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. 小角 X 線散乱のデータの MEM 解析により, 分子凝集構造の解明に成功した. 棒状集合体と面状集合体の 2 種が共存することがわかった．棒状集合体は 3 分岐のジャングルジムを形成し，面状集合体は球殻状で孤立している．両凝集体の存在は相図上の位置と良く対応しているように見える．キュービック相と隣接するスメクチック相の熱容量の差は，*Ia3d* 相と *Im3m* 相では異なるアルキル鎖長依存性を示した．これは 2 種類の凝集体の存在から理解できる.

１． *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（図 1），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（1,2）．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分子凝集構造を結論できた（3）.

BABH の *Im3m* 相に対しては，回折強度の分布が三重周期極小曲面に基づく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．*Ia3d* 相と同様，鎖長依存性を利用することにより二つの回折の符号を(-, -)と決定した(4,5). これらが同じ符号をもつことは，昨年度のランダウ理論(6)による考察と一致している.

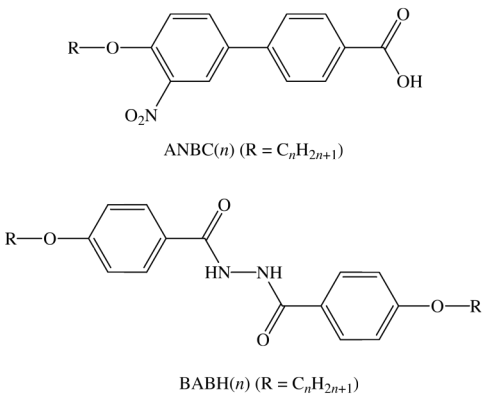

図 1．ANBC と BABH.

こうして求めた電子密度から高密度部分を抜き出すと図 2 が得られる．分子の中で電子密度が高いのは分子の中心部であるから，図中の構造モチーフを分子が形成していることになる．構造モチーフは

棒状集合体の作るジャングルジムと面状集合体の作る球殻からなる．ジャングルジムはほぼ P 曲面に沿っている．結節点は 3 分岐である．*Ia3d* 相の構造解析(3)から，*Im3m* 相の発現領域が単純な連続体理論におけるラメラ相のそれに一致することが指摘していたが，*Im3m* 相は *Ia3d* 相（3 分岐連結のジャングルジム）とラメラ相（面状集合体）の両方の特徴を持つことがわかった．

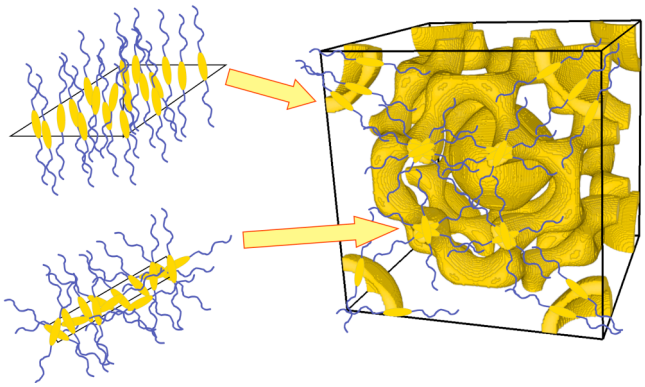

図 2．*Im3m* 相の分子凝集構造.

２． キュービック相とスメクチック相の熱容量

Im3m 相の特異な構造が明らかになったので，その構造に由来する特徴的物性に興味が持たれる．構造鈍感な物理量として熱容量に注目した．ANBC(20)について精密熱容量測定を行い，過去に測定した ANBC 類と比較することにより，隣接するスメクチック相との熱容量差（相転移温度における）のアルキル鎖長依存性を検討した(7)．キュービック相の対称性によらず，キュービック相は 3 次元連結性によるゆらぎの抑制のためスメクチック相より小さな熱容量を示す．アルキル鎖が長いほどキュービック相の単位格子が大きくなり平均曲率が小さくなってスメクチック相に近くなるので *Ia3d* 相ではアルキル鎖長が長いほど熱容量差は小さくなった．一方，*Im3m* 相ではアルキル鎖長が大きいほど熱容量差は大きくなった．これは，閉じた球殻状集合体上の分子の割合が，単位格子が大きいほど増加することから理解でき，2 種類の凝集体の存在に固有の性質と考えられる．

３． イオン性液体の低融点の起源

代表的なイオン液体である[$C_n$mim][Tf_2N]（n = 2, 18）の精密熱容量測定を行い，融解エントロピーのアルキル鎖長依存性から，イオン液体の低融点の起源が，クーロン相互作用による結晶相の密なパッキングとそれによる低エントロピーにあることを指摘した(8).

＜参考文献＞

1. 齋藤，熱測定，**32**, 133 (’05).
2. 沓水・齋藤，固体物理，**41**, 379 (’06).
3. S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami & K. Saito, *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, s279 (’07).
4. K. Ozawa, Y. Yamamura, S. Yasuzuka, H. Mori, S. Kutsumizu & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12179 (’08)
5. 齋藤・沓水，日本結晶学会誌，印刷中.
6. K. Saito, Y. Yamamura & S. Kutsumizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 093601 (’08).
7. K. Saito, T. Nakamoto, M. Sorai, H. Yao, K. Ema, K. Takekoshi & S. Kutsumizu, *Chem. Phys. Lett.*, **469**, 157 (’09).
8. Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura & K. Saito, *Chem. Phys. Lett.*, in press (’09).

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