

# 1A07 NMR を用いた Sm E 相における 4-*n*-ブチルチオシアノビフェニル分子のダイナミクスの研究

(筑波大院数理) 石丸 臣一, 齋藤 一弥

【序】液晶相や柔粘性結晶相は秩序度の高い結晶相と等方性液体の中間相であり、部分的に秩序を失ったこれらの相では、特徴的な分子運動状態が観測される。しかしながら、一般にこれらの相が出現する温度範囲は狭く、分子の運動状態について詳細な情報を得ることは困難であることが多い。

Sm E相は固体と等方性液体の中間相の一つであり、分子長軸方向の秩序の発達した液晶相として知られているが、流動性は見られずむしろ固体に近い相である。4-*n*-アルキルチオシアノビフェニル( $n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NCS}$ , 以下、アルキル鎖の炭素数を $n$ として $n$ -TCBと表す)は $n = 2 - 10$ の範囲で等方性液体からSm E相への転移を示すことが知られている。これらの化合物は低温でSm Eから、さらに秩序の発達した結晶相(以下、秩序相と呼ぶ)へ転移するが、4-TCBは他の炭素数の化合物とは異なり、常圧下では秩序相への転移を示さないとされてきた。最近、齋藤らは4-TCBの熱容量測定を行ない、この化合物が140-240 Kの広い温度範囲に亘って熱異常を示すことを見出し、この異常の見られる温度で長時間アニールすることにより、4-TCBも常圧下で秩序相へ転移することを明らかにした。

今回、我々は4-TCBの過冷却を利用して、非常に広い温度範囲にわたってSm E相における $^1\text{H}$  NMRスペクトルおよびスピン-格子緩和時間 $T_1$ の測定を行ない、4-TCB分子のダイナミクスについて詳細に検討した。また、Sm E相から秩序相への転移におけるアニールの効果を $^1\text{H}$  NMR吸収線幅の時間変化を観測することにより追跡した。

【実験】NMR測定に用いた4-TCB試料は、ワルシャワのProf. Dabrowskiより提供されたものを熱測定に用いた後、トルエンから再結晶し、ガラス管に封入して用いた。 $^1\text{H}$  NMR測定はBruker MSL-300 NMRシステムを用い、スペクトル測定にはソリッドエコー法を、 $T_1$ 測定には飽和回復法を用いて行なった。試料の温度はBruker BVT-1000 コントローラーを用いて制御し、銅-コンスタンタン熱電対により読み取った。温度測定誤差および試料内における温度勾配は $\pm 2$  K以内と見積もられる。

まず、試料に特別な処理を施さずに140-400 Kの温度範囲でNMR測定を行なった後、225 Kで22時間、続いて255 Kで160時間アニールを行なった。アニール中に適宜 $^1\text{H}$  NMRスペクトルを測定し、アニールの効果を追跡した。秩序相への転移完了を確認した後、再び150-333 Kの温度範囲で $^1\text{H}$  NMRスペクトルおよび $T_1$ 測定を行なった。

【結果および考察】アニール操作をしていない4-TCBの $^1\text{H}$  NMRスペクトルは、140 Kで半値全幅 $\Delta\nu_{1/2} = 23.4$  kHzのガウス型の吸収曲線を示し、温度上昇に伴って徐々に線形が先鋭化していった。この間、Sm E相から秩序相への転移を示唆するような不連続な変化は観測されなかった。図1にアニール時間と $^1\text{H}$  NMR吸収線幅の関係を示す。室温から第一アニール温度である225 Kまで冷却した直後では、 $\Delta\nu_{1/2} = 15$  kHzであったものが、アニール開始後4時間で $\Delta\nu_{1/2} = 26.2 \pm 0.2$  kHzにまで増大し、一定となった。さらに、第二アニール温度である255 Kでも線幅の増大が観測され、255 Kに到達後約20時間で $28.5 \pm 0.5$  kHzとなり、その後140時間まで顕著な変化は見られなかった。

アニール前後における $^1\text{H}$   $T_1$ の温度変化は明らかな違いを示した(図2)。アニール後の $T_1$ の温度変化は極めて単純であり、155 Kから 285 Kまでの観測データは、165 K付近に極小をもつ一つのBPP曲線のみで再現された。これは、この温度範囲内でただ一つの運動モードが $T_1$ の値を支配していることを示している。観測データのフィッティングから、活性化エネルギー $E_a = 9 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、運動による磁気双極子 - 双極子相互作用の平均化の度合いを表すパラメータ $\Delta M_2 = 2.9 \text{ G}^2$ が得られた。半経験的分子軌道計算(AM1)によって最適化した分子構造を用いて、静止状態の単分子 4-TCB内の $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ 間双極子 - 双極子相互作用による $^1\text{H}$  NMR吸収線幅の二次モーメント $M_2$ および、可能な幾つかの運動によって平均化された $M_2$ の値を計算し、 $T_1$ のフィッティングから得られた $\Delta M_2$ の値と比較した。この結果、 $T_1$ を支配している運動はアルキル末端のメチル基の回転に帰属できた。アニール後の試料を昇温していくと、285-290 Kの間で相転移によるものと考えられる $T_1$ の不連続な飛びが観測された。これは、熱容量測定で得られている秩序 - Sm E相転移温度 284 Kと良く一致している。また、Sm E相への転移後の $T_1$ の値は、アニール前の試料の値と一致した。

メチル基の回転は分子間相互作用の影響をほとんど受けないので、相変化による違いは無視しても良いと考えられる。そこで、アニール後試料で得られた運動のパラメータをそのまま用いて、アニール前試料で観測された $T_1$ データの最適化を行なった。その結果、実験値は 345 K以下で図中の破線で示した3つのBPP曲線の重ね合わせでうまく最適化することができた。図中実線は3つのBPP曲線の重ね合わせを示している。 $M_2$ の計算値との比較から、220 K付近に極小をもつBPP曲線は、分子全体の長軸周りの再配向に帰属された。また、180 K付近に極小をもつ浅いBPP曲線は、この実験結果だけでは断定できないが、ビフェニル部の再配向運動によるものではないかと推定される。さらに 345 K以上における $T_1$ の温度変化は、フィッティングによって得られた運動のパラメータの値から、既報の誘電率測定によって示唆されている分子長軸の再配向に帰属される。

【結論】4-TCBの過冷却によって非常に広い温度範囲でSm E相における $^1\text{H}$  NMR測定を行なうことが可能であった。これにより、Sm E相における 4-TCB分子のダイナミクスの詳細を明らかにすることができた。

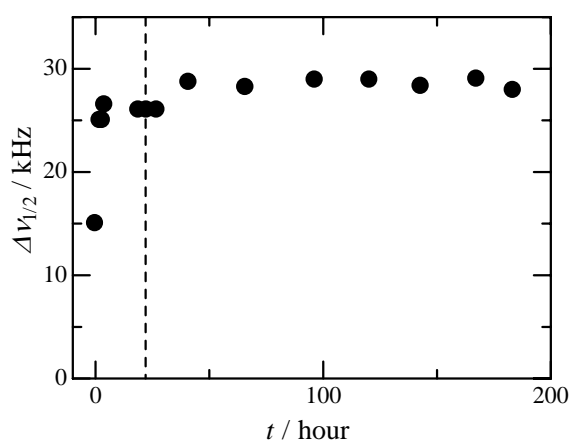


図1 4-TBCにおける $^1\text{H}$  NMR 線幅のアニール時間依存性。時刻0から22時間(図中破線)までは 225 K、それ以降は 255 Kにてアニール。

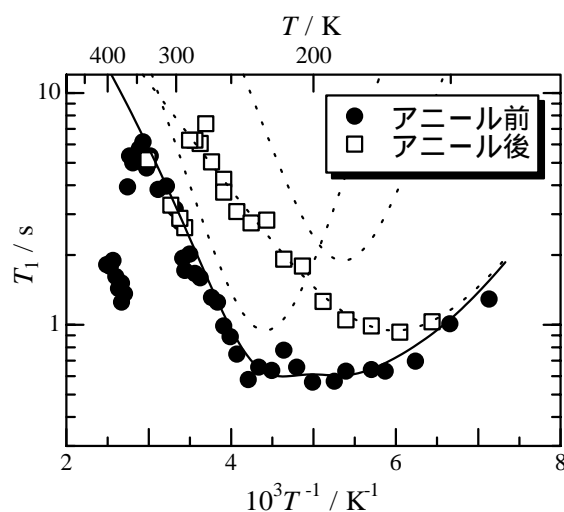


図2 4-TBCの $^1\text{H}$  NMR  $T_1$ 温度依存性