

サーモトロピックキュービック液晶の構造について

異方性の大きな分子が凝集して等方的な高次構造を形成するキュービック液晶は、分子の凝集機構を考える上で興味深い問題を提起しているといえます。こうした点に興味を持って私達は熱力学の観点から研究を行ってきました。ここでは、私達が行ってきた熱力学の観点に立った研究を基に、凝集構造について考察してみます。

結晶相と液晶相においてほとんどの ANBC 分子はカルボン酸二量体を形成し、左右対称な構造をとっています(研究紹介14)。また、BABH をはじめとするほとんどのキュービックメソゲンも対称な構造を持っています。さらに、これらの中心部には比較的剛直な分子コアがあり、分子コアは分子長軸と垂直な方向に強い相互作用が期待されるものが多いことが特徴です。ただし、この横方向の相互作用は水素結合、双極子相互作用、対イオン媒介引力などその性格は様々です。分子の横の方向の強い相互作用が共通に見られるので、等方性液晶相における凝集構造のモチーフとしてはここに起原を求めるのが自然だと考えられます。

棒状分子の横方向の強い相互作用による凝集様式としては棒(ロッド)と板(シート)を考えることができます。ANBC(16)などで見られる空間群 $Ia3d$ の場合、対応するモデルは Fig. 1 の二つになります。ところが、キュービック相の単位格子長が分子の長さとはほぼ比例するという実験事実と幾何学的考察から、板状の凝集状態の方が無理がないことを示すことができます。つまり、棒状の凝集状態を考えると、分子1個が占めることのできる棒上の長さは分子の長さ按比例して小さくなるのに対し、板状の凝集状態では分子1個が占める板上の面積は分子の大きさに関わらず一定になるからです。こうしてできた板状凝集体はその裏と表が対称になります。キュービックメソゲンが左右対称の構造を持つからです。つまり、板状凝集体の平均局率は0になると考えられます。平均局率が0の面は微分幾何学において極小曲面として知られています。リオトロピック液晶の二分子層も同じ性質を持つので、その空間的な構造は極小曲面と関係していると考えられています。

ANBC や BABH (研究紹介14の Fig. 1 参照)

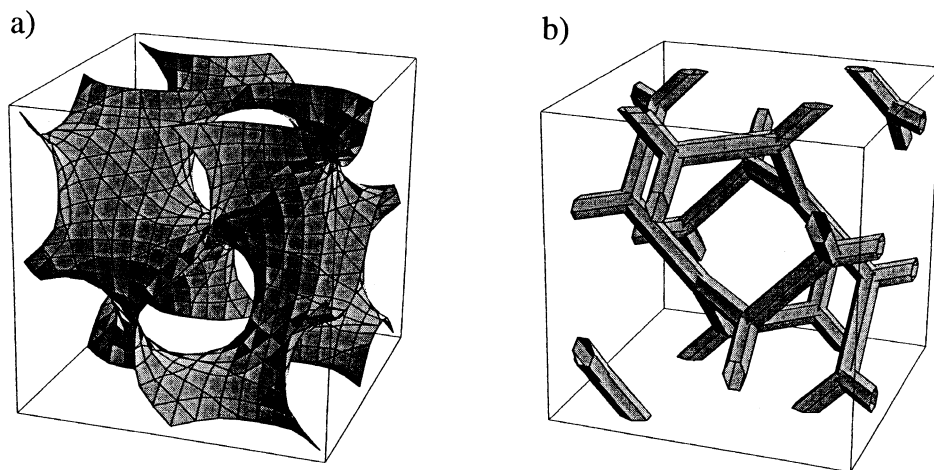


Fig. 1. Two possible structural models of the cubic phase of ANBC with the space group $Ia3d$. a) Gyroid, triply periodic minimal surface, on which the molecular cores are located. b) Bicontinuous labyrinth, where two connected rods consisting of aggregated cores lie separately in two parts of space divided by Gyroid. The application of QB picture suggests that the former (a) be close to the truth.

などキュービック相を発現する分子はいずれも長いアルキル鎖を持っています。これまでも報告してきた通り、これらの化合物の長いアルキル鎖は「分子内溶媒」あるいは「自己溶媒」としての役割を持つと考えることができます (M. Sorai & K. Saito, *Chem. Rec.*, in press). つまり、少なくともキュービック相は比較的剛直な分子コアと高度に乱れたアルキル鎖からなる「擬二成分系」として取り扱うことができることになります。このことは、サーモトロピック等方性液晶相の研究において、リオロピック液晶に対して行われた研究の成果を積極的に取り入れるべきことを示しています。

ANBC はアルキル鎖長によって異なる対称性 ($Ia3d$ と $Im3m$) を持った等方性液晶相を示します。とくにアルキル鎖が長い場合には、温度変化によって一つの物質が二つの相を示します。この時、格子定数の比は約 1.6 であると報告されています。一方、リオトロピック液晶の理論的研究において、同一の自由エネルギー密度関数を用いて、空間構造として周期的極小曲面から成る様々な高次構造が予測されています。その中に、対称性 (空間群) と格子定数の比が長鎖 ANBC とほぼ一致するものがあります。 $Ia3d$ 相については Fig. 1a であり、 $Im3m$ 相については Fig. 2 です。基本的な凝集モチーフである板状凝集体が極小曲面を構成し、しかも対称性と、異なる対称性における格子定数の比がほぼ一致することになるわけですから、ANBC や BABH のキュービック相の構造としてこれらが最有力であると言えるでしょう。

ここで提案しているキュービック相の構造モデルは、基本的にはスメクチック相と同じ板状の凝集体であり、その相違は周期的な連結性だけです。ことため、これらの間の相転移による

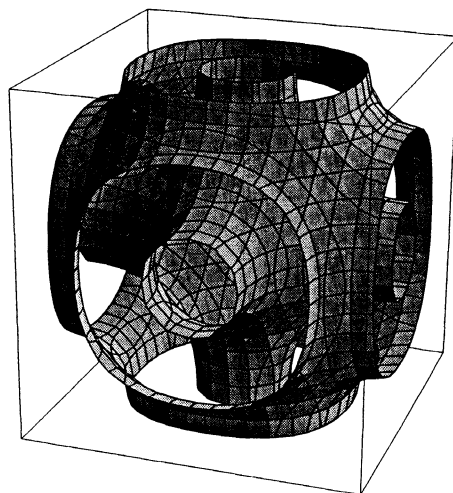


Fig. 2. Structural model of the $Im3m$ cubic phase of ANBC. This tricontinuous structure characterised by two periodic minimal surfaces has a cell ratio close to the experimental one with respect to the $Ia3d$ phase.

熱力学量の変化は小さいと考えられます。これまで私達が取り扱ってきた系では、確かに大変小さな熱力学量の変化しか観測されていません。

キュービック相の構造としては Fig. 1b のような棒状凝集体を考えることが多いのですが、実はその実験的あるいは論理的根拠は大変薄弱です。この意味で、ここで示した構造のモデルは筋の通ったはじめてのモデルといえることができます。

(齋藤一弥)

発表

齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本液晶学会討論会 (奈良), 3C14 (2002).

K. Saito & M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 56 (2002).

On Structures of Thermotropic Cubic Liquid Crystals

The experimental conformational entropy of long alkyl chains attached to a (semi)rigid core of mesogenic molecules indicates that the chain is highly disordered in liquid crystalline states. These disordered chains serve as "intramolecular solvent" or "self-solvent" judging from a close resemblance between phase diagrams of neat (against chain length) and binary (against composition) systems. These observations lead to Quasi-Binary (QB) picture of thermotropic liquid crystals. The application of the QB picture to the classic examples of thermotropic cubic mesophases (in ANBC series) yields the structural models of cubic phases: The dimer cores lie on and align perpendicularly to triply periodic minimal surfaces.

(by K. Saito)