

## 2C07

誘起スメクチック相を示す 7CB/*n*-heptane 混合系の 7CB と *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 7CB and *n*-heptane in 7CB/*n*-heptane system exhibiting an induced smectic phase

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

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

#### 【序】

液晶は、温度転移型のサーモトロピック液晶と、濃度転移型のリオトロピック液晶に分類される。サーモトロピック液晶では分子の異方性が、リオトロピック液晶ではマイクロ相分離が液晶相発現の鍵となる。4-alkyl-4'-cyanobiphenyl (nCB, *n* はアルキル鎖中の炭素数) は良く知られたサーモトロピック液晶物質である(Fig. 1)。 $n \leq 7$  では、ネマチック相(N)のみが液晶相として現れるのに対し、 $n \geq 10$  では、スメクチック A 相(SmA)のみが現れ、8 と 9 では低温側で SmA 相が、高温側で N 相が現れる。また、液晶相として N 相のみを示す 7CB に *n*-heptane を加えると、マイクロ相分離が促進され、SmA 相が発現する<sup>[1]</sup>。7CB/*n*-heptane 二成分系の組成は、アルキル鎖の見かけの長さ  $n^*$  であらわされる<sup>[2]</sup>。

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

ここで  $x$  は、*n*-ヘプタンのモル分率である。7CB に *n*-heptane を加えていくと、 $n^* \approx 7.5$  で SmA 相が現れ、 $n^* \approx 9$  で SmA 相が消失する。出現する液晶相と  $n^*$  の関係は、nCB で出現する液晶相とアルキル鎖中の炭素数  $n$  との関係とうまく対応しており、サーモトロピック液晶である nCB の SmA 相の発現は、リオトロピック的であることが示された<sup>[1]</sup>。

SmA 相発現について、より詳細に理解するためには、分子の配向性などのマイクロな視点からの考察が必要である。液晶相において、分子の配向性は非常に重要な性質であり、7CB/*n*-heptane 二成分系で、サーモトロピック液晶である 7CB とリオトロピック性を与える *n*-heptane のそれぞれの分子の配向性は興味深い。NMR は、液晶での分子の局所構造と配向性を調べるのに有効な手段である。本研究では、<sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C NMR で 7CB/*n*-heptane 二成分系の分子の配向性を調べ、この系の相変化を議論した。

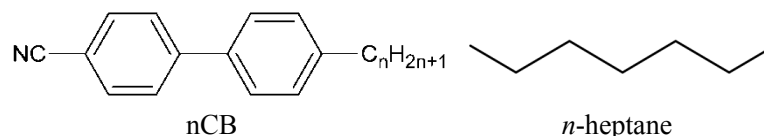


Fig. 1 Molecular structure of nCB and *n*-heptane

#### 【実験】

測定試料は、*n*-heptane-*d*16 と 7CB を混ぜ合わせて調製した。<sup>2</sup>H, <sup>13</sup>C NMR 測定は、JEOL ECA-300 分光器を使い、それぞれ 45.28 MHz と 74.18 MHz の共鳴周波数で行なった。<sup>2</sup>H NMR スペクトルは四極子エコー法で測定した。<sup>13</sup>C NMR スペクトルは、 $\pi/2$  パルスの後、<sup>1</sup>H デカップリングをしながら測定した。温度変化測定は降温過程で行なった。

### 【結果と考察】

$^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトは、分子が配向すると、等方性液体のときの化学シフトからずれる。この化学シフトのずれ $\Delta\delta$ を使い、分子の配向オーダーパラメーター $S$  を次の式で求めることができる<sup>[3]</sup>。

$$S = \alpha \cdot \Delta\delta + \beta \quad (2)$$

ここで、 $\alpha$ と $\beta$ は経験的パラメーターである。式(2)を使い、7CB のビフェニル基の配向オーダーパラメーター $S_{7\text{CB}}$ を求めた。Fig. 2 に、 $n^* = 7.2$ 、9.0、12 について  $S_{7\text{CB}}$  を換算温度  $\tau = (T - T_{\text{IL}})/T_{\text{IL}}$  に対してプロットした。ここで  $T_{\text{IL}}$  は等方性液体から液晶相への相転移温度で、 $n^* = 7.2$  では 312 K、 $n^* = 9.0$  では 291 K、 $n^* = 12$  では 279 K である。 $S_{7\text{CB}}$  は N 相よりも SmA 相で高い値を示した。これは、SmA 相では比較的剛直なビフェニル基が集まり、配向性が高まったためだと考えられる。

$n$ -heptane の配向性を表すオーダーパラメーター $S'$ は、 $^2\text{H}$  NMR の四極子分裂幅 $\Delta\nu$ から次の式を使って求めた。

$$S' = \frac{2}{3} \frac{\Delta\nu}{(e^2Qq/h)(3\cos^2\gamma - 1)/2} \quad (3)$$

ここで、 $e^2Qq/h$  は四極子結合定数で、 $\gamma$ は電場勾配テンソルの主軸と分子軸がなす角度である。低温での測定から、メチレン基では  $e^2Qq/h = 167$  KHz、メチル基では  $e^2Qq/h = 53$  KHz と求められた。 $\Delta\nu$ としてメチレン基の分裂幅を使い、 $n$ -heptane のメチレン基のオーダーパラメーター $S'_{\langle\text{CD}_2\rangle}$ を求めた(Fig. 3)。 $S'_{\langle\text{CD}_2\rangle}$ は  $S_{7\text{CB}}$  とは逆に、SmA 相では小さくなる傾向がある。これは、SmA 相ではフレキシブルな側鎖部分に  $n$ -heptane が集まり  $n$ -heptane の配向性が低くなるためである。

また、 $n^* = 12$  の  $S'_{\langle\text{CD}_2\rangle}$ は、液晶相に転移した後、降温するにつれて小さくなった。スメクチック相を示す液晶分子とアルカンの二成分系で、アルカンが大量に存在するとき、降温するにつれて液晶相に取り込まれるアルカンの量が増えていくことが知られている<sup>[4]</sup>。 $n^* = 12$  の試料でもこの現象が起き、アルカンの配向性が低くなっていったと考えられる。

### References

- [1] Yamaoka et al. J. Chem. Phys. **135**, 044705 (2011).
- [2] K. Saito and M. Sorai, Chem. Phys. Lett. **366**, 56(2002).
- [3] Tong et al. Liq. Cryst. **22**, 165(1997).
- [4] Hiraoka et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **509**, 743(2009).

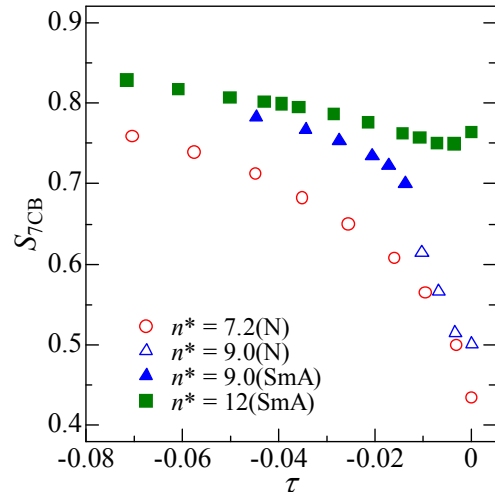


Fig. 2 Temperature dependence of  $S_{7\text{CB}}$

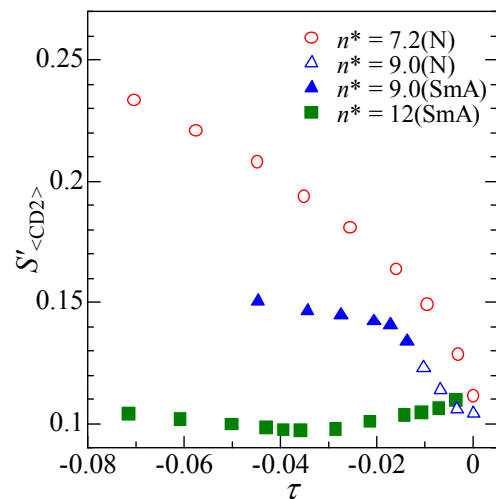


Fig. 3 Temperature dependence of  $S'_{\langle\text{CD}_2\rangle}$