



Title	液晶分子の中性子準弾性散乱
Author(s)	鬼柳, 善明; Kiyanagi, Yoshiaki; 井上, 和彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 88, 69-75
Issue Date	1978-08-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41486
Type	departmental bulletin paper
File Information	88_69-76.pdf



液晶分子の中性子準弾性散乱

鬼 柳 善 明* 井 上 和 彦*

(昭和 52 年 12 月 27 日受理)

Neutron Quasi-elastic Scattering for Liquid Crystals

Yoshiaki KIYANAGI and Kazuhiko INOUE

(Received December 27, 1977)

Abstract

Neutron quasi-elastic scattering measurements using a pulsed cold neutron source were performed on nematic liquid crystals, para-azoxyanisole (PAA) and p-(p-ethoxyphenylazo) phenyl undecylenate (PPEPU). The neutron spectrometer used is of the inverted geometry type and the performance is revealed to be comparable to the usual geometry type through the measurements. The full widths at half maxima in the nematic phase show a linear dependence on the square of momentum transfer for both samples. The effective diffusion constants in a temperature range of nematic phase would be constant for PAA but slightly dependent on temperature for PPEPU.

1. 緒 言

液晶分子に対する研究は最近色々な方法によって盛んに行われるようになってきた。中性子散乱による研究も中性子準弾性散乱測定によって、いくつかの液晶分子に対して行われており、分子併進、分子回転などについて調べられている¹⁻⁷⁾。中性子準弾性散乱では、ピークの半値幅 ΔE の運動量遷移量の自乗 κ^2 に対する傾きや変化の様子、あるいはその形より、分子運動モデルを通して拡散定数や回転拡散定数、それぞれの運動の特性時間などの情報を得る事ができる。

ネマチック液晶分子である para-azoxyanisole (PPA) に対する中性子準弾性散乱実験によって、 κ の小さな所の結果⁵⁾ からトレーサ法によって測定された拡散定数⁸⁾ とほぼ同程度の拡散定数、 $0.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が求められ、その異方性についても確認されている。しかし、 κ の大きな所での測定結果¹⁻⁴⁾ では、拡散定数は Blinc et al. で $0.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、Janik et al. で $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ という κ の小さな所より可成り大きな値が得られており、半値幅に寄与する運動モードが κ の大小によって違う事が考えられている。また、Blinc et al. の結果では半値幅の変化が κ^2 に対してある漸近値に近づく傾向を示しているのに対し、Janik et al. では直線的に変化しており、拡散定数の値同様矛盾した結果となっている。また、ネマチック相でそれぞれの拡散定数がほとんど温度に依存しないという結果が得られている^{1,4)}。

45 MeV ライナックに設置された中性子準弾性散乱測定装置はパルス状冷中性子源と組合せたもので、これまで液晶の測定に用いられてきたものとは若干方法が異なっている。そこで本研究では、PAA の中性子準弾性散乱測定を行い、矛盾がある半値幅の κ^2 に対する変化の様子や、

* 原子工学科 放射線源工学講座

拡散定数の値とその液晶相での温度依存性について調べるとともに、これらの測定を通じて、比較的ピーク幅の狭い液晶分子の中性子準弾性散乱に対する本装置の特性についても調べた。更に PAA より末端グループが長く、ネマチック相の温度範囲が広い p-(p-ethoxyphenylazo) phenyl undecylenate (PPEPU) についても測定を行い、半値幅の変化や拡散定数の温度依存性が末端グループの長さによって差があるかどうか調べた。

2. 実験装置および方法

測定は 45 MeV ライナックに設置されているパルス状冷中性子源と反射鏡型分光器を組合せた飛行時間法を用いて行った。冷中性子源は約 20°K に冷却した固体メタンを冷減速材として用いており、その中性子時間スペクトルは約 5 meV の所に比較的なだらかなピークを持つ。分光器はパイロリティック黒鉛を貼り合せた中性子反射鏡で分光エネルギーは約 4.5 meV である。全体の配置を図 1 に示す。全飛行路は 6.2 m で飛行路周囲はカドミウムや硼酸あるいは硼酸プラスチックによって完全に遮蔽されている。カウンターは H_2 カウンターを用いた。

試料は楕円形パイプに詰め、5本1組とし、試料内温度差を減少させる為に昇温用真空容器中にセットした。試料寸法は $20 \times 80 \text{ mm}^2$ である。昇温は上下に取付けた板ヒーターによって行い、温度は温度コントローラによる ON-OFF 制御によって一定に保った。試料内の温度は熱電対を用いて、試料中心、下部ヒータ、試料上部の三点で行った。各部の温度差はすべての散乱実験において $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内である。

測定のエネルギー分解能は、主に所定のエネルギーの中性子が冷中性子源から放出される時間特性と反射鏡型分光器のエネルギー分解能によって決定される。冷中性子の放出時間は半値幅で $80 \sim 100 \mu\text{sec}$ あり⁹⁾、全飛行時間に対する誤差は 1.5% 以下である。反射鏡型分光器のエネルギー分解能は試料の大きさや検出器の窓の大きさに依存し、本測定では試料から検出器までの飛行路を分光エネルギー E_2 の中性子が飛ぶ時間を τ_2 とすると $\Delta\tau_2/\tau_2 \approx 3\%$ である。これらの条件のもとで全体の時間分解能は 4.7% である。

測定は PAA, PPEPU とともに散乱角は 42° , 74° , 106° の三点について行った。散乱角と運動量遷移量の関係は次式であらわされる。

$$\kappa = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$$

κ : 運動量遷移量 \AA^{-1}

λ : 中性子波長 \AA

θ : 散乱角

測定温度は PAA についてはネマチック相の 124°C と 131°C 、また、PPEPU についてはネマチック相の 77°C , 95°C と等方性液体相の 134°C である。散乱試料はともに Eastman Kodak 社のものをそのまま用いた。それぞれの分子式と相転移温度は下に示す通りである。

para-azoxyanisole (PAA)

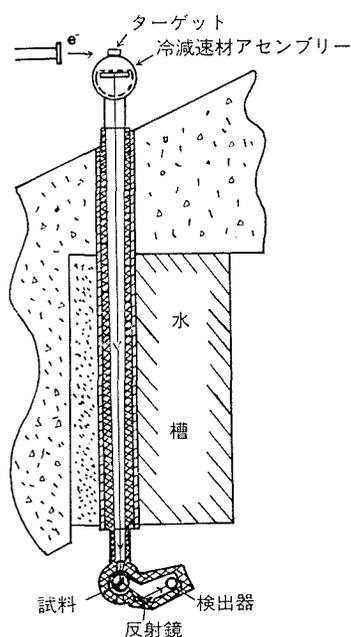
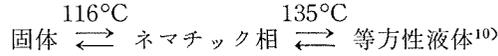
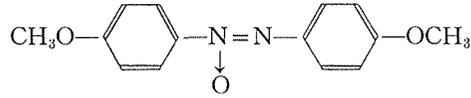
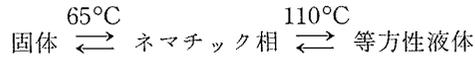
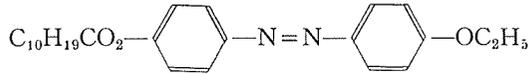


図1 装置概略図



p- (p-ethoxyphenylazo) phenyl undecylenate (PPEPU)



3. 測定結果とデータ処理

図2と図3にPAAとPPEPUの測定結果を示す。また、それぞれの固体状態における測定結果を図4、図5に示す。これらの測定より、PAA、PPEPUともに液晶相、等方性液体相では準弾性散乱ピークが可成り広がっており、散乱角が大きくなるに従って幅が顕著に広がっていくのが観測された。同時に散乱角が大きくなるに従って裾に広がる非弾性散乱成分も増加している。測定結果より準弾性散乱成分のみを取出す為には、この非弾性散乱成分を引き去らねばならない。非弾性散乱成分の正確な評価は難しいが、融点下の固相での測定結果を参考にして評価した。この様にして得られた準弾性散乱スペクトル $c(t)$ は次式であらわされるので、この式から中性子散乱断面積 $\sigma(E \rightarrow E', \theta)$ の半値幅 ΔE を求めなければならない。ここで t は中性子飛行

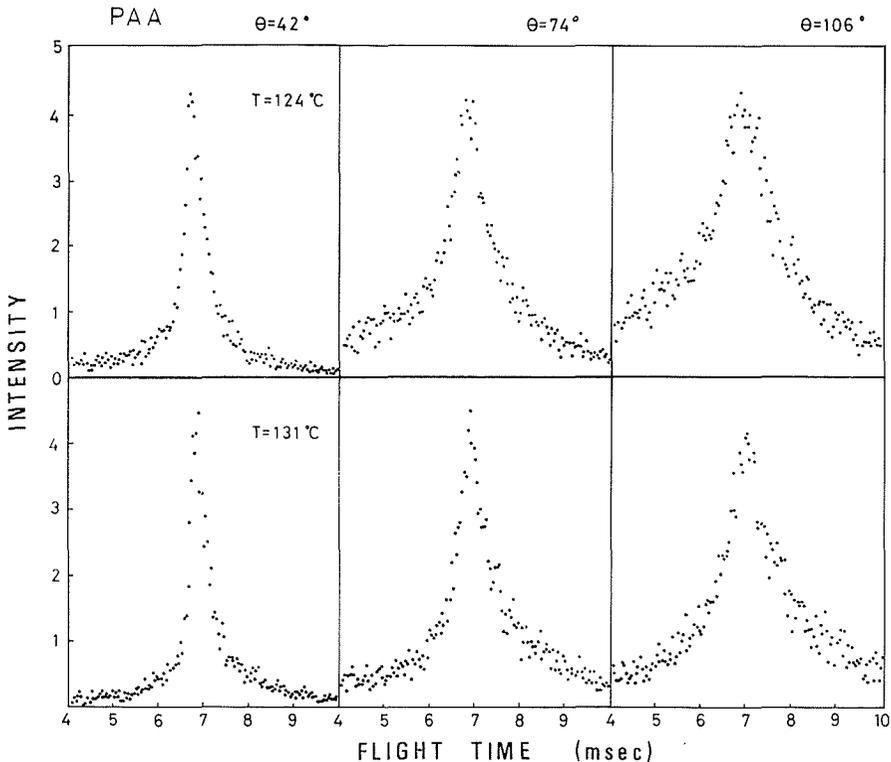


図2 PAAの準弾性散乱スペクトル

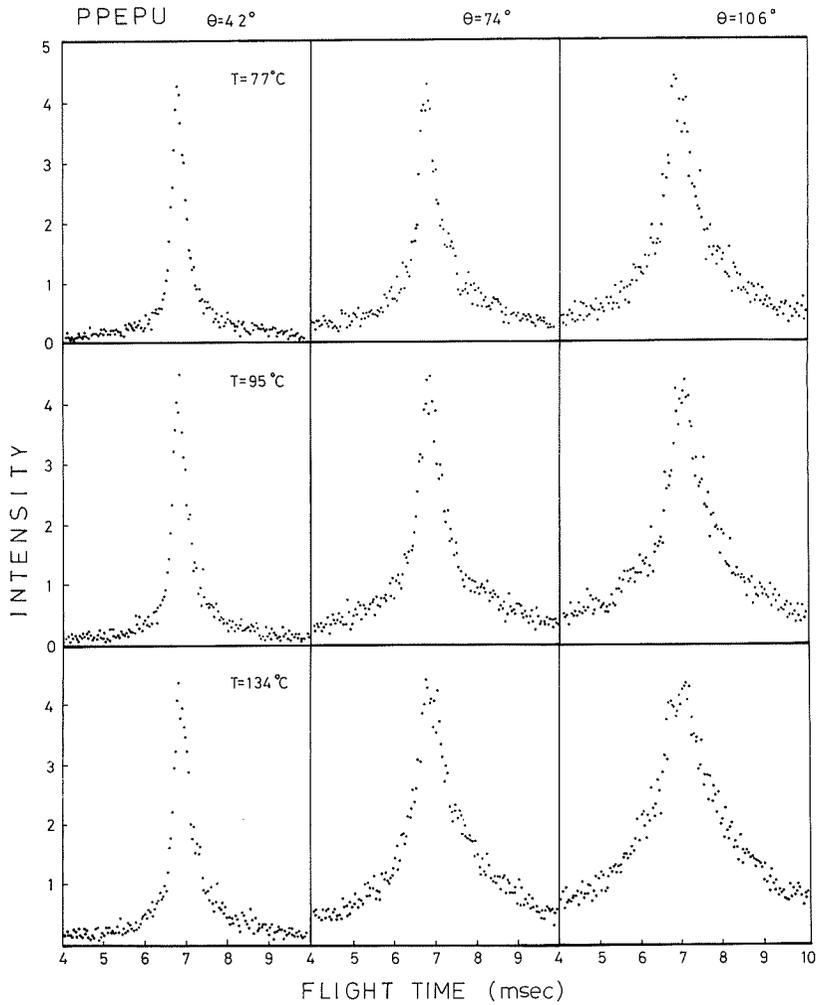


図3 PPEPU の準弾性散乱スペクトル

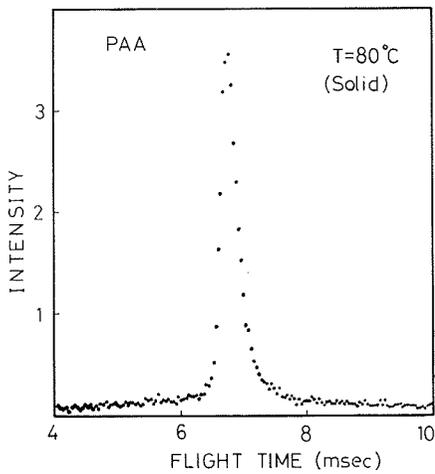


図4 PAA 固体散乱スペクトル

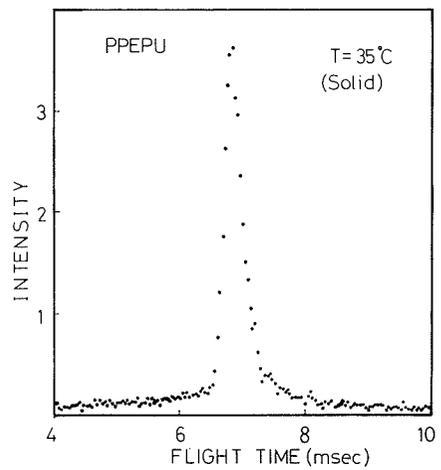


図5 PPEPU 固体散乱スペクトル

時間分析器における観測時間である。

$$c(t, \theta) = \iint \phi(E', t - t_2(E_2)) \sigma(E' \rightarrow E_2, \theta) p(E_2) dE_2 dE'$$

ここで $\phi(E, t)$ はエネルギー E の中性子が冷中性子源から放出される時の強度と時間分布を表わす。これは一般にエネルギー依存性を持つが、簡単の為に、今注目しているエネルギー領域について一定であると仮定し、 $E=5.26 \text{ meV}$ の結果を用いた⁹⁾。 $p(E_2)$ は分光器のエネルギー分解能であり、散乱断面積が δ 関数型のものであれば、 $\phi(E, t)$ とのコンボリューションによって数値的に求める事ができる。本測定では固体状態での散乱スペクトルを用いて求めた。 $\phi(E, t)$ 、 $p(E_2)$ が既知であるから、散乱断面積を仮定して数値計算を行い、その結果の半値幅と測定結果のスペクトルの半値幅を比較する事によって散乱断面積での半値幅が得られる。ここで散乱断面積にはローレンツ型のものを用いた。

$$\sigma(E' \rightarrow E, \theta) = (a^2/\pi)(E/E')^{1/2} [D_c \kappa^2 / \{(D_c \kappa^2)^2 + \omega^2\}]$$

計算は D_c をパラメータとして行った。この散乱断面積の半値幅は $\Delta E = 2D_c \kappa^2$ である。

4. 結果と考察

PAA の半値幅の κ^2 に対する変化の様子を図6に示す。Blinc et al., Janik et al. の結果と

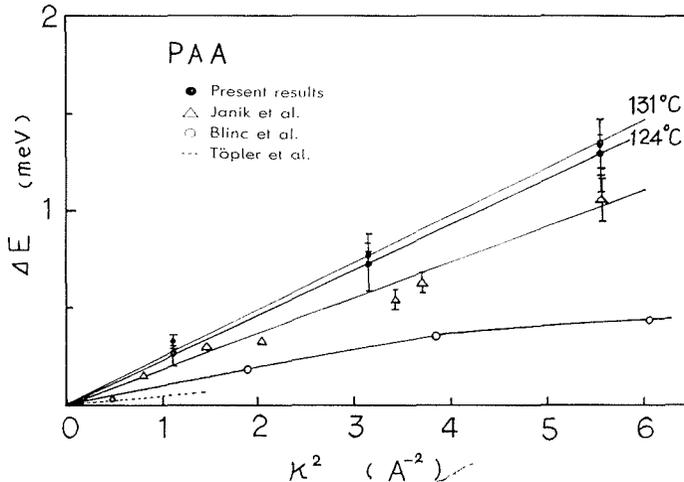


図6 PAA 半値幅の κ^2 に対する変化

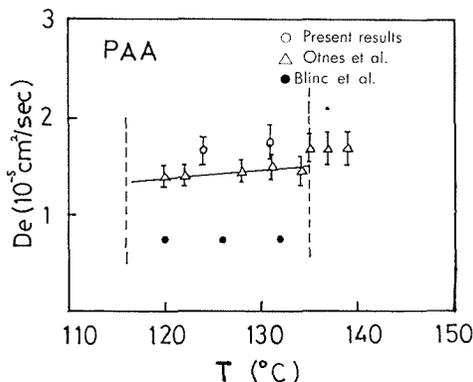


図7 PAA 実効的拡散定数

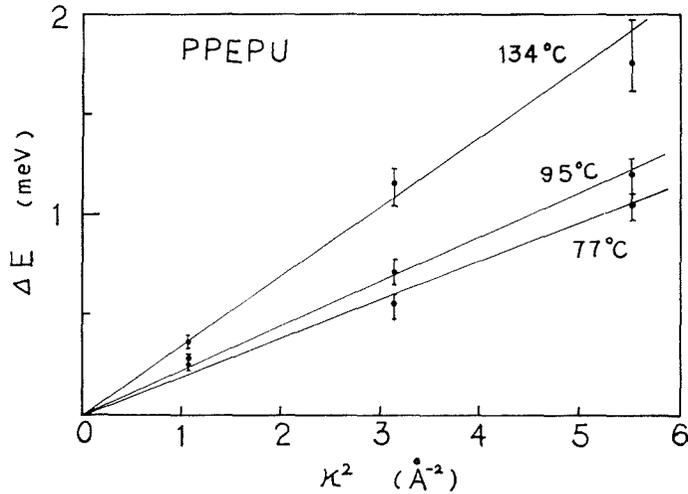


図8 PPEPU 半値幅の κ^2 に対する変化

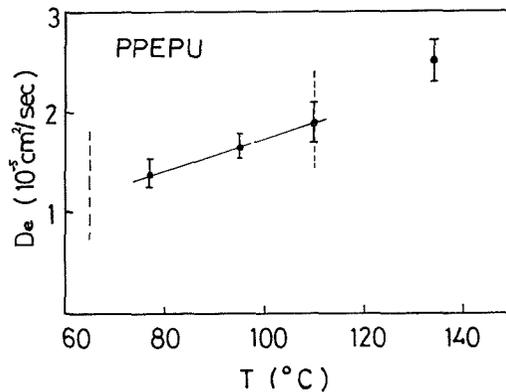


図9 PPEPU の実効的拡散定数

Töpler et al. の小さな κ での測定結果も合せて載せておく。Töpler et al. の結果は κ^2 が 0.1 \AA^{-2} 以下で、このグラフではうまく表わせないのを半値幅の傾きを外挿したものを破線で示しておく。我々の結果は半値幅が κ^2 に対して直線的に変化しており、Janik et al. の結果に近く、Blinc et al. の結果とは違った傾向を示している。Töpler et al. の結果を外挿したものは、他のどの結果よりも傾きが小さく、 κ^2 が 1 \AA^{-2} 以下の所で半値幅が大きく変化している事を示唆している。PAA の分子運動で準弾性散乱に寄与する可能性があるものとしては、分子全体の拡散運動やフェニル基、O-C 軸まわりの O-CH₃ の回転などが考えられる。フェニル基の回転については 60° 以上の回転角で回転しているとの報告もあり¹¹⁾、回転拡散的な運動をしている可能性がある。このような回転運動が存在する場合には κ^2 が大きな所で半値幅への寄与が大きくなるので、定性的に上の現象が説明される。従って、本測定での運動量遷移量の範囲では、半値幅の傾きより得られるのは分子併進での拡散定数の寄与ばかりでなく、他の運動からの寄与も含む実効的拡散定数と考えられる。図7に PAA の実効的拡散定数 D_e を示す。我々の結果は Otnes et al. のものより若干大きめになっているが、これはデータ処理の差によるものと考えられる。我々や Otnes et al. の結果では、実効的拡散定数が液晶相温度で若干温度依存性の傾向が見られるが、測定誤差範囲内で一定となっており、あまり強い温度依存性を持たない事が示された。PAA の場合ネマチック相の温度範囲が狭いため実効的拡散定数の温度依存性を正確に決定す

るのはかなり困難である。

図8に PPEPU の半値幅の変化の様子を示す。77°C と 95°C のネマチック相での結果は PAA 同様にほぼ κ^2 に比例しているが、134°C の等方性液体のものは κ^2 の大きな所で漸近性をもつような傾向を見せている。この結果より実効的拡散定数を求めたのが図9である。ここでは実効的拡散定数の温度依存性が PAA の場合よりも強くあらわれているが、この事は PPEPU 分子の末端グループが長くなっている為に、この部分の併進・回転運動が等方性液体に近い運動をしていると仮定すれば定性的に説明される。しかし、この差はまだ顕著ではなく、更に統計と分解能を向上させた測定が必要である。また、等方性液体の結果はネマチック相の傾きを外挿したのものの上に乗らず、PAA における Otnes et al. の結果と同様、ネマチック相と等方性液体相の間に断絶がある事を示している。

5. 結 言

PAA のネマチック相での半値幅の変化は測定範囲内で κ^2 に対し直線的に変化しており、Janik et al. の測定を支持する結果が得られた。また実効的拡散定数は $1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値が求められた。実効的拡散定数は液晶相温度範囲でほぼ一定であり、温度依存性があったとしても非常に弱いものであると考えられる。PPEPU でもネマチック相で半値幅は κ^2 に対してほぼ直線的に変化しているが、実効的拡散定数はネマチック相において弱い温度依存性の傾向が見られた。等方性液体相での実効的拡散定数はネマチック相のものと同様と断絶が見られる。

以上の測定結果より、パルス状冷中性子源と組合せた中性子準弾性散乱装置は液晶分子の測定に対して他の測定方法と同程度の測定が可能である事がわかった。しかし、半値幅による解析ばかりでなく、散乱スペクトルの全体の形で詳細に検討しようとする場合や、散乱ピークに影響を及ぼすような低エネルギーレベルを観測しようとする場合には、感度・分解能ともに向上させた測定が要求される。現在、これらの点を考慮して装置の改良を進めており、更に測定を行い、より詳細な検討を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) Blinc, R. et al.: *Liquid Crystals* 3 (1972), p. 365, Goldon and Breach Science Publishers.
- 2) Janik, J. A. et al.: *ibid.* (1972), p. 911.
- 3) Janik, J. A. et al.: "Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids", IAEA (1972), 515.
- 4) Otnes, K. et al.: *Phys. Letters*, 38 A (1972), 335.
- 5) Töpler, J. et al.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 29 (1974), 43.
- 6) Carlile, C. J. and Krebs, K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 29 (1974), 43.
- 7) Leadbetter, A. J. et al.: *Chem. Phys. Letters*, 34 (1975), 363.
- 8) Yun, C. K. et al.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 29 (1974), 141.
- 9) Inoue, K. et al.: *J. Nucl. Sci. Technol.*, 14 (1977), 195.
- 10) De Gennes, P. G.: *The Physics of Liquid Crystals* (1974), p. 3, Clarendon Press.
- 11) Lugomer, S.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 29 (1974), 141.