

7CB/*n*-heptane 二成分系液晶における *n*-heptane の配向性

(金沢大院・自然) ○熊谷 翼秀、大橋 竜太郎、井田 朋智、水野 元博

Orientation of *n*-heptane in 7CB/*n*-heptane system

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Yoshihide Kumagai, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

液晶状態を示す化合物には、比較的固いコア部分とフレキシブルな側鎖から構成されているものが多数ある。そのような構造を持つ分子の一つとして、4-alkyl-4'-cyanobiphenyl (nCB、nはアルキル鎖中の炭素数) がある (Fig. 1)。nが7までではネマチック(N)相のみが液晶相として現れるのに対し、10以上ではスメクチックA(Sm A)相のみが現れ、8と9では低温側でSm A相が、高温側でN相があらわれる。Sm A相の発現には、側鎖のフレキシビリティが大きく寄与することが知られている。これは、比較的固いコア部分とフレキシブルな側鎖の分離のために分子が層状構造をとるためである。その一方で、N相のみを発現する7CBに*n*-heptaneを混合するとSm A相が発現することから、側鎖を近似的に溶媒として考えることができる (擬二成分描像) ^[1,2]。また逆に、*n*-ヘプタンを加えることは7CBのアルキル鎖を見かけ上長くすることに対応する。アルキル鎖の見かけの長さ*n**は、次の式であらわされる。

$$n^* = 7 + \frac{7x}{1-x} \quad (1)$$

ここで x は、 n -ヘプタンのモル分率である。7CB/ n -heptane二成分系の液晶性を更に詳細に理解するためには、分子の配向性など、微視的な視点からの考察が必要である。本研究では、7CBと重水素化した n -ヘプタンを混合した試料の ^2H NMR測定を行ない、 n -ヘプタンの配向性と液晶性との関連を調べた。

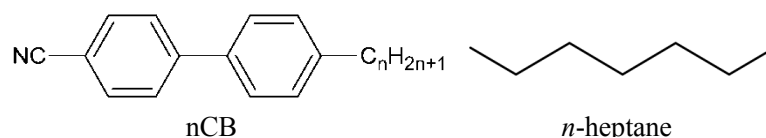


Fig. 1 nCB と *n*-heptane の分子構造

【実験】 測定試料は、 $n^* = 7.2, 7.7, 8.4, 9.0, 10$ となるように *n*-heptane-*d*16 と 7CB を混ぜ合わせて調製した。²H NMR 測定は、JEOL ECA-300 分光器を使い、45.28 MHz の共鳴周波数で行なった。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。温度変化測定は降温過程で行なった。

【結果と考察】 Fig. 2 に、 $n^*=7.2$ の試料の ^2H NMR スペクトルを示す。等方性液体から冷却していくと、310 K で、核四極子相互作用により分裂した、液晶性を示すピークがあらわれた。分裂幅が最も小さく、強度の大きいピークはメチル基の重水素に帰属される。外側の複数のピークはメチレン基の重水素のピークである。 ^2H NMR の分裂幅 $\Delta\nu$ から、 n -heptane の配向性を表わすパラメーター S_{CD} を求めた。核四極子相互作用の非対称定数 η が 0 のとき、 S_{CD} は次の式であらわされる。

$$S_{CD} = \frac{2}{3} \frac{\Delta v}{(e^2 Oq/h)} \quad (2)$$

ここで、 e^2Qq/h は四極子結合定数である。低温での測定から、メチレン基では $e^2Qq/h = 167$ KHz、 $\eta = 0$ 、メチル基では $e^2Qq/h = 53$ KHz、 $\eta = 0$ と求められた。メチル基について、 $n^* = 7.2$ と 7.7 の S を、換算温度 $\tau = (T - T_{IL})/T_{IL}$ に対してプロットしたものが Fig. 3 である。ここで、 T_{IL} は等方性液体から液晶相への相転移温度で、ここでは分裂したピークが観測された温度を使った。 $n^* = 7.2$ では 310 K、 $n^* = 7.7$ では 302 K である。 S_{CD} が配向オーダーパラメーターに比例すると仮定すると、 S_{CD} は次の式であらわされる。

$$S_{CD} = c(S_0 + (1 - S_0)|\tau|^\beta) \quad (3)$$

ここで、 c は分子内運動による寄与で、括弧の中の式は、N 相の配向オーダーパラメーターのフィッティングにしばしば使われる式であり、 S_0 は T_{IL} でのオーダーパラメーターの値、 β は臨界指数である。 $n^* = 7.2$ の試料は、液晶相の全温度範囲を式(3)でうまくフィッティングすることができた。求められたフィッティングパラメーターは、 $c = 0.29$ 、 $S_0 = 0.16$ 、 $\beta = 0.56$ である。山岡らの作製した相図^[1]によると、 $n^* = 7.7$ の試料は、288 K で N 相から Sm A 相へ相転移する。この温度を T_{NSmA} とする。 T_{NSmA} よりも高温での S_{CD} を使って式(3)でフィッティングした。求められたフィッティングパラメーターは、 $c = 0.29$ 、 $S_0 = 0.15$ 、 $\beta = 0.61$ である。曲線を Sm A 相へ外挿すると、実験値はフィッティング曲線よりも小さかった。この結果は、N 相で液晶中にランダムに存在していた *n*-heptane が、Sm A 相では配向性が低くなるフレキシブルな側鎖部分に位置することを示している。

ポスターでは、 $n^* = 8.4, 9.0, 10$ における *n*-heptane の結果についても発表する。

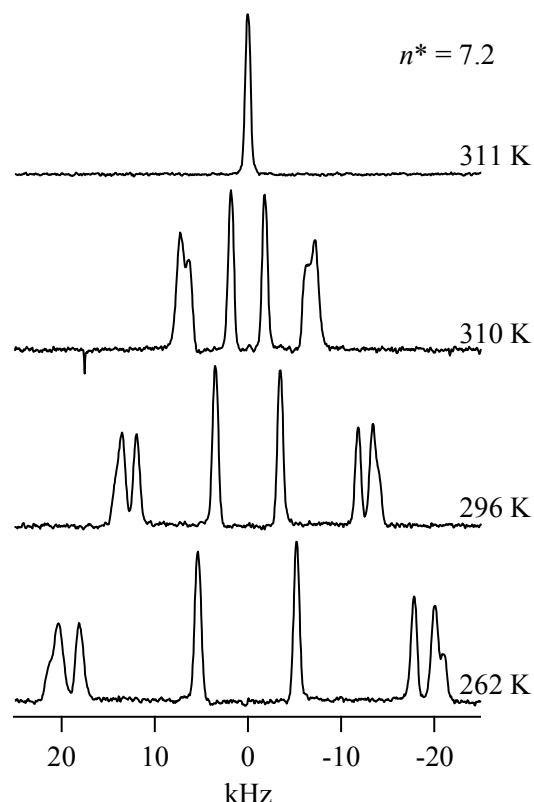


Fig. 2 $n^* = 7.2$ の 2H NMR スペクトルの温度依存性

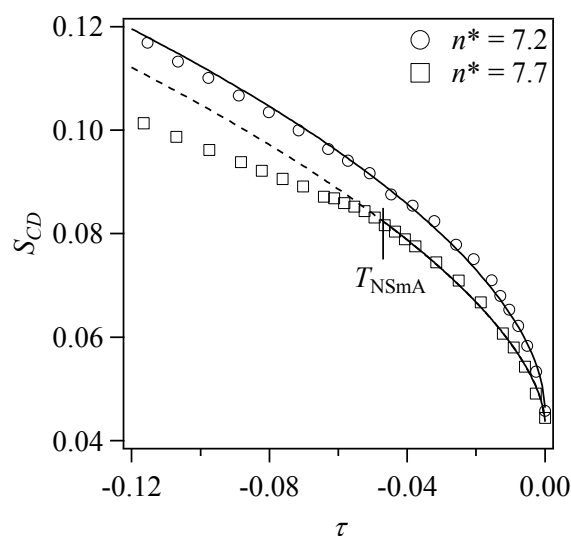


Fig. 3 $n^* = 7.2$ と 7.7 のメチル基の S_{CD} の温度依存性

References

- [1] Y. Yamaoka, Y. Taniguchi, S. Yasuzuka, Y. Yamamura, and K. Saito, J. Chem. Phys. **135**, 044705 (2011).
- [2] K. Saito and M. Sorai, Chem. Phys. Lett. **366**, 56(2002).