

曲面の熱力学？

研究紹介15にある通り、私達はキュービック液晶中のアルキル鎖が自己溶媒あるいは分子内溶媒としてふるまうという擬二成分描像に立脚して、キュービック相の構造モデルに到達しました。それは $Ia3d$ 相ではFig. 1の右側のようなもので、三重周期極小曲面 (TPMS) の存在で特徴付けられます。この構造はライオトロピック液晶でも広く見られるものです。一方、これに隣接する相として ANBC では SmC 相がありましたが、これはFig. 1の左側の平面で特徴付けられます。ところが、ライオトロピック液晶にも同様に平面で特徴付けられるラメラ相があります。これらの熱力学的性質を比較することはできるでしょうか。

このようなことを考えるのは次のような事情があるからです。TPMS の形成機構のエネルギーの側面は微分幾何学で研究されてきた極小曲面の性質と物理的 TPMS である「面」(例えば相分離の界面)の性質によって説明することができるとされています。ところが、石鹸膜が極小曲面であるという事実が示す通り、周期性はこうした議論では説明ができません。とくに、ある種の TPMS は Bonnet 変換という変換に

よって、曲面上のあらゆる点における局所的な形状を保ったまま、互いに変換できることが知られています。このため、曲げのエネルギーなどに注目する限りそれらの安定性は同じになると考えられます。したがって、TPMS の特徴はむしろその周期性にあると言いきるのかも知れません。ところで、熱力学は物質の安定性がギブズエネルギーによって支配されていること、またギブズエネルギーの大きさがエンタルピー項とエントロピー項の競合で決まることを教えています。このことは TPMS の周期性の起源がエントロピー項にあること強く示唆しているとも考えられる、というわけです。

キュービック相では極小曲面が三次元的周期性を持ちます。このため、ただの平面に比べると、たわんだりして揺らぐことが困難であると考えられます。つまり、周期性によって揺らぎが抑制されていると考えられます。

構造的な揺らぎがどのような熱力学量に現れるかは簡単な問題ではありません。ここでは実験事実に基づいて考えてみましょう。これまでも報告してきましたが、サーモトロピック液晶でもライオトロピック液晶でも、これまでに

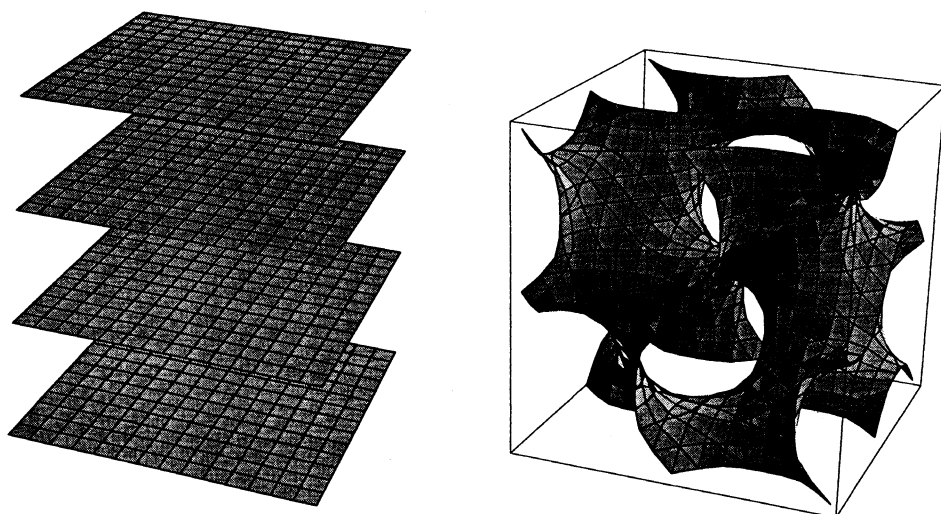


Fig. 1. Surface geometries characterizing thermotropic and lyotropic liquid crystalline phases. a) Flat surface of smectic and lamellar phases and b) Gyroid (a TPMS) of cubic $Ia3d$ phase.

私達が実験を行った系ではキュービック相が隣接する SmC 相やラメラ相より小さな熱容量を持っていました。(定圧) 熱容量はエンタルピーの揺らぎに比例しています。このことは TPMS の周期性のためにエンタルピーの揺らぎが抑制されていると考えることができます。

それでは、エントロピーはどうでしょう。先に私達が実験を行ってきた 非イオン性界面活性剤 $C_{2n}E_n$ ($n=6, 8$) と水から成る二成分系ではキュービック相がラメラ相の低温側にありました。高温側に現れる相の方が大きなエントロピーを持ちますから、これはキュービック相の方が小さなエントロピーを持っていることを示しています。エントロピーはボルツマンの関係によって微視的な状態数と直接関係付けられていますから、揺らぎが抑制されると小さくなるはずですが、つまり、TPMS の周期性のためにエントロピーが小さくなったと考えることができます。一方、サーモトロピック液晶の ANBC と BABH ではキュービック相と SmC 相の相系列が逆転していました。これらではキュービック相とスメクチック相のエントロピーの大小が逆転していることになります。ところが、私達は転移エントロピーのアルキル鎖長依存性を解析することによって、この相系列の逆転が分子の端にあるアルキル鎖のエントロピー変化によるものであることを示してきました (K. Saito *et al.*, *Phys. Rev. E*, **65**, 031719 (2002)とその参考文献参照)。つまり、TPMS を形成している分子コアのエントロピーは ANBC でも BABH でもキュービック相の方が

小さいのです。したがって、少なくとも私達が扱ってきた系では、サーモトロピックであれライオトロピックであれ、TPMS は平面に比べて小さなエントロピーを持っているように見えます。

このような比較がどれほど意味を持つのか現段階ではわかりません。実際、ライオトロピック液晶では逆の相系列を示すものもあります。一方、最近、産業技術総合研究所の前田洋治博士との共同研究で、高圧 DTA による BABH の温度-圧力相図を作りました。驚いたことに BABH のキュービック相と SmC 相の境界は加圧につれて低温側に移動することがわかりました。前田博士が依然に研究を行われた ANBC では SmC-キュービック相転移温度は加圧により高温側に移動していました。クラペイロンの式によれば、これらの相転移温度の圧力依存性は BABH でも ANBC でもキュービック相の方が大きなモル体積を持つことを示しています。今後さらにデータを集積して比較を行ってみたいと考えています。

(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).

前田洋治, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第 38 回熱測定討論会 (金沢), 2B1450 (2002).

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

Is a Statistical Thermodynamics of Surface Possible?

A quasi-binary (QB) picture of thermotropic liquid crystals (described in the previous account) opens a possibility of a rational comparison of thermodynamic quantities of thermotropic and lyotropic systems. Such a comparison is intended on experimental entropy for cubic phases characterized by triply periodic minimal surfaces (TPMS) and a phase characterized by "flat" surfaces (smectic in thermotropic and lamellar in lyotropic). Suppression of fluctuation by three-dimensional (periodic) connectivity seems to account for smaller entropy of TPMS phases of ANBC and BABH in thermotropics and of $C_{2n}E_n$ ($n=6$ & 8) - water systems in lyotropics.
(by K. Saito)