

## 光学的等方性中間相の出現条件：分子構造と相図の比較

液晶の多様な応用には、もっぱら光学的異方性が主役を演じていますから、この数年間研究を行ってきたD液晶相や、いわゆるキュービック液晶相は何の役にも立たない異端児とも言えるでしょう。しかし分子の凝集状態の観点からは、立方対称にはほど遠い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、極めて興味深い系です。

実は等方性中間相はある種の結晶です。ところが、回折法による構造解析がきわめて難しく、最初に発見された光学的等方性液晶ANBC(16) (Fig. 1) について、最近になってようやく空間群と格子定数が確定されたほどです。それによると単位格子には約1600個の分子が含まれる事になります。このように多数の分子を含んだ構造を、見てきたようにモデル化することや、実験的に決定することの難しさは容易に想像できますが、分子論的なモデル化がこの奇妙な凝集状態の理解を飛躍的に高めるであろうことも予想できます。ここでは分子構造や相図の比較を通して分子論的モデルの満たすべき要件について考えてみました。

等方性中間相を発現する化合物の分子構造を

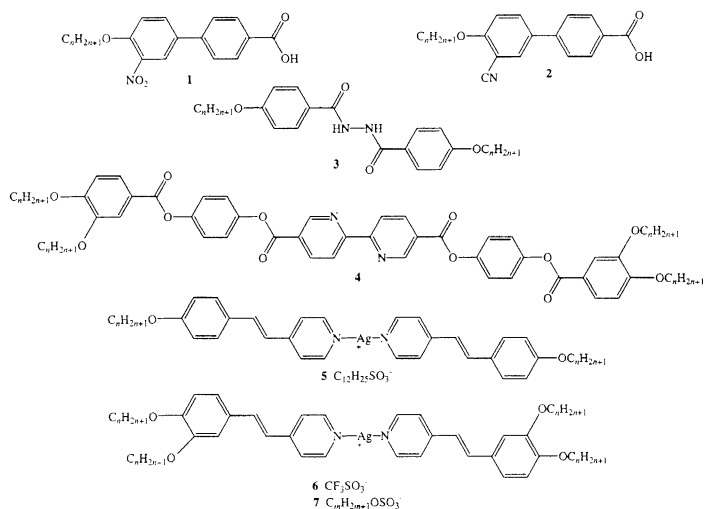


Fig. 1. Molecular structures of cubic mesogens. ANBC(*n*) (1), ACBC(*n*) (2), BABH (*n*) (3), [Ag(3,4-dialkoxystilbazole)<sub>2</sub>]• C<sub>*m*</sub>H<sub>2*m*-1</sub>OSO<sub>3</sub>(4), and [Ag(4-alkoxystilbazole)<sub>2</sub>]• C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub> (5).

ついたアルキル鎖の数など)に大きくは依存しないようです。特徴の后者は比較的簡単な分子モデルによって等方性液晶相を記述する可能性を示唆していると考えられます。

では前者はどうでしょう。これまでに私たちは、等方性中間相ではアルキル鎖が溶媒のように振る舞っていて、この2成分系の“組成”が相関係を決めていることを指摘してきました(*Liq. Cryst.*, **25**, 525 (1998)). これで説明ができます。Fig. 2の相図をご覧ください。物質はFig. 1の4です。ANBCとは異なりイオン性の物質で、分子コアにも対イオンにもアルキル鎖があります。横軸は分子コアあたりのアルキル炭素の数 $n_c$ です。実線は同じ対イオンに対し分子コアについてのアルキル鎖の長さを変えた場合、破線は分子コアについてのアルキル鎖の長さを固定して対イオンのアルキル鎖の長さを変えた場合で、実線と破線で表される相図の一致はほとんど完全です。アルキル炭素の数が重要でその起源は重要でないことがはっきりとわかります。

以上のように、等方性液晶相を構成する分子構造の特徴に注目することによって、等方性中間相を含む相図は系内のアルキル炭素数に強く依存しますが、分子コア間の相互作用の詳細にはよらないことが明らかになりました。さらに、これまでの研究(*Liq. Cryst.*, **26**, 1185 (1999)など)で等方性中間相の熱力学的特徴として、等方性相ではSmC相よりアルキル鎖はわずかに(約 $0.5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$ )エントロピーが大きく分子コアは $(1 \pm 0.5)R$ ほどエントロピーが小さいこと、またこの競合によって相関係が逆転する可能性があることがわかっています。したがって、等方性液晶相の分子論的モデルを構築するとするならば、出発点として剛体コア

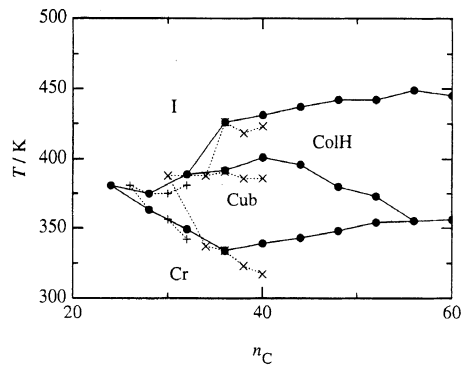


Fig. 2.  $n_c$ - $T$  phase diagram of 4. Here the number of paraffinic carbon atoms per molecular core is designated by  $n_c$ . The filled circles represent the case where  $\eta$  varies while keeping  $m = 12$ . The plus signs and crosses are for the cases where  $m$  varies when  $n = 4$  and 6, respectively. The coincidence of two types of phase diagrams (either  $n$  or  $m$  varies) supports the hypothesis that the cubic mesophase can be treated as a binary system between molecular cores and chains.

と連続流体からなる2成分系をとることができるでしょう。剛体コア間には何らかの引力が必要で、最も粗い近似では連続流体は隙間を埋めるだけの役割を果たしていると考えてよいと思われます。隙間だらけのSmC相と等方性中間相を探し、後者の空間群が実験で報告されているものと一致し、そのエントロピー差が上述の範囲にあれば、そのモデルは少なくとも巨視的には最低限の要件を満たしているといえることができると考えられます。

(齋藤一弥)

#### 発表

K. Saito, T. Shinhara and M. Sorai, *Liq. Cryst.*, **27**, 1555 (2000).

## Thermodynamic Framework of Molecular-Statistical Models of the Optically Isotropic Mesophase in Neat Systems

Phase diagrams of some compounds showing optically isotropic mesophases are compared as a function of the number of paraffinic carbon atoms per molecular core. In spite of a wide range of the transition temperatures, the number of paraffinic carbon atoms required for the appearance of the isotropic mesophases is limited within a narrow range, irrespective of molecular structure and/or intermolecular interaction. Combining this finding with the previous estimates for entropy contributions of molecular core and chains, a possible framework toward the molecular-statistical modeling is proposed.

(by K. Saito)