

Title	Nematic液晶中のNitroxide Radicalの電子スピン緩和と分子運動
Author(s)	岡本, 郁男
Citation	大阪大学低温センターだより. 32 P.10-P.13
Issue Date	1980-10
Text Version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/10484">http://hdl.handle.net/11094/10484</a>
DOI	
rights	
Note	

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

# Nematic 液晶中の Nitroxide Radical の電子スピン緩和と分子運動

理学部 田中寿夫\* (連絡先; 豊中 4205 桑田)

液晶の技術的応用の普及と相まって液晶の基礎的物性、中でも分子レベルでの動的性質への関心が Pincus<sup>1)</sup>の核磁気緩和やMaier<sup>2)</sup>の誘電緩和法による研究以来、一段と高まりを見せている。我々は以前、Nematic 液晶、*N*-(4-methoxybenzylidene)-4'-butylaniline (MBBA; N相 293-319K) 及び同族体 *N*-(4-ethoxybenzylidene)-4'-butyl aniline (EBBA; N相 307-350K) に溶かした Nitroxide ラジカルの配向性<sup>3)</sup>と電子スピン緩和に関する研究を行なった。本稿では、液晶の異方性ポテンシャル場における分子運動(回転及び並進)と液晶に特有の分子集団としてのゆらぎ<sup>4)</sup>について、電子スピン共鳴(ESR)と電子-電子二重共鳴法(ELDOR)から見た結果を略述させて頂く。

1) ESR線巾と分子回転 — ラジカル間相互作用のない程に低濃度( $10^{-3} \sim 10^{-4}$  M)で溶かした Nitroxide の電子スピンは、分子回転によって揺動された電子ゼーマン  $S \tilde{g} H$ , 電子-核双極子 ( $S \tilde{D} I$ ), スピン-回転 ( $J \tilde{C} S$ ) の三種の相互作用を通じて緩和する。我々は Saupe の異方性ポテンシャル<sup>5)</sup>を用いてスペクトル密度  $j(\omega)$  を求め、Redfield の緩和行列の方法<sup>6)</sup>で線巾( $T_2^{-1}$ )を与える理論式を導き、線巾解析に応用した。図1, 2はMBBA中のTanoneラジカル(N核( $I=1$ ))

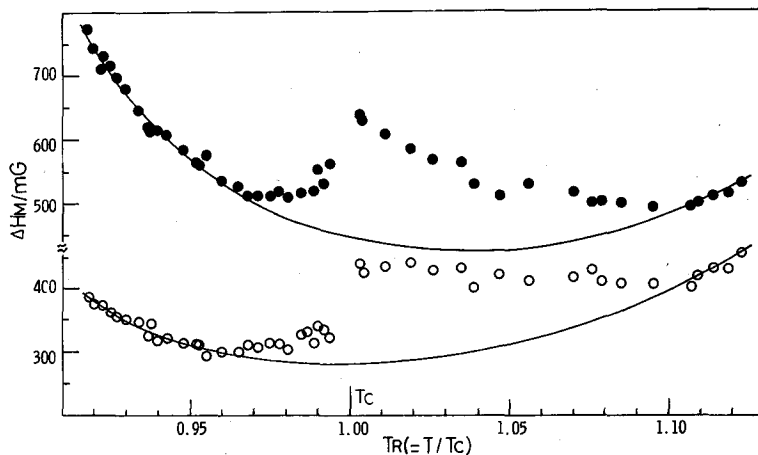


図1. MBBA中のTanone( $1.14 \times 10^{-4}$  M)の線巾  $\Delta H_M$  のN相とI相における温度変化: ○,  $M=1$ 線; ●,  $M=-1$ 線

\* 現所属 城西大学薬学部薬品物理化学講座

によるローレンツ型三重線を示す)の線巾 $\Delta H_M$  ( $M=1, -1$ )とその差 $\Delta H_{-1} - \Delta H_1$ の温度変化を示す。図中の実線はTanoneラジカル分子回転(ブラウン回転)に対して計算した理論曲線である。この結果から次のことが帰結される。

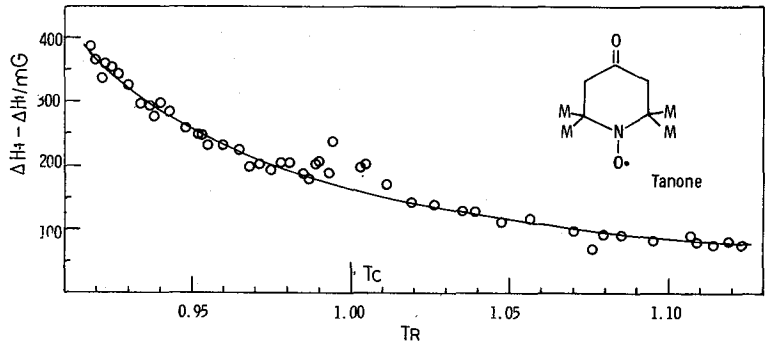


図2. 図1から得た線巾差 $\Delta H_{-1} - \Delta H_1$ の温度変化

① N相からI相まで温度と共に単調に減少する $\Delta H_{-1} - \Delta H_1$ は計算結果とよく一致する。このことは分子回転の相関時間 $\tau_R$ と関係した液晶の粘性係数 $\eta$ もまたN-I転移点前後で連続的に振舞うことを意味する(図1に似た不連続曲線を示す現象的粘性係数<sup>7)</sup>とは異なる)。

②  $\Delta H_M$ の実測値と理論値の一致するN相の低温部( $T_R < 0.97$ )とI相の高温部( $T_R > 1.10$ )では分子回転が緩和過程を支配する。この結果は前者の温度領域で優勢と考えられる長波長モードの集団ゆらぎ<sup>8)</sup>(典型的な周波数10kHz程度)は電子スピン緩和に寄与しないこと、後者の領域では分子集団の現象そのものが消滅するとして説明できよう。

③  $0.97 < T_R < 1.10$ 域での実験値からの理論値の離反は、短波長モードの集団ゆらぎが電子-核双極子相互作用(END)の擬対角項( $S_z I_{\pm}$ )を通じて線巾に次の増加分をもたらしたためと考えられる。

$$(I^2 + I - M^2) \sum_n (F_{\text{END}}^{(2,n)})^2 j_{n1}(\omega_N)$$

$F_{\text{END}}^{(2,n)}$ ; ENDの2階テンソル

$j_{n1}(\omega_N)$ ; 集団ゆらぎのスペクトル密度

従って、この場合の集団ゆらぎの周波数はN核遷移周波数 $\omega_N = 40$  MHz程度である。また上式は差 $\Delta H_{-1} - \Delta H_1$ において集団ゆらぎの寄与が消えることを説明する( $M^2$ の項に対して $M=1, -1$ )。

④ 転移点 $T_R$ から離れるに伴い減衰するこの短波長ゆらぎがN相よりもむしろI相において広い温度範囲で存続することは注目されてよい。

2) ELDORの $R_M$ 値と並進拡散 — 我々は、液晶中のNitroxideラジカルHeisenbergスピン交換相互作用(HE)の研究にELDOR法を応用し、 $M=0, 1$ のhf線を照射した時に適当なエネルギー介在機構の存在によって生じる $M=-1$ の観測hf線の飽和現象、即ちシグナル強度の減少を測定した。エネルギーの介在は、低濃度では分子内相互作用のENDの擬対角項( $S_z I_{\pm}$ )、高濃度では分子間相互作用のHEの交差項( $S_{1\pm} S_{2\pm}$ )によって行なわれる。図3から、TanoneラジカルIntrinsic Reduction Factor(照射出力無限大に外挿して得られるReduction

Factor) の比  $R_0/R_1$  はN相での温度上昇に対して低濃度では急激に増大し、中間濃度ではゆるやかに減少し、高濃度では変化しないことがわかる。これらの傾向は  $R_M$  に対する理論<sup>9)</sup> から誘導した次式、

$$R_0/R_1 \begin{cases} \approx 3 + (W_e/W_N) \cdots \cdots \cdots \text{END} & \text{低濃度} \\ \approx 1 + (6W_N/\omega_{HE}) \cdots \cdots \cdots \text{END+HE} & \text{中間濃度} \\ = 1 \cdots \cdots \cdots \text{HE} & \text{高濃度} \end{cases}$$

において、

$$W_e/W_N \propto (T/\eta)^2, W_N/\omega_{HE} \propto \eta/T$$

$$\begin{cases} W_e \propto 1/\tau_R \propto T/\eta, W_N \propto \tau_R \propto \eta/T, \omega_{HE} = \text{一定} \\ W_e, W_N; \text{電子スピン, N核スピン遷移} \end{cases}$$

確率,  $\omega_{HE}$ ; スピン交換周波数

と置くことにより説明される。上の  $\omega_{HE}$  は、高濃度での  $R_M$  の温度変化がN相で減少しI相で不変であったことから、次の関係

$$R_M \approx \omega_{HE} / 6W_e$$

において、

$$\omega_{HE} = \text{一定 (N相)}, \omega_{HE} \propto T/\eta \text{ (I相)}$$

が成立することによっても確認される。かくして、 $\omega_{HE}$  に比例する拡散定数  $D^{10)}$  はI相において等方性液体と同様に Stokes-Einstein の関係を満足するのに対し、N相ではこの関係が破れるものと結論される。その原因は、N相における温度上昇に伴い液晶分子間の配列が乱れるために Tanone ラジカル並進が阻害され、見かけ上一定の  $D$  (MBBAにおいて  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) を示すことによると解釈しているが、詳細は  $D$  の異方性 ( $D_{\perp}, D_{\parallel}$ ) の温度変化の測定を通じて与えられると期待できる。

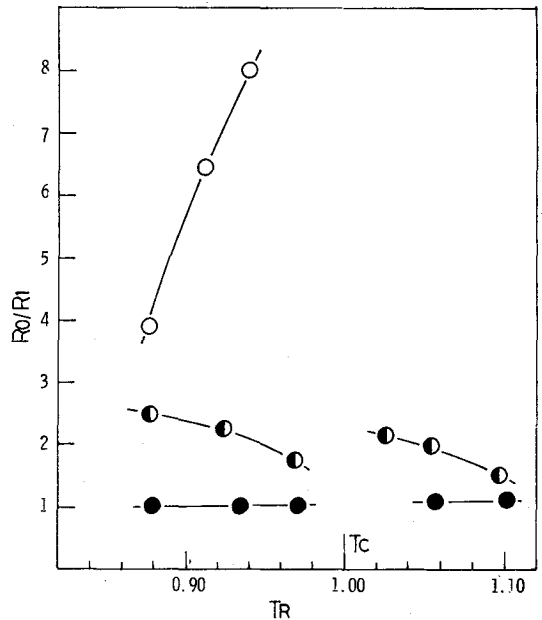


図3. EBBA中のTanoneのReduction Factorの比  $R_0/R_1$  の温度変化: ○,  $1.70 \times 10^{-3}$ ; ●,  $3.56 \times 10^{-2}$ ; ●,  $6.96 \times 10^{-2}$  M  $R_M = (I_0 - I) \times 100 / I_0 (\%)$ ;  $I_0, I$ ; M線の非照射時及び照射時の-1線の吸収線強度

まとめ — 液晶中のNitroxide分子の回転と並進には明らかな相異が観測された。前者は転移点前後で連続的な熱的活性化過程にあるのに対し、後者はN相とI相で異なった温度変化を示した。これは、並進拡散にはN相での液晶分子の長距離配列が関与することを示唆する。集団ゆらぎに関する観測結果は液晶の連続体統計理論<sup>11)</sup>の見地から合理的に解釈できた。液晶の動的挙動の研究には核磁気緩和法が広く用いられているが、ESRスピンプローブ法は間接的方法ではあるがスピン相互作用が単純なこと及びそれぞれの相互作用について運動モードを分離して取扱えることを長所とする。

#### 参 考 文 献

- 1) P. Pincus, *Sol. State Com.*, **7**, 415(1969).
- 2) W. Maier and G. Meier, *Z. Naturforsch.* **16a**, 262; 470; 1200 (1961).
- 3) H. Tanaka and K. Kuwata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2451(1978).
- 4) C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 881(1933).
- 5) W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14A**, 1146(1959).
- 6) A. G. Redfield, *IBM J. Research Develop.*, **1**, 191(1957).
- 7) C. I. Schwerdtfeger, M. Marusic, A. Mackay, and R. Y. Dong, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 335(1971).
- 8) P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **7**, 325(1969).
- 9) J. H. Freed, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2312(1965).
- 10) M. T. Jones, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3452(1966).
- 11) P. G. de Gennes, *Phys. Let.*, **30A**, 454(1969).