

ステップスキャン時間分解 FT-IR による ネマティック液晶の電場配向解析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 IR/Raman 営業部
編集発行：マーケティング部

M97006

Key Words

- FT-IR TRS
- ステップスキャン
- 時間分解分光法
- ネマティック液晶
- 電場配向

はじめに

ステップスキャンFT-IRによる時間分解赤外分光法 (TRS: Time-Resolved Spectroscopy) は、1970年代後半、Sakai らによって開発された手法を元に、現在では最高10ナノ秒までの時間分解測定が可能となっている。リニアスキャンによる高速リアルタイム測定 (時間分解能は数十ミリ秒程度) では、一過性の反応の追跡が可能であることに対し、ステップスキャンTRSでは、繰り返し反応が可能な系に限られている。現在報告されているステップスキャンTRSの測定例としては、光誘導化学反応、液晶の電場配向ダイナミクス、ポリマーの配向緩和、ガスの光解離/結合反応、レーザー励起による発光測定等がある。ステップスキャンTRSは、**図1** に示すように干渉計の可動鏡をデータ取り込みポイントで停止させ、試料へのトリガーと同時にサンプリングを開始する。この一連の動作を繰り返し行うため、可動鏡の位置を精密にコントロールする必要がある (Nicolet FT-IR シリーズでは、 $\pm 0.2\text{nm}$ の位置精度を実現)。目的のスペクトル分解能を満たす数のデータポイントがサンプリングされた後、各時間毎にデータポイントが再編集され、時間分解インターフェログラムとなる。ここでは ステップスキャン TRS の応用例として、液晶の電場配向解析の例を報告する。

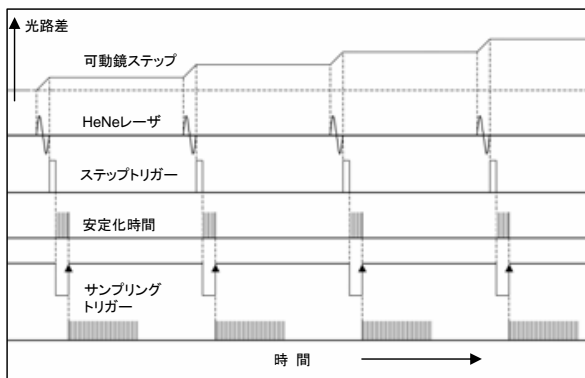


図1 ステップスキャン TRS 測定

実験

実験に、市販ネマティック液晶の 4-ベンチル-4'-シアロピフェニル (5CB) を用いた。透過セルの窓板には2枚の Ge クリスタルを用い、厚み $10\mu\text{m}$ のテフロンスペーサーを使い、液体セルを製作した。窓材として用いた Ge は、中赤外領域での透過性はもちろんのこと、導電性の高い材料であり、電極としても有用となる。Ge セルに電場を印加するため、外面の外周部に銅を貼り付けた。Ge 窓材の内面には、液晶分子長軸を規則正しく配向させるために、セルの内側に0.1% ポリビニルアルコール水溶液を塗布し、風乾後、一方向にラビングした。セルの組み立て後、2枚の窓材の隙間に5CBを滴下し、毛細管現象を利用してセル内に導入した。

図2 に液晶セルの概要を示す。5CB の導入後、液晶の配向状態を確かめるため、静的な状態で二色性スペクトル (A_{\parallel} , A_{\perp}) の測定を行った。

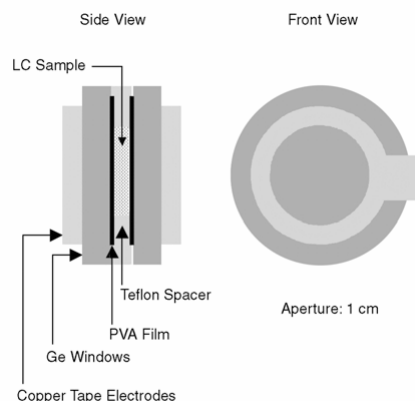


図2 ネマティック液晶セル

ステップスキャン FT-IR の各ステップで、安定化時間の直後に出力されるサンプリングパルスを任意波形発生装置のトリガーとし、20ミリ秒のディレイ後、12Vの矩形波パルスを20ミリ秒発生させた。**図3** に、トリガーのタイミングと液晶セルの光学配置を示す。赤外偏光子と液晶セルは FT-IR 本体の試料室内に設置した。検出器には時間分解能測定用に調整された MCT を用いた。

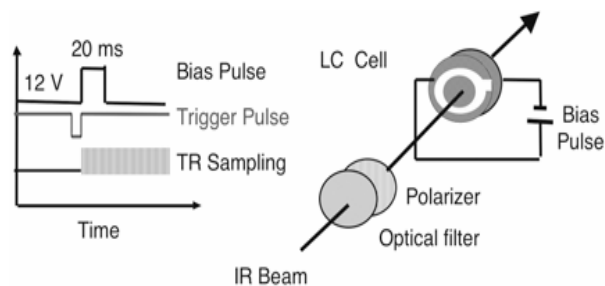


図3 トリガータイミングと光学配置

結果と考察

静的な状態での偏光測定結果を **図4** に示す。上段と中段のスペクトルは平行偏光 (A_{\parallel}) と垂直偏光 (A_{\perp}) によるもので、セル内の液晶の配向を示す二色比の計算には $\text{C}\equiv\text{N}$ 基に帰属される 2226cm^{-1} のピーク強度を用いた。二色比は1.5 ~ 3.0の間であり、液晶セル内での面内配向が良好であることがわかる。**表1** は 5CB スペクトルの各バンドの帰属を示した。フェニル基のC-Cバンドは $\text{C}\equiv\text{N}$ バンドと同じ配向方向を示す。液晶セルの導電性を確認するために、セルに10ボルトの電圧を印加した。

図4の最下段は、平行偏光(A_{||})での電圧印加時のスペクトルである。一方、垂直偏光(A_⊥)での測定では電圧を印加しないスペクトルとほとんど変わらないことが確認できた。このことから、面内のラビング方向に規則正しく配向した5CBが、電圧の印加と同時に電場の方向(面外)へ再配向することが確認ができた。ステップスキャンTRS測定では、平行偏光(A_{||})の光学配置とした。

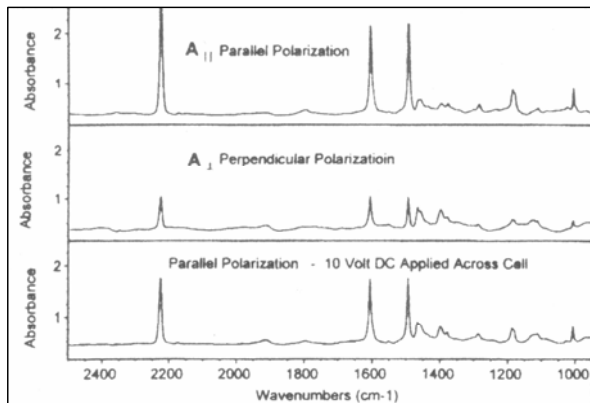


図4 5CBの赤外偏光測定スペクトル

図5に、5CBのステップスキャンTRSスペクトルを示す。20ミリ秒のデイレイ後、電圧印加直後に5CBの電場配向が起こり、20ミリ秒の印加後バイアス電圧がゼロに戻った直後、ゆ

るやかに元の分子配向状態に緩和していく様子が見て取れる。図5に、5CBのステップスキャンTRSスペクトルを示す。20ミリ秒のデイレイ後、電圧印加直後に5CBの電場配向が起こり、20ミリ秒の印加後バイアス電圧がゼロに戻った直後、ゆるやかに元の分子配向状態に緩和していく様子が見て取れる。電圧印加後、液晶が元の分子配向状態に戻るために必要な時間は、約60ミリ秒であることがわかった。なお、長い緩和時間のサンプリングに対応させるために、OMNIC SSTソフトウェアでは、対数時間軸のサンプリングを行い、解析に必要なスペクトル数を減少させることも可能である。

結論

ステップスキャンTRSは、ラピッドスキャンより非常に短い時間で起こる反応の動的な測定が行える。5CBの測定では電場の印加と同時にすばやく一方向に配向し、ゆっくりと緩和することがわかった。ステップスキャンTRSは可動鏡の停止時間を任意にコントロールできるため、光誘導反応などナノ秒の測定から、分子配向緩和速度であるミリ秒まで、広い時間範囲に対応した手法であるといえる。

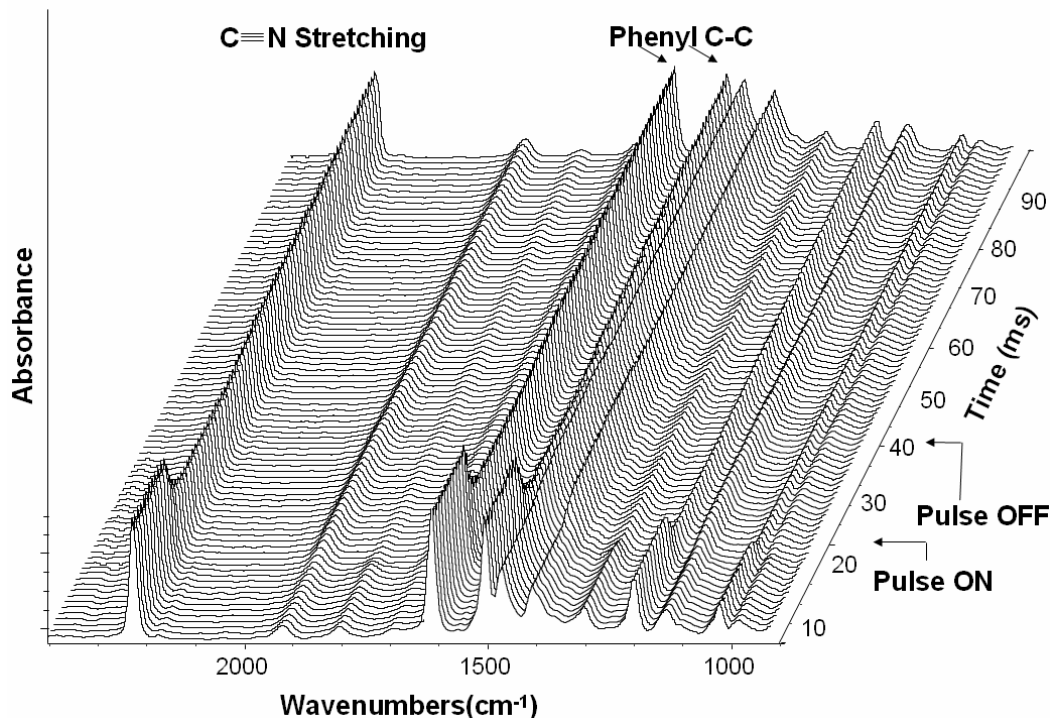
参考文献

Eric Jiang, Advanced FT-IR Spectroscopy : Principles, Experiments and Applications, Thermo Electron (2003).

(cm ⁻¹)	Band Assignment	cm ⁻¹	Band Assignment
2226	CN stretching	1397	C-H deformation of pentyl chain
1606	phenyl C-C stretching	1378	C-H deformation of pentyl chain
1496	phenyl C-C stretching	1285	C-C stretching of biphenyl ring
1460	C-H deformation of pentyl chain	1006	phenyl C-H in-plane deformation

左:表1 5CBの各バンドの帰属

右:図5 5CBのステップスキャンTRSスペクトル



M97006

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

スペクトロスコピー営業本部
IR/Raman 営業部

横浜本社
045-453-9210

大阪支店
06-6863-1552

E-mail
info-jp@thermo.com

www.thermofisher.co.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2007 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.