

## 異なる構造を持つキュービック液晶相の熱容量

サーモトロピック液晶におけるキュービック相は 1957 年に Gray らが報告した ANBC( $n$ ) におけるものが最初ですが、最近になって研究が活発化しています。私たちも ANBC などサーモトロピックキュービック物質について熱力学の立場から研究を行ってきたことは、これまでも紹介したとおりです。これまでに得られた知見は、1) 液晶相において分子末端のアルキル鎖が高度に乱れた状態にある、2) そのアルキル鎖は分子内溶媒（自己溶媒）として機能している、3) このためこうした液晶相は擬 2 成分系として取り扱うことができる、4) リオトロピック系などの結果を積極的に取り入れることで矛盾のない構造モデル [Fig. 1, 棒状の分子コアが凝集して三重周期極小曲面 (TPMS) を形成] が得られる、のようにまとめることができます。

ANBC など古くから知られている物質群ではキュービック相に隣接して SmC 相があります。私たちは先に相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性を利用して、平面から TPMS へのシートのトポロジー変化に対応するエントロピー変化を分離し、TPMS がより小さなエントロピーを持つことを示しました (齋藤, 徂徠, 液晶, 5, 17 (2001)). これは TPMS の三次元連結性によるゆらぎの抑制を考えれば納得されます。さらに、精密な熱容量測定の結果、転移温度においてキュービック相の方が SmC 相より

小さな熱容量を持つという特徴も見い出してきました。キュービック相が小さな熱容量を示す類似の現象は他のサーモトロピック液晶やリオトロピック系 ( $C_{2m}EO_m-H_2O$ ,  $m = 6 \text{ \& } 8$ , 比較対象はラメラ相) でも見られるものです (K. Saito et al., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7854 (2003)). したがって、キュービック相の小さな熱容量の場合も、これらに共通する TPMS の三次元連結性に起因するゆらぎの抑制が基本的な原因と考えられます。昨年、予告した「曲面の熱力学」への試みとして、熱容量の差について考えてみました。

これまでに測定の終わった  $n = 16-22$  についての転移点における熱容量差を Fig. 2 に示します。ANBC では分子コアについてのアルキル鎖の長さによって構造 (空間群) の異なるキュービック相 ( $Im3m$  相と  $Ia3d$  相) が現れますが、SmC 相との熱容量差の鎖長依存性などに顕著な違いが見られることがわかります。いずれのキュービック相でも鎖が長くなると格子定数が大きくなることが知られています。格子定数が大きくなると、TPMS の曲率が小さくなりますから、SmC 相との差が小さくなるとも考えられます。 $Ia3d$  相では実際そうした傾向が認められますが  $Im3m$  相では逆になっています。

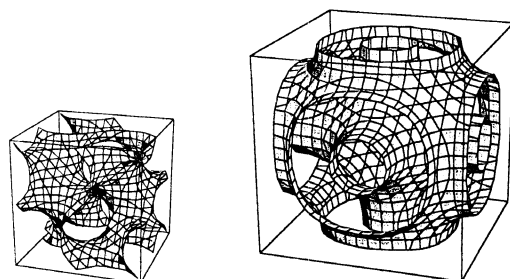


Fig.1. Structural models of thermotropic cubic phases of ANBC( $n$ ) with space groups  $Ia3d$  (left) and  $Im3m$  (right). Rod-like cores are aggregated through lateral interaction to form TPMS.

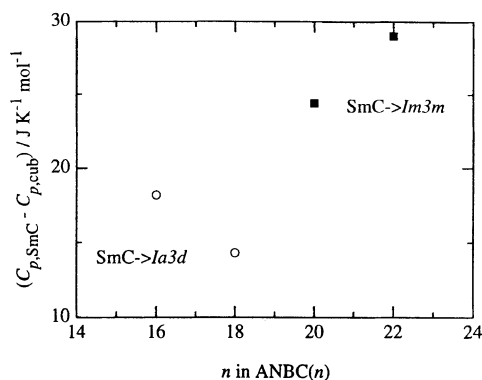


Fig. 2. Difference in heat capacity between the neighboring SmC and cubic phases at each transition temperature.

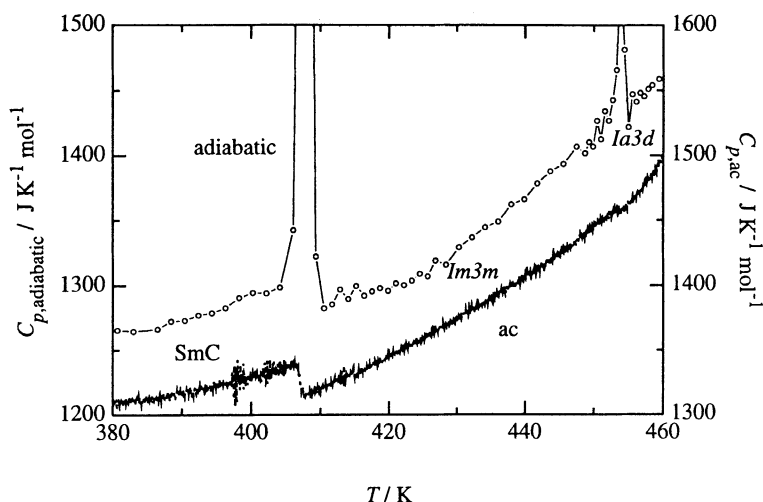


Fig. 3. Heat capacities determined by adiabatic and ac calorimetries. The result by the latter clearly shows a smaller heat capacity of the *Ia3d* phase than the *Im3m* phase by ca. 0.35 %.

ANBC(22) は加熱により *Im3m* 相 → *Ia3d* 相転移を起こし、二種類のキュービック相を示します。相転移点における熱容量を比較すれば、同じ温度で、かつ、同一分子の凝集体のためシートの局所的物性が近似的に同一という条件における熱容量差を実験的に得ることができるはずで、そこで、温度分解能に優れた交流法による測定を東京工業大学の江間さん達にお願いしました。結果の一例を Fig. 3 に示します。SmC 相からキュービック相への転移では約 2% の減少が見られます。*Im3m* → *Ia3d* 相転移での熱容量差はこれよりずっと小さいものですが *Ia3d* 相が約 0.35% 小さいことがわかりました。こうして見いだされた大小関係は、TPMS のエントロピーの大小と一致していますが、この大きさの定量的解釈はそれほど簡単ではなさそ

うです。

この研究の内、ANBC(20)、ANBC(22) については試料を岐阜大学の沓水祥一さんに提供いただき、低周波交流法による熱容量測定は東京工業大学の江間健司さん、八尾晴彦さんにお世話になりました。

(齋藤一弥)

## 発表

齋藤一弥, 徂徠道夫, 日本物理学会, 29aYC7 (名古屋, 2003)

齋藤一弥, 竹越邦夫, 八尾晴彦, 江間健司, 沓水祥一, 日本物理学会, 22aZB1 (岡山, 2003).

齋藤一弥, 竹越邦夫, 八尾晴彦, 江間健司, 沓水祥一, 2003 年日本液晶学会討論会, 2A06 (青森, 2003).

## Heat Capacities of Cubic Liquid Crystalline Phases with Different Space Groups

Heat capacities ( $C_p$ ) of cubic phase and SmC phase are compared at the phase transition temperature of isotropic mesogens ANBC( $n$ ) ( $n = 16, 18, 20, 22$ ). All compounds show smaller  $C_p$  in the cubic phase than in SmC phase. Smaller  $C_p$  results from the suppression of fluctuation due to the three-dimensional connectivity of triply periodic minimal surface (TPMS) in cubic phases, as in the case of the entropy itself. The difference in  $C_p$  has distinct dependence on the alkyl-chain length for the cubic phases of different space groups (*Ia3d* and *Im3m*). The *Ia3d* phase shows smaller  $C_p$  than the *Im3m* phase in ANBC(22).

(by K. Saito)