

## 液晶配向場に取り込まれた小分子のダイナミクス及び物性への影響

(金沢大院・自然) ○高田 茉央, 水口 伝一朗, 大橋 竜太郎, 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分子の配向性が変化することが知られている。これらの変化は取り込んだ物質の種類や濃度によって大きく異なり、液晶分子に取り込まれた分子の挙動を解析することにより、液晶物質の新しい特性を引き出すことや液晶相の制御に結びつく情報が得られると期待できる。

シアノビフェニル系液晶は室温付近で

液晶相を示し、静磁場をかけると分子は磁場方向に配向する。これまでに本研究室では、ネマチック液晶相を示す 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl(5CB)にアセトニトリルやベンゼンを混合した物質の研究を行い、その物性と取り込まれた小分子のダイナミクスを明らかにしてきた。本研究では、ネマチック液晶相とスメクチック A 液晶相を示す 4-*n*-octyl-4'-cyanobiphenyl(Fig.1, 以下 8CB)にベンゼン, *n*-オクタンを混合したときの液晶相の温度領域の変化, 小分子の配向秩序やダイナミクスを DSC,  $^2\text{H}$  NMR を用いて調べた。

## 【実験】

DSC の試料として、ベンゼン, *n*-オクタンの濃度を変えてそれぞれ 8CB に混ぜ合わせたものを用いた。Rigaku Thermo plus EVO DSC 8230 を使い、変温速度  $2\sim 5\text{ K min}^{-1}$  で DSC 測定を行い、各濃度における等方性液体(I), ネマチック相(N), スメクチック A 相(SmA), 固相(C)の温度領域を調べた。

$^2\text{H}$  NMR の試料にはベンゼン- $d_6$ , *n*-オクタン- $d_{18}$ をそれぞれ 8CB に混ぜ合わせたものを用いた。固体 NMR 分光器 JEOL ECA-300 を使い、共鳴周波数 45.282 MHz, 温度範囲 173~318 K で測定を行った。スペクトルの測定には四極子エコー法, スピン-格子緩和時間  $T_1$  の測定には反転回復法を用いた。

## 【結果】

Fig.2 に DSC で測定した降温過程における相転移温度の濃度変化を示す。8CB の SmA-C 相転移温度は過冷却のため、文献値よりも約 25 K 低くなった。8CB 中のベンゼンの割合が大きくなると、液晶相の温度領域は急激に狭まり、ベンゼンの濃度が約 50 mol% のところで液晶相が消失した。一方 *n*-オクタンは、割合が約 15 mol% になるとネマチック相は消失したが、スメクチック相は濃度が 50 mol% でも観測された。このことからスメクチック相では *n*-オクタンの配向性が高いと予想される。

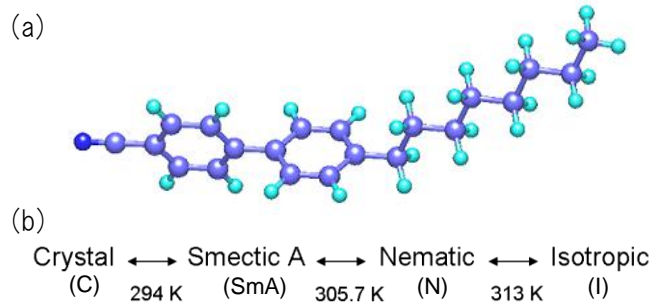


Fig.1 4-*n*-octyl-4'-cyanobiphenyl  
(a)分子構造 (b)相図<sup>[1]</sup>

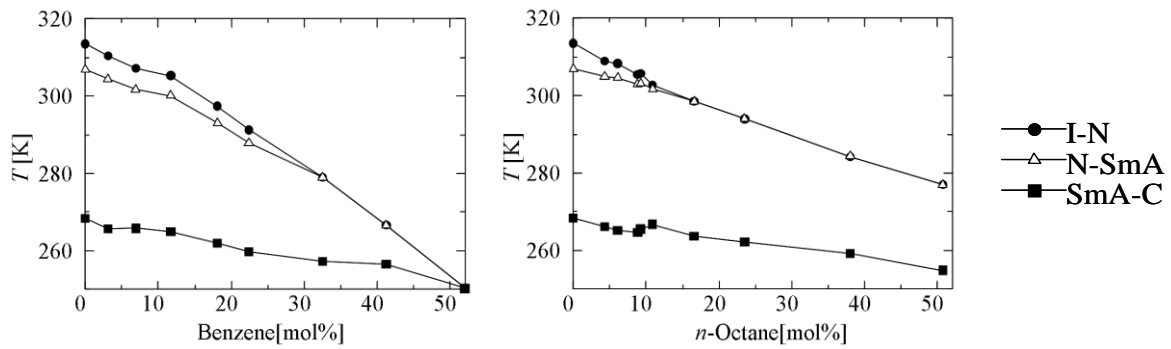


Fig.2 降温過程における相転移温度の濃度変化

Fig.3に降温過程における5 mol% *n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>-8CBの<sup>2</sup>H NMRスペクトルを示す。等方性液体ではシャープな1本のスペクトル、液晶相ではFig.4のように分裂したシャープなスペクトルが観測された。±2.5 kHz付近のピークはメチル基、±7.5~10 kHzのピークは*n*-オクタン内部のメチレン基の重水素に帰属される。8CBが結晶になると*n*-オクタンは等方性液体になり、再び1本のシャープなスペクトルが観測された。*n*-オクタンの凝固点(216 K)付近になると、ブロードな成分とシャープな成分の重ねあわせとして観測された。シャープな成分は温度を173 Kまで下げても消失せず、8CB結晶に取り込まれることで単体より低い温度でも等方回転している*n*-オクタンが存在していることが分かった。

液晶相における分子の配向秩序を示すオーダーパラメーター*S*は、スペクトルの分裂幅をΔとすると以下の式で表される。

$$S = \frac{3}{4} \frac{h}{e^2 q Q} \Delta \frac{1}{P_2}, \quad P_2 = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

ここで、θは分子配向軸と電場勾配の主軸方向がなす角である。メチル基のピークの分裂幅を用いて*S*を見積もった。*n*-オクタンの分子長軸とメチル基のなす角をθ=32.3°、四極子結合定数  $e^2 q Q / h = 52$  kHzとして計算した*S*の温度変化をFig.5に示す。スメクチック相に比べ、ネマチック相におけるオーダーパラメーターは急激に減少していることが確認された。

【参考文献】

[1] 日本学術振興会編, “液晶辞典”, 培風館(1989)

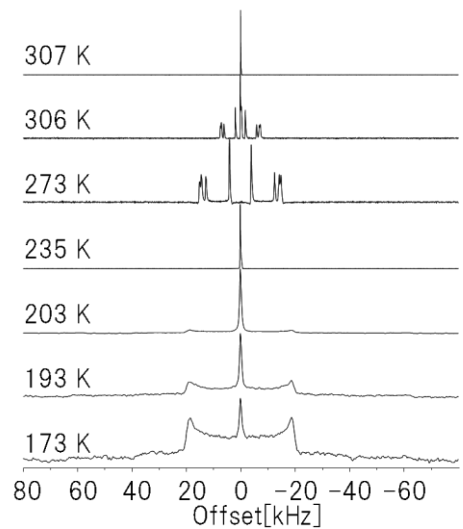


Fig.3 降温過程における8CB液晶相中の*n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>の<sup>2</sup>H NMRスペクトル

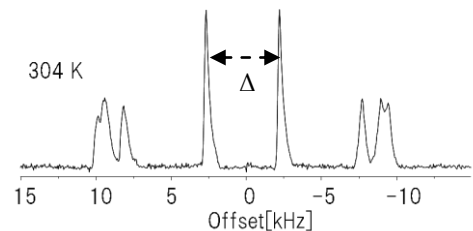


Fig.4 8CB液晶相中の*n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>の<sup>2</sup>H NMRスペクトル

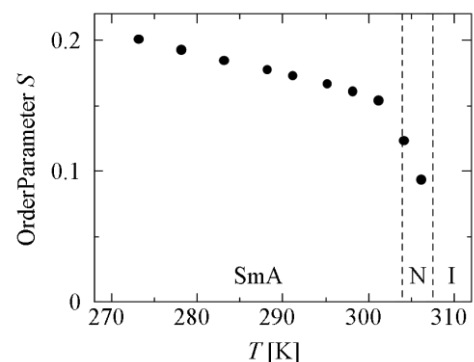


Fig.5 8CB液晶相中の*n*-オクタン-*d*<sub>18</sub>のメチル基部分のオーダーパラメーター