

Molecular Orientation and Phase Transition of 7CB—n-heptane Binary System

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/45377

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



7CB－ノルマルヘプタン二成分系液晶の
分子の配向性と相転移

Molecular Orientation and Phase Transition of
7CB－*n*-heptane Binary System

金沢大学大学院自然科学研究科
物質科学専攻

氏 名 熊谷 翼秀

Abstract

4-*n*-heptyl-4'-cyanobiphenyl (7CB) exhibits only the nematic (N) phase as liquid crystal phase. By adding *n*-heptane as solvent, the smectic A (SmA) phase was induced in 7CB-*n*-heptane system. The orientational order of *n*-heptane and 7CB molecules in the N phase and the SmA phase of the 7CB-*n*-heptane binary system was investigated by ^2H and ^{13}C NMR spectroscopy, respectively. In the SmA phase, *n*-heptane's orientation is low compared with in the N phase. This result shows that *n*-heptane centers around the side chain of 7CB in the SmA phase, although *n*-heptane distributes randomly in the N phase. The increase in the mobility of the alkyl chain region corresponding to an increase in the amount of *n*-heptane enhanced the micro-segregation of the core and the alkyl chain region and contributed to the formation of the SmA phase for this system. The actual amount of *n*-heptane molecule adsorbed in the SmA phase was assessed by ^2H and ^{13}C NMR for the coexistence state of the isotropic liquid and the SmA phase.

学位論文要旨

【序論】

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-アルキル-4'-シアノビフェニル (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 にノルマルヘプタンを加えると、マイクロ相分離が促進され、SmA 相が発現する^[1]。7CB-ノルマルヘプタン二成分系の組成は、アルキル鎖の見かけの長さ n^* であらわされる^[2]。

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

ここで x は、ノルマルヘプタンのモル分率である。7CB にノルマルヘプタンを加えていくと、 $n^* \approx 7.5$ 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いる。

7CB-ノルマルヘプタン二成分系で誘起される SmA 相の発現をより詳細に理解するためには、分子の配向性などのミ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、分子の配向性と N-SmA 相転移の関係を明らかにする必要がある。液晶相での分子の配向性を調べるには、核磁気共鳴 (NMR) が有効な手段となる。本研究では、 ^2H と ^{13}C の NMR により 7CB-ノルマルヘプタン二成分系の分子の配向性を調べ、分子の配向性と相変化との関係を議論した。

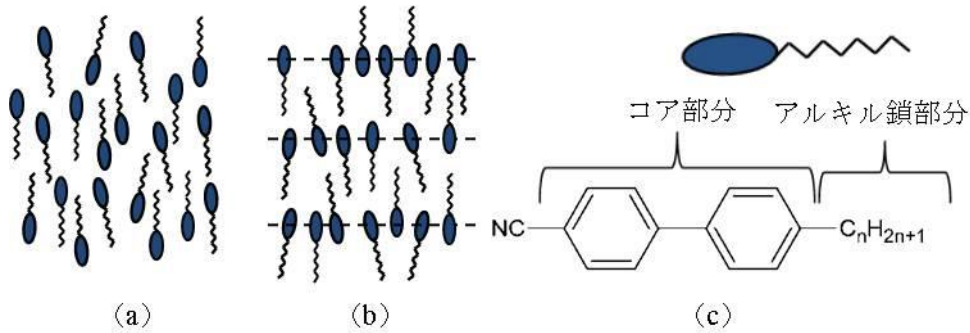


図1 N相(a), SmA相(b)とnCB(c)の構造

【実験】

測定試料は、ノルマルヘプタン(d16)と7CBを混ぜ合わせて調製した。 ^2H , ^{13}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。 ^2H NMR スペクトルは四極子エコー法で測定した。 ^{13}C NMR スペクトルは、 $\pi/2$ パルスの後、 ^1H 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】

① ノルマルヘプタンの配向性

ノルマルヘプタンの配向性は、 ^2H NMR により調べた。図2に、258 K で測定した $n^* = 7.2$ の ^2H NMR スペクトルを示す。 $n^* = 7.2$ は 258 K では N 相であり、核四極子相互作用により分裂した四対のピークが得られた。これらはそれぞれ、三種類のメチレン基 (A, B, C) とメチル基に帰属される。図2にそれぞれのピークの帰属を示した。それぞれの重水素のサイトでの四極子分裂幅 $\Delta\nu_i$ ($i = \text{A, B, C, CD}_3$) は次の式で書かれる。

$$\Delta\nu_i = \frac{3}{2} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right)_i S'_i \frac{1}{2} (3 \cos^2 \gamma_i - 1) \quad (2)$$

ここで γ_i は、それぞれの重水素のサイトでの電場勾配テンソルの z 主軸と、分子長軸のなす角度である。 S'_i はそれぞれの重水素のサイトでのオーダーパラメーターであり、分子軸の熱揺らぎと分子内運動による影響を受ける。 $e^2 Q q / h$ は核四極子結合定数であり、結晶相での ^2H NMR スペクトルからメチル基とメチレン基に対してそれぞれ 53 kHz, 167 kHz と求められた γ_i はメチル基とメチレン基に対してそれぞれ 33° と 90° をそれぞれ使った。

図3に、各試料のメチル基の S' の温度変化を示した。温度は換算温度 $\tau = (T - T_{\text{IL}}) / T_{\text{IL}}$ で表されている。ここで T_{IL} は等方性液体から液晶相への転移温度である。 ^2H NMR により得られた等方性液

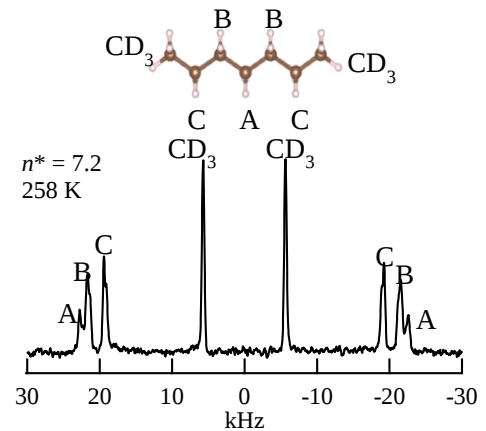


図2 液晶相での $n^* = 7.2$ の ^2H NMR スペクトルと帰属。

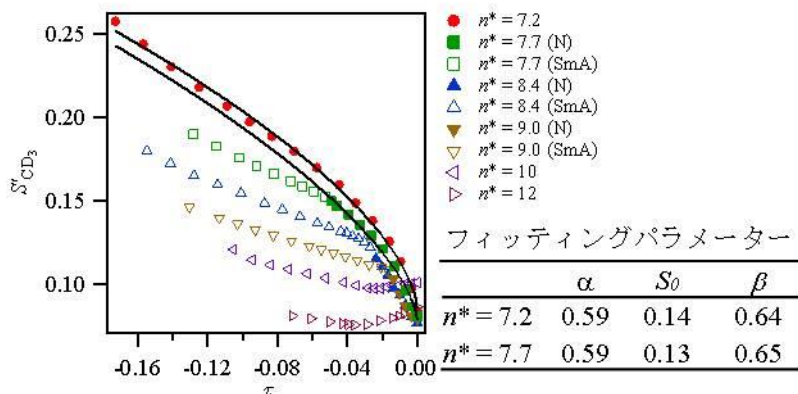


図3 S'_{CD3} の温度変化

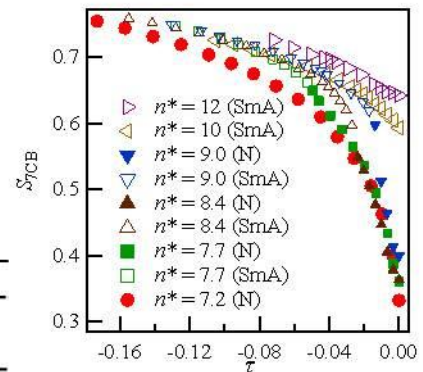


図4 S'_{7CB} の温度変化

体から液晶相への転移温度 T_{IL} は $n^* = 7.2, 7.7, 9.0, 10, 12$ でそれぞれ 312 K, 304 K, 297 K, 291 K, 285 K, 278 K だった。

$n^* = 7.2$ は液晶相として N 相のみを示す試料であり、 $n^* = 7.7$ は降温に伴い N 相から SmA 相へと相転移する試料である。N 相から SmA 相への相転移でノルマルヘプタンの配向性がどのように変化するかを調べるために、 $n^* = 7.2$ と 7.7 のオーダーパラメーター S' の温度変化を比較した。N 相でのオーダーパラメーターの温度依存性は、次の式で表すことができる^[3]。

$$S'_i = \alpha_i (S_{0i} + (1 - S_{0i}) |\tau|^{\beta_i}) \quad (3)$$

ここで、 S_{0i} は T_{IL} での S で、 β_i は臨界指数である。 α_i は分子内運動による寄与をあらわしている。N 相での、 $n^* = 7.2$ と 7.7 の S'_i の温度変化を式(3)でフィッティングした (図 3 の実線)。 $n^* = 7.2$ は液晶相として N 相のみを示すが、 $n^* = 7.7$ は 288 K で N 相から SmA 相へと相転移する。 $n^* = 7.7$ では、SmA 相で得られた S'_i は、N 相でフィッティングした曲線を SmA 相の温度へ外挿したものよりも小さかった。この結果は、SmA 相でノルマルヘプタンの揺らぎが大きくなることを示している。N 相では、7CB のコア部分とアルキル鎖部分の分離がないため、ノルマルヘプタンの周りには 7CB のビフェニル基やアルキル鎖がある。しかし、SmA 相ではコア部分とアルキル鎖部分がそれぞれ集まる。SmA 相では、ノルマルヘプタンは 7CB のフレキシブルなアルキル鎖部分に入るため、ノルマルヘプタンの揺らぎは大きくなる。

$n^* = 8.4, 9.0$ では、N 相から SmA 相への相転移で S'_{CD3} の温度変化の傾向が急激に変化した。この結果から、 n^* が大きくなるにつれて、ノルマルヘプタンの配向性は、N 相から SmA 相への相転移の影響を大きく受けるようになることがわかった。また、 n^* が大きくなるにつれて S'_{CD3} は小さくなり、SmA 相でのアルキル鎖領域の運動性が促進される。これがマイクロ相分離を促進し、SmA 相の形成をもたらしていると考えられる。

②7CB の配向性

7CB の配向性は、 ^{13}C NMR により調べた。 ^{13}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_{7CB} を次の式で求めることができる^[4]。

$$S_{7CB} = a \cdot \Delta\delta + b \quad (4)$$

ここで、 a と b は経験的パラメーターである。図4は、各試料で求められたオーダーパラメーター S_{7CB} の温度変化である。 $n^* = 7.2$ は液晶相としてN相のみを示し、 $n^* = 10, 12$ はSmA相のみを示す。 $n^* = 7.7, 8.4, 9.0$ は温度を下げていくとN相があらわれた後にSmA相を示す。N相からSmA相への相転移温度は $n^* = 7.7, 8.4, 9.0$ でそれぞれ288 K, 289 K, 287 Kである。 $n^* = 7.7$ では、 S_{7CB} はN相では $n^* = 7.2$ とほぼ同じ値を取るが、SmA相への相転移で $n^* = 7.2$ の値より若干大きくなる。これは、N相からSmA相への相転移温度で S_{7CB} がわずかに上昇することを意味する。この結果は、SmA相では7CBの熱揺らぎが抑えられていることを示している。これは、SmA相では7CBの固いコア部分が集まって層状の構造が形成されるためである。また、 $n^* = 8.4, 9.0$ ではN相からSmA相への相転移温度で S_{7CB} は大きく上昇する。従って、 n^* が大きくなるにつれて、N相からSmA相への相転移で、ミクロ相分離が強く促進されることを示している。

③等方性液体からSmA相への相転移

MHPOBC-ノルマルオクタン二成分系では、温度が下がるにつれてSm相のアルキル鎖領域に取り込まれるノルマルオクタンの量が増え、層間隔が広がり、ノルマルオクタンの配向性が低くなることが知られている^[5]。同様の振る舞いが7CB-ノルマルヘプタン二成分系に対しても予期される。

図5に、 $n^* = 12$ のノルマルヘプタンのメチル基のオーダーパラメーターと S'_{CD3} の温度変化を示す。SmA相のみを示す $n^* = 12$ では、温度の減少とともに、269 Kよりも高温では S'_{CD3} は減少した。通常、温度が下がると熱揺らぎは抑えられるため、液晶相での配向オーダーパラメーターは、温度の減少と共に大きくなる。 $n^* = 12$ での269 Kよりも高温でのオーダーパラメーターの変化は、MHPOBC-ノルマルオクタン二成分系のSm相で見られた現象と関係している可能性がある。

$n^* = 12$ では、等方的に回転しているノルマルヘプタンと配向したノルマルヘプタンが共存している温度範囲は、 2H NMRにより279 K~267 Kと求められた。配向したノルマルヘプタンは、7CB-ノルマルヘプタン二成分系のSmA相に取り込まれたノルマルヘプタンに対応する。等方的に回転しているノルマルヘプタンは、SmA相領域の外側のノルマルヘプタンに対応する。7CBノルマルヘプタン二成分系のSmA相に取り込まれたノルマルヘプタンの割合 $C_{heptane}$ は、次の式を使って 2H NMR スペクトルの強度から求めることができる。

$$C_{heptane} = \frac{I_{LC}^D}{I_{iso}^D + I_{LC}^D} \quad (5)$$

ここで、 I_{iso}^D と I_{LC}^D はそれぞれ、 2H NMR スペクトルの等方的な成分と配向している成分のピークの強度である。等方性液体とSmA相の共存状態でのSmA相を形成している7CBの割合 C_{7CB} は、 ^{13}C NMR スペクトルにより、以下の式を使って求めることができる。

$$C_{7CB} = \frac{I_{LC}^C}{I_{iso}^C + I_{LC}^C} \quad (6)$$

ここで、 I_{iso}^C と I_{LC}^C はそれぞれ、等方性液体と SmA 相のピークの強度である。等方性液体と SmA 相の共存状態での、SmA 相での実際の n^* 、 n_{act}^* は、SmA 相での実際のノルマルヘプタンのモル分率 $x_{heptane}^*$ を使って次のように書くことができる。

$$n_{act}^* = 7 + \frac{7x_{heptane}^*}{1 - x_{heptane}^*} \quad (7)$$

$$x_{heptane}^* = \frac{C_{heptane}x_{heptane}}{C_{7CB}x_{7CB} + C_{heptane}x_{heptane}} \quad (8)$$

ここで $x_{heptane}$ と x_{7CB} はそれぞれ、試料全体でのノルマルヘプタンと 7CB のモル分率である。 $x_{heptane}$ と x_{7CB} はそれぞれ、 $n^* = 12$ に対しては、0.42 と 0.58 である。

$n^* = 12$ の n_{act}^* の温度変化を図 6 に示した。279 K ～ 277 K では温度を下げると n_{act}^* は大きく上昇した。これは、温度を下げるにつれてノルマルヘプタンが SmA 相に取り込まれていくためだと考えられる。その一方で、277 K ～ 269 K では温度を下げて n_{act}^* はほとんど変化しないが、ノルマルヘプタンのオーダーパラメーターは減少する。従って、 $n^* = 12$ の 277 K ～ 269 K での降温に伴うノルマルヘプタンのオーダーパラメーターの減少は、ミクロ相分離が緩やかに発達していき、アルキル鎖部分にノルマルヘプタン分子が入っていくためだと考えられる。

参考文献

- [1] Yamaoka et al. J. Chem. Phys. 135 (2011) 044705.
- [2] K. Saito and M. Sorai, Chem. Phys. Lett 366 (2002) 56.
- [3] Chirtoc et al. J. Thoen, Liq. Cryst. 31 (2004) 229.
- [4] Tong et al. Liq. Cryst. 22, 165(1997).
- [5] Hiraoka et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 509 (2009) 743.

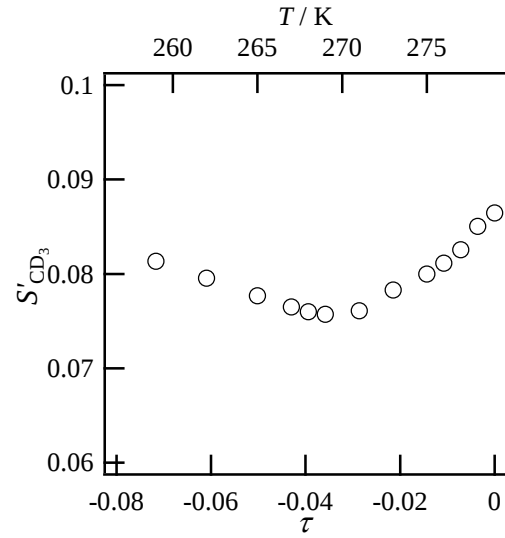


図 5 $n^* = 12$ の S'_{CD3} 温度変化

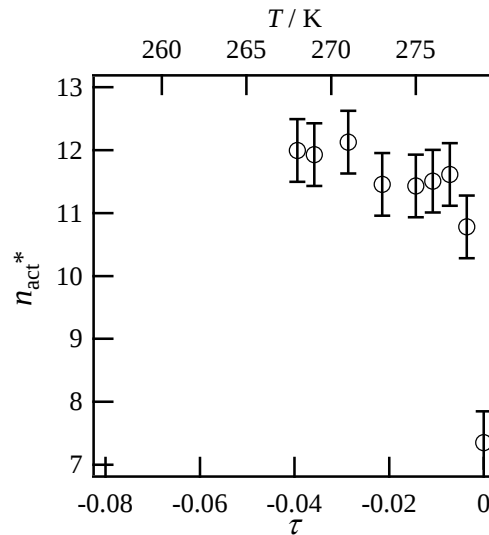


図 6 $n^* = 12$ の n_{act}^* の温度変化

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

7CB－ノルマルヘプタン二成分系液晶の分子の配向性と相転移

2. 論文提出者 (1) 所 属 物質科学 専攻

(2) 氏 名 熊谷 翼秀

3. 審査結果の要旨（600～650字）

本審査委員会は、提出学位論文に対する個別審査を行うとともに、平成27年12月24日の予備審査会と平成28年1月28日の口頭発表会の結果を踏まえ、以下のように判定した。液晶は一般に、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。近年、これら二種類の液晶の生成機構が組み合わさってできるハイブリッドな液晶の性質が注目されている。サーモトロピック液晶 4-シアノ-4'-n-ヘプチルビフェニル (7CB) は単体ではネマチック相のみを示すが、7CB とノルマルヘプタンの二成分系においては、ヘプタンの濃度が高くなるとスメクチック相が発現する。本論文では、7CB－ノルマルヘプタン二成分系液晶について分子の磁場配向性の温度変化と濃度変化を調べた。ヘプタン濃度が高くなると、液晶内のヘプタンの配向性秩序パラメータは温度低下とともに減少した。通常、温度が下がると分子の熱的揺動が抑えられ、配向性秩序パラメータは増加する。この7CB－ノルマルヘプタン二成分系液晶における配向性秩序パラメータの特異な温度変化の原因を明らかにするため、液晶の内部構造を詳細に解析した。この結果、温度が低くなると、7CB のリジッドなコア付近に存在するヘプタンが徐々にフレキシブルな 7CB のアルキル鎖付近に移動し、ヘプタンの配向性が低下するとともに液晶のマイクロ相分離構造が発達することが明らかになった。以上の結果は、液晶内部の状態変化に関する新たな知見を与えるものであり、委員会は本論文が博士(理学)論文に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士 (理 学)