

氏名	のう だ よう へい 能 田 洋 平
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 3156 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	EPR Studies on Molecular Orientation of All-Organic Paramagnetic Liquid Crystals in a Surface-Stabilized Liquid Crystal Cell (純有機常磁性液晶の表面安定化液晶セル中における分子配向の EPR による 研究)
論文調査委員	(主 査) 助教授 馬 場 正 昭      教 授 寺 嶋 正 秀      教 授 加 藤 重 樹

### 論 文 内 容 の 要 旨

常磁性液晶は、物性分野における比較的新しいトピックである。従来の液晶分子にそなわっている分子配向の電場応答性に加えて、スピンの性質が付与されることにより、磁場による液晶分子の配向制御、また、磁気電気効果など、今までにない物性の発現が期待されている。近年、粘性の低い、さらに、液晶相発現温度の低い、純有機の常磁性液晶分子が初めて合成された。これまでの常磁性液晶分子と異なる大きな特徴は、スピンソースであるニトロキシド基が、アルキル側鎖ではなく、分子のコア部分に固定されているということである。このことは、磁氣的異方性を利用する磁場下での配向制御に必要不可欠である。また、同時に、このニトロキシド基は分子全体の配向を知るためのプローブとして有効に働くと言える。本論文での研究の最大の目的は、この常磁性液晶分子の液晶セル中での振る舞いを EPR 分光法を用いて調べる手法を開発し応用することである。特殊な形状をもつ液晶セルを用いることで、セル表面におけるラビング処理の方向に液晶分子長軸の向きがそろい、EPR スペクトルは印加磁場の方向に依存した振る舞いを示した。このような表面配向処理を施した液晶セル中における常磁性液晶分子の EPR 測定は今まで例がなかったが、本研究では各種の液晶相（ネマチック相・キラルネマチック相・スメクチック C 相・キラルスメクチック C 相）にて EPR スペクトルを正確に測定し、得られた  $g$  値のセル面の回転角度依存性から、液晶セル中での各相の分子配向を決定することができた。特に、ネマチック相・キラルネマチック相での結果はこれまでの研究で推測されていた配向モデルを明確に支持するものであったが、キラルスメクチック C 相ではらせん構造領域の減少が示された。

また、この液晶分子と同じコア部分を持つ PROXYL 単結晶の異方的 EPR 測定を行ない、それぞれについて  $g$  主値を決定した。これらの  $g$  主値は先の常磁性液晶での解析に有用であった。さらに、EPR 線幅の全方位での角度依存性を測定し、結晶構造データを元に Anderson-Weiss 理論に基づいて行った計算結果と比較した。末端部分がメチル基に置換された分子では計算結果とよく一致しており一次元的反強磁性相互作用が強いことが明らかになったが、片方だけを水素原子に置換した分子では実験結果と大きく異なり、反強磁性が小さいという興味深い結論が得られた。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

常磁性液晶は、物性分野における比較的新しいトピックである。従来の液晶分子にそなわっている分子配向の電場応答性に加えて、スピンの性質が付与されることにより、磁場による液晶分子の配向制御、また、磁気電気効果など、今までにない物性の発現が期待されている。近年、粘性の低い、さらに、液晶相発現温度の低い、純有機の常磁性液晶分子が初めて合成された。これまでの常磁性液晶分子と異なる大きな特徴は、スピンソースであるニトロキシド基が、アルキル側鎖ではなく、分子のコア部分に固定されているということである。このことは、磁氣的異方性を利用する磁場下での配向制御に必要不可欠である。また同時に、このニトロキシド基は分子全体の配向を知るためのプローブとして有効に働くという利点があり、本論文ではこの常磁性液晶分子の液晶セル中での振る舞いを EPR 分光法を用いて調べる手法を開発し応用している。

特殊な形状を持つ液晶セルを用いることで、セル表面におけるラビング処理の方向に液晶分子長軸の向きがそろい、EPR スペクトルは印加磁場の方向に依存した振る舞いを示した。このような表面配向処理を施した液晶セル中における常磁性液晶分子の EPR 測定は今まで例がなかったが、本論文では各種の液晶相（ネマチック相・キラルネマチック相・スメクチック C 相・キラルスメクチック C 相）にて EPR スペクトルを正確に測定し、得られた  $g$  値のセル面の回転角度依存性から、液晶セル中でのこれらの分子配向を決定し、従来の研究で予測されていたモデルによって考察した。特に、ネマチック相・キラルネマチック相での結果はこれまでの研究で推測されていた配向を明確に支持するものであったが、キラルスメクチック C 相では狭いセルギャップによるらせん構造領域の減少を見出した。

また、この液晶分子と同じコア部分を持つ PROXYL 単結晶の EPR 測定を行ない、それぞれについて  $g$  主値を正確に決定した。これらの  $g$  主値は先の常磁性液晶での解析に有用であった。さらに、EPR 線幅の全方位での角度依存性を測定し、結晶構造データを元に Anderson-Weiss 理論に基づいて行った計算結果と比較した。末端部分がメチル基に置換された分子では計算結果とよく一致しており一次元的反強磁性相互作用が強いことが明らかになったが、片方だけを水素原子に置換した分子では実験結果と大きく異なり、反強磁性が小さいという興味深い結論を得ている。

本研究は、新奇な純有機常磁性液晶の配向についてモデルを確立した重要な成果である。よって、本研究は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認められる。また、主論文に報告されている業績を中心に、関連した研究分野についても試問した結果、合格と判定した。