サーモトロピック液晶に特異的なIm3mキュービック相

筑波大学大学院数理物質科学研究科・教授　齋藤一弥

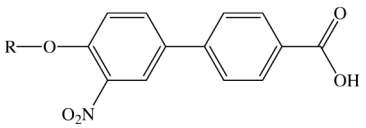
低分子サーモトロピック液晶に特異的に見出されている空間群 *Im3m* のキュービック相の構造について検討を行っている．結晶化の平均場理論の文脈でこの相が位置づけ得ることに思い至った．この結果も参考に，小角 X 線散乱のデータの MEM 解析を試みている．また，キュービック相形成における分子の形状の影響を実験的に検討するために，部分重水素化を試みた．イオン液体についても研究を行っている．

１．異方性の大きな粒子が作り得る立方対称周期構造

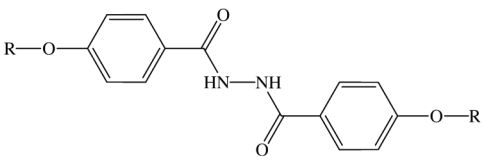
球形粒子の結晶化に関する平均場理論（1）を基に，異方性粒子が立方対称の周期構造を形成する可能性について検討している． 棒状液晶分子を円柱で近似すれば，特徴的な波数は，円柱の直径と高さの逆数の二つになる．密な充填を考えると値の大きい長さ（短い波数）の方が重要と考えられる．この短い波数だけに注目し，さらに（単純な体心立方構造のような）粒子重心まわりで等方的な構造を考えないことにすると，3 次の項として生き残るのは，波数の短い順に(2,1,1)，(2,2,0)，(3,2,1)，(4,3,1)...である．つまり，このような波数の密度ゆらぎが支配的な構造の発現が予想される．

実験的には密度ゆらぎそのものではなく電子密度のフーリエ成分である構造因子が測定される．最も広く見出される立方対称の高次構造は三重周期極小曲面であるジャイロイドを基本構造とする（空間群 *Ia3d*）．多くの系において(2,1,1)および(2,2,0)が非常に強い回折（構造因子の二乗）である事が知られており，上記の予想と整合する．ジャイロイドと Bonnet 変換で関係付けられる他の三重周期極小曲面（P 面と D 面）に関係する構造では，上記の自由エネルギー密度で安定化が期待できず，局所的に同じ構造を持つこれら複数の構造からジャイロイド構造を選び出す機構になっていると期待できる．

ANBC および BABH（右図）で見出された空間群 *Im3m* の相(2,3)では，(3,2,1)および(4,0,0)という二つの回折が非常に強い．(4,0,0)は(3,2,1)とほぼ同じ長さを持ち，(3,2,1)に等価な波数ベクトルとともに 3 次の項に生き残るので，(3,2,1)で特徴付けられる構造を安定化していると考えられる．この機構で安定化が起きているとすると，二つの波数で指定される回折線の構造因子は同じ符号をもつと予想される．これは，Zeng ら（4）が *Im3m* 相の構造解析（フーリエ合成）で仮定したものとは異なる



ANBC(n) (R = C_nH_{2n+1})



BABH(n) (R = C_nH_{2n+1})

２． *Im3m* 相の分子論的凝集構造解析

ANBC も BABH も基本的に棒状の分子であり，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．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が問題を難しくしている（2,3）．回折強度から得られるのは電子密度の差の絶対値のみ（コントラスト）であるためである． BABH の *Ia3d* 相では X 線回折の相対強度の鎖長依存性からアルキル鎖がジャイロイドを作っていることを結論できた（5）．

BABH の *Im3m* 相に対しては，3 重連結構造を基本とするモデルがあるが（3），回折強度の分布がモデル構造を単純に有限の厚みで修飾した場合とは一致しなかったので，*Ia3d* 相と同様の相対回折強度の鎖長依存性を利用することができなかった．そこで，少数の回折強度から尤もらしい電子密度を推定するために最大エントロピー（MEM）法を利用することにした．強度の大きい二つの回折［(321)と(400)］の位相（符号）を仮定し，それ以外の弱い回折については強度情報のみを用いて MEM 解析を行った．フーリエ合成では二つの符号を同時に反転したものは区別できないが，負の電子密度を許さない MEM 法では異なる結果を与える．正しい位相の組み合わせについて結果の鎖長依存性を考慮して検討を行っている．

３． ANBC(22)の部分重水素化

キュービック相の発現には左右対称な分子構造が重要と考えられている．ANBC では，カルボン酸部分の二量化によって左右対称な構造が形成されている．カルボン酸部分の水素を重水素に置換すると水素結合の強さが変化してキュービック相等の安定性に影響が現れ，キュービック相形成における左右対称な構造の重要性を実験的に検討できると考えられる．水酸基が重水素化されたエタノール中で加熱還流することにより，重水素化 ANBC(22)を調整した．予備的な示差走査熱量分析の結果，相挙動に変化が見られた．重水素化率の決定など重要な段階が必要であるが，重水素化効果について検討を行う予定である．

４． イオン性液体の熱物性

代表的なイオン液体である[C_4min][Tf_2N]の固相が示す物性報告の不一致の原因を，精密熱容量測定により調べた．熱処理（アニール）の温度や時間，最高到達温度などに依存した複雑な熱履歴依存性を持つことを明らかにした．液相で予想されている局所構造との関係についてもコメントした （6）．

＜参考文献＞

1. S. Alexander & J. McTague, *Phys. Rev. Lett.*, **41**, 702 (’78)
2. 齋藤，熱測定，**32**, 133 (’05).
3. 沓水・齋藤，固体物理，**41**, 379 (’06).
4. X. Zeng, G. Ungar, M. Impéror-Clerc, *Nature Materials*, **4**, 562 (’05).
5. S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami & K. Saito, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, s279 (’07).
6. Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura & K. Saito, *Chem. Lett.*, **36**, 1484 (’07).

Copyright(c) 2006-2010 ソフトマター物理 All Rights Reserved