

もう一度キュービック液晶の熱容量について

「液晶とは光学的に異方性のある液体」というのが本来の通念です。事実、液晶の多様な応用は、もっぱらその光学的異方性が主役を演じています。したがって光学的に等方的な立方対称を有するスメクティックD液晶や、いわゆるキュービック液晶は何の役にも立たない異端児とみなされています。しかし分子の凝集状態の立場からすると、立方対称には程遠い1次元棒状分子が、どのような分子間力と分子運動の兼ね合いで対称性の高い凝集状態を形成するのか、謎がいっぱいで興味がつきません。

一昨年の本レポート No.15 の研究紹介 9 で、キュービック液晶化合物 BABH(8) の熱容量測定の結果を紹介しました。しかし融解ピークをはじめ、液晶間相転移ピークもすべてブロードでした。合成した試料を何度か再結晶して精製したつもりでしたが、再結晶では分離できない反応副生成物が混在していることが判明しました。有機合成の専門家の意見を伺うのが最もよ

かろうと考え、有機反応機構論講座の中筋一弘先生に相談しました。さっそく研究室の森田靖先生をご紹介いただき、懇切丁寧な助言と指導を当センターの学生にさせていただきました。ポイントは図1に示したように、酸塩化物とヒドラジン1水和物の反応を非水系で行うことでした。その甲斐あって純度の高い試料が得られました。

図2は13K-480K 領域で測定した定圧熱容量です。前回とは比較にならないほど鋭い相転移ピークが得られ、相転移に関する熱力学諸量も表1に示したごとく、大幅に異なりました。部分融解法で決定した試料の純度は99.43 モル%でしたので、とびきり純度が高いとはいえませんが、今回の結果は、ほぼ純物質の熱的挙動を示していると考えてもよさそうです。

さてBABH(8) の相系列は結晶Ⅱ→結晶Ⅰ→キュービック液晶相→スメクティックC→等方性液体です。キュービック相では分子はスメク

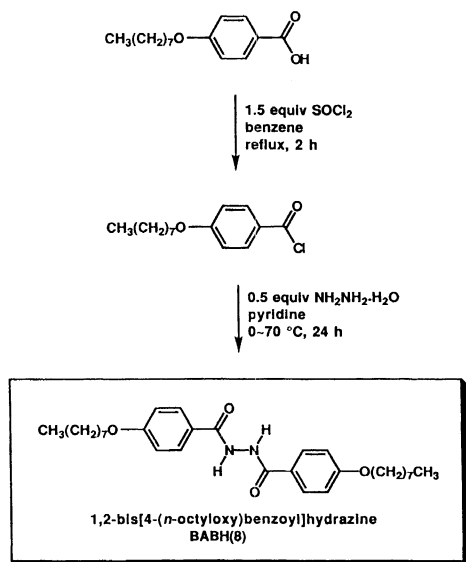


Fig.1 Scheme for synthesis of the cubic mesogen BABH(8).

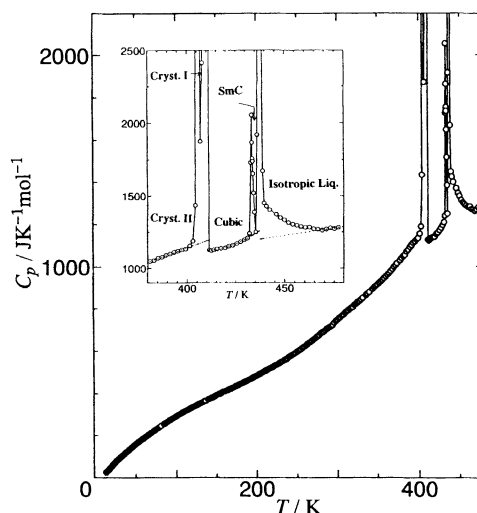


Fig.2 Molar heat capacity of BABH(8). The dotted lines shown in the inset corresponds to the normal heat capacities to separate the contribution from the phase transitions.

Table 1 Thermodynamic quantities associated with the phase transitions occurring in the cubic liquid crystalline compound BABH(8).

Transition	$T_{\text{trs}} / \text{K}$	$\Delta H_{\text{trs}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{trs}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Crystal II $\rightarrow$ Crystal I	405.25	20.95	51.67
Crystal I $\rightarrow$ Cubic phase	410.52	29.54	72.05
Cubic phase $\rightarrow$ Smectic C	433.33	1.40	2.40
Smectic C $\rightarrow$ Isotropic liquid	437.67	8.97	21.69

ティック液晶のような層状構造を取らず特異な配列をする中間相と考えられているので、これら二つの状態の間には大きなエントロピー差があるものと想像されます。しかし両者のエントロピー差は $2.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ しか無いことが判明しました。この事実は、分子配列は大幅に異なるが、分子配向の動的乱れにあまり大きな差が無いことを示唆しています。

さて棒状分子が立方対称を取るには、大きく分けて二つの方法が考えられます。一つは個々の分子が激しく運動して、時間平均をとると分子配向に関する異方性が消え、高い対称性を持つ場合です。二つ目は、個々の分子の運動はさほど激しくないが、分子が寄り集まって高次構造を形成する場合です。ところで分子が取りうるコンフォメーションとしてはアルキル側鎖のゴーシュ・トランス型の変化があります。もし前者のように分子が激しく運動しているのであれば、キュービック相に至る迄に分子のコンフォメーションに関するエントロピー $152 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ を獲得済みのはずです(紙数の都合でこの数値の導出は省略します)。ところがキュービック相に至る相転移エントロピーの和は $123.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ しかないのです、一つ目の可能性はなさそうです。換言すると、キュービック相では分子の再配向運動はかなり制約を受けていると考えられます。すなわち二つ目の可能性であった高次構造の形成が、熱測定からも指摘できました。

高次構造として、例えばライオトロピック液晶にみられるミセル構造のようなものではないかとの記述もありますが、スメクティックD液

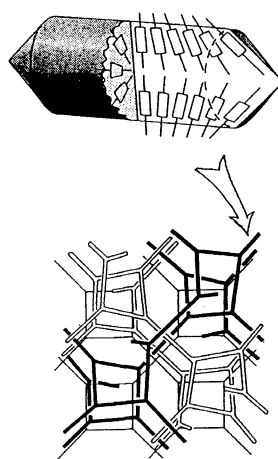


Fig.3 Tardieu-Billard's rod model for a higher-order molecular aggregation proposed for smectic D phase (1976).

晶で提案されている Tardieu-Billard のロッドモデル(図3参照)に近いのではないかと想像しています。そうすると、これまで別物と考えられているキュービック相とスメクティックD相との違いは何なのだろうかという疑問が出てきます。この違いを明らかにすべく、目下スメクティックD液晶性化合物の熱測定を進めています。(徂徠道夫)

参考文献

N.Morimoto, K.Kimura, Y.Nagano, K.Saito, Y.Morita, K.Nakasuji and M.Sorai, 14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (Osaka), S6-26-p17 (1996).