解 説

2016年度日本液晶学会賞 論文賞 B 部門 受賞記事

本論文は日本液晶学会の学会誌「液晶」に掲載された論文賞受賞記事です。 液晶学会にご入会いただけましたら、この他にも最新技術の紹介、講座記事など 研究に役立つ論文などがオンラインでいつでもご覧いただけます。 会員申込は http://jlcs.jp/access/enrollment から。

# サーモトロピック液晶のアルキル鎖は何をしているか?

山村泰久\*1,齋藤一弥\*2

簡単な棒状液晶分子の末端に結合した柔軟なアルキル鎖が液晶相の形成やその安定性にどのように関係す るかを、筆者らの研究成果に基づき説明した.SmE相から等方性液体への相転移の転移エントロピーの鎖 長依存性の解析により、任意の液晶相においてアルキル鎖が等方性液体とほぼ同じだけ乱れていることを示 した.この乱れたアルキル鎖が、エントロピー溜め、および分子内溶媒として機能している実例を紹介した. SmE相の構造解析の結果に基づき、ナノ相分離した構造を、分子末端にアルキル鎖をもつ液晶性分子の作 る層状液晶の基本構造として提案した.

キーワード:サーモトロピック, リオトロピック, E相, エントロピー

# 1. はじめに

液晶研究ではその発現機構に注目してサーモトロピック 液晶とリオトロピック液晶に分類することが多い.前者で は構成分子の形状異方性に起因する排除体積効果が,後者 では溶媒との親和性の相違に基づくミクロ相分離が主要な 液晶発現メカニズムであるとされる.したがって,単純な サーモトロピック液晶は剛体棒(または剛体板)の集団を 想定してしばしば議論が行われる.

現実のサーモトロピック液晶では、分子中に剛体と考え るのが難しい柔軟なアルキル鎖をもつことが非常に多い. このため、このアルキル鎖の役割については物質開発上<sup>1)</sup> も理論上も古くから検討がなされてきている.基礎的な話 題に限っても、スメクチックA(SmA)相の分子論の嚆矢 である McMillan<sup>2)</sup>の理論では分子のサイズを取り入れる ことにより SmA の発現が説明されたことはよく知られて いる.アルキル鎖の柔軟性を高分子に倣って取り入れたよ り詳細な分子論はDowell<sup>3,4)</sup> らによって展開され、さまざ まな物理量がアルキル鎖長に交互に依存する偶奇性やリエ ントラント転移の説明などが試みられている.しかし、ア ルキル鎖の状態そのものを実験結果に基づいて解析し、基 礎物性とのかかわりでその役割を問うた研究例は意外に少 ない.本稿では、筆者らの研究結果に基づき、簡単な棒状

\*<sup>1</sup> Yasuhisa YAMAMURA 筑波大学数理物質系・准教授 茨城県つくば市天王台 1-1-1 (〒305-8571) E-mail: yasu@chem.tsukuba.ac.jp \*<sup>2</sup> Kazuya SAITO 筑波大学数理物質系・教授

茨城県つくば市天王台1-1-1 (〒305-8571) E-mail: kazuya@chem.tsukuba.ac.jp 受理: 2015.5.11 コアの末端にアルキル鎖をもつ分子の示す液晶相における アルキル鎖の役割を議論する.全体をわかりやすくするた めに研究の時系列とは異なる順序で記述することをあらか じめお断りしておく.

# 2. 準 備

# 2.1 物性科学とエントロピー

具体的な物質を扱うとき、その巨視的なありようをはじ めに問題にするのは極めて自然である.液晶の科学におい て弾性論や流体力学が重要な位置を占めているのは当然と もいえる.一方で、原子論的な物質観が確立した現代に あっては、巨視的物性を扱う場合にも、分子論的議論が中 心になることが多い.本稿も、基本的には後者に属する. ただし、巨視的現象論の代表である熱力学に特徴的な物理 量、エントロピーが中心的な役割を果たすという点が特徴 になる.

エントロピー*S*は,熱力学的非可逆性を特徴づける示量 性物理量であるが<sup>5)</sup>,ボルツマンの原理

$$S = k_{\rm B} \ln W \tag{1}$$

により物質の微視的状態数Wと関係づけられる.単一の 量子力学的純粋状態が平衡状態を表現できることが指摘さ れるなど<sup>6,7)</sup>,この原理の成立根拠は依然として未解明と いわざるを得ないものの,熱力学のもつ最高度の普遍性, および統計力学との高い整合性のため,ボルツマンの原理 そのものの妥当性を疑うことはできないと考えられてい る.この点で,状態数を数える限りにおいてエントロピー の解析は特別の位置を占めている.たとえば,分光学の結 果がエントロピーの解析結果と整合しないとき,解釈を見 直すべきは一方的に分光学の側なのである.分光学の結果 で確実なのは得られたスペクトルであって,その解釈には 多くの「仮定」(あるいは「分野の常識」)が(陰に陽に)入っ ているからである.

相転移によるエントロピーの差(転移エントロピー) Δ<sub>tre</sub>Sは、ボルツマンの原理により

$$\Delta_{\rm trs} S = k_{\rm B} \ln(W_{\rm HT}/W_{\rm LT}) \tag{2}$$

と書くことができる. ここでHTとLTは高温相と低温相 を表す添え字である. エントロピーの単調性により必ず  $W_{\rm HT}/W_{\rm LT}>1$ が成立する. 完全な秩序をもった相を低温相と して採れば,熱力学第3法則により $W_{\rm LT}=1$ なので,転移エ ントロピーから $W_{\rm HT}$ が直ちに得られることになる. ただ し,得られた $W_{\rm HT}$ をどのように解釈するかには,構造など の他の情報が必要になる.

#### 2.2 SmE相の性質と位置づけ

本誌の読者には不要かもしれないが,本稿の議論の中心 が比較的研究例の少ないスメクチックE(SmE)相である ため,(直交)液晶相の系列を再確認しておく<sup>8)</sup>.

蒲鉾板状の変形できない分子の集合体が,(直交)結晶 から出発し複数の中間相を経て最終的に等方性液体へと 至る様子を模式的にFig.1に示す.対称性の低下の観点か ら冷却過程を念頭に記述する.等方性液体において分子は あらゆる方向を等確率で向くので平均としては球対称であ る.球の重心の配置は(短距離相関を除けば)ランダムで ある.ネマチック(N)相では分子の形状の異方性によって 対称性が破れ,分子の重心の配置のランダムさは保ったま ま異方性が発生する.このとき,分子長軸周りの配向は乱 れたままであり,分子は円柱あるいは回転楕円体で表現し ておくのが適当である.

分子長軸の方向に分子の疎密波が生じると層状液晶相 になる. Fig.1では層状構造を強調するため、明確な分 子「層」となるように描画されている. この分子層の内 部に秩序がない状態をスメクチックA (SmA)相,6回回 転対称性が生じて対称性が低下した相をB相という。B相 では,分子は図に示したような軸対称をもつ必要はなく, 6n回回軸をもてばよい。B相には層法線の方向、つまり上 下の層間に構造相関が存在する結晶性B(CrB)相と存在 しないヘキサチックB (HexB) 相が区別できるが、ここ ではこれらを区別せずSmB相と表記する. SmB相におけ る分子の6n回回転軸が失われて(対称性が低下して)蒲 鉾板状分子の直方体の対称性が現れた状態がSmE相であ る.これに伴って、層法線に沿って見たとき、重心位置の 三角格子は歪み、直方格子になる. このとき、長軸周りの 異方性は現れているが、分子の頭と尾、あるいは表と裏の 区別はできない.

これまでに知られているSmE相では上下の層間には明確な構造相関が存在し、少数ではあるが3次元周期性を示す明確なブラッグ反射を示す.国際結晶学連合(IUCr)





Fig. 1 Successive melting of an ordered crystal to an isotropic liquid through liquid crystalline mesophases. Bold arrows represent possible phase transitions.

によれば明確なブラッグ反射を示す集合体を結晶という ので<sup>9)</sup>,結晶学的にはSmE相は結晶といえる.実際,Liq. Cryst. 誌ではSmE相という表記は許容されず、単にE相と するかCrE相とすることを求められる.しかし、液晶研究 の文脈では、物質を液晶と考えるか結晶と考えるかは3次 元周期性を根拠にするのではなく、分子の運動性に注目す べきであろう<sup>10)</sup>. そうでなければ, IUCrの定義により結 晶に分類されるキュービック液晶や多くのブルー相も液晶 研究の対象でなくなってしまう.さて、分子の配向につい ての乱れが完全に秩序化した状態が秩序化結晶(普通の結 晶)であるから, SmE相は秩序化結晶に最も近い中間相と いえる.したがって、秩序化結晶が融けていく過程で起こ るさまざまな自由度の「融解」(逐次融解)のうち、SmE 相ですでに融解している自由度は、それ以上の温度で発現 するすべての液晶相において「融解」していると結論でき ることになる、この点で、SmE相は液晶性物質の融解過 程を議論する上で特別に重要な位置を占めている.

SmE相は偏光顕微鏡観察などで秩序化結晶とは明瞭に 区別できる.SmE相が平衡相として存在する,つまり,結 晶相からの加熱によっても生じることは,分子頭尾の乱れ が動的なものであることを示している.これで得られるエ ントロピー利得は,分子形状の異方性の大小にかかわらず Rln2 (≈5.8JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) にすぎない<sup>11)</sup>. 分子頭尾の区別 がつかない乱れた結晶相は低分子で多数知られているが, これらの分子形状の異方性はSmE相を示すものよりはる かに小さい. このためSmE相には大きな異方性に由来す る配向乱れの困難を凌駕する特別な安定化メカニズムの存 在が予想される. Fig.1は, おそらく, この特別なメカニ ズムをうまく表現できていない.

# 3. アルキル鎖の「融解」

アルキル鎖は柔軟な分子の代表なので,液相において オールトランス配座(まっすぐな状態)を取っていると考 える人はいないであろうが,どの程度乱れているかを定量 的に調べるにはどうすればよいだろうか.この目的にはエ ントロピーの解析が適している.

アルキル鎖だけからなる分子である直鎖アルカンの融解 に至るまでの固相間転移の転移エントロピーを足し上げた ものを Fig. 2 に示す<sup>12)</sup>. 相転移の潜熱(転移エンタルピー) は熱容量の差に比べて大きいのが普通なので、足し上げら れた転移エントロピーは、振動以外の自由度(位置. 配向. 配座の「乱れ」など)で獲得するエントロピーをよく反映 する.炭素原子の数が奇数か偶数かによる違いはあるが, それぞれのグループは極めてよい直線性を示していること がわかる.この傾きは、式(2)を参照すると、高温相(等 方性液体)と基準となる低温相(秩序化結晶)のメチレン 基(-CH<sub>2</sub>-)1個あたりの状態数の比で決まっていること がわかる<sup>13)</sup>.ここでは基準として秩序化結晶を採ってい るためメチレン基の乱れを直接反映していることになる. 得られた傾き,約10JK<sup>-1</sup> (mol of CH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>は,C-C軸周り の3種の配座乱れに対応する*R*ln3 (≈9.1JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) とよ く一致しており、アルカンの液相では分子配座が完全に乱 れていることを示している.

アルカンの配座が液相で乱れていることが確認できたの で、アルキル鎖を分子内にもつ棒状分子の液体においても 同様にアルキル鎖の配座は乱れていると期待できる. で は、アルキル鎖の融解はFig.1中のどの矢印(相転移)で 起きるだろうか. これまでに報告されてきた、(極低温か らの熱容量測定によって得られた)絶対エントロピーの解 析によって、広く液晶と認知されているSmA相やN相は もちろんのことキュービック液晶相においてもアルキル 鎖が相当程度乱れていることが明らかにされている<sup>14-16)</sup>. しかし、これでは個々の液晶物質についての知見を得るこ とはできても一般的な結論にはならない.

Fig. 4は nTCB(Fig. 3)の秩序化結晶から等方性液体に 至る相転移エントロピーを積み上げたものである<sup>16,17)</sup>.今 度は、同じ程度に乱れていると期待される等方性液体を基 準にしている.nTCBはアルキル鎖長の長短によらず SmE 相を経て等方性液体へと至る物質群である.Fig. 4から三 つの特徴を読み取ることができる:①SmE 相から等方性



**Fig. 2** Cumulative entropies of transition of *n*-alkanes up to the isotropic liquid starting from a respective ordered crystalline phase.



Fig. 3 Molecular structures of mesogens mentioned in this article. **R** indicates an alkyl group  $(C_nH_{2n+1}-)$ .

液体への転移エントロピーは(SmA相を経過するかどうかに依らず)一定である、②秩序化結晶相からSmE相への転移エントロピーは $n \leq 4$ ではほぼ一定である、③秩序化結晶相からSmE相への転移エントロピーは $n \geq 4$ では(偶奇性を示しながら)鎖長とともに約10JK<sup>-1</sup>(mol of CH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>の傾きで増加する。①から一切の仮定を置くことなく、SmE相におけるアルキル鎖が等方性液体におけるのと同じだけ乱れていることが直ちに結論できる。すると、③からnTCBの等方性液体においてもメチレン基が同じだけ乱



Fig. 4 Alkyl chain length dependence of combined entropies of transition of *n*TCB. Broken line with a slope  $10 \text{ JK}^{-1}$  (mol of  $\text{CH}_2)^{-1}$  indicate the expected decline for the conformational disorder of the alkyl chain of the same extent with that of alkanes in the isotropic liquid.

れを獲得していることがわかる. ②は短いアルキル鎖の融 解が不完全,つまりコアに近い部分がコアと一体となって 振舞うことを表しているが,このことは4節で議論する統 一相図と関係する.

単一の物質群だけでは一般的な結論とするには不足で あるが、中間相としてSmE相だけを示す*n*PA (Fig. 3) に おいても*n*=4-16においてSmE相から等方性液体への相転 移エントロピーに鎖長依存性がないことが確認できてい る<sup>18)</sup>.したがって、分子末端にアルキル鎖をもつ棒状分 子では、秩序化結晶に最も近い中間相であるSmE相の段 階でアルキル鎖が等方性液体とほぼ同じだけ融解している と結論することができる.

#### 4. アルキル鎖の役割

# 4.1 エントロピーを蓄える

# 4.1.1 液晶相の安定化

前節で明らかになったように、分子末端にアルキル鎖 をもつ液晶性分子ではSmE相の段階ですでに等方性液体 とほぼ同じだけ乱れた状態にある.このとき、アルキル 鎖が蓄えるエントロピーは約10JK<sup>-1</sup> (mol of CH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>であ る.この大きさの意味を考えよう.ネオン ( $T_{\rm p}$ =24.56K) からキセノン ( $T_{\rm p}$ =161.4K) にいたる希ガスの結晶が 常圧付近で融解するときその融解エントロピーは等し く14JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>である.希ガス原子は球状で回転を考える 必要がないので、この融解エントロピーは位置の乱れに相 当するエントロピーである.一方、ベンゼンなどの小さな 分子からなる結晶の融解エントロピーは30-40JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> 程度である.14JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>との差は分子の向きが乱れるこ とに相当するエントロピーである.これらとアルキル鎖の 蓄えるエントロピーを比較すると、アルキル鎖の蓄えるエ ントロピーが非常に大きいことがわかる.

熱力学によれば(温度と圧力を独立変数とするとき)系 の安定性を特徴づけるのはギブズエネルギーGである.よ



Fig. 5 Thermodynamic stabilization of liquid crystals (LC) and the isotropic liquid (IL) by the entropy reserved in the alkyl chain.

く知られているとおり、Gはエンタルピー項(H)とエント ロピー項(-TS)からなっており、G=H-TSの関係があ る.大きなSは系を安定化する.任意の液晶相においてア ルキル鎖はほぼ完全に融解しているから、結晶相に比して エントロピー項による著しい安定化が働いていることにな る.つまり、剛体棒の秩序化結晶相から作られた(剛体棒 の)液晶相に比べて、アルキル鎖をもつ物質の液晶相は大 幅にGが低くなっており、これによって実際に(熱力学的 安定相として)液晶相が発現していると考えることができ る(Fig. 5).現実の液晶相の発現にとって偶然以上の働き をしているのである<sup>17)</sup>.この安定化は結晶相には働かず、 液晶相と等方性液体には働くから、結晶から液晶相への転 移温度はアルキル鎖によって低下するが、液晶相から等方 性液相への転移温度には影響が小さいことが説明される.

2節のSmE相に関する紹介において、分子形状の異方性 の非常に大きい分子がSmE相を発現するには特別なメカ ニズムが必要と考えられることを指摘した.アルキル鎖の エントロピーによる安定化がそれに相当していると考えら れる.つまり、本当に蒲鉾板状の分子の集団ならSmE相 は発現できないと思われるわけである.この段階で、アル キル鎖の短いnTCBなどがSmE相を発現することに矛盾を 感じる読者もいることと思うが、その場合は(直線型のシ アノ基(-CN)とは対照的に)折れ曲がったイソチアシア ノ基(-NCS)の回転によるエントロピーがその役割を果 たしていると考えられる<sup>16)</sup>.SmE相の発現にエントロピー 溜めが必須であるなら、SmE相をFig.1のように表現する のは全く不十分であることになる.筆者らの理解は本稿の 最後で説明する.

#### 4.1.2 エントロピーによる相関係の支配

前項でアルキル鎖の蓄えるエントロピーが非常に大きい ことを指摘した.しかし,結晶相との関係においてこの大 きなエントロピーの「効き目」を実感することは一般には 難しい.一方,より複雑な液晶相に目を転じると,アルキ ル鎖の大きなエントロピーが相関係を支配している実例を



Fig. 6 Inversion of phase sequence between *Ia3d* and *Im3m* cubic phases in BABH(n) caused by entropic competition between the core and alkyl chain.

## 見いだすことができる.

BABH(n)とANBC(n)はともにキュービック液晶相を 示す代表的な物質群であり<sup>19-22)</sup>, 沓水<sup>23,24)</sup> によって鎖 長依存性について系統的な研究が展開されてきた.こ れらでは、アルキル鎖長に応じて2種類の空間群 Ia3dと Im3m(最近, Im3m相がキラルな相であることが報告され た<sup>25)</sup>ので空間群を*Im3m*とするのは正確ではない)をも つキュービック液晶相が再帰的にIa3d→Im3m→Ia3dと現 れる<sup>26,27)</sup>.特に,その「相」境界上にあるBABH(13)と BABH (16) では両方のキュービック相を示すが、温度変 化に対する相系列が逆である<sup>26)</sup>. すなわち,前者では加 熱に伴いIa3d→Im3mと空間群が変化するのに対し、後者 ではIm3m→Ia3dである.これは2種類のキュービック相の エントロピーを比較・解析することにより次のように理解 できる.いずれのキュービック相でもアルキル鎖はほぼ完 全に融解状態にあるが、メチレン基あたりのエントロピー はIa3d相の方が少し大きい.一方で,分子コアの配列に 相当するエントロピーはIm3m相の方が大きい. つまり2 種のキュービック相の間の相転移を考えるとエントロピー 的に競合が生じている.このため、鎖長が短いとコアのエ ントロピーの大きいIm3m相が、長いとアルキル鎖のエン トロピーの大きなIa3d相が、より大きいエントロピーを もつようになる (Fig. 6). エントロピーの単調性からエン トロピーの大きい相が高温相なので鎖長に依存して相関係 が逆転する. なお、こうしたエントロピーの競合に由来す る相関係の逆転は、はじめBABH(n)とANBC(n)という異 物質間における SmC相とキュービック相の間で認識され た14,15)

#### 4.2 分子内溶媒

#### 4.2.1 nCB混合系の統一相図

アルキル鎖のうちコアから遠い部分が液晶相において等 方性液体とほぼ同じだけ乱れているなら、コアとの結合に はどれだけ意味があるかと問うのは自然であろう. さら に、もしコアとの結合にそれほど大きな意味がないなら、 コアとアルキル鎖の2成分からなる系のように取り扱うこ ともできそうである. 実際、ANBC(*n*)のキュービック相 の研究において、アルカンを混合することにより鎖長を伸 長したのと同様の相図が得られ<sup>28)</sup>、キュービック相の空 間群の変化もが再現されることがわかっている<sup>29)</sup>. この



Fig. 7 Unified phase diagram in terms of the average length of alkyl chain  $(n^*)$  of binary mixtures of 8CB with *n*CB (n=1-10) including the literature data (gray) for mixtures with 6CB<sup>33)</sup>, 7CB<sup>33)</sup> or 10CB<sup>33)</sup>.

意味でアルキル鎖は「分子内溶媒」といえそうである.より「普通」の液晶物質として*n*CB(**Fig.3**)について検討 を行った結果は以下のとおりであった<sup>30)</sup>.

いうまでもなくnCBは最も有名な棒状液晶化合物群 である<sup>31)</sup>. その発現する液晶相はアルキル鎖長に依存し,  $n \leq 7$ ではネマチック相のみ, $n \geq 9$ ではSmA相のみが現れ る. 間のn=8では加熱によってSmA相→N相と相転移が起 きる. 鎖長の異なるnCBを混合することによって,相転 移挙動を連続的に変化させることができ,特に三重臨界挙 動を実現できることから,相転移論あるいは臨界現象の文 脈において多数の研究が行われてきた<sup>32,33)</sup>.

コアとアルキル鎖の結合に大きな意味がないとするな ら、 $nCB \ge mCB$ を混合した場合には、平均のアルキル鎖 長 $n^*$ に挙動が支配されると考えられる.nCBのモル分率 を $x_{nCB}$  (= $1-x_{mCB}$ ) と表すことにすると、 $n^*$ は

$$n^* = x_{nCB} n + (1 - x_{nCB})m \tag{3}$$

と計算できる.8CBに種々のmCBを加えた場合の相図を 文献<sup>33,34)</sup>のデータも加えてFig.7に示す<sup>30)</sup>.図中のRNは SmA相の低温側に位置するリエントラント・ネマチック 相で,類似の分子構造をもつnOCBではその存在が知ら れていたが<sup>35)</sup>,nCB系ではこれが最初の報告である.さ て,たとえばn\*=7とすると,m=3と6に対しFig.6の相境 界は(偶奇性を除き)よく一致している.それぞれに対 しx<sub>8CB</sub>=4/5と1/2となるのでモル分率で表示した相図では このような一致は望むべくもない.Fig.6の統一相図が作 れることは,アルキル鎖とコアの結合が液晶相の相関係に とってあまり本質的でないこと,つまり,純物質でもあた かも二成分系のように取り扱うことができることを強く示 唆する結果といえる.筆者らは,サーモトロピック液晶を 二成分系のように取り扱う考え方を「擬二成分描像」と呼 んでいる<sup>36)</sup>.なお,Fig.6の相境界の示す偶奇性は,8CB



Fig. 8 Phase diagram in terms of the average length of alkyl chain  $(n^*)$  of binary mixtures of 7CB with heptane<sup>38)</sup> (circle) and octane<sup>37)</sup> (plus).

に混合したmCBの偶奇によるものであり,純物質の偶奇 性とは(少なくとも見かけ上は)違う種類のものである. 液晶相におけるアルキル鎖の融解の不完全さ(3節の③) と関係していると考えられる.これに関する分子論的考察 については準備中の論文をお待ちいただきたい.

#### 4.2.2 *n*CBにおけるアルカン誘起SmA相

コアとアルキル鎖の結合が液晶相の相関係にとって本 質的でないことを明らかにするには、キュービック液晶 で行われたように*n*CBにアルカンを添加することによっ て相図の特徴が再現されること<sup>28,29)</sup>を確認すればよい. N相のみを発現する7CBにオクタンを混合した相図が報 告されていたが、液晶相の同定が不十分であった<sup>37)</sup>.そ こで、7CBにヘプタンを混合した相図(**Fig.8**)を作成し た<sup>38)</sup>.この場合の平均アルキル鎖長*n*\*は、アルカン分子 中の炭素数*m*とモル分率*x<sub>m</sub>*を用いて

$$n^* = 7 + m x_m / (1 - x_m)$$
 (4)

となる. ヘプタンを添加するとSmA相が誘起され, n\*=9 付近でN相が消失している. これはnCBとその混合系の場 合 (Fig. 7) とよく一致している. また, オクタンを混合 した結果<sup>37)</sup> とも概ね一致している. さらに, 7CB-ヘプタ ン系ではスメクチック層の積層周期についても純粋なnCB と整合的であった. これらは, 平均アルキル鎖長n\*を用 いた記述の妥当性を裏付けている.

加えたアルカンは溶媒そのものであり,溶媒との混合比 に依存して液晶相を発現する液晶をリオトロピック液晶と いうことは周知のとおりである.この意味で,代表的な サーモトロピック液晶であるnCBはリオトロピック液晶 としての性質をもっていることになる.液晶の分子論にお ける便宜的区分とは対照的に,現実に存在する多くの液晶





はサーモトロピック液晶としての性質とともにリオトロ ピック液晶としての性質ももっていると考えなければなら ない.

nCBはビフェニルコアのアルキル鎖とは反対の端にシア ノ基をもち、その大きな電気双極子モーメント間の相互作 用が非常に重要なことが知られている<sup>39,40)</sup>. SmA相も剛 体棒が作る2次元流体ではなくコアとアルキル鎖が互い違 いに積層したような構造である.いかにもリオトロピック 液晶の「ラメラ相」的である.したがって、8CBの融解過 程では、シアノ基間相互作用に基づくリオトロピック的な スメクチック秩序が、熱運動によって壊され、分子の形状 異方性によるネマチック秩序になり、最終的に等方性液体 へと至っている.つまり、リオトロピック的性質がサーモ トロピック的な性質へとクロスオーバーしていくと表現で きる<sup>38)</sup>.

#### 5. SmE 相の構造

#### 5.1 アルカン膨潤 SmE 相

SmE相は、その高い構造秩序が高伝導性をもたらすた め、電子材料として注目を集めている<sup>41)</sup>.ところが、も しFig.1のような構造であるとすると、電気伝導を支え る(と予想される)コア部分が隣同士で並ぶとは限らない (Fig.9a).しかも、3節で示したとおりアルキル鎖は等方 性液体とほぼ同じだけ乱れているので、構造的にもかなり の無理が予想される.アルキル鎖が構造中のどこに存在す るかについて知見を得るために、nCBの場合に倣ってアル カンを混和する実験を行ってみた<sup>42)</sup>.

9TCB-ノナン系について相図を作ると、SmE相と等方性 液体の共存領域を挟んで連続的にノナンを含んだSmE相 (膨潤SmE相)の存在が確認された.興味深いのはその単



Fig. 10 Temperature dependences of lattice parameters (a, b, c; open circles) of the swollen SmE phase coexisting with the isotropic mixture in the 9TCB-nonane binary system, together with those of neat 9TCB at 328K (filled circles). The temperature dependence of layer spacing (c) of neat 9TCB (plus) is also shown.

位格子(既述のとおりSmE相は3次元周期性をもつ)の示 す膨潤度依存性である.等方性液体との共存組成における 膨潤SmE相の格子定数の温度依存性をFig. 10に示す.相 図によると共存領域の幅は温度上昇に伴ってほぼ直線的に 減少し,純粋な9TCBの相転移温度で0になる.これに伴 い、共存組成(膨潤量)は温度上昇に伴い連続的に減少す る. Fig.9では分子の層内周期性を反映するaとbが純粋 な9TCBのそれらとほとんど同じで、温度依存性(つまり 組成依存性)もほとんどないのに対し、分子長軸方向の積 層周期を表すcが大きな温度依存性を示している.分子コ アと並んで層に垂直にノナン分子が入るとaとbにも変化 が起きると予想されるから, Fig. 10の結果は(ある意味で) 層間にノナンが入ったと考えるのが合理的である.しかし この場合も、Fig. 9aを前提にするとノナンの直径程度が最 小値と考えられるが、実際には0.5Å程度伸びた状態も観 察されている.これは、単純に層間にノナン分子が横倒し (層に並行に)に取り込まれたとするには無理がある大き さである.

SmE相においてアルキル鎖が等方性液体とほぼ同じだけ乱れていることを前提にすると、連続的にノナンを取り込むことのできる構造としてFig.9bを考えることができる.この構造は、分子長軸方向に分極しておらず、コアとアルキル鎖が分離した構造である.アルキル鎖の層が、上下のコア層に結合したアルキル鎖(平均して)半分ずつに占められているため、SmE相の特徴である層間の構造相関を保つ仕組みが自動的に備わっている.また、分子の位置(重心)は大きく乱れていて、Fig.1とは大きく異なる.

通常,分子結晶を扱う研究者は,分子(重心)の位置の周 期性をもって「乱れた結晶」という.この意味で, Fig.9b は乱れた結晶ではない.液晶の一種というのが相応しいと いえる.

#### 5.2 SmE相の構造とその意義

アルカン膨潤 SmE相の存在とその格子定数の膨潤度依 存性は、純粋なnTCBのSmE相がコアとアルキル鎖の分離 した構造をとっていることを強く示唆していた42). それ ならば組成依存性を示すような複雑な系ではなく、純粋な nTCBのSmE相の構造を調べればよいことになる.SmE相 は結晶学的には結晶なので、低分子有機化合物の構造解析 と同様な解析が実現できればよかったのだが、さすがに構 造的な乱れが多すぎて不可能であった. そこで, 垂直配向 した試料の(001)反射だけを用いた解析を試みた<sup>43)</sup>.詳 細を紹介することはできないが、最高で5次の反射までを 用い,アルキル鎖長依存性を解析の対象とした. nTCBで は幸いなことにNCS基とビフェニル部の電子密度がほと んど同じで2段階の箱形電子密度で分子の電子密度分布を 近似できた.構造乱れによるエッジのぼけを考慮しても, Fig. 9aに相当する分子配置はアルキル鎖長依存性と全く 整合せず,むしろ Fig. 9bとなった.また,フーリエ合成 によってもFig.9bに相当する電子密度分布が得られ、X線 構造解析を通じてSmE相の構造を確立することができた.

(nTCBの) SmE相の構造が Fig. 9b であることがはっき りしたので, SmE相の構造の特徴を再度,確認しよう.こ の構造では,高度に(等方性液体とほぼ同じだけ)乱れた アルキル鎖はコアとは別に層をなしている.リオトロピッ ク液晶におけるミクロ相分離と同様の状況にある.アルキ ル鎖の層1層に含まれるアルキル鎖の(平均して)半分は 上のコア層にあるコアと,残りの半分は下のコア層のコア と結合している.このため,この構造には層間の構造相関 を維持する仕組みが備わっている.その代わり,分子の重 心は一層を成しておらず Fig. 9a とは整合しないため,乱 れた結晶としての既述は不適当である.コアの隣が必ずコ アになる構造であるため,芳香環上のπ電子の伝導が(乱 れた)アルキル鎖によって妨げられることがなく,SmE 相の示す高伝導性とも整合的である.

上記を踏まえてSmE相を経る融解過程を表現しておこう.3節の最後で議論したように,Fig.1では不十分である.アルキル鎖の乱れが必須であることを表現するなら,結晶からSmE相への相転移の部分をFig.9のc)(分極していない結晶の場合)からb)と表現すべきことがわかる. Fig.9cではアルキル鎖は秩序を保った状態にある.

SmE相は秩序化結晶に最も近い液晶相であるから、こ こで明らかになったミクロ相分離構造はコア・チェーン構 造をもつ(そして、おそらくはチェーン・コア・チェーン 構造をもつ)液晶性分子が作る層状液晶相の基本構造と考 えられる. つまり, アルキル鎖を末端にもつ現実の液晶に おける層状液晶相の基本構造は, 簡単な棒状分子の集合体 で予想される二次元流体ではなく, ミクロ相分離構造と考 えられることになる(もっとも, コアの両側にアルキル鎖 をもつ場合は, ミクロ相分離構造が二次元流体的である可 能性もある).

層状液晶相がこのようなミクロ相分離構造をとる起源に ついては二つの可能性がある.一つには、芳香族化合物と アルカンの混合エンタルピーは小さいながらも正であり. エンタルピー的に相分離の傾向をもつことがある.実際、 過去にもSmA相を示す化合物を化学的に切断した2成分 の混和挙動を調べて SmA 相の形成が相分離と関係するこ とを指摘した研究もある44).もう一つの因子として、ア ルキル鎖が等方性液体と同じだけ乱れていることと関係し ている可能性がある. Fig. 9bの構造は、柔軟なアルキル 鎖と剛直なコアのミクロ相分離であって、運動性の異なる 粒子の相分離と見ることもできる. 運動性の違いによる 粒子間相互作用としては枯渇相互作用45)が知られており、 また運動性の違いによる秩序形成には剛体球系における結 晶化(アルダー転移<sup>46)</sup>)がある.これらはいずれもエン トロピー駆動の現象である. Fig. 9bの構造は、二次元流 体としての並進エントロピーを失ってでもアルキル鎖のエ ントロピー利得を確保した構造と見なすことができる. ミ クロ相分離による層状液晶相の形成にもこうした寄与があ ると予想される.

# 6. おわりに

相転移エントロピーの解析に基づき任意の液晶相におい てアルキル鎖が等方性液体とほぼ同じだけ乱れていること を確認した上で,液晶相の安定性や構造に果たしている役 割を紹介してきた.アルキル鎖の蓄えるエントロピーは非 常に大きく,偶発的に液晶相を安定化しているというより は,その安定性に本質的に寄与しているというべきことを 強調した.また,近年,その高伝導性から注目を集めて いる SmE 相の液晶研究における重要性を指摘するととも に,従来から考えられてきた「乱れた結晶」ではなく,層 状液晶としてのミクロ相分離構造を確かにもつことを紹介 した.分子末端のアルキル鎖は溶媒としての機能をもつの で,現実の液晶はサーモトロピック性とリオトロピック性 の両方を具備している.この両面性を適切に考慮すること により,その理解が一層深まるものと期待される.本稿が その一助になれば幸いである.

本稿はエントロピーを通した物質理解の一例についての 読み物としても読めるように工夫したつもりである.物性 熱力学というべき分野に皆さんが関心をもっていただけれ ば,筆者としては大成功である.

本稿の内容は多くの方々との約15年にわたる共同研究 に基づいている.引用できなかった論文の共著者も多数に のぼる.みなさんのお名前を挙げる紙幅はないが,心より 感謝したい.

# 参考文献

- 1) 岸川圭希,液晶, 16,52 (2012).
- 2) W. L. McMillan, Phys. Rev. A, 4, 1238 (1971).
- 3) F. Dowell, Phys. Rev. A, 28, 3520 (1983).
- 4) F. Dowell, Phys. Rev. A, **38**, 382 (1988).
- 5) 田崎晴明,「熱力学=現代的な視点から」, (2000), 培風館, 東京.
- 6) S. Sugiura and A. Shimizu, Phys. Rev. Lett., 108, 240401 (2012).
- 7) S. Sugiura and A. Shimizu, Phys. Rev. Lett., 111, 010401 (2013).
- D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals* (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998) Vol. 1.
- International Union of Crystallography (IUCr), Acta Crystallogr. A, 48, 922 (1992).
- M. Umeyama, S. Fujimura, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Kutsumizu and K. Saito, Thermochim. Acta, 590, 160 (2014).
- 11) T. Atake and H. Chihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2126 (1974).
- M. Sorai, K. Tsuji, H. Suga and S. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 59, 33 (1980).
- K. Saito, M. Ikeda and M. Sorai, J. Therm. Anal. Calorim., 70, 345 (2002).
- 14) A. Sato, Y. Yamamura, K. Saito and M. Sorai, Liq. Cryst., 26, 1185 (1999).
- 15) K. Saito, T. Shinhara, T. Nakamoto, S. Kutsumizu, S. Yano and M. Sorai, Phys. Rev. E, 65, 031719 (2002).
- 16) K. Horiuchi, Y. Yamamura, R. Pełka, M. Sumita, S. Yasuzuka, M. Massalska-Arodz and K. Saito, J. Phys. Chem. B, **114**, 4870 (2010).
- Y. Yamamura, T. Adachi, T. Miyazawa, K. Horiuchi, M. Sumita, M. Massalska-Arodz, S. Urban and K. Saito, J. Phys. Chem. B, 116, 9255 (2012).
- 18) T. Adachi, H. Saitoh, Y. Yamamura, M. Hishida, M. Ueda, S. Ito and K. Saito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 86, 1022 (2013).
- D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Rapthel and A. Wiegeleben, Cryst. Res. Technol., 16, 1445 (1981).
- 20) G. W. Gray, B. Jones and F. Marson, J. Chem. Soc., 393 (1957).
- 21) S. Kutsumizu, Isr. J. Chem., 52, 844 (2012).
- 22) 齋藤一弥, 山村泰久, 沓水祥一, 液晶, 18, 56 (2014).
- 23) H. Mori, S. Kutsumizu, T. Ito, M. Fukatami, K. Saito, K. Sakajiri and K. Moriya, Chem. Lett., 35, 362 (2006).
- 24) S. Kutsumizu, M. Yamada and S. Yano, Liq. Cryst., 16, 1109 (1994).
- 25) C. Dressel, F. Liu, M. Prehm, X. Zeng, G. Ungar and C. Tschierske, Angew. Chem. Int. Ed., 126, 1 (2014).
- 26) S. Kutsumizu, H. Mori, M. Fukatami, S. Naito, K. Sakajiri and K. Saito, Chem. Mater., 20, 2675 (2008).
- 27) S. Kutsumizu, K. Morita, T. Ichikawa, S. Yano, S. Nojima and T. Yamaguchi, Liq. Cryst., 29, 1447 (2002).
- 28) K. Saito, A. Sato and M. Sorai, Liq. Cryst., 25, 525 (1998).
- 29) S. Kutsumizu, K. Morita, S. Yano and S. Nojima, Liq. Cryst., 29, 1459 (2002).
- S. Fujimura, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo and K. Saito, Liq. Cryst., 41, 927 (2014).
- G. W. Gray, K. Harrison and J. A. Nash, Electron. Lett., 9, 130 (1973).
- 32) J. Thoen, H. Marynissen and W. V. Dael, Phys. Rev. Lett., 52, 204 (1984).
- 33) M. G. Lafouresse, M. B. Sied, H. Allouchi, D. O. López, J. Salud and J. L. Tamarit, Chem. Phys. Lett., 376, 188 (2003).
- 34) R. J. Cox and J. F. Johnson, IBM J. Res. Develop., 22, 51 (1978).
- 35) D. Guillon, P. E. Cladis and J. Stamatoff, Phys. Rev. Lett., 41, 1598 (1978).

- 36) K. Saito and M. Sorai, Chem. Phys. Lett., 366, 56 (2002).
- H. Heuer, H. Kneppe and F. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93, 923 (1989).
- 38) Y. Yamaoka, Y. Taniguchi, S. Yasuzuka, Y. Yamamura and K. Saito, J. Chem. Phys., 135, 044705 (2011).
- 39) A. J. Leadbetter, J. C. Frost, J. P. Gaughan, G. W. Gray and A. Mosley, J. Phys. (Paris), 40, 375 (1979).
- A. J. Leadbetter, R. M. Richardson and C. N. Colling, J. Phys. (Paris) Colloq., 36, C1 (1975).
- 41) 半那純一, 液晶, 17,7 (2013).

- 42) T. Miyazawa, Y. Yamamura, M. Hishida, S. Nagatomo, M. Massalska-Arodz and K. Saito, J. Phys. Chem. B, 117, 8293 (2013).
- 43) K. Saito, T. Miyazawa, A. Fujiwara, M. Hishida, H. Saitoh, M. Massalska-Arodz and Y. Yamamura, J. Chem. Phys., 139, 114902 (2013).
- 44) D. Guillon, G. Poeti, A. Skoulios and E. Fanelli, J. Phys. (Paris) Lett., 44, L-491 (1983).
- 45) S. Asakura and F. Oosawa, J. Chem. Phys., 22, 1255 (1955).
- 46) J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys., 27, 1208 (1957).