

光学的等方性D液晶の熱的性質

液晶とは、その名の通り「液体と結晶の中間の相」です。通常物質では温度を上げていくと結晶から液体に直接融解しますが、温度変化により液晶性を示す物質（サーモトロピック液晶）では結晶、液晶、液体となります。液晶は、流動性と分子の配向秩序をあわせもちます。つまり「配向秩序を持つ液体」と言えます。

サーモトロピック液晶はその構造によってネマティック、スメクティック、コレステリックなどに分類されます。一つの物質で昇温にしたがっていくつかの液晶相が現れることもあります。こうした液晶相の多くは光学的異方性を持ち、偏光顕微鏡下で様々な光学模様が観察されます。液晶ディスプレイは、この光学的異方性を利用したものです。

一方、数は少ないのですが、光学的に等方性の液晶相も存在します。4'-*n*-アルコキシ-3'-ニトロビフェニル-4-カルボン酸（以下 ANBC (*n*) と略）は $n = 16, 18$ において、光学的等方性中間相（D相）を示すことが1957年 Gray らによって発見されました。さらに近年、D相は $n = 15 \sim 22$ の同族化合物においても発現することが報告されています。（当初はスメクティック相に分類され、発見された順にアルファベットがつけられたので、スメクティックD相とされました。しかし今日では「スメクティック」は層状構造を持つ相を総称するもので、異方性を持たない、つまり層状ではありえないこの相は単にD相とよばれています。）また、1981年には Demus らが1,2-ビス-(4'-*n*-アルコキシ-ベンゾイル)ヒドラジン（以下 BABH (*n*) と略）の $n = 8, 9, 10$ において光学的等方性相を見出しました。D相がスメクティックC相より高温側に発現するのに対し、この相はスメクティックC相より低温側に現れるため、D相とは異なる相として分類されキュービック相と名づけられました。

液晶研究はおもに表示素子としての応用が中心であったため、光学的等方性相はその特性ゆえに研究はあまり行われてきませんでした。しかし、液晶でありながら対称性の高い等方的な構造をつくり、しかもそれが層状のスメクティック相から転移して起こるというのですから、分子がどのような凝集状態をとっているのか、とても興味深いものです。これまでの研究では、等方性液晶相は多数の分子が寄り集まって立方対称を有する高次構造を形成していることが、X線構造解析により確かめられています。しかし、詳しい構造はまだ明らかではありません。そ

こで、この奇妙な液晶相について熱力学的に検討することにしました。BABH(8)の熱容量測定については昨年の熱学レポートで紹介しています。今回は、ANBC(16)(Fig. 1)の熱容量を測定したので紹介します。

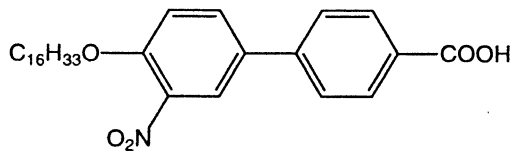


Fig. 1 Molecular structure of ANBC(16).

測定に用いた ANBC(16) 試料は Gray らの手法にしたがって合成し、断熱型熱量計を用いて 13-482 K の温度範囲で熱容量を測定しました。さらに、断熱型熱量計は測定に時間がかかるため、高温では試料が分解してしまうおそれがあったので、470-510 K の高温領域では DSC でも熱容量測定を行いました。

ANBC(16)の熱容量を Fig. 2 と Fig. 3 に示します。今までに知られていた 354 K での相転移のほか

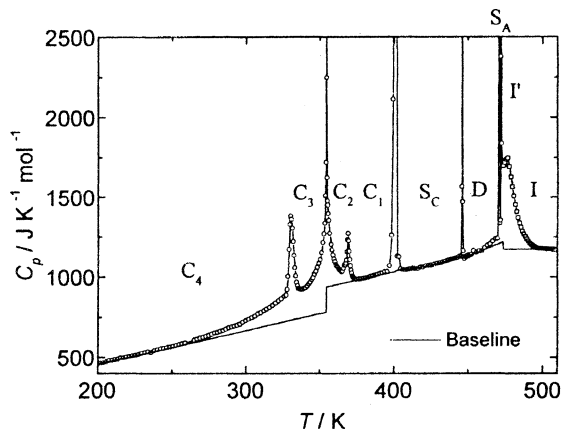


Fig. 2 Molar heat capacity of ANBC(16).

に 330 K と 369 K に新たに結晶間相転移を発見しました。また、融解、スメクティック C-D 相および D 相-スメクティック A 液晶間転移、等方性液体への転移、そして、等方性液体領域でブロードな熱異常が見られました。（この熱異常の前後の状態を区別するために、等方性液体の低温側を I' 相、高温側を I 相としておきます。）I' 相は液体ではあるけれども何ら

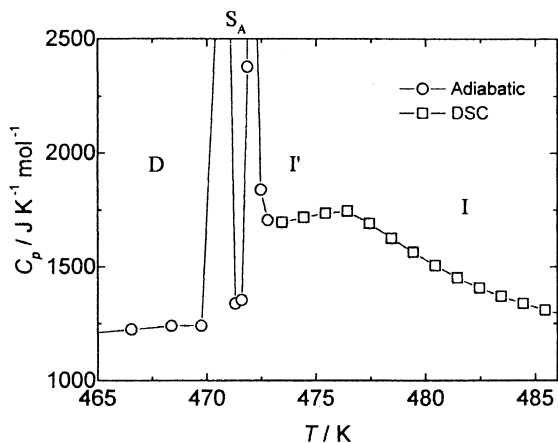


Fig. 3 Molar heat capacity of ANBC(16) between 465 and 486 K. The S_A phase exists in a narrow temperature range of 1 K. A broad peak is observed in the isotropic liquid.

かの秩序が残っていると思われます。この $I'-I$ “転移” についてはカルボン酸二量体の解離によるものという報告もありますが、約 20 K と温度範囲がせまいため二量体の単純な解離では説明できず、何らかの協同的な現象が起こっていると考えられます。

各相転移の熱力学量を決定するために、転移の影響がないと思われる温度領域の熱容量をフィッティングして正常熱容量とし、ベースラインとして実測の熱容量から差し引きました。得られたエントロピー変化を Fig. 4 に示します。この結果から、スメクティック C-D 相および D 相—スメクティック A 間の相転移によるエントロピーは比較的小さい、つまり D 相の構造は、スメクティック相の層状構造と大きく異なっているにもかかわらず、熱的には大きな差がないということがわかりました。また、特徴的なのは大きな転移エントロピーを伴う固相間相転移です。棒状分子からなる通常の液晶性物質が、固相間で相転移を示す例がきわめて少ないことと対照的です。他方、円盤状分子がディスコティック液晶相を示す必要条件として、大きなエントロピー変化を伴う固相間相転移の存在があげられます。これらのことを考慮すると、多数の分子が寄り集まって立方対称の高次構造を形成するには、その下準備として、固相において分子運動とりわけ側鎖のコンフォメーションに関する部分融解が進行していることが必要であるとも解釈できます。

等方性液晶相がスメクティック液晶とエントロピー的に類似していること、また大きな転移エントロピーを伴う固相間転移の存在は、昨年紹介した BABH(8)

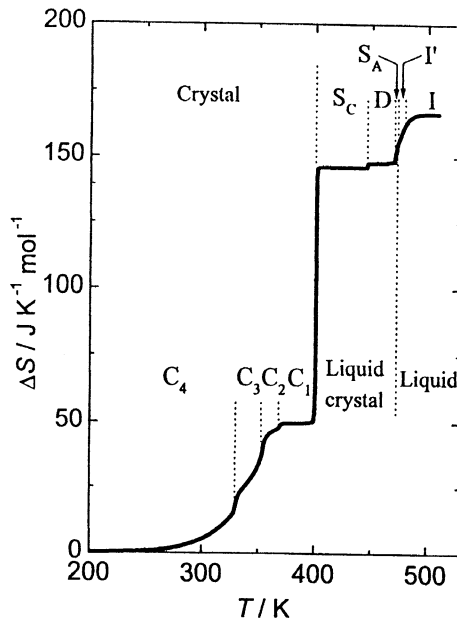


Fig. 4 Excess entropy of ANBC(16). The entropies of S_C -D and D- S_A transitions are very small compared to total entropy gain.

でも見られた傾向でした。光学的等方性相に共通の性質の可能性もあります。長い間、光学的等方性相は ANBC と BABH の 2 系列でのみ現れる特殊な相と思われてきました。しかし最近では、サーモトロピック液晶で光学的等方性相をもつ化合物がいくつか合成されています。D 相を含め、これらをまとめてキュービック相とよび、物性研究が進んでいます。これらの研究を進めることで、等方性液晶相の構造や凝集状態についての理解が深まると期待されます。

(佐藤彩子)

参考文献

- 佐藤彩子, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第 23 回液晶討論会 (東京), 3PD11(1997).
 佐藤彩子, 森本敦之, 長野八久, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第 33 回熱測定討論会 (岡山), 3B1000(1997).