

## 液晶配向場に取り込まれたアセトニトリルのダイナミクスと物性への影響

(金沢大院自然) ○水口 伝一朗、鈴木 陽、水野 元博

## 【序】

液晶物質に小分子が取り込まれると液晶相の温度範囲や液晶分子の配向性などが大きく変化することが知られている。また、取り込まれた分子自身も配向場から影響を受け、純粋な物質とは異なったふるまいを示す。これらの変化は取り込まれた分子の種類や濃度などの違いにより大きく異なり、液晶物質中の小分子の挙動を解析することにより液晶の新たな物性を引き出すことが期待できる。そこで、本研究では Nematic 液晶である 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl (以下、5CB。Crystal  $T_m=297.0$  K Namatic  $T_i=308.3$  K Isotropic。Fig.1)に重アセトニトリルを混入し、固体  $^2\text{H}$  NMR を用いてアセトニトリルの分子配向角度やダイナミクスを調べた。また、重アセトニトリル混入後の相転移温度の変化を DSC を用いて調べた。

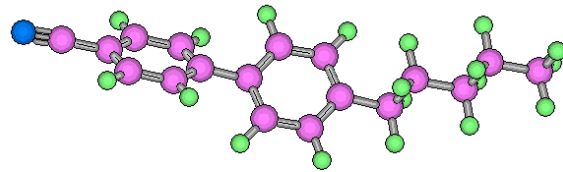


Fig.1 5CB 分子

## 【実験】

重アセトニトリルを 5CB に 10 mol%、50 mol%の二つの濃度で混ぜ合わせ、試料とした。固体  $^2\text{H}$  NMR の測定には Chemagnetics CMX 300 を使い、共鳴周波数は、45.818 MHz で行った。スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定には反転回復法を、スペクトルの測定には四極子エコー法を用いた。温度範囲は 204~312 K で測定した。DSC の測定には Rigaku Thermo plus EVO DSC 8230 を用いた。温度範囲は 203~313 K、温度変化は 3 K/min で測定した。

## 【結果】

Fig.2 に pure 5CB、重アセトニトリル濃度 10 mol% の 5CB の昇温過程における DSC での測定結果を示す。pure-5CB では  $T_m=298.5$  K、 $T_i=308.3$  K であったのに対し、濃度 10 mol% のものは、 $T_m=296.8$  K、 $T_i=305.8$  K と、それぞれの相転移温度に約 2°C の下降が見られた。また、-229.5 K にてアセトニトリルの融解と見られる相転移も確認することができた。

固体  $^2\text{H}$  NMR のスペクトルの測定は 210 K から昇温を開始し、222 K まで固体重アセトニトリルに見られるようなブロードなスペクトルと中心付近に見られるシャープなピークの重ね合わせをスペクトルとして観測すること

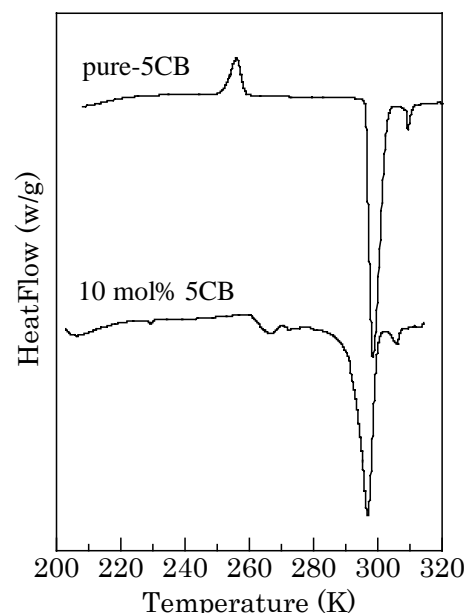


Fig.2 昇温過程での DSC 測定結果

ができた (Fig.3)。さらに 225 K にて中心付近のシャープなピークに成長が見られ、228 K にて周りのブロードな成分が完全になくなった。この温度領域では重アセトニトリルの融解が起こっていると考えられる。その後、288 K までスペクトルに大きな変化は見られなかったが、291 K にて Fig.4 に見られるような 2 本に分裂したスペクトルが観測され、5CB は Nematic 相に相転移したものと考えられる。また、スペクトルの分裂幅は温度によって変化した。このスペクトルの分裂幅から以下の式 (1) を用い、それぞれ配向角度を求めた結果 Fig.4 中のようになった。

$$\Delta = \frac{3}{4} \omega_Q (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta$  は実測スペクトルの分裂幅を、 $\omega_Q$  は固体アセトニトリルの四極子結合定数 (= 52.0 kHz) を、 $\theta$  は配向角度を示している。このことより、重アセトニトリル分子は 5CB 液晶配向場において、約 50° に配向して運動しており、その運動が制限されていることがわかった。さらに温度が 300 K に達すると中心付近のスペクトルが成長し、303 K にて再びシャープなピークに戻った。この温度にて 5CB は Nematic 相から Isotropic 相に相転移したものと考える。

Fig.5 に昇温過程における重アセトニトリル濃度 10 mol% の 5CB の  $T_1$  の温度変化を示す。固体  $^2\text{H}$  NMR による観測でスペクトルに変化のあった温度を  $T_m$ 、 $T_i$  で、また  $T_1$  に大きな変化のあった温度を破線で表わしてある。温度領域①～④にて、それぞれアレニウスプロットから活性化エネルギーを求めると、それぞれ 17.8 kJmol<sup>-1</sup>、17.3 kJmol<sup>-1</sup>、98.0 kJmol<sup>-1</sup>、4.1 kJmol<sup>-1</sup> であった。①と②は活性化エネルギー、 $T_1$  の温度変化ともに近いことから同様の運動に対応していると考えられ、活性化エネルギーの大きさからメチル基の回転運動に対応すると予想した。また、この温度変化は Fig.2 の DSC の結果と一致している。

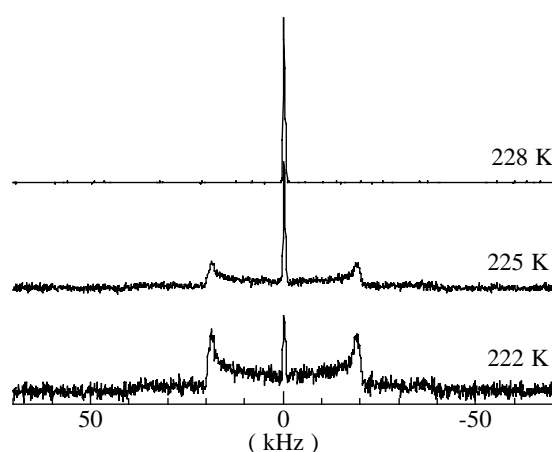


Fig.3 重アセトニトリルの融解点付近の  $^2\text{H}$  NMR スペクトル

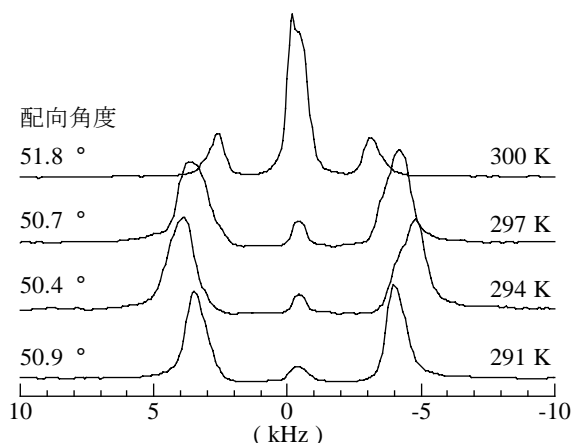


Fig.4 10 mol% 5CB の Nematic 相での重アセトニトリルの  $^2\text{H}$  NMR スペクトル

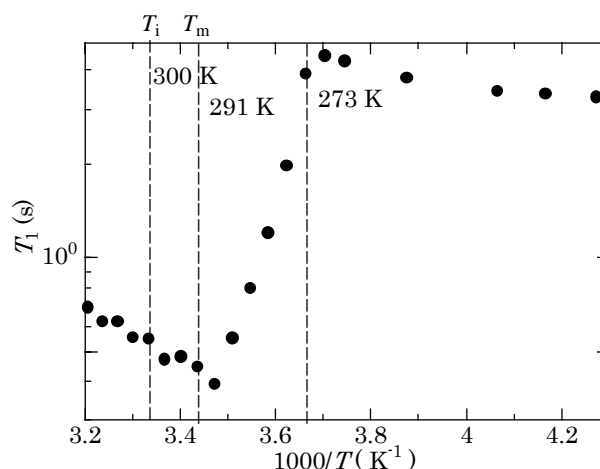


Fig.5 10 mol% 5CB の  $^2\text{H}$  NMR  $T_1$  の温度変化