

## 強誘電性液晶HS927SOとHS928SOの相転移

福井 稔・岡田俊治

### §1 はじめに

最近我々の身の囲りに液晶 (liquid crystal) を用いたテレビや時計などが、ごく普通に見られるようになり、“液晶”という言葉も普通に使われるようになった。液晶は、1888年にオーストリアのライニッツア(Reinitzer)がコレステロール中に液晶物質を発見し、翌年にドイツのレーマン (Lehmann) が偏光顕微鏡で観察して、異方性結晶に特有な複屈折性を、この液体に見い出して、液晶という名前をつけたことから始まった。通常物質では、温度を上げると、熔融温度で結晶 (固体) から液体に直接変化するが、液晶では、熔融温度で、まず不透明で濁った液体に変化し、さらに昇温すると、透明な通常の液体になる。この中間的液体を液晶といい、その状態を液晶相という。液晶とは、分子の占める位置と分子軸の方向が、固体結晶のように完全に三次元的な規則性を持つ状態と、通常の液体のように、全く不規則な状態との中間的状态であり、分子の配列に、まだ規則性を持っている状態である。液体的流動性を持ちながら、構造的規則性があるため、光学的及び電気的異方性が生まれ、巾広い応用が生まれる。

1964年ハイルマイヤー (Heilmeyer) が、わずか10V以下の電圧で働くカラー表示器を発表して以来、液晶の研究がさかんになり始め、液晶が多く合成されることとなった。さらに1975年にマイヤー (Meyer) が、自発分極を持ち、強誘電性を示す液晶を、分子構造の対称性に関する考察に基づいて、合成した。強誘電性液晶は、高速表示器などへの応用と物理的興味のため次々と合成され、さかんに研究されている<sup>1-6)</sup>。

我々は、強誘電性液晶 The (-)-4-(2'-methylbutyl) benzoate esters of the 4-n-alkoxybenzoic acids (以下ではHS-927SOと略す)<sup>7)</sup>と the (-)- $\alpha$ -cyano-4-(2'-methylbutyl) cinnamate esters of 4-n-alkoxybenzoic acids (HS-928SOと略す)<sup>7)</sup>の相転移を示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimetry: DSCと略す) による熱測定と誘電率、電子スピン共鳴の測定を行なって調べた。HS-927SO, HS-928SOはともに、固相と液相の中間温度で、スメクティックA相になる。さらに、降温時にのみ、スメクティックA相より低温側にスメクティックC\*相があらわれるという単変 (モノトロピック) 転移を起す。スメクティックC\*相は、強誘電性を示し、分子はラセン層状構造になり、分子の持つ電気分極がラセン状に回転している構造となる。我々は相転移にともなって変化する液晶の構造を調べるため、DSC測定によって、H

S-927SOとHS-928SOの相転移の確認と転移エンタルピーを求めた。誘電率の測定によって、スメクティックC\*相の強誘電性の確認を行なった。さらに液晶相において、磁場によって分子の整列を行なって電子スピン共鳴(ESR)の測定を、行なった結果を報告する。

§2 液晶の種類と構造

液晶物質の大多数は、細長い棒状分子か又は扁平な板状分子構造の有機化合物からなっている。その分子の配列構造の違いにより液晶は分類される。棒状分子の液晶は、ネマティック(N)、コレステリック(Ch)、スメクティック(S)液晶の三つに分類される。それぞれの液晶の分子配列を図1に示す。液体では分子の重心及び配向は全く不規則であるが、N液晶では、分子の重心の位置は不規則であるが、分子は一方向に整列している。Ch液晶では、分子は層状に配列して、分子の向きは層内に整っている。隣りの層における分子の配列方向は、少しずつずれて回転している。全体的には、ラセン構造になっている。S液晶では、分子の重心は、一次元的秩序があり、層状構造になる。分子は、層にはほぼ垂直に整列しているが、そのわずかな差異によって、S液晶はさらに細かく分類される。発見の順に、S<sub>A</sub>、S<sub>B</sub>、……と名付けられているS相がある。例えば、S<sub>A</sub>相では、層状構造の面に垂直に分子が整列している。S<sub>C</sub>相では、分子軸が層の法線から少し角度をもって傾いている。スメクティックC\*相(S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相)は、S<sub>C</sub>相のように分子の傾きが一定であるが、方位角が隣接する層について、少しずつずれ、回転して、層の法線にそって

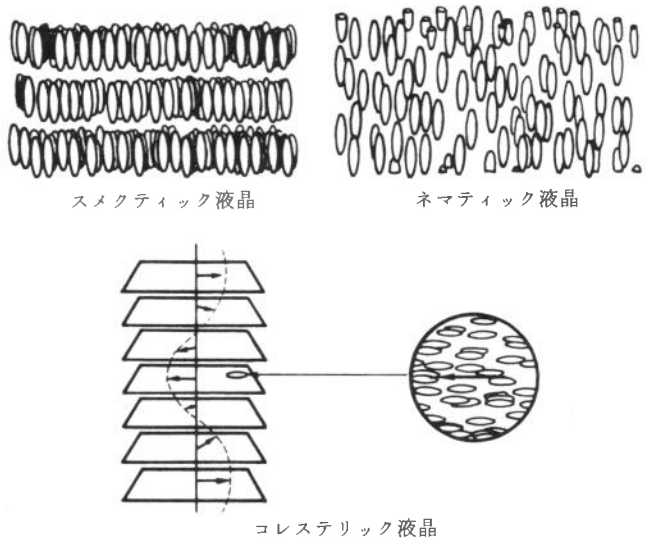


図1 3種類の液晶分子配列<sup>1)</sup>

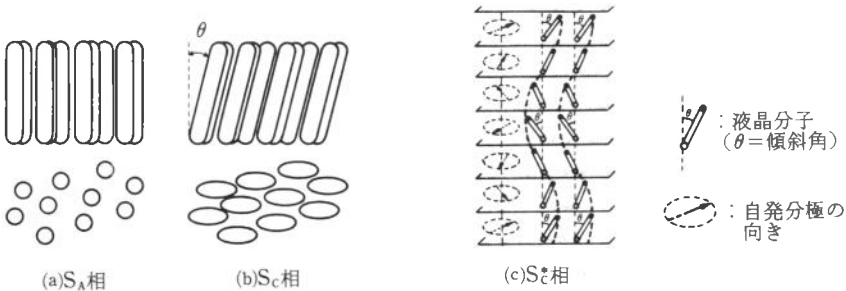


図2 S<sub>A</sub>相, S<sub>C</sub>相, S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相の構造<sup>2)</sup>

進めば、分子の方向がラセン状に回転している構造となる。S<sub>c</sub>\*相は分子が不斉炭素を含んでいると現われ、分子軸に垂直に自発分極を持っている。メイヤーは、DOBAMBC (p-decyloxybenzylidene-p'-amino-2-methylbutyl-cinnamate)を合成して、初めて強誘電性 S<sub>c</sub>\*液晶を発見した。S<sub>A</sub>, S<sub>C</sub>, S<sub>c</sub>\*液晶の構造を図2に示す。液晶は、温度の変化によって次々と相転移を起しながら、構造を変えていく。S<sub>c</sub>\*相が現われる相系列は、次のようなものがある。

- ① 固体 (K) -S<sub>c</sub>\*-S<sub>A</sub>-液体 (I<sub>so</sub>)
- ② K -S<sub>c</sub>\*-S<sub>A</sub>-C<sub>n</sub>-I<sub>so</sub>
- ③ K -S<sub>c</sub>\*-C<sub>n</sub>-I<sub>so</sub>
- ④ K -S<sub>c</sub>\*-I<sub>so</sub>

HS-927SOとHS-928SOは、共に①の相転移を起す。

### §3 HS-927SOとHS-928SO

この液晶は、J. W. Goodby と T. M. Leslie<sup>7)</sup>によって合成され、顕微鏡観察によって液晶相転移が確認された。HS-927SO, HS-928SOは共に安息香酸フェニルエステル系液晶であり、n-アルコキシ鎖の長さが違う一連のグループの中の1つの液晶である。HS-927SOは、(-1)-4-(2-メチルブチル)ベンゼンと、4-n-アルコキシ安息香酸のエステルで、分子式は、

HS-927SO : (-)-4-(2'-methylbutyl) benzoate ester of 4-n-octyloxy benzoic acid



である。この系列のエステルは n = 5 ~ 16まで合成されている。n ≥ 7の液晶の相転移は

表1 HS-927SO グループの相転移<sup>7)</sup>  
( ) は単変相転移 n=14が HS-927SO

n	I <sub>so</sub> -S <sub>A</sub>	S <sub>A</sub> -S <sub>c</sub> *	m. p.
5	(48.0)	—	63.0
6	55.0	—	39.0
7	53.0	(19.0)	35.0
8	58.0	(32.0)	33.0
9	57.0	(32.0)	56.0
10	59.5	(35.0)	52.0
12	60.0	(35.5)	55.0
14	60.0	(35.0)	40.0
16	60.2	(34.5)	49.0

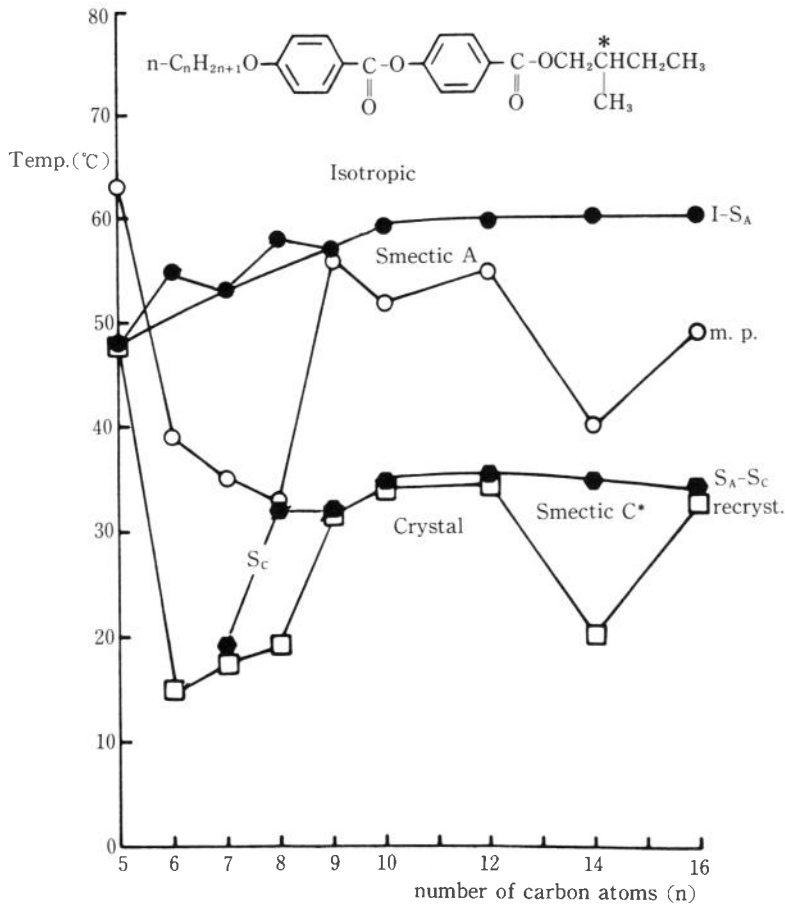
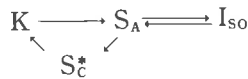


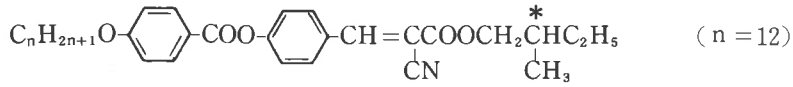
図3 HS-927SO グループの炭素原子数に対する相転移の依存性<sup>7)</sup>



という過程を経る。K：結晶相，S<sub>A</sub>：スメクティックA相，I<sub>so</sub>：液体相，S<sub>C</sub><sup>\*</sup>：カイラル・スメクティックC相を表わす。S<sub>A</sub>→S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相転移は、単変相転移（monotropic transition）であり、降温変化の時にのみ、この転移が起きる。表1と図3には、このシリーズの相転移を、n-アルコキシ鎖の長さ（n）を変えて、調べたものである。HS-927SOはn=14の化合物である。結晶相から温度を上昇させると、融点（m. p.）で、結晶相→S<sub>A</sub>相への転移が起り、さらにI<sub>so</sub>相（液相）（●印）へ転移する。液相から温度を下げる時、I<sub>so</sub>-S<sub>A</sub>転移（●印）を経てS<sub>A</sub>相になり、S<sub>A</sub>-S<sub>C</sub><sup>\*</sup>転移（●印）を経て、結晶相へ転移（□印）する。図から明らかのように、n=7~10で、I<sub>so</sub>-S<sub>A</sub>転移点とS<sub>A</sub>-S<sub>C</sub><sup>\*</sup>転移点に、nについての偶奇性がある。n=8, 14では、比較的再結晶化温度が低いので、S<sub>C</sub><sup>\*</sup>相の温度範囲が広い。

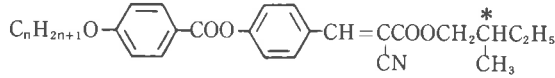
HS-928SOは、α-シアノ-4-ヒドロキシシンナミック酸のエステルであり、分子式は

HS-928SO



(-)- $\alpha$ -cyano-4-(2'-methyl-butyl) cinnamate ester of 4-n-dodecyloxy-benzoic acid  
 である。この化合物の  $n = 5 \sim 16$  までのシリーズの相転移点を、表 2 と図 4 に示す。 $n$  が小さい

表 2 HS-928SO グループの相転移温度<sup>7)</sup>  
 ( ) は単変相転移  $n=12$ が HS-928SO である。



n	Iso-Ch	Ch-S <sub>A</sub>	Iso-S <sub>A</sub>	S <sub>A</sub> -S <sub>C</sub> <sup>‡</sup>	m. p.
5	(71.0)+	—	—	—	92.7
6	(82.0)	(67.0)	—	—	82.2
7	(82.6)	(74.1)	—	(58.0)	74.9
8	(85.6)	(82.5)	—	(60.6)	86.0
9	(86.6)	(85.5)	—	—	86.7
10	—	—	87.7	—	86.1
12	—	—	89.0	(71.7)	81.4
14	—	—	91.0	—	84.0
16	—	—	92.3	—	87.5

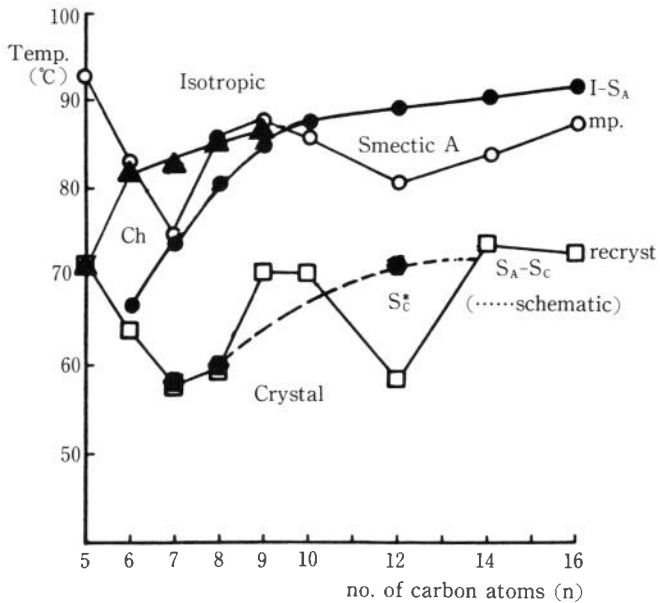
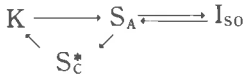


図 4 HS-928SO グループの炭素原子数に対する相転移の依存性<sup>7)</sup>

化合物では、降温時に、コレステリック相 (Ch 相) があらわれる。n ≥ 10 では、Ch 相は現われず、I<sub>so</sub>→S<sub>A</sub>相へと直接転移する。このシリーズの化合物は、HS-927SOグループより融点が高い。HS-928SOはn = 12であり、HS-927SOと同じ相転移過程を示し、同様に単変相転移を起し、強誘電相のS<sub>c</sub>\*相が出現する。



2種類以上の液晶を混合すると、共晶を作って液晶相の温度範囲が広がるということが知られている。HS-927SOとHS-928SOの混合物も液晶相が広がる。図5にその相図を示す。HS-927SO (75%) とHS-928SO (25%) の組成では、S<sub>c</sub>\*相は、38～10℃に温度範囲が広がる。この混合液晶は、室温で、強誘電相になり、応用に適することになる。

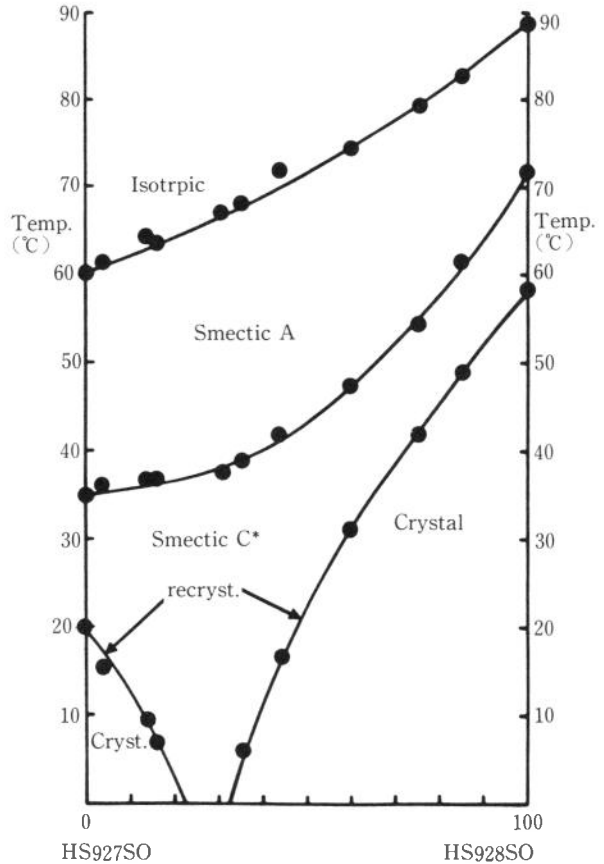


図5 HS-927SO と HS-928SO との混合液晶の相図<sup>7)</sup>

#### §4 DSC (示差走査熱量計) による熱測定

Goodby, Leslie によると、HS-927SOとHS-928SOは、共にそのグループの中では再結晶化温度が低いので、S<sub>c</sub>\*相の温度範囲が広く、室温近くの温度でS<sub>c</sub>\*相が現われる。まず液晶の転移温度を知るため、DSC測定を行なった。用いた装置はDSC-823(理学電機)である。試料は、数mg程度をアルミバンに入れ、クランプでふたをした。温度掃引速度は0.5～10℃/分の範囲で変化させて測定した。比熱の更正にはα-アルミナを用い、融解熱と温度更正には、インジウムを用いた。

##### 4-1 HS-927SO

昇温掃引 (heating run) におけるDSCの測定結果を図6に示す。46.9℃ (T<sub>KA</sub>) におけるピークは結晶 (K相) から液晶S<sub>A</sub>相への転移によるものであり、60.9℃ (T<sub>AI</sub>) は、S<sub>A</sub>相から液体 (I<sub>so</sub>相) への転移を示す。転移温度は、DSCの谷の最大斜面における接線が基線と交わる点の温度

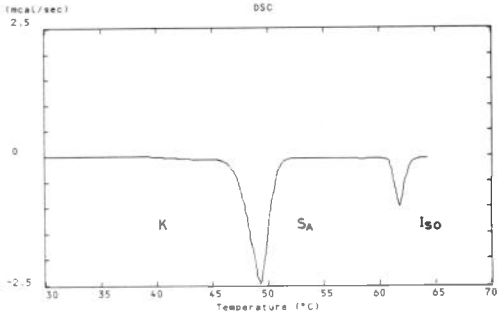


図6 HS-927SOのDSC. 昇温速度 1°C/分, 試料 8.2mg

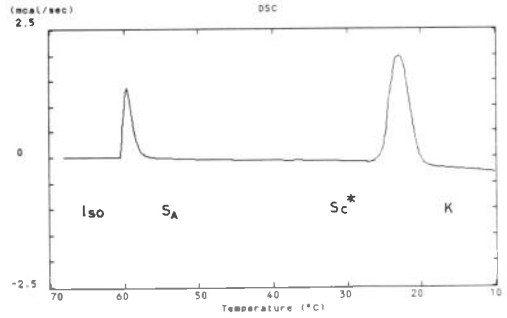


図7 HS-927SOのDSC. 降温速度 4°C/分

を取った。 $T_{KA}$ ,  $T_{AI}$ は $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 程度のばらつきがあるが、温度の掃引速度によらず、ほぼ一定である。 $T_{AI}$ は、表1の温度とほぼ同じであるが、 $T_{AI}$ は少し高温になっている。

降温掃引 (Cooling run) 時のDSCの結果を図7に示す。高温側のピークは、 $I_{SO} \rightarrow S_A$ 相への転移にあたり、 $T_{IA} = 60.8^\circ\text{C}$ である。 $T_{AI}$ とほぼ同じでヒステリシスは観測されない。低温側のピークはK相への転移にあたる。この温度  $T_{CK}$ は掃引速度に応じて変わり、速い時ほど低温で観測される。5°C/分の時、 $T_{CK} \sim 24^\circ\text{C}$ 、2°C/分の時、 $T_{CK} \sim 27^\circ\text{C}$ である。また過冷却状態であるので、この転移が始まると、発生する凝固熱のため、試料温度の上昇が起こり、このピークの形は異常に歪むことが多い。

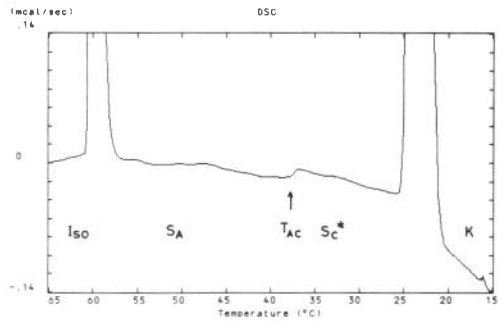
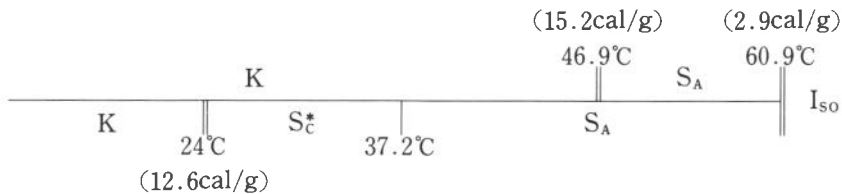


図8 HS-927SOのDSC. 降温速度 5°C/分

DSCレンジを20倍拡大した降温測定結果を図8に示した。37°C付近に比熱の増大を示す小さなステップが見られる。これは  $S_A \rightarrow S_A^*$ 相への転移を示すものと思われる。他の転移が、一次転移であり潜熱の発生があるのに対し、 $S_A \rightarrow S_A^*$ 転移は潜熱がなく、二次転移であることが確認できた。HS-927SOの転移過程をまとめると、



となる。中央線の上側が昇温時、下側が降温時を示す。また( )内は転移エンタルピー $-\Delta H$ である。転移点における  $\parallel$  線は一次転移を表し、 $|$  線は二次転移を表す。

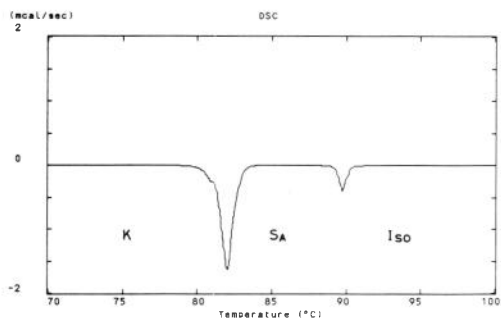


図9 HS-928SOのDSC. 昇温速度 2℃/分, 試料 2.8mg

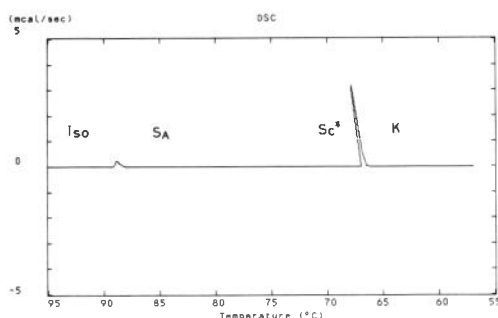


図10 HS-928SOのDSC. 降温速度 1℃/分

#### 4-2 HS-928SO

昇温掃引におけるHS-928SOのDSCの結果を図9に示す。HS-927SOの場合と同じように、二つのピークが観測できる。低温側ピーク( $T_{KA}=80.8^{\circ}\text{C}$ )は、K相 $\rightarrow$ S<sub>A</sub>相への転移であり、高温側のピーク( $T_{AI}=89.2^{\circ}\text{C}$ )はS<sub>A</sub>相 $\rightarrow$ I<sub>SO</sub>相への転移を示す。二つの転移温度は、 $T_{KA}$ 、 $T_{AI}$ は Goodby, Leslie の結果と一致する。

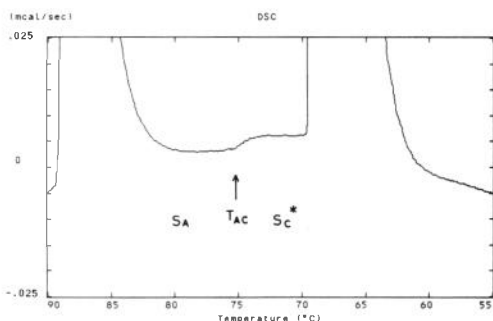
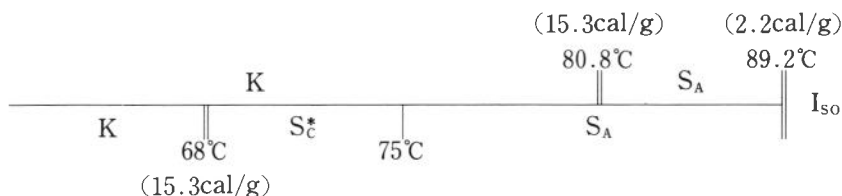


図11 HS-928SOのDSC. 降温速度 8℃/分

図10に降温掃引によるDSCの観測結果を示す。I<sub>SO</sub>-S<sub>A</sub>転移にはヒステリシスは無い。再結晶化するS<sub>C</sub>\*-K相転移は過冷却が起るので、掃引速度に応じて変わる。図11にDSC感度を上げた測定を示す。75℃に見られるステップ状変化が、S<sub>A</sub> $\rightarrow$ S<sub>C</sub>\*相転移である。S<sub>A</sub>-S<sub>C</sub>\*相転移は、二次転移であり、比熱変化はHS-928SOでは小さい。HS-928SOの転移温度と転移エンタルピーは次のようになる。



#### 4-3 HS-927SO・HS-928SOの混合液晶

図5によると、HS-927SOとHS-928SOの3:1の混晶では、再結晶温度が零度以下に下がることを示している。室温で、S<sub>C</sub>\*相になることを示す。我々は、この混合比で混合液晶を作り、DSCで、相転移を調べた。図12は、昇温過程におけるDSC、図13には、降温時のDSC測定結果を示す。 $T_{KA}=38^{\circ}\text{C}$ 、 $T_{AI}=64^{\circ}\text{C}$ である。 $T_{CK}=10.5^{\circ}\text{C}$ 、図13を拡大するとS<sub>A</sub> $\rightarrow$ S<sub>C</sub>\*相転移が確認でき、温度  $T_{AC}=37^{\circ}\text{C}$ である。 $T_{AI}$ と $T_{AC}$ は、Goodby, Leslie のデータと一致する。しかし、



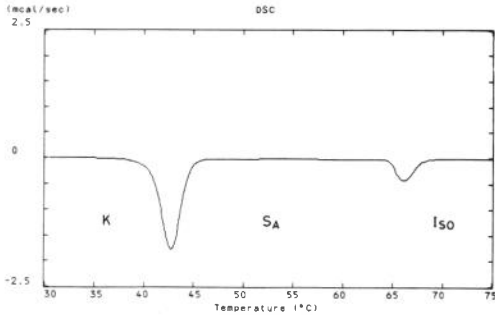


図12 HS-927SO と928SO の混合液晶のDSC  
混合比=3:1 昇温速度4℃/分

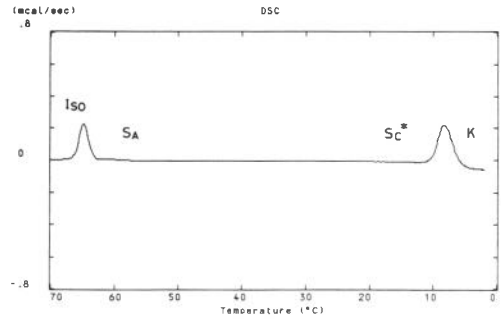
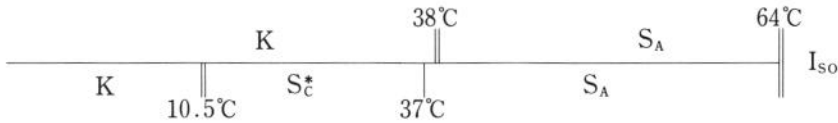


図13 HS-927SO と928SO の混合液晶のDSC  
混合比=3:1 降温速度2℃/分

再結晶化温度  $T_{CK}$  は、 $10.5^{\circ}\text{C}$  と高く、彼らの予想と一致しない。融点  $T_{AI}$  と二次相転移である  $S_A - S_C^*$  相転移温度  $T_{AC}$  が、それぞれ、Goodby, Leslie のデータと一致していることを考慮すると、混合物の混合濃度には、大きな実験的誤差はないと考えられる。再結晶化は、過冷却の起る一次相転移であるので、温度の掃引速度によって転移温度が変わることが、不一致の原因であろう。

HS-927SO (75%) + HS-928SO (25%)



### §5 HS-927SOの誘電率測定

前章では、DSCによって、HS-927SOとHS-928SOの相転移を観測し、相転移点を決めた。降温過程において、 $S_A - S_C^*$ 相転移が確認できた。しかしDSCでは、この相が強誘電相であるか確認できない。この章では、誘電測定を行ない、誘電率の測定と、強誘電相であるか確認を行なう。

#### 5-1 測定装置と液晶セル

液晶の誘電率は、電極を付けた二枚のガラスの間に液晶をはさみ、液晶セルとして、この液晶セルの静電容量を測定して、誘電率を求める。図14に静電容量を測るシステムを示す。LCRメーター(HP4274A)を用いて、100Hz, 200Hz, 1KHz, 4KHz, 20KHz, 100KHzの各周波数

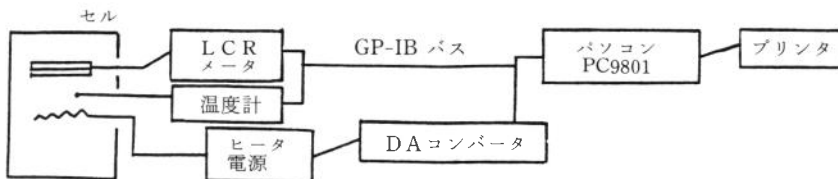


図14 静電容量測定システム

における静電容量を測る。試料セルは、ヒーターによって温度を変化させることができる。試料温度は、デジタル温度計 (TR2114) によって測定される。装置全体は、GP-IB バスでつながれ、パソコン (PC9801m) で制御され、自動測定が行なえるようになっている。

液晶セルは、表面に、透明導電膜 (ITO : indium-tin-oxide) を塗布し、さらにその上に液晶を配向させるために、ポリイミドの膜を付けたガラス (10×8×1 mm<sup>3</sup>) を二枚用意する。ポリエステル繊維で、ポリイミドの表面をこすって、ラビングを行ない、厚さ40~80μm のテフロン又は雲母板をスペーサーにして、ガラス板の間に液晶をはさむ。結晶状の液晶をガラスの間に入れ、温度を上げて液体にし、再度結晶にした後、ガラスの周囲をエポキシ系樹脂で塗りかためる。ガラスの端は予め少し切り取っておき、銀ペーストで、導電膜にリード線を付ける。

### 5-2 HS-927SOの誘電率

顕微鏡観察によると、液晶セル内で液晶は、フォーカル・コニック配向になっている。従ってバイアス電場を加えないで測定する誘電率は、主に分子軸に平行な成分 $\epsilon_{11}$ である。図15に、昇温過程における誘電率の温度変化を示す。低温から、K相、S<sub>A</sub>相、I<sub>so</sub>相へと相転移するにつれて誘電率は、段階的に増加する。測定点がばらついたものは、測定に用いた交流波の周波数が100Hz(電場160V/cm)の時の結果である。以下、200Hz, 1 KHz, 4 KHz, 20KHz, 100KHzの測定値は、高周波の場合ほど、誘電率は小さいが、それほど大きな周波数分散はない。図16に、降温過程における誘電率の温度変化を示す。I<sub>so</sub>-S<sub>A</sub>相転移では、S<sub>A</sub>-I<sub>so</sub>相転移と同じ様に段階的に、誘電率の

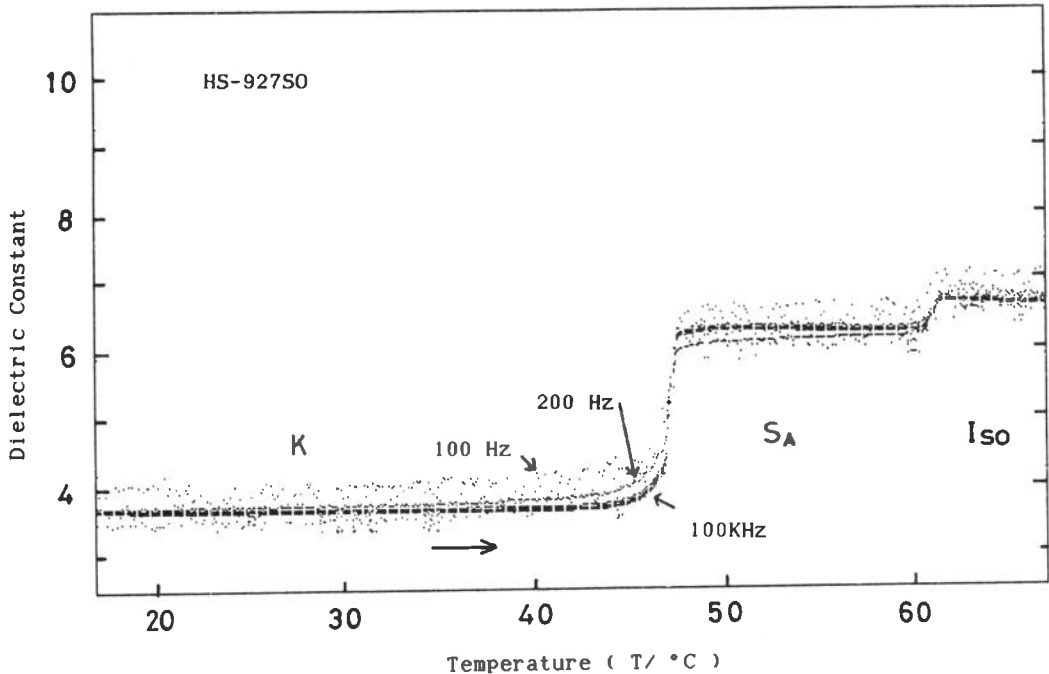


図15 HS-927SO の誘電率の温度変化  
 昇温速度10°C/時間  
 交流電場160V/cm

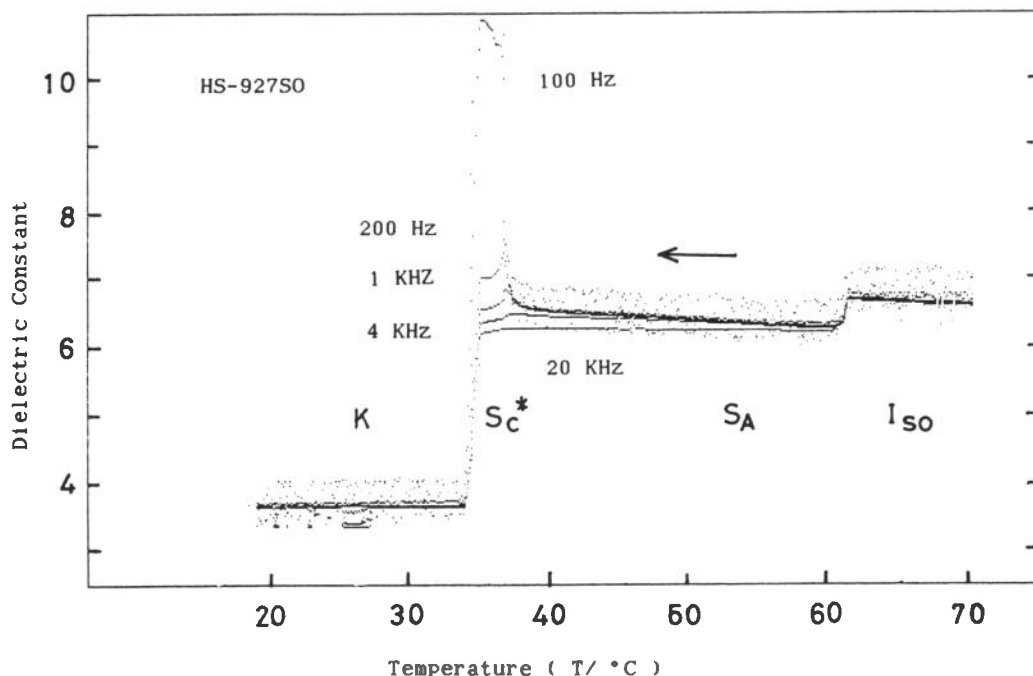


図16 HS-927SO の誘電率の温度変化  
降温速度10℃/時間

変化が見られる。37℃で誘電率の急激な増加がみられる。これは  $S_A$  相から  $S_C^*$  相への転移によるものと思われる。強誘電性をなす自発分極の発生を示していると思われ、特に低周波に対する誘電率が大きい。これは、 $S_C^*$  相における液晶分子の分極の分散は、かなり周波数が低いことを示している。また分極自身の交流電場による反転が起ってしまっている可能性も考えられる。この成分があるかどうか確かめるためには、測定電場の振幅を弱めて、誘電率の変化があるかどうか確かめること、バイアス電場を加えながら、誘電率の測定を行なうことが必要である。この測定で、HS-927SOに、 $S_C^*$  相が存在することが確認できた。

## §6 HS-927SOのESR測定

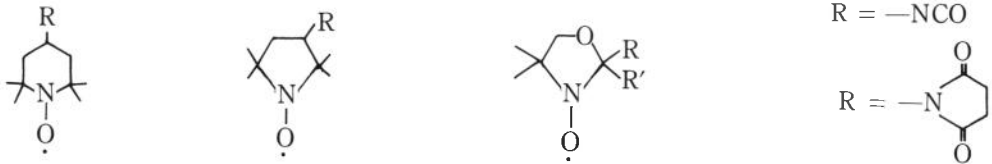
この章では、スピンラベル法を用いて、ESRを測定し、HS-927SOの分子の運動と組織(texture)を調べる。

### 6-1 スピンラベル法<sup>B)</sup>

液晶分子など普通の分子は、偶数個の電子をもち、その2つづつがスピンを逆平行にして分子軌道につめられている。そのため電子の持つスピンは打ち消し合い、電子スピン共鳴(ESRと略す)は起らない。化学反応中のラジカルや有機ラジカルは、ラジカルが奇数個の電子を持ち、対にならない不対電子スピンを持つので、ESRが起る。ESRは、電子スピンの周りの原子の配置の影響を受けるので、周辺の局所的環境変化を知るために用いられる。スピンラベル法とは、

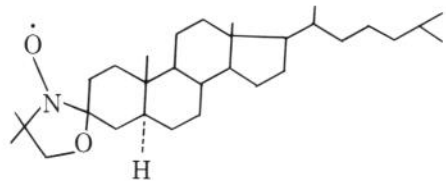
安定有機ラジカルを、生体高分子や生体膜などに結合させ、ラジカルが送ってくるESRの信号を解析して、ラジカルの周辺の局所環境に関する情報を得て、それでもって、母体の生体膜などの構造や運動を知る方法である。我々は、この方法を、液晶に適用し、液晶の組織と運動を知るために用いた。

スピンラベルに用いられるラベル済は、ニトロキシドラジカル類が多い。その化学構造は



という構造であり、不対電子は窒素の  $2p\pi$  軌道に入っている。我々が用いたラベルは、4', 4'-Dimethylspiro [5 $\alpha$ -cholestane-3, 2'-oxazolidin]-3'-yloxyyl である。生体膜脂質のラベルによく使われている。その化学式を、右図に示す。

このラジカルのスピンに外部から磁場を加えると、スピンは磁場に平行な向きと逆向きの二つのエネルギー準位に分かれる。この二つの準位の差に等しいエネルギーをもつ電磁波を加えると、スピンの電磁波を吸収する。これが電子スピン共鳴



である。さらにニトロキシドラジカルの場合電子スピンの、窒素の  $2p\pi$  軌道に入っているため、窒素の核スピンとの超微細相互作用のために、ESRスペクトルは1本の吸収線が、3本に分かれる。3本の吸収線の間隔Aはラジカルに対して、どの方向から、外部磁場をかけたかによって変わる。ラジカルの  $>N-\dot{O}$  基の超微細相互作用の主軸  $xyz$  (図17) 方向に外部磁場をかけたときのAの値は、ラジカルの種類により多少異なるが、

$A_{xx}=5.9G$ ,  $A_{yy}=5.4G$ ,  $A_{zz}=32.9G$  (ガウス) である。外部磁場が分子の主軸に対して傾いてかけられた時は

$$A = (A_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi + A_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + A_{zz}^2 \cos^2 \theta)^{1/2}$$

になる。 $\theta$ ,  $\phi$  は、図17に示した  $xyz$  軸に対する外部磁場の偏角および方位角である。ニトロキシドラジカルのESRスペクトルは、外部磁場をどの方向から加えたかによって変る。換言すれば、磁場に対して、ラジカルがどの方向に向いているかによって変る。したがってESRスペクトルからラジカルの配置を知ることができる。図18にラジカルの配置と磁場の関係に対するスペクトルを模式的に示した。

図18の(a), (b), (c)は、ラジカルが一つの方向に整っている場合であり、単結晶の中のラジカルはこのスペクトルを示す。(d)は、ラジカルがあらゆる方向に向いている場合で、多結晶や無定形試料、アモルファス物質で見られる。(e)は、ラジカルが、一方向に向かないで、速い速度で回転

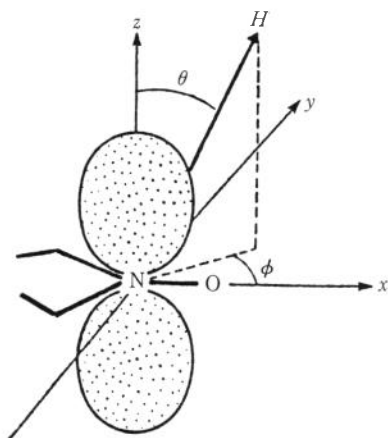


図17 ニトロキンドラジカルの超微細相互作用の主軸  $xyz$

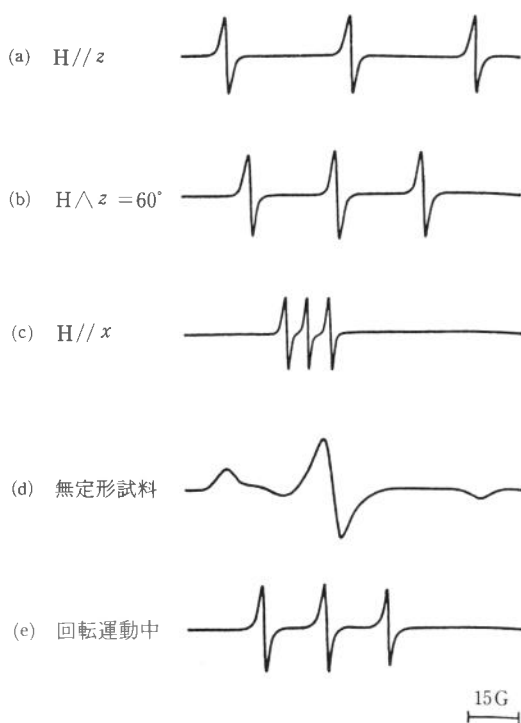


図18 ESRのスペクトル<sup>8)</sup>  
 (a)外部磁場Hがz軸に平行( $\theta = 0^\circ$ ), (b) $\theta = 60^\circ$ , (c) $\theta = 90^\circ$ , (d)磁場に対していろいろな向きをとるラジカル, (e)ラジカルが速やかに回転運動している場合

運動などによって動いている場合である。

## 6-2 HS-927SOのESR

HS-927SOを数十mgをエーテルにとかし、別にスピンラベルもエーテルにとかし充分希釈し、ラベル済がHS-927SOの0.05%程度になるように混合する。直径5φの試料管に入れその後にエーテルを蒸発させる。ESRの測定は、XバンドESRスペクトルメーター(JES-FE1X:日本電子)を用いた。温度は、空洞共振器中の試料管に空気を吹きつける方法で、制御した。温度は±0.2°C以内で一定に保つことができる。図19に、液晶の各相に対応する温度で測定したスピンラベルしたHS-927SOのESRのスペクトルを示す。低温から、結晶相(27°C),  $S_A$ 相へ転移する前の結晶相(38.3°C),  $S_A$ 相(48°C), 液相(70°C)におけるスペクトルである。この測定では、試料を円筒試料管に入れ、何も配向させることは行っていないので、分子軸の方向はランダムである。結晶相のスペクトル(図19(a))では、あらゆる方向を向いた液晶分子に結びついたラベルは、磁場に対して、あらゆる方向を向いているので、各々の向きのスペクトルの重ね合わせたスペクトルになる。これは頂度図18(d)にあたる。しかし、各ラベルは完全に止まっているわけではなく、遅い回転運動をしていることを示している。図19(d)は液相のスペクトルである。スピンラベルは早い回転運動をして、超微細相互作用の異方性は、平均化され消失して、 $A =$

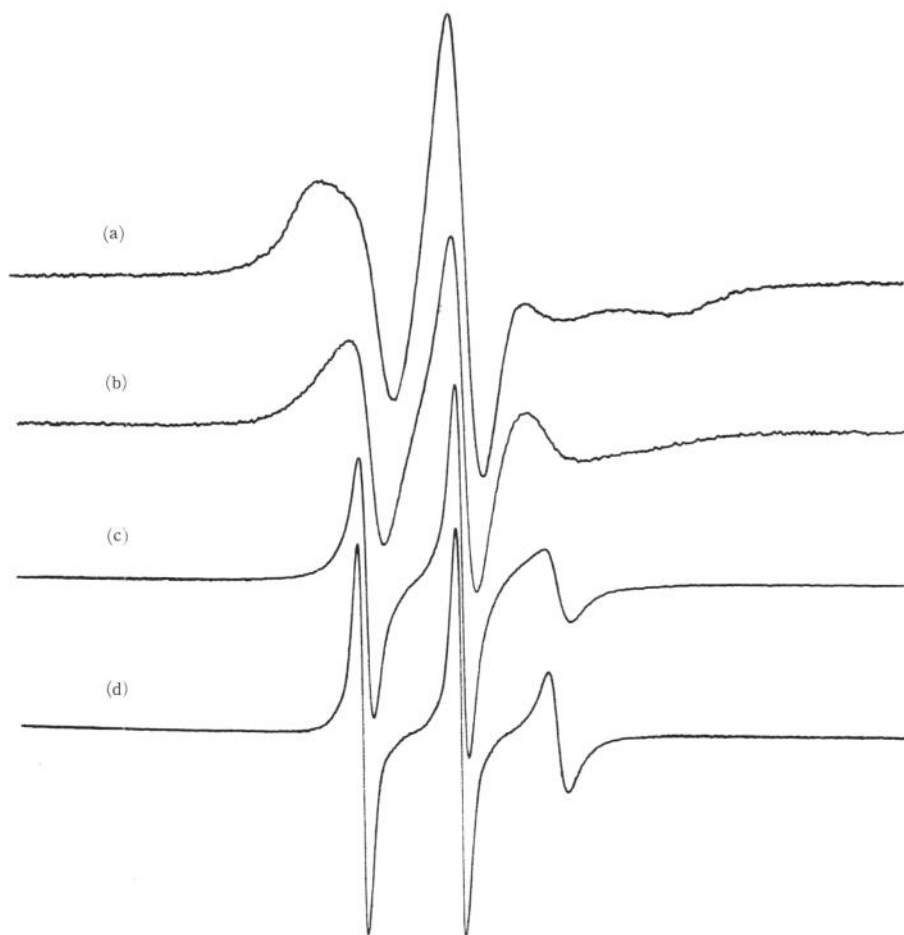


図19 HS-927SO の ESR  
(a) 結晶相, (b) 結晶相, (c)  $S_A$ 相, (d) 液相

$(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3$  の間融の 3 本の吸収線が観測される。図19(b), (c)は、温度が上がるにつれて、分子の回転運動がしだいに早くなることをあらわしている。K- $S_A$ 相転移,  $S_A$ - $I_{50}$ 相転移点では、急激に吸収線が変わり、分子運動が急激に早くなることが観測できた。N-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンのラベルのグリセリン溶液の結果<sup>9)</sup>から、推測すると、結晶相や  $S_A$ 相では、分子回転の相関時間は  $\tau_c \sim 10^{-8}$ sec であり、液相では、 $\tau_c \sim 10^{-10}$ sec である。

HS-927SO はベンゼン環を持っている。ベンゼン環に磁場を加えると反磁場電流が流れ、外部磁場と反対向きの磁気モーメントが発生する。そのため磁気モーメントが磁場に垂直になる方向に分子が回転する。この効果を液晶を整列することに用いて見よう。HS-927SO を液相まで温度を上げて、6900G の磁場中で液晶を整列させ、そのままゆっくり (10°C/時間) 温度を下げ、 $S_A$ 相へ転移させた。図20に、 $S_A$ 相 (50°C) と  $S_A^*$ 相 (33°C) における ESR スペクトルを示す。図の中で記号  $\parallel$  は、整列させるため加えた磁場に平行に、ESR 測定用外部磁場を加えて測定した

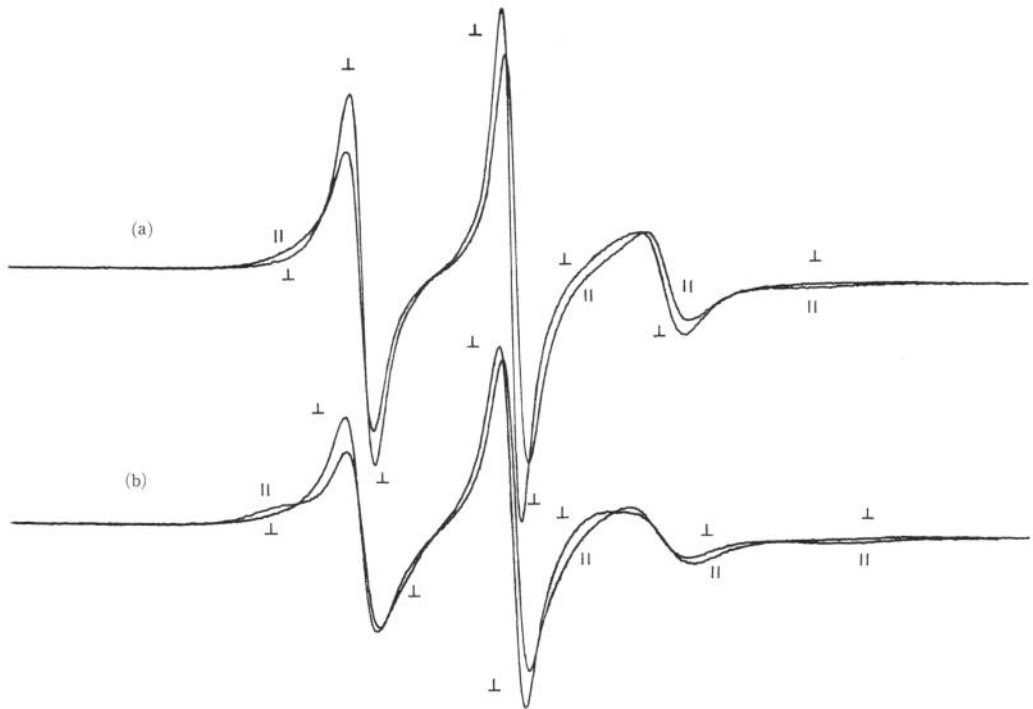


図20 磁場整列したHS-927SOのESR  
 (a)S<sub>A</sub>相, (b)S\*相, ||印：液晶分子を整列する磁場に平行にESR磁場を加わえて測定した。⊥印：それに垂直方向にESR磁場を加わえて測定した。

スペクトルを表わし、記号⊥は、整列用磁場とESR外部磁場が互に垂直であるスペクトルを表わす。S<sub>A</sub>相、S\*相において、||、⊥スペクトルに差があることは、液晶の分子方向が全ての方向に均等に向いていなくて、外部磁場で整列し、まだその効果が残っていることを示している。

今スピンラベルが液晶の中で、ベンゼン環の面が磁場に完全に平行になって、ラベルの分子の長軸が磁場に平行になっていると仮定する。図17とスピンラベルの分子式から考えると、ラジカルの超微細相互作用の $\gamma$ 軸が整列用磁場方向に平行になる。||配列のESRスペクトルは、 $\gamma$ 軸にESR磁場を加えた場合にあたり、⊥配置のスペクトルは、 $x-z$ 面内に磁場を加えた場合になる。||配置では、 $A_{||}=A_{\gamma\gamma}\cong 5.4G$ のスペクトルが観測されると予測できる。測定されたスペクトルでは、⊥配置のスペクトルの方がむしろ、スペクトルが鋭く、スペクトルの分布が小さいように見える。現在のところ、磁場の整列は、6900Gでも可能であることが確認できたが、その秩序度は今後決めなければならない。またスピンラベルが液晶分子と、どのような部分に、どのような配置で結合しているかを明らかにする必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) 松本正一著：液晶エレクトロニクス，オーム社(1986)。

- 2) 岡野光治, 小林駿介共編: 液晶—基礎・応用編, 培風館 (1985)。
- 3) 佐々木昭夫編: 液晶エレクトロニクスの基礎と応用, オーム社 (1979)。
- 4) 岩柳茂夫著: 液晶, 共立出版 (1984)
- 6) 中田一郎, 堀文一共著: 液晶の製法と応用, 幸書房 (1974)。
- 6) 立花太郎, 他著: 液晶, 共立出版 (1972)。
- 7) J. W. Goodby and T. M. Leslie : Liquid Crystals and Ordered Fluids. vol 4 (1984) 1, plenum Press
- 8) L. J. Berlinger (ed) : Spin Labeling : Theory & Applications, Academic Press, New York and London (1975)  
大西俊一, 化学と生物 vol 14, 108 (1978)
- 9) B. J. Sutton, P. Gettins, D. Gival, D. Marsh, S. wain-Hobson, K. J. Willan, and R. A. Dwek : Biochem. J., 165 (1977) 177.