


図-3　　理論[17]により予言された軸比 R に対する N_u と N_b, N_D 出現の依存性.

N_u = uniaxial nematic, N_b = biaxial nematic and N_D = discotic nematic.

ここで N_D 相を，biaxial(二軸性)nematic (Nb)相 [16]に関連して考えてみる． 我々が通常一般に眼に触れる液晶テレビやパソコンの液晶は，棒状分子のネマチック液晶である． これは，uniaxial(一軸性)nematic 相，Nu 相である．Galerne の理論によれば[17]，図−3 に図示したように分子の長軸 b に対する短軸 a の比：R = a/b を考えたとき (i) R = 0 のとき，Nu 相が発現し，(ii) 0<R≦1 のとき， Nb 相が，(iii) R = 1 のとき，N_D 相が，発現する． (i) R = 0 のときは，棒状の分子に対応している．このとき，棒

状分子は，z 軸を中心に xy 平面で自由回転しているため，誘電率の x，y 成分，n_x，n_yは相殺されて，ゼロであり，z 成分の n_z しか残らない．したがって一軸性である．ただし，複屈折性は $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} > 0$ で光学的に正である．(iii) R = 1 のときは，円盤状の分子に対応している． このときも (i) R = 0 のときと同様に， z 軸を中心に xy 平面で円盤分子が自由回転しているため，n_z 成分しか残らず，一軸性である．ただし，こちらの複屈折性は $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} < 0$ で光学的に負である．(ii)の $0 < R \leqq 1$ のときは，短冊状の分子に対応している．このとき，短冊状分子は，x 軸を中心にした yz 平面の自由回転も，y 軸を中心にした xz 平面の自由回転も，z 軸を中心にした xy 平面の自由回転も禁止され， x 方向または y 方向にすべっている．トランプを机の上で，箱から出し，横または縦方向にそれぞれ左右または上下に何度か滑らせた状態を想像すればよい．このとき，xy 平面に合成された誘電率の成分と z 軸方向の成分との 2 種類が残り，二軸性となる．したがって Nb 相は，棒状分子と円盤状分子との中間の形をした短冊状分子に出現するネマチック相である．2 軸性ネマチック(Nb)相を示すためには，分子の形状がバナナ型（くの字型，V 字型）[18]でもよいことが，上の議論から理解できる．図 3 を見てわかるように，バナナ型分子は，x 軸を中心にした yz 平面の自由回転も，y 軸を中心にした xz 平面の自由回転も，z 軸を中心にした xy 平面の自由回転も禁止され， x 方向または y 方向に滑るしかないので，2 軸性が現れる．



図−4　長鎖置換bis(1,3−diphenylpropane−1,3−dionato)copper(II)の分子構造。

２-２-３．ラメラ液晶相

ラメラ液晶相は，1984 年に提案された Destrade らのディスコティック液晶相の分類[14]の 中には，入っていなかった．なぜなら，円盤状分子の液晶相で，ラメラ相が認知されたのは，極最近だったからである．

1981 年，Giroud らは，４本長鎖アルキル基置換ビス(β−ジケトナート)銅(II)錯体（図−4）が，ディスコティック液晶相を示すと報告した[19]．しかし，(2．1)「ディスコティック液晶を示す分子の形」の項で述べたディスコティック液晶となるための４条件のうち，「周辺に 6 本以上の長鎖・・・」と言う条件に当てはまってなかったため，Levelut によって，ディスコティック液晶ではなくラメラ結晶かも知れないと，否定的にとらえられていた．Billard は，この液晶相の詳しい偏光顕微鏡観察の結果から，これは，「カラムでかつラメラ構造をもつディスコティック液晶相」と推論した[20]．しかし，この論文は，投稿してから 4 年後の 1984 年に初めて，accept されたような状況であった．その 1984 年，著者らは同一系列同士の二成分相図の結果から，この液晶相は，共融点よりも上にあり，液晶であると判定した[21]．このとき 2 つの液晶相 D_1，D_2 を見いだしている．そのうち D_2 相は Giroud と Billard の液晶相と同じものである． 1986 年，インドの Sadashiva らも，別の二成分相図から，このうちの D_1 相が共融点よりの上にあることを，確認している[22]．その後，著者ら(1986 年)[23]と坂下ら(1988 年)[24]の X 線構造解析の結果から，この D_1 相は，層(ラメラ)構造をとっているが，カラム構造はないこと，層に対して分子が５°傾いていることがわかった．著者らは，この D_1 相がスメクチック C 相と構造が似てはいるが，スメクチック C 相とは混和せず全く新しい液晶相であることを示した[23]．これらの 2 つの液晶相 D_1, D_2 を著者らは, ディスコティックラメラ(D_L)相と命名した. 著者ら新たに見出した D_1 相と Giroud と Billard の D_2 相を区別するために，それぞれ D_{L1}，D_{L2} 相とされた[23]（図−2）．長い間，これらの

D_{L1}, D_{L2} 相は世界で認められなかったが, このうち D_{L2} 相は他の物質でも見出されようになり, 現在は, ディスコティックラメロカラムナー(D_{LC})相またはラメロカラムナー(Col_L)相[25]として認められるようになった．この Col_L 相はカラムナー構造とラメラ構造を同時に有する液晶相であり，1984 年に Billard が最初に提唱した構造の液晶相そのものである．

この他に，新たに 2 種類のディスコティックラメラー相 $D_{L.rec}(P2_11)$と $D_{L.rec}(P2_12_1)$が発見されており，これらの相では分子平面に対してアルキル基が垂直に立った特異な構造をしていることがわかった[26].

３．中間相の次元性と階層性

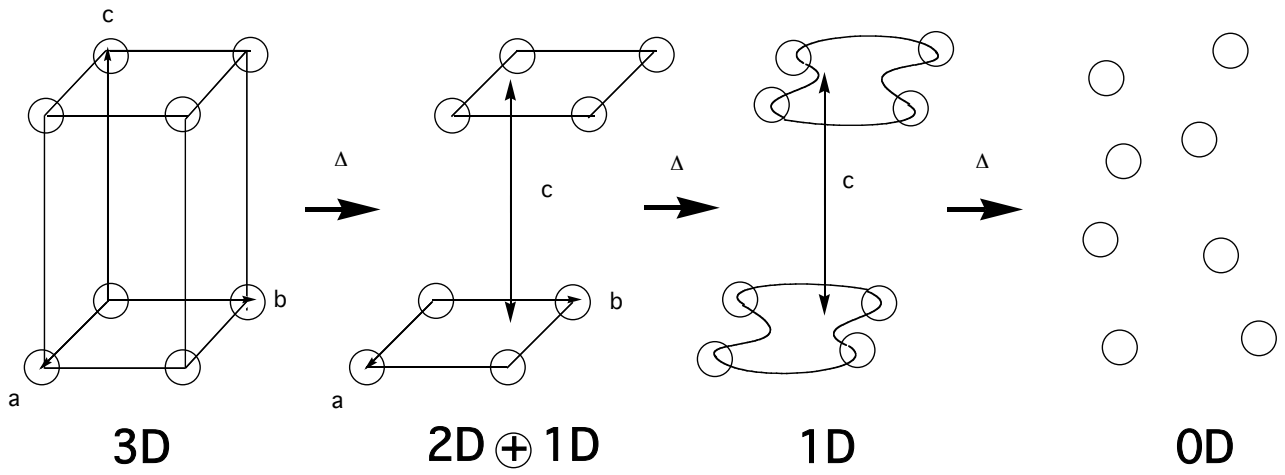
３-１．　中間相の従来の考え方

中間相は大別して柔粘性結晶と液晶に分れる．柔粘性結晶と液晶は，従来次の様に言われて来ている：「秩序結晶から等方性液体への融解は，結晶格子の崩壊と分子配向の乱雑化という 2 つの側面を持つと考えられる．もし，球形に近い分子で結晶内分子回転に対する障壁が小さいとすれば，結晶格子を保ったままで，分子配向の乱れた状態が実現し，柔粘性結晶（配向無秩序結晶）を与える．逆に細長い分子で互いに平行に並ばせる力が強ければ，結晶格子の崩壊が先に起こって，液晶（配向無秩序結晶）を与えることになる．したがって，2 つの中間状態は 2 つの乱れの側面の段階的出現によって現われ，互いに相補的関係にある．」[27]　このことを，端的にまとめると表−2 のようになる．

表—2　　分子集合状態の秩序、無秩序の2つの側面：分子の配向（ 姿勢）と重心の位置

秩序 / 相	長距離の配向（ 姿勢）秩序	長距離の重心位置秩序
液体	×	×
液晶	○	×
柔粘性結晶	×	○
結晶	○	○

３-２．結晶格子の段階的崩壊



図－5　加熱または溶媒添加による結晶格子の段階的崩壊.

ところが，この従来の液晶に対する考え方は，ネマチック液晶相については成り立つが，それ以外の全ての液晶相には成立しない．そのことを，順次液晶相の X 線構造解析の方法を説明しながら，見ていく．

我々は，1986 年に粉末 X 線解析用の加熱試料台と温度コントロ−ラ−を開発した[28]．それ以来，現

在までに，種々の中間相の加熱 X 線構造解析を行ってきた．こうした研究の過程で，我々は結晶相の 3 次元（3D）性（hkℓ）反射が，液晶相では 2 次元（2D）性（hk0）や 1 次元（1D）性（00ℓ）反射に段階的に崩壊してゆくことに気がついた．図−5 に，結晶（3D）格子が，温度が上昇するにつれ，段階的に崩壊し，等方性液体（0D）になる様子を模式的に描いて，結晶格子崩壊を説明している．この我々の考え方は，de Vries の考え方[29]を改良発展させたものである．

表−3　面間隔dとMiller指数および格子定数の関係

3D	2D⊕1D	崩壊後の格子	液晶相
(Orthorhombic) 斜方晶系 $\frac{1}{d_{hk\ell}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$; $\frac{1}{d_{00\ell}^2} = \frac{\ell^2}{c^2}$	Rectangular ; Layer distance(c) or Stacking distance (h)	S_E, Col_r
(3D-hexagonal) 六方晶系 $\frac{1}{d_{hk\ell}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{\ell^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)$; $\frac{1}{d_{00\ell}^2} = \frac{\ell^2}{c^2}$	2D-hexagonal ; Layer distance(c) or Stacking distance (h)	S_B, Col_h
(3D-tetragonal) 正方晶系 $\frac{1}{d_{hk\ell}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2}$; $\frac{1}{d_{00\ell}^2} = \frac{\ell^2}{c^2}$	2D-tetragonal ; Layer distance(c) or Stacking distance (h)	S_T, Col_{tet}
(Monoclinic) 単斜晶系 $\frac{1}{d_{hk\ell}^2} = \frac{1}{\sin^2\gamma}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk\cos\gamma}{ab}\right) + \frac{\ell^2}{c^2}$	$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{1}{\sin^2\gamma}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{2hk\cos\gamma}{ab}\right)$; $\frac{1}{d_{00\ell}^2} = \frac{\ell^2}{c^2}$	Oblique ; Layer distance(c) or Stacking distance (h)	Col_{ob}

d　：面間隔　　h, k, ℓ　：Miller指数　　a, b, c ; α, β, γ　：格子定数

3-2-1.　斜方晶系の格子崩壊

まず，斜方晶系を例にとって説明する．斜方晶系の 3D 結晶格子における面間隔 d と Miller 指数および格子定数の関係は表-3 より，

$$(3D): \quad \frac{1}{d_{hk\ell}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \quad \text{--- (1)}$$

と表される．この 3D 結晶格子からは，表-4 に示したように 3D 性の（hkℓ）X 線反射および(2D)性（hk0）反射，(1D)性（00ℓ）反射が総て観測される．ところが，加熱によりこの格子の ab 平面がすべり出し，ab 平面同志の相関が崩れ 3D 性の長距離の重心の位置の秩序が消失する．このとき，図-5 に示した様に元の 3D 格子が 2D 格子と 1D 格子とに崩壊する．その場合，(1)の関係式は

$$(2D): \quad \frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \quad \text{--- (2-1)}$$

$$(1D): \quad \frac{1}{d_{00\ell}{}^2} = \frac{\ell^2}{c^2} \quad \text{---- (2-2)}$$

のように(2-1)式と(2-2)式の二つに分割される．このとき，X 線反射は 2D 性の(hk0)反射と 1D 性の（00ℓ）反射とが観測されることになる．そして，3D 性の（hkℓ）反射はもはや観測されない．これは S_E 相や Col_{ro}， $D_{L.rec}$ 相の場合に相当する．さらに加熱すると，2D 格子が歪み，2D 性の長距離の重心の位置の秩序が消失する．このとき元の 2D 格子が崩壊し，1D 格子だけが残る．その場合は(2-2)式だけになり，X 線反射は 1D 性の（00ℓ）反射のみが観測されることになる．これは S_A や S_C，D_{L1} 相などの場合に相当する．このとき，(2-2)式を考えてみる．両辺開平すると，（ℓ ，c≧０）であるので，

$$\frac{1}{d_{00\ell}} = \frac{\ell}{c} \quad \text{---- (2-2-1)}$$

となる．この式中の c は格子定数だから一定であるので，

$$d_{00\ell} \propto \frac{1}{\ell} \quad \text{---- (2-2-2)}$$

よって，スメクチック相やディスコティックラメラ相などのラメラ型液晶相は，スペーシング $d_{00\ell}$ と Miller 指数ℓが逆比例する．したがって，ℓ ＝ 1，2，3，4，・・・・だから，

$$d_{001} : d_{002} : d_{003} : d_{004} : \text{------} = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \text{------} \quad \text{---- (3)}$$

のようにスペーシングの比がなることがわかる．

この 1D 格子をさらに加熱すると，図-5 に示した様にこの 1D 格子も崩壊する．このとき，もはや(3)式のような 1D 性の（00ℓ）反射も観測されなくなり，0D 性のブロードな反射のみを与える．これは，ネマチック相や等方性液体の場合に相当する．

3-2-2. 六方晶系の格子崩壊

次に六方晶系について説明する．表-3 より六方晶系の 3D 結晶格子における面間隔 d と Miller 指数および格子定数の関係は，

$$(3D): \quad \frac{1}{d_{hk\ell}{}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) + \frac{\ell^2}{c^2} \quad \text{---- (4)}$$

と表される．前例と同様，加熱により元の 3D 格子が 2D 格子と 1D 格子とに崩壊した場合，(4)の関係式は，

$$(2D): \quad \frac{1}{d_{hk0}{}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right) \quad \text{---- (4-1)}$$

$$(1D): \quad \frac{1}{d_{00\ell}{}^2} = \frac{\ell^2}{c^2} \qquad \text{---- (4-2)}$$

の 2 つに分解される．(4-2)式からは(3)式と同じ関係が得られる．この（00ℓ）反射は S_B 相におけるラメラ構造や Col_{ho} 相におけるカラム内のスタッキング構造に相当している．(4-1)式は，開平して整理すると，

$$d_{hk0} = \frac{\sqrt{3}\, a}{2\sqrt{h^2+hk+k^2}} \qquad \text{---- (4-1-1)}$$

ゆえに，

$$d_{hk0} \propto \frac{1}{\sqrt{h^2+hk+k^2}} \qquad \text{---- (4-1-2)}$$

(hk) = (10), (11), (20), (21), (30), (22), ・・・・をこれに代入すると，

$$d_{100} : d_{110} : d_{200} : d_{210} : d_{300} : d_{220} : \text{------} = 1 : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{7}} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\sqrt{12}} : \text{------} \qquad \text{---- (5)}$$

これを(3)式と比べると，2 次元六方（2D-ヘキサゴナル）格子では，1/√3，1/√7 などの反射が観測されることが特徴であり，S_B 相や Col_h 相と同定するときの目安になる反射である．

3-2-3. 正方晶系の格子崩壊

さらに正方晶系の例を，上記の例と同様に考えてみると，表-3 にまとめたように 2D-テトラゴナル格子は，

$$\frac{1}{d_{hk0}{}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \qquad \text{--- (6)}$$

と表せることは容易にわかるであろう．この(6)式より，

$$d_{hk0} \propto \frac{1}{\sqrt{h^2+k^2}} \qquad \text{---- (7)}$$

これより，

$$d_{100} : d_{110} : d_{200} : d_{210} : d_{300} : \text{------} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{3} : \text{------} \qquad \text{---- (8)}$$

これと(3)，(5)式と比べてみると，2D テトラゴナル格子では，1/√2，1/√5 などの反射が観測されることが特徴であり，Col_{tet} 相と同定するときの目安となる．

以上の様に，結晶 3D 格子は温度が上昇するにつれて段階的に崩壊し，(2⊕1)格子，1D 格子などに次元性が低下し，最終的には 0D の等方性液体になることがわかる（図-5）．そして，さらにこれらは X 線反射線の次元性と対応していることがわかる（表-4）．

表-4　格子の次元性とＸ線反射線の次元性との関係

格子の次元性 / 反射線の次元性	3D	(2⊕1)D	2D	1D	0D	(1⊕1⊕1)D
1次元性	(00ℓ)	(00ℓ)	—	(00ℓ)	—	(h00)+(0k0)+(00ℓ)
2次元性	(hk0)	(hk0)	(hk0)	—	—	—
3次元性	(hkℓ)	—	—	—	—	—

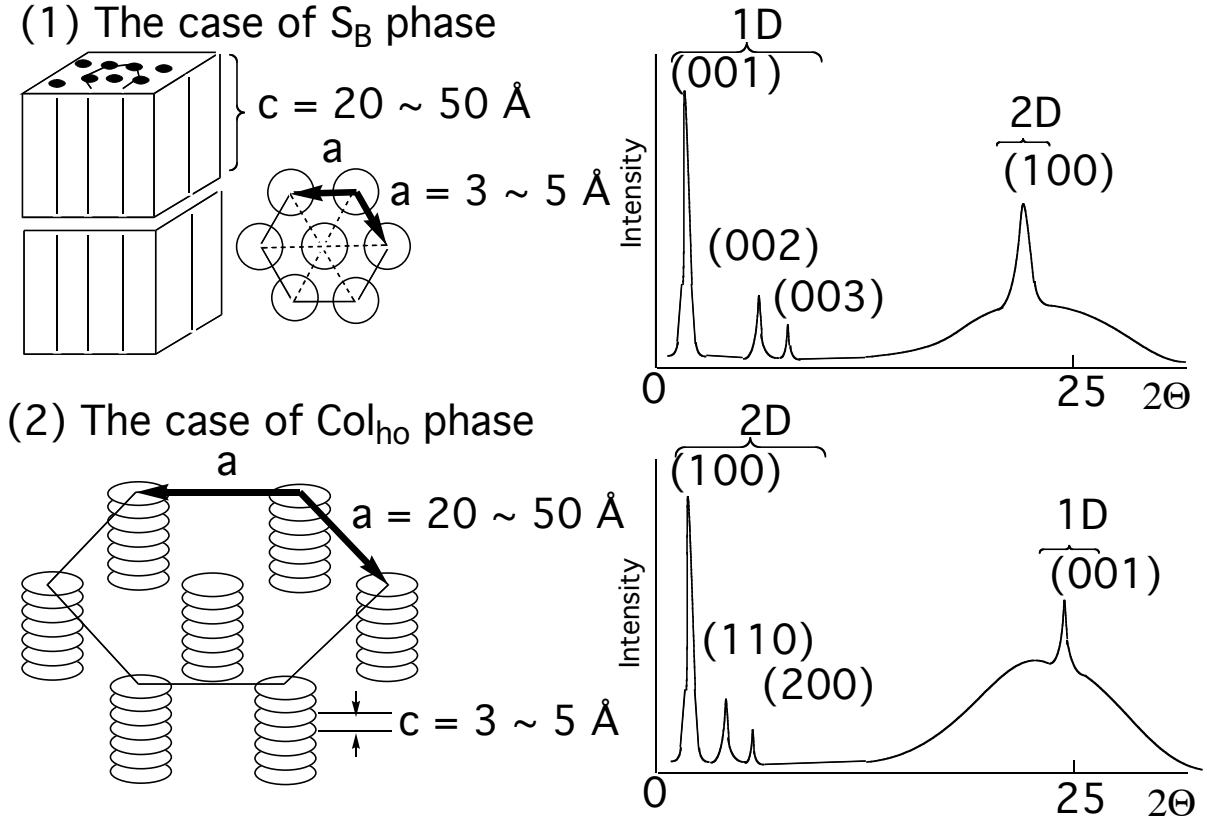


図-6　　S_B 相と Col_{ho} 相の模式的 X 線回折パターン.

3-3.　X 線反射線の次元性の現れ方

図-6 は S_B 相と Col_{ho} 相の X 線回折パターンを模式的に示したものである．第 2-2 項で述べたように，S_B 相も Col_{ho} 相もその面間隔 d とミラー指数および格子定数との関係は(4-1)と(4-2)で表される．同じ式で表せるのにどうやって，X 線回折パターンから区別するのかを考える．スメクチック液晶相の２次元(2D)性の反射線は広角度側に現れ，１次元(1D)性の反射線は低角度側に現れる（図 6-1）．これとは全く逆に，カラムナー液晶相の２次元性反射線は低角度側に現れ，１次元性反射線は広角度側に現れる（図 6-2）．これは棒状分子と円盤状分子の寸法の違いに起因している．スメクチック液晶相を示す分子は通常棒状をしており，その直径は 3～5Å くらいであり，その長さは 20～50Å 程度である．一方，カラムナー液晶相を示す分子は通常円盤状をしており，その直径は 20～50Å 程度であり，その厚さは 3～5Å くら

いである．ここで Bragg の反射条件：

$$2d\sin\theta = \lambda \quad \cdots\cdots\cdots(10)$$

より，

$$d \propto (1/\sin\theta) \propto (1/\theta) \quad \cdots\cdots\cdots(11)$$

が導かれる．(11)式より明らかなように，面間隔 d が大きいときは θ が小さく，面間隔 d が小さいときは θ が大きいことになる．したがって，3〜5Å の寸法に相当する反射線は θ が大きい広角度側に現れ，20〜50Å の寸法の相当する反射線は θ が小さい低角度側に現れる．スメクチック液晶相の場合，20〜50Å の寸法の一次元のラメラ（層状）構造は，低角度側に現れ，棒状分子同士の２次元のパッキングは 3〜5Å の寸法に相当するので広角度側に現れる．一方，カラムナー液晶相の場合には，20〜50Å の寸法のカラム同士の 2 次元パッキングは低角度側に現れ，円盤上分子の 1 次元スタッキングは 3〜5Å の寸法に相当するので広角度側に現れる．

以上のように，カラムナー液晶相の２次元性は低角度側に現れ，スメクチック（ラメラ型）液晶相の２次元性は，全く逆に，広角度側に現れる[30]．したがって，同じ式で表せるスメクチック液晶相とカラムナー相(S_B と Col_{ho})や(S_E と Col_{ro})，(S_T[31]と $Col_{tet.o}$)などは，その X 線回折パターンの次元性の現れ方から区別することが出来る．

こう考えると，棒状物質のスメクチック相も円盤状物質のカラムナー相も統一的に考えることができる．たとえば，全く同じ二つの式(2-1)と(2-2)で表される液晶相 S_E 相と Col_{ro} 相の次元性は(2⊕1)次元であり，2 次元格子の対称性も $P2_1/a$ であれば，全く同じ液晶相である．ただ分子の寸法が棒状と円盤状で異なるだけである．したがって，S_E 相をクリスタル E(結晶相)とする主張もあるが，Col_{ro} 相が液晶相と認められているのだから S_E 相も液晶相である．このように S_E 相も Col_{ro} 相も同じ式で表される(2⊕1)次元性であり，結晶相特有の 3 次元性が全く無く，液晶相であると証明される．同様に，全く同じ二つの式(4-1)と(4-2)で表される液晶相 S_B 相と Col_{ho} 相の次元性は(2⊕1)次元であり，2 次元格子の対称性も 6 回回転対称であり，全く同じ液晶相である．ただ分子の寸法が棒状と円盤状で異なるだけである．したがって，S_B 相をクリスタル B(結晶相)とする主張もあるが，Col_{ho} 相が液晶相と認められているのだから S_B 相も液晶相である．このように Col_{ho} 相も S_B 相も同じ式で表される(2⊕1)次元性であり，結晶相特有の 3 次元性が全く無く，液晶相であると証明される．ここで(2⊕1)次元は 3 次元ではないことに注意したい．

３-４． 液晶相は部分空間

以上のように見てくると，分子集合体の次元性が結晶の 3 次元性から，液晶相の(2⊕1)次元性や(1⊕1)次元性などへ，そして最終的には，0 次元性まで段階的に崩壊していく過程で，様々な**次元性集合体**としての液晶相が現れることが分かる．「**線形代数学の言葉からいえば，結晶相は３次元空間であり，液晶相はその部分空間である**．」ここで，(2⊕1)次元や(1⊕1)次元という表記は，それぞれ部分空間の直和であることを示している．(2⊕1)次元空間は 3 次元空間ではなく，2 次元部分空間と 1 次元部分空間の直和である．同様に，(1⊕1)次元空間も 2 次元空間ではなく，1 次元部分空間と 1 次元部分空間の直和である．したがって，液晶相は部分空間である．このような「**段階的次元性崩壊**」の概念をもって，線形代数学から物質を次元性集合体と見て，その構造解析をしていくと，その存在が既知か未知かにかかわらず，3D 性および 2D 性, 1D 性, (2⊕1)D 性, (1⊕1)D 性, (1⊕1⊕1)D 性の次元集合状態（相）が存在することが予期される．

表 1 を見てわかるように，

2D 性の液晶相は，Col_{hd}, Col_{rd}, $Col_{tet.d}$ など

1D 性の液晶相は，S_A, S_C, N_C（＝Col_N）など

(2⊕1)D 性の液晶相は，S_B, S_E, S_T[31], Col_{ho}, Col_{ro}, $Col_{tet.o}$ など

(1⊕1)D 性の液晶相は，D_{L2}（＝D_{LC}＝Col_L）など

(1⊕1⊕1)D 性の液晶相は，未知

である．

第 3-1 項で述べた従来の中間相に対する考え方の中で，「長距離の重心の位置の秩序」とは明らかに 3D 結晶格子を想定しており，液体と液晶はこの秩序がない、つまり 0D 性になっている（表−2）．ところが，第 3-2-1 項で見てきたように，0D 性 に相当する液晶相はネマチック液晶相だけであり，他の全ての液晶相は少なくとも 2D 性または 1D 性を有している．したがって，従来の液晶に対する考え方は，ネマチック液晶相だけに当てはまるもので，多様な液晶相を表現するものでないことがわかる．そこで我々は，「長距離の重心の位置の秩序」を 3D 性とのみとらえず，2D 性および 1D 性も含めて考えることにした．そして，各相が有する格子を 3D，(2⊕1)D，(1⊕1)D，1D，0D などと表現することにした．

第 3-2 項で示した例を見てもわかるように，物質の相転移において，次元性が一気に 3D 性から 0D 性に変化するという従来の考え方は，明らかに誤りである．物質は三態ではなく物質は多態である．その次元性は 3D 性から，段階的に 3D→ (2⊕1)D→(1⊕1)D→1D→0D などとなり，0D 性まで徐々に崩壊していくのである．著者のこのような「**段階的次元性崩壊**」の考え方は，今までの液晶の教科書には，著者の知るかぎり，明確には書かれていない．本稿で述べた液晶相の次元性による分類は，棒状液晶にもディスコティック液晶にも，また，サーモトロピック液晶にもリオトトピック液晶にも，つまりどんな種類の液晶にも，適応でき，かつX線反射線とも対応しているため極めて有用である．さらに，「**液晶相の次元性には階層性が存在する**」ことも，これによりすぐ理解できる．

4. 液晶相の X 線構造解析

4−1. 液晶構造解析の黄金則

次に，実際に液晶相の構造解析をするときには，X線回折パターンだけを見て，そこにどのような２次元格子や１次元の格子が現れているか，見当をつけなければならない．ここでほとんどの人は途方に暮れてしまう．今までに全体を見通す指針になるものがどこにもなかったからである．そこで，筆者が信州大学で学生や院生に教えている次の４ヶ条の「液晶構造解析の黄金則」から見当を付けると迷わずに解析を進めることができるので，読者の参考になれば幸いである．４ヶ条は次の通りである．

① もし，その液晶相が１次元の層状（ラメラ）構造を持ったなら，第２項(3)式より，面間隔（スペーシング）d の比は，

$$d_1 : d_2 : d_3 : d_4 : d_5 : \text{------} = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} : \frac{1}{5} : \text{------}$$

になるだろう．

② もし，その液晶相が２次元のヘキサゴナル構造を持ったなら，第２項(5)式より，d の比は，

$$d_1 : d_2 : d_3 : d_4 : d_5 : d_6 : \text{------} = 1 : \frac{1}{\sqrt{3}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{7}} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\sqrt{12}} : \text{------}$$

になるだろう．

③　もし，その液晶相が２次元のテトラゴナル構造を持ったなら，第２項(8)式より，d の比は，

$$d_1 : d_2 : d_3 : d_4 : d_5 : d_6 : \text{------} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\sqrt{5}} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\sqrt{8}} : \text{------}$$

になるだろう．

④　もし，その液晶相が２次元のレクタンギュラー構造を持ったなら，①～③のような簡単な比では表せないだろう．しかし，比の中に２系列の層構造(①の性質)を示していることがわかるときがある．これがレクタンギュラー構造の特徴である．

この相がレクタンギュラー相と思われたなら，もっとも低角度側の２本の強い反射を(20)と(11)（あるいは，(11)と(20)）と仮定して，d_{20}，d_{11} の値を

$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

に代入して，a，b を求めて逆格子を描いて解析する．次に消滅則（図-1）によりその格子がどの対称性になるか決定する．

以上の①～④を知っていれば，ほとんどの棒状および円盤状液晶相の構造解析が出来る．

4-2.　逆格子からの解析

まずはじめに，液晶相の X 線回折から得られたスペーシング d がどのような比になっているか，上に述べた４ヶ条の「液晶構造解析の黄金則」を第１条から順番に調べていくことにより，その液晶相が示している１次元あるいは２次元格子のどれにあたるか推定する．

この液晶相が１次元格子（第１条に相当）のみ示している場合，極めて単純な比により解析できるので，比のみからラメラ型液晶（S_A や S_C など）であると同定して差し支えない．因みに，S_A と S_C の区別は基本的に X 線構造解析からはつかないので，テキスチャーの違いから区別する．

一方，２次元格子（第 2～4 条に相当）がある場合は，比のみから同定する方法は誤認が多く推奨できない．従来このようなことが世界中で行われてきたが，誤った相に同定していたり，あるいは正しい相へ同定していてもその X 反射線の指数付けを間違っていたりするケースが残念ながら多い．したがって，２次元格子の場合は必ず逆格子を描いて相の同定した方が無難である．

逆格子とは何であろうか．２次元の実格子と逆格子の関係を表-5 にまとめて示した．そこで，実格子と逆格子とは何かを考える．大ざっぱに言えば，実格子は目に見える格子と考えればわかりやすい．たとえば，３次元の場合は実格子（の単位胞）を積み重ねて形が見えるようになると水晶や方解石の単結晶のあのような形が出来あがると想像すれば，実格子が実感できるであろう．逆格子は，表-5 からわかるように，格子定数の逆数で出来た空間や平面を表している．３次元の場合を考えると，小さな単結晶を大きな球の中心に置き，この結晶に X 線ビームをあてこの結晶から回折して出て来た X 線ビーム

表-5　1 次元と 2 次元の実格子と逆格子の関係

(1D-lamellar lattice)

1 次元ラメラ格子：　$\dfrac{1}{d_{\ell}^{\,2}} = \dfrac{\ell^2}{c^2}$

$c = \dfrac{1}{c^*}$　　$c^* = \dfrac{1}{c}$

(2D-hexagonal lattice)

2 次元六方格子：　$\dfrac{1}{d_{hk}^{\,2}} = \dfrac{4}{3}\left(\dfrac{h^2+hk+k^2}{a^2}\right)$

$a = \dfrac{2}{a^* \sqrt{3}}$　　$a^* = \dfrac{2}{a \sqrt{3}}$

$\gamma = 120^\circ$　　$\gamma^* = 180^\circ - \gamma = 60^\circ$

(2D-tetragonal lattice)

2 次元正方格子：　$\dfrac{1}{d_{hk}^{\,2}} = \dfrac{h^2 + k^2}{a^2}$

$a = \dfrac{1}{a^*}$　　$a^* = \dfrac{1}{a}$

$\gamma = 90^\circ$　　$\gamma^* = 90^\circ$

(2D-rectangular lattice)

2 次元レクタンギュラー格子：　$\dfrac{1}{d_{hk}^{\,2}} = \dfrac{h^2}{a^2} + \dfrac{k^2}{b^2}$

$a = \dfrac{1}{a^*}$　　$b = \dfrac{1}{b^*}$　　$a^* = \dfrac{1}{a}$　　$b^* = \dfrac{1}{b}$

$\gamma = 90^\circ$　　$\gamma^* = 90^\circ$

(2D-oblique lattice)

2 次元オブリーク格子：　$\dfrac{1}{d_{hk}^{\,2}} = \dfrac{1}{\sin^2\gamma}\left(\dfrac{h^2}{a^2} + \dfrac{k^2}{b^2} - \dfrac{2hk\cos\gamma}{ab}\right)$

$a = \dfrac{1}{a^* \sin\gamma^*}$　　$b = \dfrac{1}{b^*}$　　$a^* = \dfrac{1}{a \sin\gamma}$　　$b^* = \dfrac{1}{b}$

$\gamma = 180^\circ - \gamma^*$　　$\gamma^* = 180^\circ - \gamma$

---

d　：面間隔
h, k, ℓ　：Miller指数
a, b, c, γ　：格子定数
a*, b*, c*, γ*　：逆格子定数

で，球の内壁に描かれた像が逆格子である．大ざっぱに言うと，逆格子はこの球の内壁に貼ってある写真フイルム上に写った格子である．これらは 1/a や 1/b というような逆数とγ*=180-γのような補角の関係で描かれた空間や平面である．実格子の格子定数で長さの長いところは逆格子では短く，実格子の格子定数で長さの短いところは逆格子では長く現れる．逆格子は逆数と補角で描いたバーチャルな空間や平面と考えれば理解できるであろう．したがって，逆格子（虚像）から実格子（実像）に変換することが，X 線構造解析であると言える．解析は結晶のような３次元格子の場合はかなり難しいが，２次元までの格子しかない液晶のような場合はかなり簡単である．なお，3 次元の実格子と逆格子の関係の詳細は X 線単結晶構造解析の解説書[32]を見られたい．

液晶の場合における２次元格子は，２次元ヘキサゴナル（六方）格子(Col_h, S_Bなど)，２次元テトラゴナル（正方）格子(Col_{tet}, S_T)，２次元レクタンギュラー(矩形)格子(Col_r, S_Eなど)，２次元オブリーク格子(Col_{ob})の四つだけを知っていれば，ほとんどの液晶相の構造解析ができる．因みに２次元オブリーク格子(Col_{ob})はめったに出会うことはない．したがって，実質３つを知っていればよい．そこでこれから，次の３つの格子，すなわち２次元矩形格子(Col_r)，２次元六方格子(Col_h)，２次元正方格子(Col_{tet})，をもつ液晶相について，それぞれ実際のディスコティック液晶を例に逆格子による解析法を説明する．

4-3.　２次元レクタンギュラー(矩形)格子をもつ液晶相(Col_r)

4-3-1.　Col_{rd}(C2/m)相

図-7 に，8 本の長鎖 n-ドデシル基を付与した円盤状化合物C_{12}PzCu[13]の 150℃における X 線回折パターンを示した．低角度側にシャープな 5 本のピークと，広角度側に 2 山のブロードなピークが見える．低角度側からこれらのピークに番号を便宜的に図中のようにつける．そして次にこれらのピークの頂点から垂線を下ろし，2θの値を正確に読みとる．この 2θからθを割り出し式(10)へ代入して，対応する面間隔（スペーシング d_n(n=1~7)）を求める．その計算に使用する式(10)で，λは使用する X 線の線源の波長である．一般に Cu の Kα線のλ=1.5418Åが用いられる．したがって，汎用の X 線装置では 2θ=2°までが測定限界であるので，線源が Cu の場合，d=44Åまでのスペーシングを測定できるが，それ以上の大きさの反射線は測定できない．測定したスペーシングの値を表-4 の M4 にまとめた．No.6 のブロードなピーク(d=約 4.7Å)は，C_{12}PzCu の周辺の長鎖アルキル基が融解していることに相当している．また，No.7 のブロードなピーク(d=約 3.4Å)は，円盤状分子間(interdisk)距離の揺らぎに相当している．これは 1D 格子の(001)面からの反射に当たる．X 線反射線は面間距離が揺らいでいる場合はブロードなピークとして出て，面間距離が揺らいでいない場合にはシャープなピークとして出ることに注意したい．これにより，この液晶相はディスコティック液晶のディスオーダード(disordered)相であ

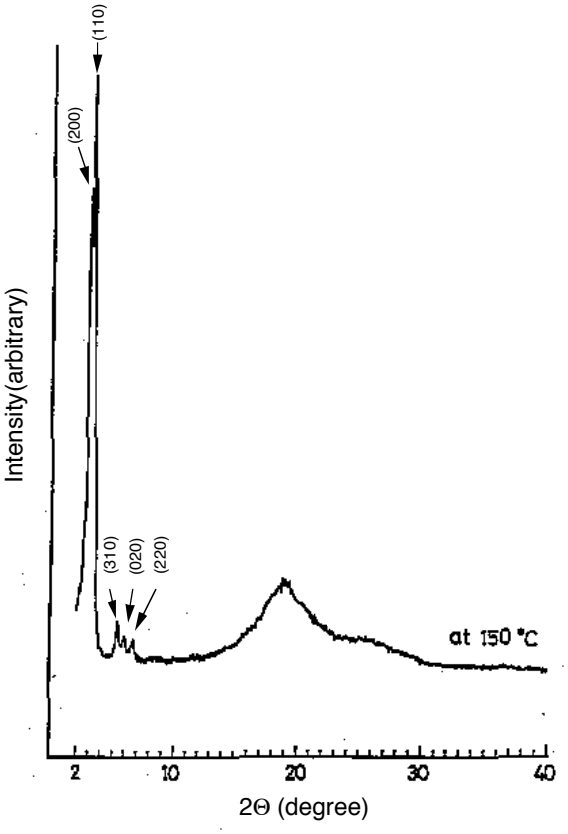


図-7　C_{12}PzCu の 150℃における加熱 X 線回折パターン．

ると判断できる．因みに，どのくらいシャープなピークになれば ordered 相といえるかは今のところ基準はないので，disordered 相か ordered 相かを区別することは現在ではあまり意味がないとされている[33]．この低角度側の No.6 と No.7 の 2 本のピークは，２次元の格子の計算に関係ないので除外して考える．

次にピーク No.1~5 の示す格子について，上述の「液晶構造解析の黄金則」４ヶ条の第１条から順番に考えるために，あたりをつける計算を次のようにする．

1D-ラメラ　　28.9Å÷2=14.5Å　　-----(12)

2D-ヘキサゴナル　28.9Å÷√3=16.7Å　　-----(13)

2D-テトラゴナル　28.9Å÷√2=20.4Å　　-----(14)

表-6 の M4 液晶相の測定値を見る．第１条と式(12)より考えると，計算値 14.5Åは測定値 14.7Åに実験誤差の範囲で一致しているが，ラメラ型の比だけでは測定値の 26.3Åや 16.4Åが説明できない．次に，第２条と式(13)より考えると，計算値 16.7Åは測定値 16.4Åに相当していると考えられるが，測定値 26.3Åが説明できないので 2D-ヘキサゴナル格子ではないと考えられる．さらに第３条と式(14)より考えると，計算値 20.4Åは全く実測値に当たるものがなく，2D-テトラゴナル格子もないと考えられる．したがって，1D-ラメラでも，2D-ヘキサゴナルでも，2D-テトラゴナルでもないので，2D-レクタンギュラー格子か 2D-オブリーク格子をもつと考えられる．表-6 の M4 をもう一度見ると，

28.9Å：14.7Å=1：1/2

26.3Å：13.2Å=1：1/2

となっており，ラメラ型の比が２つあるように見える．これは第４条に相当し，2D-レクタンギュラー格子の特徴である．

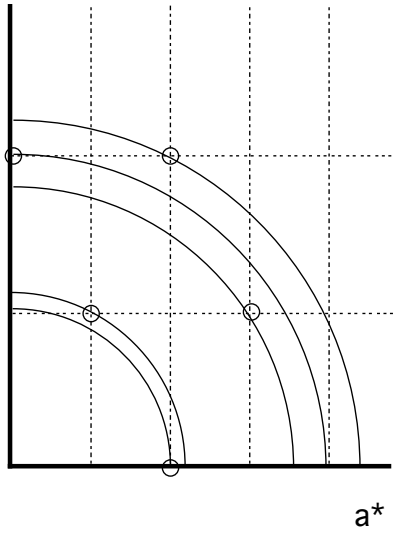


図-8　$C_{12}PzCu$ に対する２次元矩形格子の逆格子．図-7 の X 線回折パターンに対応している．

以上より，この液晶相は Col_{rd} 相であろうと推論される．

そこで，2 次元の 2D-レクタンギュラー（矩形）格子からの反射強度が最も強いのは，(20)面と(11)面とからのものと通常予想できるので，d_{20}＝28.9Å，d_{11}＝26.3Åと仮定し，第(2-1)式を用いて，格子定数が a ＝57.7Å，b ＝29.6Åと算出される．このとき，a>b となるように計算をするのが規則である．そして，a*＝1/a，b*＝1/b の２次元の逆格子平面を図-8 のように描く．これは，

$$\left.\begin{aligned} a^*:\ \frac{1}{57.7} = 1.73\times10^{-2} &\xrightarrow{\times 50} 0.867\ \text{cm} \\ b^*:\ \frac{1}{29.6} = 3.38\times10^{-2} &\xrightarrow{\times 50} 1.69\ \text{cm} \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

のように逆格子の２辺の長さ a*と b*を計算して，(a*b*)平面を，0.867cm と 1.69cm 単位で碁盤の目を描けば，図-8 のような 2 次元の矩形格子の逆格子平面ができあがる．さらに，スペーシングの逆数 1/d の半径の円（デバイ＝シェーラー環に当たる）を描く．この場合は，半径は表-7 のように(9)式と同様，逆数の 50 倍して cm 単位で求める．これを図-8 上に４分の１円として描くとよい．そして，逆格子と

表-6　ディスコティックカラムナー液晶相のX線回折データ.

液晶相番号	M1	M2	M3	M4
測定値 スペーシング d(Å)	24.7 14.2 12.3 9.24 約4.8 3.36	37.4 21.6 18.7 14.2 10.7 9.26 8.51 約4.6	38.8 28.4 20.0 14.4 13.1 約4.2	No.1　28.9 No.2　26.3 No.3　16.4 No.4　14.7 No.5　13.2 No.6　約4.7 No.7　約3.4
文献番号 物質略号 測定温度(℃) 分子量 同定された相	26 Ni(12,~1) 170 1330.61 Col_{ho}	34 $[(C_{14}O)_2PhO]_8PcCu$ 98 4710.87 Col_{hd}	35 $[(C_{18}OPh)_8Pc]_2Lu$ rt 6713.33 $Col_{tet.d}$	13 $C_{12}PzCu$ 150 1930.58 Col_{rd}(C2/m)

液晶相番号	M5	M6	M7	M8
測定値 スペーシング d(Å)	32.0 28.3 18.6 12.6 11.2 約4.6	24.96 17.47 16.00 9.76 8.98 約5.6 約4.5	20.4 18.6 13.6 10.2 8.56 6.78 6.13 5.89 5.22 5.07 4.87 4.66 4.50 4.42 4.25 4.08 3.85 3.70 3.42 3.11 3.01 約4.4	25.7 18.4 16.1 12.6 11.2 10.8 8.67 7.61 6.11 約4.2
文献番号 物質略号 測定温度(℃) 分子量 同定された相	36 C_{10}-Cu 100 3685.15 $Col_{rd}(P2_1/a)$	37 RHO T in D_C 1061.416 Col_r(P2/a)	35 $(2\text{-}Et\text{-}C_6)_8PcH_2$ 55 1412.288 Col_{rd}(P2m)	38 $(C_{12}Pc)_2Lu$ rt 3893.33 $Col_{ob.d}$

表-7　反射線のスペーシングからデバイ＝シェーラー環の半径の求め方

d(Å)	28.9	26.3	16.4	14.7	13.2
$(1/d)\times10^{-2}$	3.46	3.80	6.10	6.80	7.58
×50(cm)	1.73	1.90	3.05	3.40	3.78（半径）

４分の１円との交点を読み取ることにより，指数付けが出来る．(20)，(11)は仮定した基準であるから交点上に４分の１円がのることは当然である．他の三つの４分の１円は交点(31)，(02)，(22)によく一致しているので，最初の仮定は正しかったと判断できる．もしこれら他の三つの４分の１円が一致していないようであれば，先の仮定を変えて，d_{11}＝28.9Å，d_{20}＝26.3Åなどとして再び計算し直して逆格子と４分の１円を描く．このように計算と作図を繰り返して，(hk)が出来るだけ小さな指数で全てが交点に一致するものを探すのが肝要である．以上のようにして指数付けに成功すると，この液晶相が Col_{rd} 相であることが判定できる．

さらに，この２次元の矩形格子の対称性は図-2 の消滅則[36]より h+k=2n+1 の反射線が出ていないので，これが C2/m であると判定される．例えば，(21)面からの反射線が出ていない．よって，この液晶相は Col_{rd}(C2/m)相と同定され，図-2 の中の Col_r に対する４つの格子のどれに当たるか特定することが出来る．ここで初めて，相構造を具体的に図示することが出来ることになる．

さらに，この同定が正しいかどうか単位胞内の分子数(Z)の計算により確認する必要がある．ここで，カラムナー液晶相のスタッキング距離について考える．このカラム内の１次元のスタッキング距離は c 軸方向にあるので d_{001}= c（格子定数）にあたる．カラムナー液晶相が(2⊕1)D の次元をもつ ordered 相の場合は，d_{001} = c はすぐ求めることが出来る．しかし 2D の次元しか持たない disordered 相の Col_h，Col_{tet}，Col_{ob} 場合は d_{001} が現れないが，有機物の円盤状分子の van der Waals 距離 3.3~3.5Åを c と仮定してよい．また，円盤状分子がカラム軸に対して傾いている Col_r の場合は，4~6Åを c と仮定してよい．しかしこれはあくまで目安であり，c=3.4Åでも傾いている Col_r の場合もあり，また c=7Åでもダイマーを形成して傾きのない Col_h の場合もあるので細心の注意が必要である．

液晶相の密度ρ（g/cm³)は，

$$\rho = (ZM)/(VN) \quad \text{-----(15)}$$

で表される．ここで，Z（個）は単位胞内の分子数，M（g/mol）は分子量，V（cm³）は単位胞の体積，N（個/mol）はアボガドロ数である．したがって，

$$Z = (\rho VN)/M \quad \text{-----(16)}$$

となる．液晶相の密度を測定することは，きわめて困難であるが通常 0.8~1.2(g/cm³)である．また，表-3 より，Col_h，Col_r，Col_{tet}，Col_{ob} のいずれの液晶相における単位胞の場合も，その体積 V は，

$$V = abc\ \sin\gamma \quad \text{-----(17)}$$

でまとめて表すことが出来る．(16)式から得られる Z（単位胞内の分子の個数）は，必ず整数になるはずである．整数にならなければ，その同定は誤りとなる．Z=0.5 や 1.5 になるような場合は，相の同定が間違っていることになる．本 $C_{12}PzCu$ の場合，

$$Z = \frac{1.0(g/cm^3) \times (57.7\times10^{-8}\ cm) \times (29.6\times10^{-8}\ cm) \times (3.4\times10^{-8}\ cm) \times (6.02\times10^{23}\ 個/mol)}{1930.58(g/mol)}$$

$$= 1.8 \fallingdotseq 2 \quad \text{------(18)}$$

と計算される．完璧な整数にならないのは，密度を 1 と仮定しているとの，c=3.4Åは実はかなりの揺らぎがあり平均距離しか表していないからである（図-7）．しかしながら，Z≒2 が得られたことにより，図-2 を見てわかるように Col_r(C2/m)のときの Z=2 であることと，この計算結果は矛盾しない．したがって，上の同定は正しいことがこの Z 計算からも裏付けられる．

4-3-2. $Col_{rd}(P2_1/a)$相

表-6 の M5 相[36]について，上と同様に，d_{11}＝32.0Å，d_{20}＝28.3Åと仮定し a=56.6Å，b=38.8Åを算出して，逆格子を描いて解析すると，18.6Å，12.6Å，11.2Åはそれぞれ(12)，(13)，(42)と指数付けできる．そして，図-2 の消滅則よりこの矩形格子は $P2_1/a$ の対称性を持つことがわかる．ここで，表-6 の M5 では，d_{001} は出てこないので c=5Åと仮定すると，Z=1.97≒2 が得られ，$P2_1/a$ のときの Z=2 と矛盾がない．よって，この M5 相は $Col_{rd}(P2_1/a)$相と同定できる．

4-3-3.　$Col_{rd}(P2/a)$相

表-6 の M6 相[37]についてみてみると,約 5.6Åと約 4.5Åのブロードなピークはそれぞれスタッキング距離の揺らぎとアルキル基の融解に相当している．上と同様に，ここで残りのシャープなピークのもつ格子について考える．d_{11}＝24.96Å，d_{02}＝17.47Å（注：d_{20} でなく d_{02} としているのは a>b とするためである）と仮定し a=35.7Å，b=34.9Åを算出して，逆格子を描いて解析すると，16.00Å，9.76Å，8.98Åはそれぞれ(21)，(23)，(40)と指数付けできる．そして，図-2 の消滅則に当てはめてみると，この矩形格子の対称性は $P2_1/a$ と P2/a の両方に合う．したがって，消滅則だけからではどちらか特定できない．しかし，単位胞内の分子数 Z を c=5.6Åを用いて計算してみると，Z=3.96≒4 が得られ，対称性は P2/a の方であると決定することが出来る．よって，この M6 相は $Col_{rd}(P2/a)$相と同定される．この例より Z 計算がいかに大切であるかわかるであろう．したがって，液晶構造解析には Z 計算のため分子量が不可欠である．

4-3-4.　$Col_{rd}(P2m)$相

表-6 の M7 相[35]を見てみると，多数の反射線が得られており，一見，結晶相かと思われるかもしれないが，これには，ちゃんとアルキル基の融解に相当するブロードなピークが約 4.4Åに見えているので，結晶ではない．結論からあえて先に言うと，これは図-2 の P2m の対称性をもつ Col_r 相である．この対称性には消滅則が存在せず，全ての反射線が現れるので，このように多数の反射線が観測されるのである．反射線は一般に格子の対称性が低いほど多くなり，対称性が高いほど少なくなる．対称性の高い格子からの反射は,波同士の位相が合う確率が高くなり,多くの反射が消滅しやすくなるからである．したがって，一般に液晶からの反射線は結晶に比べて少ないのが常識であるが，このような例もあることに注意したい．

さて，表-6 の M7 相の場合，d_{10}＝20.4Å，d_{01}＝18.6Åと仮定し a=20.4Å，b=18.6Åを求めて逆格子を描くと，この逆格子上の交点に全ての反射線がうまく合致する．ここで d_{11} と d_{20} に仮定せず d_{10} と d_{01} に仮定するのは，P2m 対称には消滅則がないのでこのような反射が出るからである．この例からわかるように，消滅則の理解が解析には不可欠である．次に，密度を 1，c=6Åと仮定して，単位胞内の分子数 Z を計算してみると，Z=0.97≒1 となり，対称性 P2m と矛盾がないことがわかる．よって，この M7 相は $Col_{rd}(P2m)$相と同定される．

以上の M4~7 相の解析例より，液晶相の構造解析は次の順番で行う必要があることを理解して頂けたと思う．

①「液晶構造解析の黄金則」による n 次元格子の推定
②　逆格子による解析と指数付け
③　消滅則の適用
④　Z 計算による検証

4-4.　２次元ヘキサゴナル（六方）格子をもつ液晶相(Col_h)

表-6 の M1 相[36]について,「液晶構造解析の黄金則」４ヶ条の第１条から順番に考えるために,

(12)~(14)式と同様に次のようなあたりをつける計算をすると，

1D-ラメラ　　24.7Å÷2=12.4Å　　-----(19)

2D-ヘキサゴナル　24.7Å÷√3=14.3Å　　-----(20)

2D-テトラゴナル　24.7Å÷√2=17.5Å　　-----(21)

この結果と表-6 の M1 相の測定値を見比べてみる．第１条と式(19)より考えると，計算値 12.4Åは測定値 12.3Åに実験誤差の範囲で一致しているが，ラメラ型の比だけでは測定値の 14.2Åが説明できない．次に，第２条と式(20)より考えると，計算値 14.3Åは測定値 14.2Åに相当している．さらに第３条と式(21)より考えると，計算値 17.5Åは全く実測値に当たるものがない．よってこの液晶相は，Col_h相であると推定される．

そこで，24.7Åを d_{10}と仮定して，第(4-1)式を用いて，格子定数が a ＝28.5Åと算出される．そして表-5 より，$a^*=2/a\sqrt{3}$，$\gamma^*=60^\circ$ の２次元ヘキサゴナルの逆格子平面（a^* a^*；2 本の a^*軸の間の角は 60°）を描く(図-9)．さらに，各スペーシングの逆数(1/d)の半径の円（または 4 分の 1 円）をそれぞれ描く．そして，逆格子と円との交点を読み取ることにより，24.7Å，14.7Å，12.3Å，9.28Åの指数付けが，(10)，(11)，(20)，(21)とできる．2 次元ヘキサゴナル格子に対する消滅則はなく全ての反射線が現れる．したがって，ここでは消滅則の適用はない．次に，Z 計算を行う．式(16)，(17)を用い密度を 1 と仮定し，c=3.36Å を用いて計算すると Z=1.07≒1 となり，Col_h として矛盾がない．よって，この M1 相は Col_{ho}相と同定される．

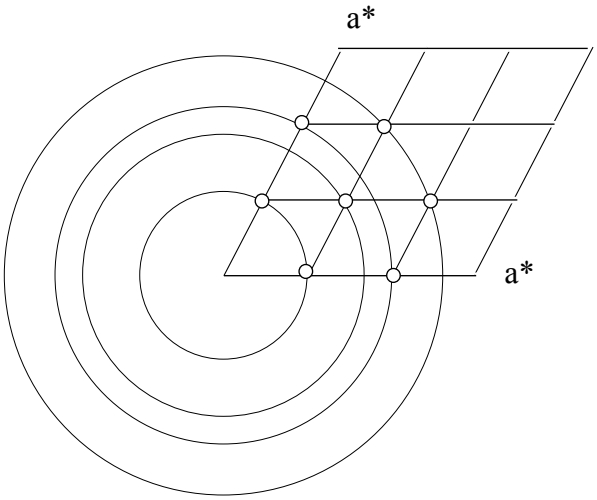


図-9　表 6 の M1 相に対する２次ヘキサゴナル格子の逆格子と各スペーシングの逆数(1/d)の半径の円．交点から指数付けができる．

この Col_h相では以上の逆格子法によるより，式(5)の比を用いた解析方法の方が簡単に思えるかもしれないが，表-6 の M2 相[34]の場合のように反射線が多くなってくると，比で求めるやり方では，h と k が大きくなるにつれより多くの計算値が候補となり，計算値と実測値との誤差の小さいのがどれか判断に苦しむようになる．そして，指数付けを間違う可能性が級数的に高くなる．その点，逆格子を用いた解析法の方が誤差がグラフ上で距離として一目でわかり，誤認することはまずない．

4-5.　２次元テトラゴナル（正方）格子をもつ液晶相(Col_{tet})

表-6 の M3 相[35]について，「液晶構造解析の黄金則」４ヶ条よりあたりをつけるため，上述の(4-4)項の(19)~(21)式と同様に計算すると，

1D-ラメラ　　38.8Å÷2=19.4Å　　-----(22)

2D-ヘキサゴナル　38.8Å÷√3=22.4Å　　-----(23)

2D-テトラゴナル　38.8Å÷√2=27.4Å　　-----(24)

が得られるが，表-6 の M3 相の測定値と見比べてみると，(23)も(24)の計算値も誤差が 1~2Åもあり，判断に苦しむ．これは $2\theta=2^\circ$ に近づけば近づくほど，2θ の読みとり誤差に対するスペーシング d への影響が大きくなるためである．Bragg の反射条件の式(10)に，θ=1.00 と 1.10 を入れたときの誤差は 4.02Åもあるが，θ=5.00 と 5.10 を入れたときの誤差は 0.13Åしかないことからもわかるであろう．このようなときは最低角側の実測値 d_1=38.8Åを基準にせず d_2=28.3Åや d_3=20.0Åを基準にして計算すると

よい．この例の場合 d_3=20.0Åを基準にして，「液晶構造解析の黄金則」の第 3 条を適用してみる．d_3が比の 1/2 に当たるので，d_1=40.0Åと計算される．これを用いてあたりをつける計算をし直すと，

1D-ラメラ　　40.0Å÷2=20.0Å　　-----(25)

2D-ヘキサゴナル　40.0Å÷√3=23.1Å　　-----(26)

2D-テトラゴナル　40.0Å÷√2=28.3Å　　-----(27)

となる．(27)式の計算値 28.3Åは測定値 28.4Åに実験誤差の範囲で一致しており，この液晶相は Col_{tet} 相であると推定される．

そこで，40.0Åを d_{10} と仮定して，第(6)式を用いて格子定数が a ＝40.0Åと算出される．そして表-3 より，a^*＝1/a，γ^*＝90°の２次元テトラゴナルの逆格子平面（a^*a^*；2 本の a^*軸の間の角は 90°）を描く．さらに，各スペーシングの逆数 1/d の半径の円（または４分の１円）をそれぞれ描く(図-10)．そして，逆格子と円との交点を読み取ることにより，38.8Å，28.4Å，20.0Å，14.4Å，13.1Åが，(10)，(11)，(20)，(22)，(30)からの反射と指数付けできる．2 次元テトラゴナル格子に対する消滅則はない．したがって，ここでは消滅則の適用はない．次に，Z 計算を行う．式(16)，(17)を用い密度を 1 と仮定し，c=3.5Åを用いて計算すると Z=0.50 となってしまう．Col_{tet} では Z=1 でなくてはいけない．これは，この物質$[(C_{18}OPh)_8Pc]_2Lu$ がフタロシアニンのサンドイッチ錯体であり，c=3.5Åと考えたのが不適当であったのである．そこで，サンドイッチ錯体[36]なので通常の２倍の c=7.0Åとして計算し直すと，Z=1.0 にぴったり合い，Col_{tet} として矛盾がなくなる．よって，この M3 相は $Col_{tet.d}$ 相と同定される．

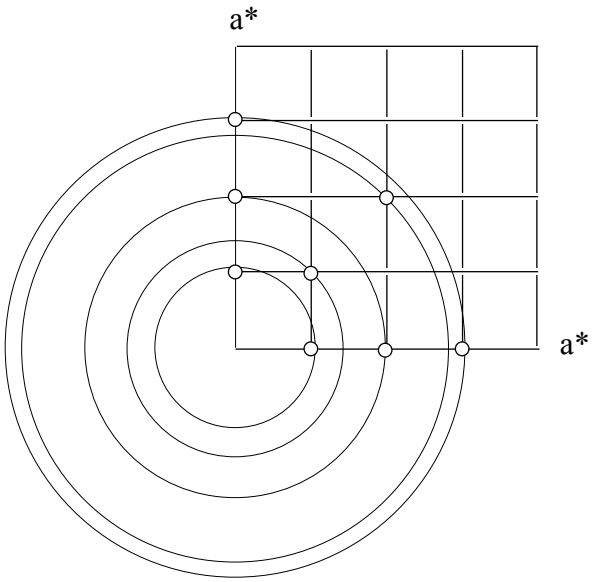


図-10　表 6 の M3 相に対する２次テトラゴナル格子の逆格子と各スペーシングの逆数(1/d)の半径の円．交点から指数付けができる．

以上のように円盤状（ディスコティック）液晶のカラムナー液晶相は，加熱Ｘ線反射線から得たスペーシングを用いて，2 次元の逆格子を描く方法により，構造解析することできる．

なお，表-6 の M8 相[38]については解説しなかったが，$Col_{ob.d}$ に帰属される．このオブリーク相の同定をするためにはコンピュータでプログラムを組んでやらなければほとんど不可能である．これ以外のものは，基本的に，紙と鉛筆，定規，コンパス，それに電卓があれば何とか解析できるが，$Col_{ob.d}$ は無理である．他のものもプログラムを組めばもっと簡単にでき，解析時間を大幅に短縮できる．我々は，これらのディスコティック液晶とスメクチック液晶相のほとんどを解析できるプログラム[39]を独自に開発して用いている．大変便利で重宝しているが，機種が NEC98 で言語が N88BASIC なので，時代に合った Visual BASIC または C 言語に直さないといけないと思いながらも，そのまま毎日便利に使っている．話がそれたが，$Col_{ob.d}$ の帰属に関しては文献 38 を参照されたい．

5. おわりに

複雑になるので，今まで言及しなかったが，3D 性を多少残し，(2⊕1)D 性の液晶相というものが多数存在する．表ー１の中で 3D＜(2⊕1)D と書いてあるものである．これらの相は昔から結晶相か液晶相かという果てしない議論が続き，現在も結論が出ていない．これらの 3D 性のＸ線反射線はｈ＋ｋ＋ℓ　＝約５（ｈ，ｋ，ℓ　≦２～３）でしかなく，通常の結晶解析で見られるｈ＋ｋ＋ℓ＝２０～５０など大きな Miller 指数は決して出で来ない．比喩的に言えば，自分がこのような相の中の１つの分子の上に乗って，周囲を見渡すと，上下左右まわり２～３個くらいは確かに３次元的に並んでいるが，４個目くらいから向こうは揺らいでいてはっきり位置がわからない，という状態が[3D＜(2⊕1)D]という相である．ところが，通常の結晶の中の１つの分子に乗って周囲を見渡すと，分子が無数に３次元的に並んでおり，遠くの分子まではっきり見える．これは結晶の定義そのものである．では，一体何個までが液晶相で何個から結晶相といえるのか．そんな境界は存在するのだろうか．これらの相は，X 線構造解析的には 3 次元性があるので結晶相としても間違いはないように考えられるが，普通の結晶相のように遠方まで 3 次元的にきちんと並んではいない点で，完璧な結晶相とも断定しがたい．柔らかい結晶相か，固い液晶相か X 線構造解析からは判定できない領域の相である．しかしながら，大変面白いことに，これらの[3D＜(2⊕1)D]相は 2 成分混合相図を作成すると，結晶と液体の境界線である凝固点降下曲線と共融点の上にあり，かつ，等方性液体になる液相線よりも下にあることから，熱力学的には，液体の性質を明らかに持っている[40]．したがって，熱力学的観点からは液晶相と言えるというのが，著者らの今のところの結論である．

そのほかの問題として，柔粘性結晶やスメックチック D 相，Cub 相などは結晶相か，中間相(液晶相)かという問題がある．柔粘性結晶やスメックチック D 相，Cub 相などは 3 次元性を示すので X 線構造解析的には結晶相と言えるが，これらの相も 2 成分相図では，凝固点降下曲線と共融点の上にあり，かつ，等方性液体になる液相線よりも下にあること[41]から，熱力学的観点からは液晶相(中間相)と言える．

これらの 3 次元性の中間相や[3D＜(2⊕1)D]相は，自己流動性はないが押さえると粘性や塑性を示し，結晶のように破断したり割れたりしない．ここで鉄と炭素の 2 成分系を考えてみたい．炭素の含有率が 4.2%以上の鋳物は押さえるともろくて割れやすいが，炭素の含有率が 4.2%以下の鋼(はがね)は押さえても割れずに展性がある．大変面白いことに，Fe-C の 2 成分相図において，鋼の組成の基になるオーステナイト相は共融点(eutectic point)とそっくりな擬共融点(eutectoid point)の上にある[42]．このような（擬）共融点の上にある相は液体の性質を持っており柔らかい．その意味では，オーステナイト相は中間相と言える．

現在，著者は引き続きこのような 3 次元性のある中間相の問題についても考えているところである．読者賢者からのご意見が頂ければ幸甚である．

謝辞

最後に，私の研究室を卒業した多くの優秀な学生諸君との共同研究のおかげで，このような X 線液晶構造解析方法を確立できたことに深く感謝する次第である[43].

参考文献

(1)　艸林成和，竹中俊介，*有機合成化学*, **42**, 2-12, 1984;　艸林成和編「液晶材料」，講談社 1991 ; G. W. Gray and J. W. Goodby, “Smectic Liquid Crystals—Textures and Structure”, Leonard Hill, London, 1984; I.

Dierking, “Textures of Liquid Crystals”, Wiley-VCH, Weiheim, 2003.

(2) A. M. Levelut, *J. Chim. Physique*, **80**, 149-161, 1983.

(3) J. M. Lehn, J. Malthete, and A. M. Levelut, *J. Chem.Soc., Chem. Commun.,* 1794-1796, 1985.

(4) A. M. Godquin-Giroud, J. C. Marchon, D. Guillon, and A. Skoulios, *J. Physique Lett.*, **45**, L-681-684, 1984.

(5) K. Ohta, O. Takenaka, H. Hasebe,Y. Morizumi, T. Fujimoto, and I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **195**, 135-148, 1991.

(6) J. Malthete and A. Collet, *Nouv. J. Chim.,* **9**, 151-153, 1985.

(7) D. Guillon, A. Skoulios, and J. Malthete, *Europhys. Lett.,* **3**, 67-72, 1987.

(8) H. T. Nguyen, C. Destrade, andJ. Malthete, *Liq. Cryst.,* **8**, 797-811, 1990.

(9) C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, V. Ahsen, E. Yilmazer, and O. Bekaroglu, *Chem. Phys. Lett.*, **139**, 362-364, 1987.

(10) Y. Takagi, K. Ohta, S. Shimosugi, T. Fujii and E. Itoh, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14418-14425, 2012.

(11) K. Praefcke, A. M. Levelut, B. Kohne, and A. Eckert, *Liq. Cryst.,* **6**, 263-270, 1989.

(12) E. Iizuka and A. Iida, *Polym. J.*, **22**, 628-630, 1990; P. Weber, D. Guillon, A. Skoulios, and R. D. Miller, *Liq. Cryst*., **8**, 825-837, 1990.

(13) K. Ohta, T. Watanabe, H. Hasebe, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, D. Lelievre, and J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **196**, 13-26, 1991.

(14) C. Destrade, P. Foucher, H. Gasparoux, H. T. Nguyen, A. M. Levelut, and J. Malthete, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **106**, 121-146, 1984.

(15) P. Weber, D. Guillon and A. Skoulios, *Liq. Cryst*., **9**, 369-382, 1991; K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta, A. M. van de Craats, J. M. Warman, I. Yamamoto and H. Shirai, *J. Mater. Chem*., **11**, 321-331, 2001.

(16) S. Chandrasekhar, B. R. Ratna, B. K. Sadashiva, and V. N. Raja, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 123-130, 1988.

(17) Y. Galerne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **165**, 131-149, 1988.

(18) G.R. Luckhurst, Thin Solid Films 393 40-52, 2001; C. V. Yelamaggad, S. K. Prasad, G. G. Nair, I. S. Shashikala, D. S. S. Rao, C. V. Lobo, and S. Chandrasekhar, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **43**, 3429 –3432, 2004; S. K. Prasad, G. G. Nair, D. S. S. Rao, C. V. Lobo, I. Shashikala, C. V. Yelamaggad, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **437**, 1455-1465, 2005; C. V. Yelamaggad, I. S. Shashikala, and Q. Li, *Chem. Mater.,* **, 19***,* 6561–6568, 2007.

(19) A. M. Giroud-Godquin and J. Billard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **61**, 147-150, 1981.

(20) J. Billard, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **299**, 905-908, 1984.

(21) K. Ohta, A. Ishii, I. Yamamoto, and K. Matsuzaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* 1099-1101, 1984.

(22) B. K. Sadashiva and S. Ramesha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **141**, 19-24, 1986.

(23) K. Ohta, H. Muroki, A. Takagi, K. Hatada, H. Ema,I. Yamamoto and K. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **140**, 131-152, 1986.

(24) H. Sakashita, A. Nishitani, Y. Sumiya, H. Terauchi, K. Ohta, and I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **163**, 211-219, 1988.

(25) S. Mery, D. Haristoy, J.-F. Nicoud, D. Guillon, S. Diele, H. Monobe and Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.,* **12**, 37–41*,* 2002; T. Cardinaels, K. Driesen, T. N. Parac-Vogt, B. Heinrich, C. Bourgogne, D. Guillon, B. Donnio and K. Binnemans, *Chem. Mater.*, **17***,* 6589-6598*,* 2005; Y. Abe, N. Nakazima, T. Tanase, S. Katano, H. Mukai and K.

Ohta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **466**, 129-147, 2007; H. Mukai, M. Yokokawa, K. Hatsusaka and K. Ohta, *Liq. Cryst.*, **37**, 13–21, 2010.

(26) K. Ohta, R. Higashi, M. Ikejima, I. Yamamoto and N. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1979-1991(1998).

(27) 菅宏，化学と工業，**29** (10), 805-808, 1976.

(28) 江馬弘, 修士論文（信州大学）, Chapt. 7, 1988 ; 長谷部浩史, 修士論文（信州大学）, Chapt. 5, 1991.

(29) A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*., **63**, 215-230, 1981.

(30) K. Ohta, Y. Morizumi, H. Akimoto, O. Takenaka, T. Fujimoto, I. Yamamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **214**, 143-149, 1992.

(31) K. Ohta, T. Sugiyama and T. Nogami, *J. Mater Chem*., **10**, 613-616, 2000.

(32) 桜井敏夫，”X線結晶解析の手引き”，裳華房，1983.

(33) K. Ohta, Y. Inagaki-Oka, H. Hasebe and I. Yamamoto, *Polyhedoron*, **19**, 267-274, 2000.

(34) K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto and H. Shirai, *J. Mater. Chem*., **11**, 423-433, 2001.

(35) T. Komatsu, K. Ohta, T. Watanabe, H. Ikemoto, T. Fujimoto, and I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **4**, 537-540, 1994.

(36) K. Ohta, S. Azumane, T. Watanabe, S. Tsukada and I. Yamamoto, *Applied Organometallic Chemistry*, **10**, 623-635, 1996.

(37) J. Billard, J. C. Dubois, C. Vaucher and A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* **66**, 115-122, 1981.

(38) T. Komatsu, K. Ohta, T. Fujimoto, and I. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **4**, 533-536, 1994.

(39) 信州大学太田研究室自作ソフトウエア「分析くん」Ver.1.1: 安藤正浩，修士論文（信州大学），Appendix, p.A1-A120, 1993.

(40) L. Richter, D. Demus and H. Sackmann, *J. Phys. Colloques*, **37**, C3-41-C3-49, 1976.

(41) N. Lindner, M. Ko1lbel, C. Sauer, S. Diele, J. Jokiranta and C. Tschierske, *J. Phys. Chem. B*, **102***,* 5261-5273, 1998.

(42) J. B. Austin, “Metal Handbook”, p.1181, American Society for Metals, Cleaveland, 1948; ムーア物理化学第 4 版, 東京化学同人, p.272, 図 7.24.

(43) 今後, 本教科書を version up するときには、次のような項目を追加する予定である.

① 加熱X線回折装置の概略

② S_E, S_T, S_B 相の構造解析例

③ Pseudohexagonal columnar Col_{rh} と Col_{hr} 相の構造解析例

④ ２次元格子の消滅則の考え方

・新規な対称性の出現ときに、その消滅則を導く算出法

・ その計算例

$D_{L.rec}(P2_12_1)$, $D_{L.rec}(P2_11)$相: K. Ohta, R. Higashi, M. Ikejima, I. Yamamoto and N. Kobayashi, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1979-1991, 1998.

M($Pa2_1$)相：Y. Abe, K. Nakabayashi, N. Matsukawa, H. Takashima, M. Iida, T. Tanase, M. Sugibayashi, H. Mukai, and K. Ohta, *Inorg. Chim. Acta,* **359**, 3934-3946, 2006.

⑤ Cub 相の X 線構造解析法、その消滅則の表

乞御期待次回改訂.

（以上：2013 年 5 月 11 日改訂 Version）