



Title	ネマティック液晶中における常磁性種の磁気緩和と回転及び並進運動
Author(s)	田中, 寿夫
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31113
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文について をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[9]

氏名・(本籍)	た　　なか　　ひさ　　お
学　位　の　種　類	理　　学　　博　　士
学　位　記　番　号	第　　3 0 4 1　　号
学位授与の日付	昭 和 49 年 3 月 25 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	ネマティック液晶中における常磁性種の磁気緩和と回転及び 並進運動
論　文　審　査　委　員	(主査) 教　授　桑田　敬治 (副査) 教　授　桐山　良一　教　授　関　　集三　教　授　千原　秀昭

論　文　内　容　の　要　旨

近年、ネマティック液晶の分子のレベルでの動的な振舞が注目をあびており、その中に溶かされた遊離基の磁気緩和と分子運動についても既にいくつかの研究がなされている。しかし現在のところ、遊離基の分子運動に関する実験結果の立入った検討はあまり行なわれていない状況である。

本論では、液体中の場合と比較して、液晶のネマティック相や等方相では遊離基の回転及び並進運動の特徴がどの点に現われるかという立場に立って、特に実験結果の温度依存性を注意深く研究した。測定にはESRの他にこの分野では初めてELDOR (Electron-Electron-Double-Resonance)を用いた。用いたサーモトロピック液晶はMBBA (4'-methoxybenzylidene-4-n-butylaniline) とEBBA (4'-ethoxybenzylidene-4-n-butylaniline) である

磁気緩和の検討に入る前に遊離基の配向性についても研究を行った。要旨は次の通り。

1) 合成した種々のnitroxideラジカルのMBBA中での配向性とラジカル分子の形との関連について hyperfine のシフトから検討した。その結果、ラジカル分子の長軸の長いもの程、配向度が増加することを確認するとともに、ある種のラジカルでは正のシフトが観測されること、更に小さな形のnitroxideでも配向するものがあること等がわかった。また β 水素をもつものに対してはそのhyperfineの異方性を見積もった。

2) ネマティック相における異方的ブラウン回転による磁気緩和のモデルを導いた。この取扱いに基づいて、ネマティック相と等方相におけるTanone (2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidone-1-oxyl) のESRの線巾を解析した。

両相の転移点近傍を除けば、線巾の温度依存性はTanone分子のブラウン回転によるものとしてよく説明できた。その際、わかったことは、粘性係数として等方相の実測値をネマティック相へ連続的に補外したものをを用いるべきであり、転移点で不連続になる実測の粘性係数をそのまま使うべきでないと

ということである。

転移点近傍では以上の取扱いだけでは説明のつかない線巾が残る。これは液晶特有の短波長的な集団モードの揺動によるものと考えることができた。

3) Tanoneの濃度を高めてハイゼンベルグのスピン交換を研究した結果、ネマティック相ではスピン交換の周波数が温度変化しないという興味ある結果が得られた。このことからTanone分子の並進拡散定数もネマティック相では温度変化しないと結論した。等方相ではこのような異常な振舞はなく、例えばMBBA中のTanone分子の拡散の活性化エネルギーは5.1Kcal/Mであった。

この様に、磁気緩和に対して、短波長的な集団の寄与が見られたこと、ネマティック相での拡散定数が温度変化しないこと、これらの結果は液体の場合に比較して著しい特徴をなすとともに、液晶分子自体の振舞を反映しているものと考えられる。

論文の審査結果の要旨

液晶中における溶質分子の配向性及び回転、並進等の動的挙動を検討し、液晶分子自体のものと比較する事は興味深い問題であり、又液晶分子の示す特異な動的挙動の解明に対しても有用な知見を与える。

田中寿夫君は、まず2種類のnematic液晶中に低濃度の安定酸化窒素型遊離基を溶解し、その電子スピン共鳴吸収線のシフトを測定して遊離基分子の外部磁場への配向度を算出した。それぞれ形状、大きさの異なる9種類の遊離基について配向度を比較した結果、溶質分子の平面性又は細長さが、液晶中における配向度を決定する要因の一つであると結論した。

次に、電子スピン共鳴吸収線の線幅を、電子-核間の双極子相互作用に基づく理論値と比較した結果、溶質分子の回転の相関時間が 10^{-10} 秒程度と短く、溶質分子が液晶分子集団の揺動と独立に、ブラウン運動を行うか、液晶分子集団の局所的な短周期の揺動に付随して運動すると推論した。又、液晶相-等方性液相の転移点前後において異常な線幅増加を見出し、これが転移点前後における液晶分子の局所的な短周期型揺動の割合の急増に起因すると考えた。

更に田中君は遊離基分子間のHeisenbergスピン交換の周期と分子の拡散定数との関係に着目し、電子スピン共鳴吸収線の線幅及び電子-電子二重共鳴の強度よりスピン交換の周期の温度依存性を検討した結果、液晶相において拡散定数が温度によらず一定である事実を見出した。この結果は、液晶分子の拡散が温度に依存しないとする従来の中性子散乱による実験結果に対応する。

以上のように本論文は、液晶中における溶質分子の配向性と動的挙動に関する新しい実験的・理論的研究を含み、更に液晶分子自体の動的挙動との関連を明らかにするなど興味深い知見を得ている。よって理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。