

# 低分子サーモトロピック液晶におけるキュービック相

(筑波大院数理物質科学) 齋藤 一弥

**【はじめに】** ソフトマターの示す多様な高次構造は基本的には連続体モデルで説明できると考えられている。しかし、多重連結構造に注目すると事情はさほど単純ではない。たとえばブロックコポリマーでは G 面 (ジャイロイド) を基本とした双連結構造が優勢であり、空間群  $Im3m$  の P 面と関係した構造は適当な熱ゆらぎの下では準安定状態としても出現しないという指摘もある。リオトロピック液晶では、「配管工の悪夢」として知られる  $Im3m$  相はジャイロイド相と並んで代表的な高次構造である。一方、低分子サーモトロピック液晶では  $Im3m$  相として単純な P 相で記述されるものは見つかっていない。これらは連続体描像だけでは捉えきれない多様性が自然界に存在することを示している。ここでは低分子サーモトロピック液晶の研究の現状を紹介する。

**【分子構造の特徴】** キュービック相を発現する低分子サーモトロピック液晶として研究がもっとも進んでいるのは ANBC および BABH と呼ばれる物質群である。ここで取り扱う凝集状態においては、ANBC 分子は末端のカルボキシル基の水素結合によりほぼいつも二量体を形成していると考えてよい。すなわち ANBC ではこの二量体が凝集状態の基本構成単位であり、これに対して BABH では分子それ自体が二量体型である。基本構成単位の分子構造は両系とも、中央に剛直なコア部分、その両端に 1 本ずつ長いアルキル鎖をもっているという点で共通している。



**【相図と擬二成分描像】** ブロックコポリマーやリオトロピック液晶においては、2 成分の体積分率が種々のマイクロ相分離構造を生み出すパラメーターのひとつであるから、アルキル鎖長を変えれば、凝集構造が変化していくと予想される。ANBC と BABH の相図を図 1 に示す。ANBC では、 $n \geq 15$  のとき、SmC 相の高温側にキュービック相 (空間群  $Ia3d$  あるいは  $Im3m$ ) を発現する。BABH では、 $n \geq 6$  のとき安定相としてキュービック相を発現する。二種類のキュービック相を発現すること、相のタイプが  $n$  の増加とともに  $Ia3d \rightarrow Im3m (\rightarrow Ia3d)$  の順で変化することが共通しており、極性をもつコア部分から両側に 1 本ずつアルキル鎖を張り出した形の分子に普遍的ではないかと考えられる。一方、このような相挙動は、ANBC をアルカンで希釈した場合にも再現される。このことは、これら二つのタイプのキュービック相の形成が、分子をアルキル鎖と分子コアに大別する擬二成分系としての取り扱いによって、ある程度説明できることを示している。

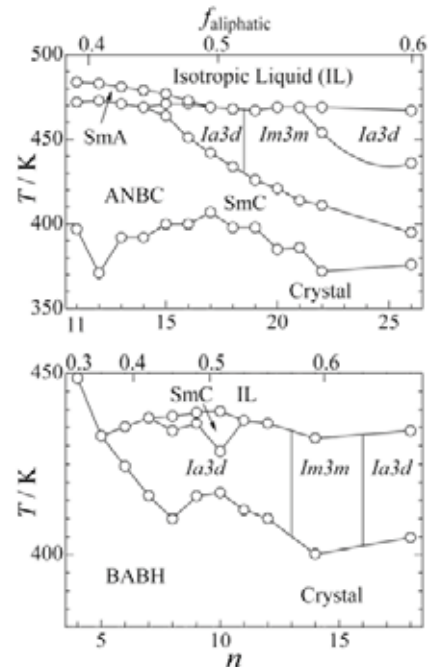


図 1. ANBC と BABH の相図。

**【二成分の秩序度】** ANBC では SmC 相がキュービック相の低温側に、BABH では高温側に位置する。SmC 相-キュービック相間の相転移エントロピーは BABH ではアルキル鎖が長くなるにつれて減少するが、ANBC では増加する。エントロピーは示量性の物理量であるから、この傾きはキュービック相と SmC 相におけるメチレン基 1 個あたりのエントロピーの差を表している。相系列が逆転していることを考慮すると、ANBC でも BABH でも SmC 相よりキュービック相においてアルキル鎖は余分に乱れ

ていることを示している．ここで BABH における転移エントロピーの鎖長依存性に注目すると，転移エントロピーにアルキル鎖とは逆符号の寄与が存在することがわかる．分子はアルキル鎖と分子コアから成っているから，逆符号の寄与は分子コアに帰せられるべきである．したがって，分子コアはアルキル鎖とは反対に SmC 相よりもキュービック相において高い秩序をもつことが結論される．ANBC においては分子コアの負の寄与の直接的証拠は存在しないが，同様と考えられる．

### 【キュービック相の構造：連続体的記述】

ANBC と BABH の Ia3d 相の示す X 線回折強度はリオトロピック液晶のジャイロイド相と類似しているため，Ia3d 相については基本的な構造が G 面 (図 2 左) で記述できることに疑問の余地はほとんど無い．一方，Ia3d 相と Im3m 相の両方を発現する物質 (たとえば ANBC(22)) があることから，基本的な分子凝集モチーフが類似していると考えられる．単純な P 面で記述される構造では格子定数は Ia3d 相より小さくなるはずである．ところが Im3m 相の格子定数は Ia3d 相の約 1.6 倍である．このような事実に立脚して，これらの Im3m 相が単純な P 面で特徴づけられるのではなく，2 枚の曲面で記述されるべきもの (図 2 右) であることを提案した．最近になって，Clerc らによってこの相の構造解析が試みられ，この予想は基本的に確認された．

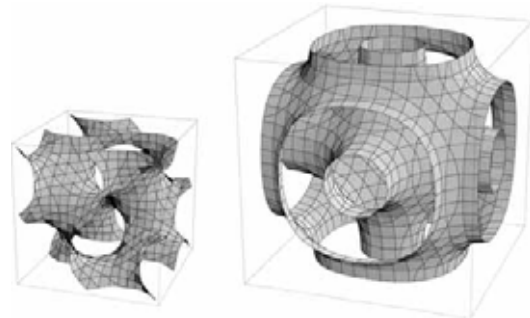


図 2. Ia3d 相と Im3m 相の基本構造．

【キュービック相の性質】 ANBC のキュービック相は隣接する液晶相に比べて 3 桁も弾性定数大きい．こうしたマクロな固さによく対応して，ANBC のキュービック相は隣接する SmC 相より熱容量が小さく，エントロピー (およびエンタルピー) の揺らぎが小さい．これらはキュービック相の持つ三次元周期性が構造を保持し，また，揺らぎを抑制しているためと考えられる．

### 【キュービック相の分子論的凝集構造】

ANBC も BABH も基本的に棒状の分子である．棒状分子の凝集様式としてはロッドとシートが考えられる．したがって，たとえば，Ia3d 相の基本構造が G 面と関係していることがわかっていても，G 面を作るのが分子コア (シートの形成) なのかアルキル鎖の先端メチル基 (コアはロッドを形成) であるかを定める必要がある．このように高度に乱れた構造に対しては，コアとアルキル鎖の電子密度差に注目してその平均電子密度で代表させるモデルを使うことが多いが，キュービック相は二成分がほぼ同じ量の領域で発現すること (図 1) が問題を難しくしている．というのは，回折強度から得られるのは電子密度の差の絶対値のみであるためである．そこで，BABH の Ia3d 相における X 線回折の相対強度の鎖長依存性に注目した (図 3)．ばらつきはあるが右下がりの傾向が見て取れる．この回折強度比は G 面が厚みを増すにつれて減少することが計算によってわかっているので，アルキル鎖が G 面を作っていることを示している．注目すべきは，Im3m 相が発現する領域が，計算上，2 成分の体積が等しい領域であること，また，Im3m 相の発現領域を超えても減少傾向が続いている様に見えることである．BABH の Ia3d 相では  $5 \leq n \leq 22$  という広い範囲にわたってアルキル鎖が G 面を修飾していることになる．単純な 2 成分系では等体積濃度を挟んで 2 成分の役割が入れ替わると考えられるのとは対照的である．Im3m 相の分子論的構造に興味を持たれるゆえんである．

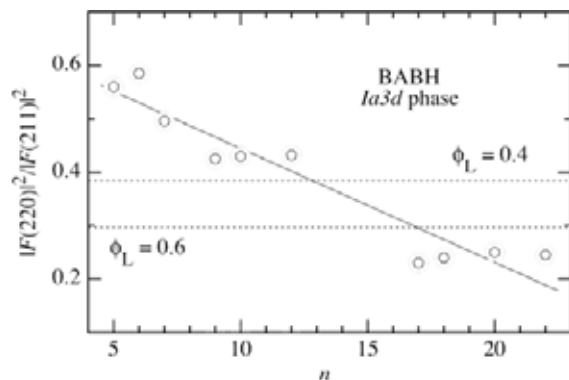


図 3. BABH の相対回折強度の鎖長依存性．

- 【参考文献】 (1) 齋藤，熱測定，**32**, 133 (2005)． (2) 杳水・齋藤，固体物理，**41**, 379 (2006)． (3) S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami & K. Saito, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, s279 (2007)．