

液晶における構造形成と分子の柔らかさ

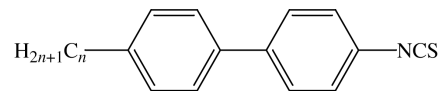
(筑波大・数理物質) ○齋藤一弥・山村泰久・菱田真史

Flexibility of Mesogenic Molecules and Aggregation Structure of Liquid Crystals

(Univ. Tsukuba) ○Kazuya SAITO, Yasuhisa YAMAMURA, Mafumi HISHIDA

液晶相は基本的には排除体積効果によって発現すると理解されている。たとえば、剛体球冠円柱のアンサンブルについて計算機シミュレーションを行った場合[1], 粒子の長さが一定値以上になると, 密度の低い側から等方性流体→ネマチック (N) 液晶→スメクチック (Sm) 液晶→秩序化結晶 と変化することが知られている。ここで N 相は分子長軸の向きが揃いつつ重心位置には長距離秩序が無い状態, Sm 相は分子長軸をそろえた二次元流体が分子長程度の周期をもって積層した状態である。

上記のわかりやすい描像とは対照的に, 現実の液晶性化合物の構造は, 剛直な部分のみからなるわけでは無い。実際, 圧倒的多数の液晶性化合物は分子内に剛直な分子コアに加えて柔軟なアルキル鎖を併せもつ (たとえば図 1)。本発表では, この基本構造を踏まえて現実の層状液晶の構造形成においてアルキル鎖の柔軟性が果たしている役割について議論する。

図 1. n TCB 分子

我々はこれまで E 相と呼ばれる層状液晶相について集中的に研究を行ってきた。E 相は上記の Sm 相と同様, 層状構造を持つが, 層内 (ab 面)・層間 (c 軸方向) とともに周期性をもつ (図 2)。この意味で, 剛体球冠円柱のような高対称な「分子」では記述することができず, 煉瓦あるいは蒲鉾板のような「分子」を用いて記述されるのが普通である。図 1 のような構造をもつ実際の分子が蒲鉾板と同じ実効的対称性を持つには, 分子の「頭と尾」および「表と裏」の区別が無くなるように構造的な乱れが生じている。

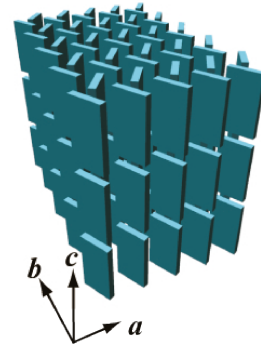


図 2. E 相の古典的モデル

E 相は, 棒状分子が作る最も秩序度が高く結晶に近い液晶である。実際, 結晶の対称性が低いことを除けば, 上述の記述では柔粘性結晶相と何ら変わることが無い様にもみえる。しかし, よく考えてみると, 分子の異方性の大きさは自由回転を妨げるのに十分であり, 分子の「頭と尾」および「表と裏」の区別をなくす程度の乱れで獲得できるエントロピーは $2R \ln 2 \approx 11 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度に過ぎない。これは希ガス結晶の融解エントロピーにもおよばない。実際には, 主として熱力学に基づいた我々のこれまでの解析は, この E 相においてすらアルキル鎖が等方性液体中と同じだけ乱れた状態にあることを示して

いる[2-4]. アルキル鎖のエントロピー「容量」は約 $10 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$ もあるから、秩序化結晶からE相に相転移する際のアルキル鎖の無秩序化によってE相の熱力学的安定性が担保されていることになる。

E相の安定性についてはアルキル鎖の蓄えるエントロピーで理解できたが、アルキル鎖の乱れと図2は整合するだろうか. 8TCBの作るE相にオクタンを添加すると、膨潤したE相の発現が認められた。興味深いことに、*ab*面内の周期性(格子定数)には膨潤度依存性が無く、層の積層周期(*c*)のみが膨潤につれて伸長する。図2の構造を前提に分子をランダムにはめ込んだ構造(図3a)では、8TCB分子の作る層の間にオクタンの液相が形成されるとも思われるが、実際に観測された*c*軸の伸びはアルカン分子の太さよりはるかに小さいところまで連続的であり、層間での液相の形成は考えづらい。一方、図3bのような分子コアとアルキル鎖が分離した構造なら、アルキル鎖の層にアルカンが溶け込むことによって連続的に積層周期が変化すると予想される。また、層に含まれるアルキル鎖は上下のコア層に半分ずつ結合しているので、コア層間の相関は頑強と予想される。このように、アルカン膨潤E相の挙動は図2(あるいは図3a)ではなく図3bが真の凝集構造であることを強く示唆する。そこで、純*n*TCBのE相の配向試料についてX線回折を行って詳細な解析をしたところ、はたして図3bが凝集構造として得られた[6]。この構造は、分子の重心の周りで個々の分子が配向乱れを起こしたのではなく、分子コアとアルキル鎖がマイクロ相分離した結果となっている。E相が結晶に最も近い層状液晶相であることを考慮すると、「コア+チェーン」という分子構造をもつ液晶性化合物における層状液晶相の基本構造はマイクロ相分離構造であると結論しなければならない。

先述の通り、「コア+チェーン」という分子構造をもつ液晶性化合物のアルキル鎖は任意の液晶相において等方性液体と同じだけ乱れていることがわかっている。これを踏まえて、層状液晶相の基本構造として得られたマイクロ相分離構造を見ると、いわゆるアルダー転移や剛体球冠円柱系のSm相形成と同様、エントロピー誘起の構造形成ではないかと想像される。しかし、アルカンと芳香族化合物の混合熱を検討すると、エンタルピー的な相分離の可能性を否定するわけでは無いことを付記しておく。

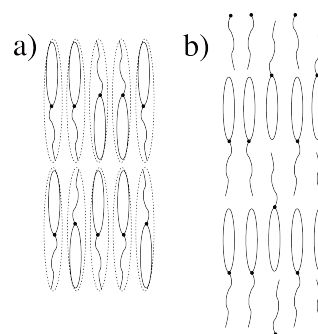


図3. 分子構造を考慮したE相中の分子配列
(a)古典的モデル
(b)構造解析結果

- 1) P. Bolhuis & D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **106**, 666 (1997).
- 2) K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Pelka, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 4870 (2010).
- 3) Y. Yamamura, T. Adachi, T. Miyazawa, K. Horiuchi, M. Sumita, M. Massalska-Arodz, S. Urban & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 9255 (2012)
- 4) T. Adachi, H. Saitoh, Y. Yamamura, M. Hishida, M. Ueda, S. Ito & K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1022 (2013).
- 5) T. Miyazawa, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo, M. Massalska-Arodz & K. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 8293-8299 (2013).
- 6) K. Saito, T. Miyazawa, A. Fujiwara, M. Hishida, H. Saitoh, M. Massalska-Arodz & Y. Yamamura, *J. Chem. Phys.*, **139**, 114902 (2013).