

等方性液晶 ACBC(16)の熱容量

通常液晶の応用には光学的異方性が主役を演じていることから、光学的に等方的なサーモトロピック液晶は応用には向いていないと言えるかも知れません。しかしながら、異方性の大きな棒状分子が凝集して等方的な高次構造を形成する等方性液晶は、分子の凝集機構を考えるうえで非常に興味深い問題を提起しています。これまでに熱力学的観点から研究を行ってきたANBC類やBABH類の等方性液晶相では、分子の中心部分の比較的剛直と考えられる「分子コア」とその両側に延びるアルキル基が溶媒のように振る舞っている2成分系としてとらえ、それぞれに起因するエントロピーが競合することにより、等方性液晶相の熱力学的位置が説明できることを示してきました(本レポートNo. 19)。また、いくつかのANBCを除きこれらの等方性液晶相は空間群 $Ia3d$ をもっていましたが、今回とりあげるACBCは、ANBCのビフェニル上のニトロ基をシアノ基に変える(Fig. 1)だけで $Im3m$ という空間群を持つようになります。このことがニトロ基をシアノ基に変えたことにより、分子の長軸に垂直な方向の分子間相互作用が弱くなったとして説明することも既に指摘しましたが、試料合成の困難さから熱容量測定が行えず、実験的証拠を得ることができない状況にありました。今回共同研究により試料を得ることができましたので、ACBC(16)について熱容量測定結果を報告します。

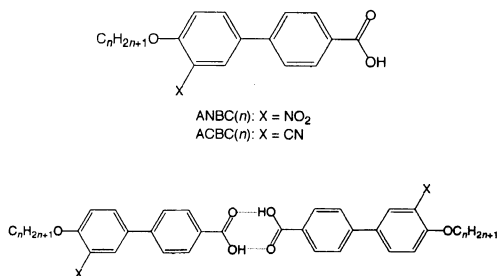


Fig. 1. Molecular structure of cubic mesogens, ANBC(n) and ACBC(n), and their dimeric structure.

Fig. 2に測定結果を示しました。予備的なDSCの結果から、液晶相を冷却すると別の固相が得られることがわかっていたため、これについても測定しました。○が再結晶試料、●が液晶相から固化した試料です。液晶相以上では両者は区別する必要がありませんでした。再結晶試料は少なくとも2つの固相間転移を経て液晶相へ移っていることが分かりました。液晶相から固化した試料の165 K 付近にみられる階段状の跳びは、結晶中のなんらかの乱れの凍結によるガラス転移によるものです。

Fig. 3に液晶相間転移の領域の測定結果を示しました。SmC $\rightarrow$ $Im3m$ 相転移は431.15 K に鋭い熱異常として観測されました。過冷却により転移温度以下から $Im3m$ キュービック相の熱容量(●)を測定できたことから、一次相転移であることが初めて確認されました。この相転移の転移エントロピーをANBCの転移エントロピーの鎖長依存性のプロットに含めたのがFig. 4です。図中の直線は、分子の実効的なコアの部分のエントロピーがSmC $>$ $Im3m >$ $Ia3d$ の順であり(つまりキュービック相の方が高次構造のために、より秩序化している)、アルキル基のエントロピーはメチレン基1つ辺りに換算してSmC $<$ $Im3m <$ $Ia3d$ の順である(つまりキュービック相の方がアルキル

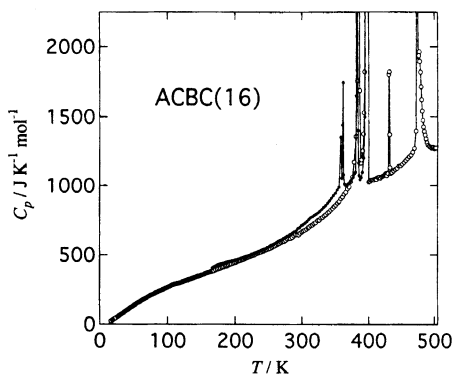


Fig. 2. Molar heat capacities of ACBC(16). (○) As-grown sample, (●) Crystalized sample from SmC phase. The step-like anomaly at 165 K is due to a glass transition.

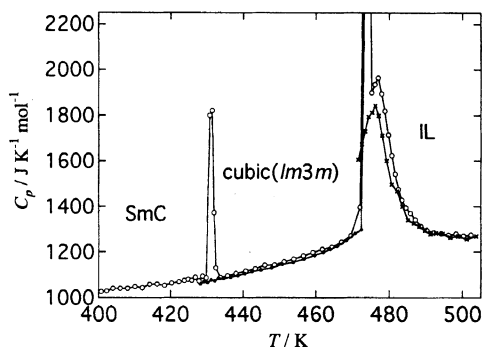


Fig. 3. Molar heat capacity of ACBC(16) in the temperature range $T > 400$ K. (●) Data obtained after cooling down below SmC $\rightarrow$ $Im3m$ transition temperature, showing the supercooling of the cubic ($Im3m$) phase. (x) Data obtained after cooling down below $Im3m \rightarrow$ IL transition temperature, showing that the broad hump extends below the $Im3m \rightarrow$ IL transition.

基の「融解」により乱れている」という考えに基づいて引くことができます。エントロピーの単調な増加はアルキル基の炭素数が増えたことのみによる寄与を意味し、ACBC(16)の点がANBCの $Im3m$ 相への転移エントロピーと同じラインに乗ることは、ANBCとACBCで実効的な分子コアサイズが等しいことを示しています。

等方性液体への転移 (470.30 K) より高温において、ANBCでも観測された幅広いこぶが観測されました。等方性液体の過冷却状態の測定を行ったところ、このこぶ状の熱異常は転移温度以下まで続いていることが分かりました (x)。このことは、この熱異常が基本的に液相におけるカルボン酸二量体 (Fig. 1) の解離平衡と関係していることを示しています。実際、熱異常の積分から得られるエンタルピー変化量

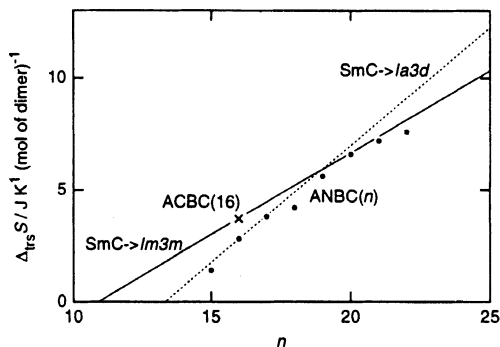


Fig. 4. Chain-length dependence of the entropy of SmC $\rightarrow$ cubic transition in ANBC (n) and ACBC(16). The n stands for the number of paraffinic carbon atoms. The used data was unified into what was obtained from DSC in order to maintain consistency.

は妥当な大きさを持っていることがわかりました。冷却時のDSCではこの熱異常が加熱測定にくらべて低温で観測され、その直後に $Im3m$ 相への転移が起きているので、少なくともACBCではカルボン酸二量体の形成が $Im3m$ 相の発現にとって重要なことが分かりました。

この研究はカザン物理技術研究所, NEMATEL, ダルムシュタット工科大との共同研究です。

(中本忠宏, 徂徠道夫)

発表

K. Saito, T. Shinhara, T. Nakamoto, S. Kutsumizu, S. Yano, and M. Sorai, *Phys. Rev. E*, **65**, 031719 (2002).

徂徠道夫, 中本忠宏, 池田真由美, 齋藤一弥, Y. Galyametdinov, I. Galyametdinov, R. Eidenschink, W. Haase, 日本液晶学会討論会 (奈良), 3C13 (2002).

Heat Capacity of Isotropic Mesogen, ACBC(16).

Heat capacity of isotropic mesogen ACBC(16) was measured. Besides the known condensed phases, a new crystalline phase was found to undergo a glass transition around 165 K. The first-order nature of the SmC-cubic phase transition at 431.15 K was confirmed by observation of supercooling. The entropy of this transition ($\Delta_{trs}S$) lies on a straight extrapolating line of the chain-length vs $\Delta_{trs}S$ plot for the SmC - $Im3m$ transition in ANBC, suggesting nearly the same core size for ANBC and ACBC. A broad hump in the C_p curve above the transition to isotropic liquid at 474.30 K was demonstrated to continue to a low-temperature side if the isotropic liquid was supercooled.

(by T. Nakamoto & M. Sorai)