

Title	AN NMR STUDY OF MOLECULAR MOTION IN A SERIES OF LIQUID CRYSTALLINE COMPOUNDS
Author(s)	Miyajima, Seiichi
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24339
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	宮 島 清 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 5 4 3 5 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 9 月 30 日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	核磁気共鳴による一連の液晶性物質における分子運動の研究
論文審査委員	(主査) 教授 千原 秀昭 教授 桑田 敬治 教授 菅 宏

論 文 内 容 の 要 旨

結晶と等方液体との中間状態のひとつである液晶状態は、結晶格子のもつ三次元の長距離秩序が少なくとも部分的に崩壊した系である。このような部分的無秩序の系における分子運動のモードとその時間スケールを研究することは、液晶状態の物性、および固体、液体を含む凝縮相における分子の運動や分子間相互作用、相転移現象の本質などに関する認識を深めることに寄与すると期待できる。本研究では、三種の液晶性物質、HBAB(p-n-hexyloxybenzylideneamino-p'-benzotrile), HBAC(p-n-hexyloxybenzylidenamino-p'-chlorobenzene), HBT(p-n-hexyloxybenzylidene-p'-toluidine) について、プロトン NMR の手法を用いて、これらの物質の結晶相、スメクティック及びネマティック液晶相、及び等方液体相における分子運動の逐次励起の様子を研究した。

理論的側面では、スメクティック液晶の弾性理論にもとづいて、この液晶の示す配向ゆらぎのモード (undulation) によるスピン-格子緩和速度の理論式を導いた。また、ネマティック液晶における Miesowicz 粘性係数と異方的拡散係数とを結ぶ現象論的關係式を、簡単なモデルにもとづいて導いた。

プロトン NMR の吸収線形およびスピン-格子緩和速度の実験結果を、分子内基の回転モード、分子の一粒子拡散モード、分子集団の配向ゆらぎのモードなどにもとづいて解析した。結果を以下に要約する。

1. 結晶状態において、分子末端のアルコキシ鎖のコンフォメーションに関する無秩序の様子を明らかにした。
2. 結晶からスメクティック相への一次相転移は、分子運動のうえでは、アルコキシ鎖の融解および並進拡散の励起によって特徴づけられることを示した。

3. スメクティック相におけるスピン—格子緩和の実験結果は、その温度、周波数、角度依存性とも、配向ゆらぎの集団モードを仮定することによって、最も合理的に説明できることを示した。
4. 2つの物質HBAB, HBTの示すネマティック相における配向秩序度の温度依存性の違いを明らかにし、末端基の違いがネマティック相の安定性に効果を及ぼすことを示した。
5. ネマティック相の低温域においてスピン—格子緩和を主として担うのは分子の並進拡散であることを明らかにし、拡散係数の値を求めた。またこれを、前記現象論を用いて論じた。
6. 等方液体における拡散係数はネマティック相におけるそれよりも大きく、しかし同時に拡散の励起エンタルピーも大きいことがわかった。このことは、棒状分子の等方液体相における並進拡散が、分子短軸まわりの回転と強く結合していることを示唆するものである。
なお、NMRによる研究を補完するために、示差熱分析および偏光顕微鏡観察の実験をおこなった。

論文の審査結果の要旨

結晶と等方的液体との中間的な状態の一つとして注目されている一群の物質がある。液晶にはネマチック、スメクチックA、スメクチックB、コレステリックの各相がこれまで知られており、いずれも分子の形が棒状ないし棒状に近いものが多いが、僅かな分子構造の差によって、ある相が出現したり、消滅したりする。またスメクチックBと結晶との微妙な違いについても活発な研究の対象となっている。

宮島君の論文は、ネマチック相、スメクチックA、スメクチックBの三相について、置換基（末端）がCN, Cl, CH₃と変る以外の分子骨格が同一の物質3種 p-n-hexyloxybenzylideneamino-p'-X (X=denzonitrile, chlorobenzene, toluidine) についてNMRの線形、スピン—格子緩和時間の温度変化を測定し、NMRの時間尺度から見た分子運動の励起の状態をしらべ、これによって液晶各相の特徴づけを行い、従来不明であったスメクチックB相の特質を明らかにし、またこれと関連して undulation運動の存在のNMRによる裏づけを行った。

hexyloxy基は結晶相ですでに部分融解しているがこれに並進拡散モードが重畳することが結晶からスメクチック相への相転移と特徴である。後者においてはNMR線形が54.7° のマジック角で非常に鋭いことから平均の分子配向はよく揃っていることが示される。また末端置換基はネマチック相の安定領域の広さに影響し、極性置換基の場合は配向ゆらぎに関して分子場近似の予想以上に秩序度が下がり得ることを示した。

拡散とスピン格子緩和の相関をしらべ、significant structure theoryが単純ながら大体の挙動を理解しうる解釈であることを示した。派生的に非常におそい固相間転移の反応速度をT₁測定によって研究しうる珍しい結果を見出し、nucleation-and-growth機構によって説明した。

以上の如く宮島君の論文は基礎分野で不明点の多い液晶相の挙動について問題点を解決し、新しい知識と解釈を提供したもので理学博士の学位論文として充分の価値があるものと認める。