

研究課題	液晶物質 N-(2-hydroxy-4-methoxybenzylidene)-4'-n-butylaniline(OHMBBA)における液晶相形成機構の解明
報告の概要	<p>液晶は配向秩序のみを有する結晶と液体の中間状態である。液晶物質は主に棒状や円盤状の分子構造をしている液晶相の形成には分子間相互作用のバランスが大きく影響していると考えられているが、その形成機構については未だ明らかになっていない部分も多い。本研究では熱測定および分光測定を用いて相転移に伴う分子間相互作用の変化を観測し、液晶相形成に關与する相互作用の解明を試みる。まず液晶の熱的物性について示差走査熱量測定(DSC)により明らかにする。加えて、細孔内に充填することで微小領域における液晶物質の物性についても考察していく。さらに、それらに対して DSC とラマン分光法を組み合わせた DSC-Raman 同時測定および核磁気共鳴(NMR)による緩和時間測定を行うことで、相転移に伴う相互作用や分子運動の変化を明らかにする。また、本研究で使用した OHMBBA は代表的な室温液晶である N-(4-methoxybenzylidene)-4'-n-butylaniline(MBBA)の類似体でありヒドロキシ基が1つ置換されている。得られた結果を MBBA と比較することにより、液晶相形成における置換基の影響についても明らかになると期待できる。</p>
研究結果	<p>OHMBBA について、異なる冷却速度で冷却した場合の DSC 測定を行った。冷却速度が 10 K min^{-1} と 100 K min^{-1} の場合を比較すると、両者の低温での挙動は異なっていた。100 K min^{-1} で冷却した試料に関しては 209 K でガラス転移、245 K と 277 K で発熱ピークが観測されたのに対して、10 K min^{-1} で冷却した試料は 220 K と 228 K に連続した吸熱ピーク、282 K に発熱ピークが観測された。結晶—ネマチック(CN)相転移、ネマチック—等方性液体(NI)相転移は冷却速度によらずそれぞれ 317 K と 337 K で観測された。冷却速度依存性を明らかにするため、様々な冷却速度で測定を行うと、冷却速度が速くなるにつれて 282 K の発熱ピークがおよそ 220 K と 228 K に連続した吸熱ピークが低温にシフトした。さらに冷却速度が 35 K min^{-1} より速くなると 245 K に発熱ピーク、210 K 付近にガラス転移とみられるベースラインシフトが観測され始めた。冷却速度が 50 K min^{-1} と 100 K min^{-1} の場合には転移温度にほとんど差がなかった。</p> <p>冷却速度が 10 K min^{-1} と 100 K min^{-1} の場合をそれぞれ徐冷と急冷とし DSC-Raman 同時測定を実施した。DSC-Raman 同時測定では DSC カーブが波形を描くが、急冷時の振幅に顕著な変化が観測された。急冷時に観測される 245 K と 277 K の発熱ピークの間で振幅が急激に狭まり、他の結晶相の半分程度になった。また、ラマン分光測定の結果では同様の温度範囲でスペクトルに 5 cm^{-1} 程度の高波数シフトが観測された。10 K min^{-1} で冷却した試料については振幅、スペクトルのピーク位置共に目立った変化は観測されなかった。</p>

<p style="text-align: center;">研 究 の 考 察 ・ 反 省</p>	<p>DSC 測定において冷却速度に依存して熱挙動が変化した。急冷時の DSC 曲線は既に報告されていて、209 K でガラス転移が生じた後、245 K の発熱ピークで準安定結晶相、277 K で安定結晶相に相転移するとされている。対して徐冷時の DSC 曲線については報告がされていない。CN 相転移温度が冷却速度によらず変化しないことから、急冷時の 277 K の発熱ピークと CN 転移の間の結晶相および徐冷時の 282 K の発熱ピークと CN 転移の間の結晶相は同一の相であると考えられる。また、急冷時には冷却過程で結晶化が観測されず、これも報告されている結果と一致する。対して徐冷時には冷却過程で結晶化が観測されることから低温で結晶状態にあると考えられる。さらに、徐冷時に観測される 220 K と 228 K の吸熱ピークは結晶-結晶相転移である可能性が高いと推測している。よって、OHMBBA は冷却速度に依存した結晶多形を持つ物質であると考えられる。</p> <p>DSC-Raman 同時測定の結果はこの推測を裏付ける結果となっている。DSC-Raman 同時測定の DSC 曲線における振幅は熱容量の変化を示している。そのため、急冷時の 2 つの発熱ピークの間の変化は結晶相が異なることに由来する熱容量の変化を示している。また、より詳細な解析を行うことで急冷時の 245 K より低温側の振幅も徐冷と異なることが示された。ラマンスpekトルのピークシフトについては分子間相互作用の変化に伴いシフトが生じるため、異なる結晶相に転移した場合にシフトが生じたものと考えられる。</p> <p>しかし、DSC およびラマン分光測定ではわずかな結晶相の変化は観測しきれず、徐冷時の 220 K と 228 K で観測された吸熱ピークに関しては明らかにできなかった。また、他の相転移の前後に関しても結晶相が異なることを明確にしなければならないため、XRD の測定が必要と考えている。DSC の結果から OHMBBA は冷却速度によって連続的に変化するため、XRD-DSCにより冷却速度を制御したうえで連続的な XRD パターンを測定することが望ましく、今後はその測定および解析を行いたいと考えている。</p>
<p>研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所</p> <p>研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者</p>	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>研究成果物なし</p> <p>低温における複雑な相転移挙動を明確にするにあたり結晶構造が異なることを示す必要があったため外部で XRD-DSC の測定を予定していたのですが、その予定が大幅にずれしまい測定を行うことが出来ませんでした。別の測定結果から明らかにすることも試みましたが、どれも明確な根拠とはならなかったため、成果物として挙げる事が出来ませんでした。本研究につきましては、次年度以降で結晶構造の差異を明らかにし成果発表を行いたいと考えています。</p>