

## キラルニトロキシラジカル液晶の分子間強磁性的相互作用

(京大院人間環境<sup>1</sup>, 京大院理<sup>2</sup>, 埼玉大院理工<sup>3</sup>) ○内田幸明<sup>1</sup>, 田村類<sup>1</sup>, 伊熊直彦<sup>1</sup>, 下野智史<sup>1</sup>, 能田洋平<sup>2</sup>, 山内淳<sup>2</sup>, 青木良夫<sup>3</sup>, 野平博之<sup>3</sup>

### 1. 緒言

結晶と液体の中間相である液晶は、分子の配向秩序と流動性を併せもち、分子の協働運動のため、外的要因により簡単に対称性が破れる。たとえば、アキラルな分子、あるいはキラルな分子のラセミ体からなるアキラル液晶に、数%程度のキラルドーパントを添加すると、ラセン超構造が現れることはよく知られている。このことから、常磁性を有する液晶についても、外的要因により、磁性に関する対称性の破れが起こる可能性がある。

これまで、有機ラジカル結晶の極低温での磁性に関する研究はよく知られていたが、高温での有機ラジカル液晶に関する磁性の研究例は極めて少なく、それらは磁気異方性と分子配向に関するものに限られていた。そこで、われわれは液晶性キラルニトロキシラジカルを合成し、その液晶状態における分子間の磁氣的相互作用について検討した。巨視的な磁性については磁化率を測定し、微視的なスピン間相互作用については電子スピン共鳴 (EPR) スペクトルを測定するとともに、水の上に液晶粒子を浮かべて、磁場勾配の中においてその挙動を観察した。

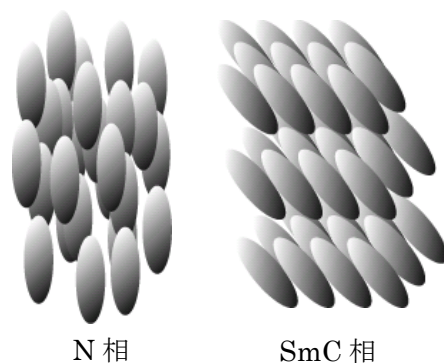
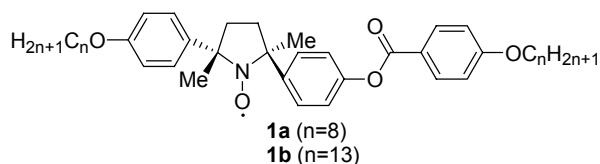
### 2. 実験方法

キラルなニトロキシラジカル構造を液晶分子のコアにもつ、ラセミ体の化合物 **1a** ( $n=8$ )と **1b** ( $n=13$ )を合成した<sup>1-3)</sup>。

**1a** はネマチック (N) 相を示し、**1b** は N 相とスメクチック C (SmC) 相を示した。

**1a** と **1b** のそれぞれの液晶相における巨視的な磁性を知るために、磁化率の温度依存性と磁場依存性の測定を行った。また、液晶状態の **1a** と **1b** の微粒子を水に浮かべて、永久磁石 (< 0.5 テスラ) を近づけた時の挙動を観察した。参照実験として結晶状態の **1a** と **1b**、および市販の反磁性液晶 (Merck ZLI-1132) について、同様の観察を行った。

また、EPR スペクトルの線幅 ( $\Delta H_{pp}$ ) は、分子間のスピン-スピン緩和時間を反映しており、その温度依存性を測定することにより、スピン間相互作用についての情報が得られることが知られている。そこで、**1a** と **1b** の微視的な磁性を知るために、温度可変 EPR スペクトルを測定した。

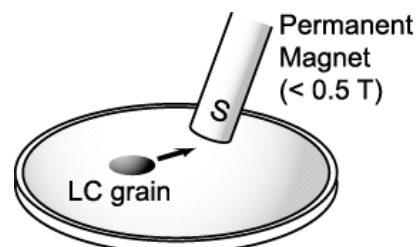


### 3. 結果と考察

**1a** と **1b** の磁化率の温度依存性を測定したところ、それらの結晶相は弱い分子間反強磁性的相互作用 (ワイス温度  $\theta < 0$ ) を示したのに対して、N 相や SmC 相に転移

すると分子間強磁性的相互作用 ( $\theta > 0$ ) を示した。0.5 テスラの磁場中で測定したデータを用いて Curie-Weiss フィッティングを行うと、**1a** の N 相では  $\theta = +7$  K、**1b** の SmC 相では  $\theta = +31$  K となり、SmC 相の分子間強磁性的相互作用は N 相より強いことが判明した。また、通常の常磁性体では、磁化率の磁場依存性が見られないのに対して、**1a** と **1b** の液晶相における磁化率は非線形な磁場依存性を示した (図 1)。即ち、磁場が弱ければ弱いほど、強い分子間強磁性的相互作用を示した。この異常な現象は、液晶ドメインが磁気ドメインの形成を誘起し、その結果メゾスコピックな強磁性的相互作用が発現したことを物語っている。

次に、常磁性液晶 **1a** と **1b** を水に浮かべて、それに磁石を近づけたところ、液晶は磁石に引き寄せられた。一方、**1a** と **1b** の結晶相は同じ磁石にまったく反応しなかった。また、反磁性液晶 ZLI-1132 は磁石に反発して離れた。さらに、SmC 相の粒子が N 相の粒子よりも強く磁石に引き寄せられることも判明した。これは、分子間強磁性的相互作用 ( $\theta$ ) の大きさを反映していると考えられる。



次に、温度可変 EPR スペクトルを測定したところ、結晶相では線幅の温度依存性が見られなかったのに対して、結晶-液晶相転移温度で線幅 ( $\Delta H_{pp}$ ) の不連続な変化が起こり、液晶状態で温度の上昇とともに線幅の先鋭化が起こった (図 2)。即ち、液晶状態ではスピン間の交換相互作用が強くなることが示された。

以上の結果から、キラルニトロキシラジカル液晶のドメイン構造が、磁気的ドメインの形成を誘起し、弱い磁場の影響により対称性が破れ、液晶相で強磁性的相互作用 ( $\theta > 0$ ) が発現することが明らかとなった。

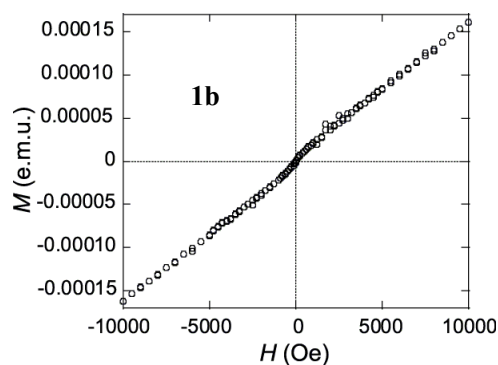


Figure 1.

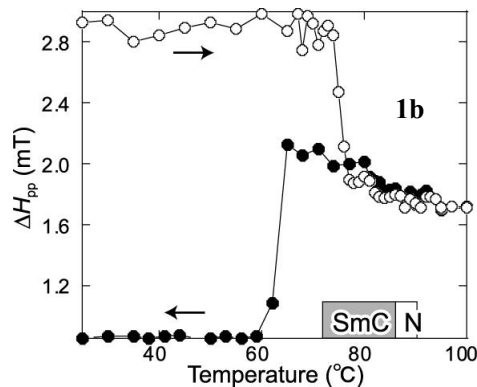


Figure 2.

## 参考文献

- 1) Ikuma, N.; Tamura, R.; Shimono, S.; Kawame, N.; Tamada, O.; Yamauchi, J.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3677.
- 2) Ikuma, N.; Tamura, R.; Shimono, S.; Uchida, Y.; Masaki, K.; Yamauchi, J.; Aoki, Y.; Nohira, H. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 477.
- 3) Ikuma, N.; Tamura, R.; Shimono, S.; Masaki, K.; Uchida, Y.; Yamauchi, J.; Aoki, Y.; Nohira, H. *Ferroelectrics* **2006**, *343*, 119.
- 4) Noda, Y.; Shimono, S.; Baba, M.; Yamauchi, J.; Ikuma, N.; Tamura, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23683.