

## 解説

# サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶 - 統一的視点の可能性 -

齋藤一弥

(受取日：2005年3月22日，受理日：2005年4月5日)

## Thermotropic and Lyotropic Liquid Crystals: Are They So Different?

Kazuya Saito

(Received March 22, 2005; Accepted April 5, 2005)

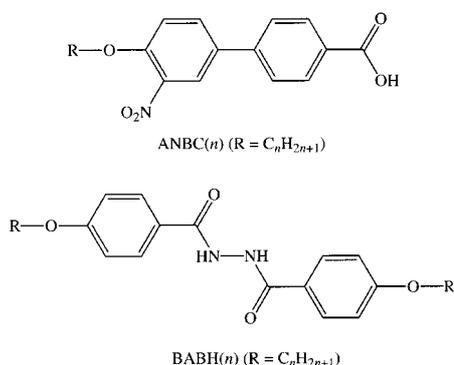
Through thermodynamic analyses and considerations on the existing experimental results on cubic mesophases, the unexpected sharing of the common properties by thermotropic and lyotropic liquid crystals is demonstrated. In some thermotropic liquid crystals, the terminal alkyl chain attached to the molecular core is highly disordered as indicated by the magnitude of configurational entropy. The melt chain serves as intramolecular solvent (self-solvent), as evidenced by the close similarity between phase diagrams against chain-length and composition in binary system with *n*-alkane. These facts lead to the quasi-binary (QB) picture of thermotropic liquid crystals. The QB picture affords the basis to establish the structural models of cubic mesophases in classic cubic mesogens, and that to deduce the entropy difference between flat surfaces and complex surface(s) having complicated geometry such as Gyroid, a triply periodic minimal surface (TPMS).

### 1. はじめに

液晶はその発現形式に基づいて温度転移型（サーモトロピック）液晶と濃度転移型（リオトロピック）液晶に分類される。後者は必然的に多成分系であるが，前者にはこのような制約はない。こうした分類は本質的には液晶の発現機構に関わっている。すなわち，サーモトロピック液晶の場合，その起源は分子形状の異方性，つまり排除体積効果にある。たとえば，異方性の大きな剛体棒の集合体がネマティック液晶になることは，1949年にOnsagerが示している。<sup>1)</sup> 一方，リオトロピック液晶の発現は分子間相互作用の相違によるミクロな相分離が原因であり，高分子ブレンドなどと共通の枠組みで議論できる。相分離界面には界面張

力が働くから，その面積は最小になるとうとする傾向がある。石鹸膜と同じである。以上のような事情から，液晶研究においてサーモトロピック液晶とリオトロピック液晶は基本的に別々に議論されてきた。本稿ではキュービック相という風変わりな液晶相を材料にして，サーモトロピック液晶とリオトロピック液晶が予想以上に重なり合っていることを紹介したい。

サーモトロピック液晶におけるキュービック相は，他の液晶相同様，棒状分子からなり，結晶から等方性液体への融解過程における中間相として現れる。<sup>2)</sup> NMRなどの観測結果<sup>3,4)</sup>では，液晶としか思えないほど並進（拡散）も含め分子運動が励起されている。ところが，光学的な異方性を示さず，回折実験では明瞭なスポットが観測され空間群を



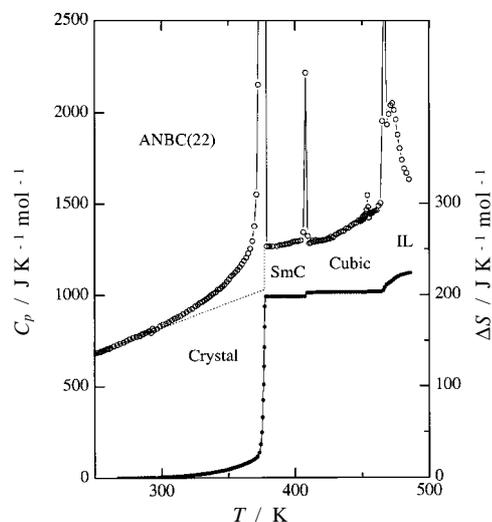
**Fig.1** Molecular structures of classic cubic mesogens, ANBC(*n*) and BABH(*n*).

決定することもできる。<sup>5)</sup> したがって、キュービック液晶相はマクロにはある種の結晶、分子運動の観点からは液晶という性質を有している。(普通の)液晶の最大の特徴である光学的異方性を持たないので、応用には向かないが、分子の凝集機構の立場からは、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発現するのか、極めて興味深い系といえる。本稿で主に取り上げる化合物は、ANBC(*n*)とBABH(*n*) (*n*は分子末端のアルキル基に含まれる炭素原子の数)という古くから知られているキュービック液晶物質である。<sup>6-8)</sup> 分子構造をFig.1に示す。どちらの分子もキュービック相の発現にとって重要と思われる構造上の特徴(4節参照)を有するが、液晶性分子として取り立てて変わったものではなく、基本的に棒状分子と見なし得ることがわかる。

## 2. サーモトロピック液晶におけるアルキル鎖の融解

現実の液晶性化合物の多くは棒状の剛直部分だけでなく、分子の末端に長いアルキル鎖を持っている。このアルキル鎖が液晶相の安定性に関しどのような役割を果たしているかを検討した例は意外に少ない。

液晶相において、アルキル鎖がどの程度乱れているかは、低温から熱容量を測定してエントロピーを実測すれば定量できる。実験結果の一例をFig.2に示す。<sup>9)</sup> 化合物はANBC(22)(Fig.1)であり、アルキル鎖に含まれる炭素原子数は22である。結晶(Crystal)と等方性液体(IL)に挟まれた温度領域(SmCとCubicと示されている)が液晶相領域である。有効振動数分布法を用いて正常熱容量を見積もり、得られた过剩熱容量を積分してアルキル鎖が獲得したエントロピーを見積もると、Fig.2に示す結果が得られる。液晶相領域では $200 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以上にもなる。アルカンの融解エントロピーを基にアルキル鎖の融解エントロピーを見積もると $10.3 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$ 程度である。し



**Fig.2** Experimental heat capacities (open circle and left ordinate) and configurational entropies (filled circle and right ordinate) of ANBC(22).<sup>9)</sup> The magnitude of the latter indicates that the alkyl chains are highly disordered in liquid crystalline states.

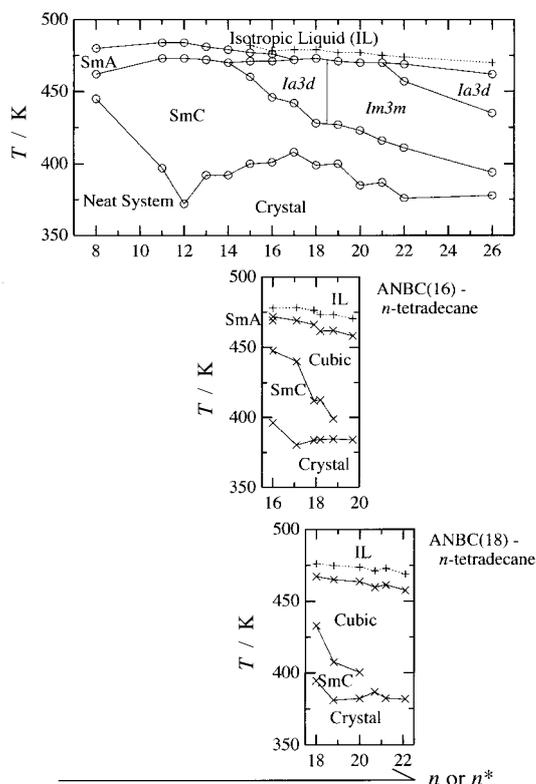
たがって、アルキル鎖が獲得したエントロピーは完全融解で期待できるエントロピーの約8割にも達する。アルキル基のうち、分子コア周辺に位置する部分が完全に融解できないのは明らかだから、8割ものエントロピーを獲得しているということは、かなりの部分がほぼ完全に「融解」状態にあることを意味している。これは、サーモトロピック液晶相において融解したアルキル鎖が溶媒としてはたらく可能性を示唆している。

## 3. 擬二成分描像：「アルキル鎖 = 溶媒」

前節において液晶状態でアルキル鎖はほぼ完全に融解していることが絶対エントロピーの大きさから結論された。では、真正銘の溶媒とどれくらい似ていて、どれくらい違うだろうか。これを熱力学的方法で直接確認するには、相挙動のアルキル鎖長(アルキル基の長さ)依存性と溶媒で希釈したときの濃度依存性を比較すればよい。<sup>10)</sup> 結果の例をFig.3に示す。横軸の $n^*$ は共存する*n*-テトラデカンがANBCのアルキル鎖を延長させる役割を果たすと仮定した場合のANBC分子あたりの見かけのアルキル炭素数で、*n*-テトラデカンのモル分率を*x*として

$$n^* = n + 14x/(1 - x) \quad (1)$$

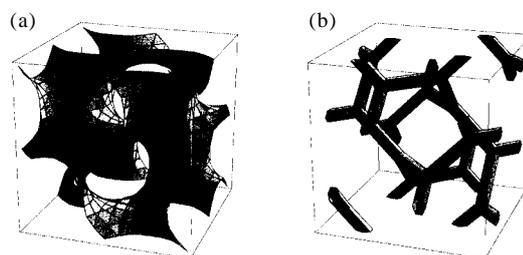
で定義される。二つの相図には明瞭な類似が見られる。筆者らの報告の後、沓水ら<sup>11)</sup>がより詳細に行った実験の結果



**Fig.3** Comparison of the phase diagram of ANBC against chain length ( $n$ ) and that of binary system.<sup>10)</sup> The effective number of paraffinic carbon atoms ( $n^*$ ) defined by eq.1 is used in the binary systems for comparison. Their similarity demonstrates that the alkyl chains in ANBC serve as intramolecular solvent (self-solvent).

によれば、純系ではキュービック相を発現しない ANBC(14)にアルカンを加えることでキュービック相が誘起され、さらに非常にデリケートな問題と思われる ANBC(22)における対称性の異なる2種類のキュービック相(空間群  $Ia3d$  および  $Im3m$ )の発現も ANBC(14)へのアルカン希釈で再現されることが確認された。したがって、ANBCの液晶相ではアルキル鎖は分子内溶媒あるいは自己溶媒として振る舞っていることが確認できたことになる。

「アルキル鎖=溶媒」が少なくともある種の液晶相では成り立つことがわかった。これを敷衍すれば、長いアルキル鎖を持つサーモトロピック液晶は、従来、考えられてきた単純な棒状分子の集合体ではなく、「二成分系」で近似すべき性質を持つと考えられる。つまり、「アルキル基=溶媒」が成り立つなら、実在の(アルキル鎖を持つ)サーモトロピック液晶とリोटロピック液晶は統一的に考察の対象と



**Fig.4** Possible structural models of the  $Ia3d$  phase.<sup>12)</sup> Aggregated molecular cores are supposed to form Gyroid, a triply periodic minimal surface (a) or to form a set of interwoven jungle gyms representing a bicontinuous structure (b).

しなければならない。<sup>12,13)</sup> 実際、サーモトロピック液晶において分子末端にアルキル鎖を導入すると、層状構造を持つスメクチック相が安定化することが知られているが、<sup>14,15)</sup> これは同様に層状構造を持つラメラ相(La相)がリोटロピック液晶において存在することを思い起こせば、擬二成分描像からきわめて自然に説明できる。

#### 4. 擬二成分描像とキュービック液晶相の構造

サーモトロピック液晶の擬二成分描像はキュービック液晶の構造を考える上でも有用な視点を与える。同じ空間群を持つキュービック相がリोटロピック液晶でも多数知られており、数多くの研究がある。その成果を積極的に取り入れる実験的な根拠となるわけである。

はじめにキュービック相を発現する分子の構造上の特徴を見ておこう。<sup>2,16)</sup> 結晶相と液晶相においてほとんどの ANBC 分子はカルボン酸二量体を形成し、左右対称な構造をとっている。また、キュービック相を発現するほとんどの化合物の分子も対称な構造を持つ。さらに、これらの中心部には比較的剛直な分子コアがあり、分子コアは分子長軸と垂直な方向に強い相互作用が期待されるものが多い。ただし、この横方向の相互作用は水素結合、双極子相互作用、対イオン媒介引力などその性格は一定しない。いずれにせよ、分子の横の方向の強い相互作用が共通に見られるので、キュービック液晶相における凝集構造のモチーフとしてはここに起原を求めるのが自然である。

棒状分子の横方向の強い相互作用による凝集様式としては棒(ロッド)と板(シート)が考えられる。すなわち、ロッドの軸に(ほぼ)垂直に分子が軸対称に凝集した凝集体と、シートに(ほぼ)垂直に分子が配列した凝集体である。これらを構造モチーフにした場合、ANBC(16)などで見られる空間群  $Ia3d$  では、対応する高次構造のモデルのうち最も単純なものは Fig.4 の二つになる。Fig.4(a)の面は微分幾何学においてジャイロイド(Gyroid)と呼ばれる三重

周期極小曲面であり、Fig.4(b)はジャイロイドによって二分割された空間の連結性を表現する入れ子のジャングルジムと考えればよい。後者の描像をとるとき、この空間構造を双連結構造という。二つのモデルはブロックコポリマーのミクロ相分離構造などでも用いられ、いずれが本質をよりよく表現しているかについては議論が続いている。<sup>17)</sup> 前者の場合、少なくとも面積最小という条件を満たしており、三次元周期性を持つ極小曲面（三重周期極小曲面）は限られているという事情があるため、少なくともその発現機構の一部（界面は小さい面積を好む）は明らかである。後者の棒状集合体の場合、複雑な高次構造をとるべき理由が見あたらないという見解もある。<sup>17)</sup>

空間群に合致する高次構造のモデルが二つあるので、いずれの凝集構造であるかを決めなければならない。低分子化合物であれば回折法による構造解析で直接的証拠が得られるが、単位格子に1000個もの分子を含み、分子運動が激しく、乱れの大きいキュービック液晶相に対しては回折法による構造解析がきわめて難しい。したがって、構造のモデルを選び出すこと自体が一つの研究の目標ともなる。

サーモトロピック液晶のキュービック相については、以下のような考察からシート状凝集体を考える方が自然であることがわかる。<sup>12)</sup> 分子はアルキル鎖も含め一定断面積で長さ $l$ の柔軟な円筒で近似できる（断面積 $s$ ）。一方、沓水ら<sup>2)</sup>によればキュービック相の単位格子長は分子の長さとはほぼ比例する（ $L = al$ ）。このため、分子長が変化した時、単位格子に含まれる分子の数は $l^3 / (al)^3 / sl$  に比例して大きくなる。したがって、棒状の凝集状態を考えると、分子1個が占めることのできる棒上の長さは $l \cdot (al)^2$  に比例して小さくなる。一方、板状の凝集状態では分子1個が占める板上の面積は分子の大きさに関わらず一定に留まる（ $(al)^2 / l^2 = \text{定数}$ ）。分子の形状を考えると分子コアの太さ（断面積）はほぼ一定のはずなので、シート状の凝集状態がいかにももっともらしい。

キュービック相を示す分子は左右対称の構造を持つので、そのシート状凝集体はその裏と表が対称なはずである。このため、この凝集体は至る所で平均曲率が0の極小曲面となると考えられる。これはリोटロピック系で対称な二分子層が極小曲面をとると同じ理由である。<sup>17)</sup>

ANBCは、Fig.3の相図<sup>2,18,19)</sup>に示されるとおり、アルキル鎖長によって異なる対称性（空間群 $Ia3d$ と $Im3m$ ）を持ったキュービック相を示す。とくにアルキル鎖が長いANBC(22)などでは、温度変化によって一つの物質が二つの相を示す。このとき、相転移温度において格子定数の大きさの比は約1.6であると報告されている。同一の分子からなる凝集体であることを考えれば、この比は分子が占める面積（断面積）が一定であることに起源を持つと考えられ

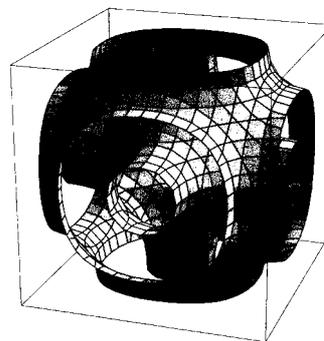


Fig.5 Structural model of the  $Im3m$  phase of ANBC.<sup>12)</sup>

る。一方、リोटロピック液晶の理論的研究において、同一の自由エネルギー密度関数を用いて、様々な高次構造が予測されている。<sup>20,21)</sup> この中に、対称性（空間群）と格子定数の比が長鎖ANBCとほぼ一致するものがある。 $Ia3d$ 相についてはFig.4(a)であり、 $Im3m$ 相についてはFig.5である。したがって分子コアの凝集構造としてこれらの可能性が最も高いといえる。<sup>12)</sup> この $Im3m$ 相の構造は三重連結構造であり、元々研究が行われたリोटロピック液晶やブロックコポリマーでは確認されたことがないものである。沓水ら<sup>11)</sup>は $Im3m$ 相について、単位格子長のアルキル鎖長依存性から、独立に同様の構造モデルを提唱している。

ここで得た三重周期極小曲面に基づくキュービック液晶相の構造モデルは、考慮した実験結果を満足するだけでなく、他の実験結果とも矛盾しない。たとえば、SmC - キュービック相転移の転移エンタルピー、転移エントロピーはいずれも大変小さい<sup>8,9,22-25)</sup>が（6節を参照）、これは基本的な凝集構造がシート状で共通であることを反映していると考えられる。

### 5. 相転移エントロピーの鎖長依存性

エントロピーは量性の物理量である。各相に固有の乱れ方が存在するとすると、擬二成分描像に立てば相転移エントロピーはアルキル鎖長に対しFig.6のような依存性を持つことが予想される。<sup>26)</sup> 直線部分の傾きは二相間のアルキル鎖のエントロピー差をメチレン基あたりで表したものの、アルキル鎖が短い領域での極限值は、アルキル鎖以外の相転移エントロピーへの寄与である。

液晶を対象とした相転移エントロピーの鎖長依存性の解析は液晶の分子論にとって次のような重要性を持っている。<sup>26)</sup> Onsager<sup>1)</sup>以来、液晶相転移の分子論は基本的に剛体棒モデルに基づく。<sup>27)</sup> したがって、鎖長依存性の解析によって、剛体棒モデルと比較できる棒状の剛体コアによる転移エントロピーを実験的に分離できる可能性がある。さ

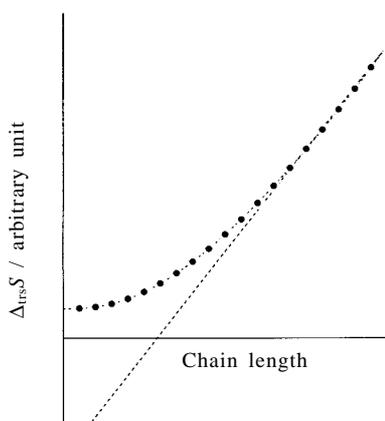


Fig.6 Expected alkyl-chain length dependence of entropy of transition (schematic).<sup>26)</sup>

らに、アルキル鎖の乱れ具合がエントロピーとして定量できる。これは棒状分子モデルでは考慮され得ない自由度であり、実験してみないと符号さえ予想できない量である。アルキル鎖のダイナミクスの研究にはNMRも用いられるが、相転移エントロピーの解析は熱力学に基づくため、その対象にきわめて遅い運動（相関時間が1000 s程度）まで含まれるという特長がある。

なお、このような解析の対象は明確に定義できる繰り返し単位さえあればよいのであって、アルキル鎖に限定されるものではない。高分子化合物の研究に広く応用されてよい。

#### 6. 相転移における系内エントロピー移動と相系列の逆転

ANBCとBABHの相系列には著しい相違がある。<sup>6-8)</sup> たとえば

ANBC(16)  
室温結晶相 高温結晶相 SmC相 キュービック相  
SmA相 等方性液体

BABH(8)  
室温結晶相 高温結晶相 キュービック相 SmC相  
等方性液体

である。SmC相がANBCでは等方性相の低温側に、BABHでは高温側に位置する。相系列が特定の分子配列とそこでの運動の激しさの変化を反映していると考えれば、これはANBCとBABHのキュービック液晶相が異なる凝集状態にあることを示しているようにも見える。

ANBCとBABHにおけるSmC相 - キュービック相間の

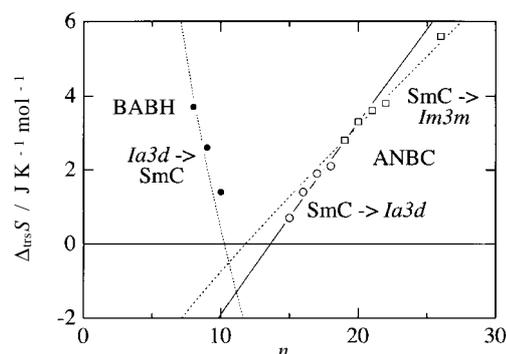
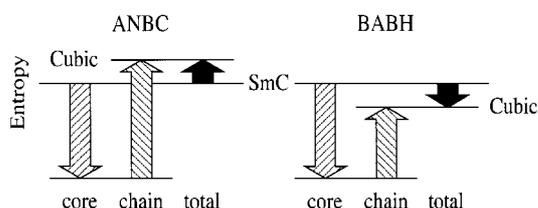


Fig.7 Chain length dependence of the entropies of transition in BABH<sup>8)</sup> (filled circle) and ANBC<sup>9,21,24)</sup> (open circle and square). Expected dependences (eq.2<sup>32)</sup>) assuming the physical significance of topology (connectivity) of the surfaces (shown in Figs.4(a) and 5<sup>12)</sup>) with respect to flat surfaces are drawn by lines using the following parameters:  $\Delta_{\text{Gyroid flat}}S = 4400 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of unit cell})^{-1}$ ,  $n_{\text{core}} = 10$  (ANBC) and  $n_{\text{core}} = 5$  (BABH) and  $\Delta S_{\text{methylene}} = 0.47 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$  for the *Ia3d* phase (solid and dotted lines) and  $\Delta_{\text{PP flat}}S = 5000 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of unit cell})^{-1}$ ,  $n_{\text{core}} = 10$  and  $\Delta S_{\text{methylene}} = 0.36 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$  for the *Im3m* phase of ANBC (dashed line).

相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性はFig.7のようになる。<sup>8,9,22,25)</sup> BABHではアルキル基が大きくなるにつれて相転移エントロピーが減少するのに、ANBCでは増加する。ただし、発現するキュービック相の対称性に依じてわずかに異なる勾配を持つように見える。勾配の絶対値はBABHの方が約二倍である。BABHは左右対称な構造を持つ(Fig.1)ため、分子1個あたり二つのアルキル鎖を持つことになる。相系列が逆転していることを考慮すると、ANBCでもBABHでもSmC相よりキュービック相においてアルキル鎖は同じだけ余分に乱れていることを示している。空間群*Ia3d*のキュービック相について考えれば、相系列が逆転しているにも関わらず、同じ相が出現していると考えられる。<sup>25)</sup>

BABHではアルキル鎖が長くなるにつれて転移エントロピーが小さくなっている。このことは、転移エントロピーにアルキル鎖とは逆符号の寄与が存在することを示している。分子はアルキル鎖と比較的剛直な分子コアから成っているから、逆符号の寄与は分子コアに帰せられるべきである。したがって、分子コアはアルキル鎖とは反対にSmC相よりもキュービック相において高い秩序を持つことが結論



**Fig.8** Inversion of the phase sequence between ANBC and BABH due to the "alkyl-chain as entropy-reservoir" mechanism.<sup>13)</sup>

される。<sup>9,25)</sup> ANBCにおいては分子コアの負の寄与の直接的証拠は存在しないが、Fig.7は、 $n = 14$ 付近で相転移エントロピーの符号が逆転することを示している。炭素数14で相転移エントロピーへの寄与が突然消失するとは考えられないので、やはり分子コアが負の寄与を持つと考えるのが妥当である。

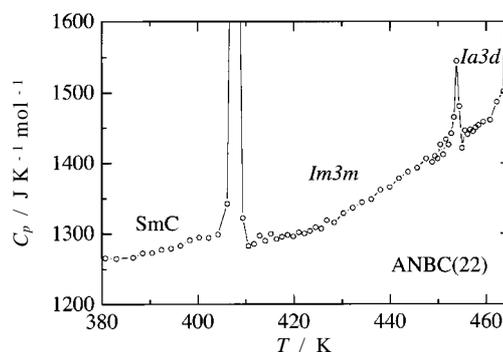
ANBCとBABHのSmC相 - キュービック相間の相転移に際して、一方の成分(アルキル鎖または分子コア)のエントロピーは増加し、他方は減少する(Fig.8)。これは、相転移で後者から前者へエントロピーが移動したと考えることができる。移動の方向は、アルキル鎖の長さによって決まっており、その長短によってSmC相とキュービック相のエントロピーの大小が入れ替わっている。ここではアルキル鎖はエントロピー溜として働いているといえる。<sup>9,13,25)</sup>

分子コアのシート状凝集体がジャイロイドを形成し、それに伴って周期性が変化するのがSmC - キュービック相転移であるから、分子コアによる相転移エントロピーへの寄与は、平坦面とジャイロイドという構造の異なる面のエントロピー差と考えることができる。ジャイロイドが平坦面に比べて小さなエントロピーを持つことは、三次元的周期性によりジャイロイドでは揺らぎが抑制されているためである。

繰り返して述べてきたとおり、空間群 $Ia3d$ の高次構造はリोटロピック液晶やブロックコポリマーのマイクロ相分離構造などでも広く見られる。いずれの場合も究極的にはジャイロイドの安定性がその出現機構を支えていると考えられ、研究も数多く行われてきたが、ジャイロイドと平坦面に固有な熱力学量を実験結果に基づいて直接比較したのはこれが初めてである。

### 7. 三重周期極小曲面ジャイロイドの熱力学的性質

キュービック液晶の構造モデルは、その構造そのものが興味深いだけでなく、その安定性を司るのは何かという点でも大変興味深い。極小曲面の形成機構のエネルギー的側面は面積が極小であるという性質と物理的な面が表面張力による収縮するという事実によって説明され得る。<sup>17)</sup> とこ

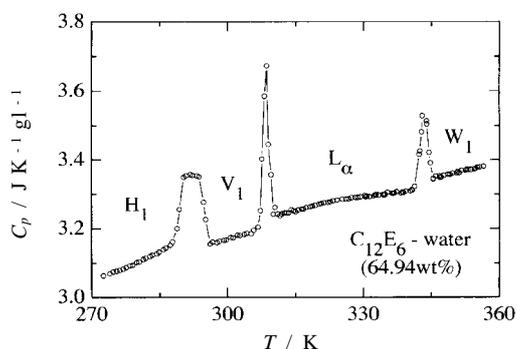


**Fig.9** Experimental heat capacities of ANBC(22) in liquid crystalline states.<sup>9)</sup> The  $Im3m$  phase has smaller heat capacity than the SmC phase at the phase transition temperature.

ろが、石鹸膜が極小曲面であるという事実が示すとおり、周期性の起源はこれでは説明できない。とくに、Fig.4(a)のジャイロイドはある種の操作(Bonnet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、他の周期的極小曲面に変換できることが知られているので、曲げのエネルギーなど局所的な効果に注目する限り完全に縮退してしまう。この縮退を解くメカニズムを特定することが、ジャイロイドの物理的・熱力学的安定性の起源を明らかにすることにつながるはずである。

既述のとおり、リोटロピック液晶においても空間群 $Ia3d$ のキュービック相( $V_1$ 相)がしばしば見られる。棒状ミセルを考えたモデル(Fig.4(b))をしばしば想定するが、その周期性の起源としてはジャイロイドの形成を考える方が自然である。<sup>17)</sup> したがって、サーモトロピック液晶のキュービック相と比較することで、ジャイロイドの熱力学的性質を検討してみる。

リोटロピック液晶の $V_1$ 相はviscous liquidあるいはringing phaseと呼ばれることがあり、それ以外の液晶相に比べて非常に固い。ANBCのキュービック相も隣接する液晶相に比べて3桁も弾性定数大きいことが報告されている。<sup>28-30)</sup> こうしたマクロな固さによく対応するように、ANBCのキュービック相は隣接するSmC相より熱容量が小さく(Fig.9)<sup>9)</sup> エントロピー(およびエンタルピー)の揺らぎが小さい。<sup>9,24,25)</sup> リोटロピック液晶 $C_{12}E_6$  - 水( $C_{12}E_6$ :  $n-C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_6OH$ )の実験結果をFig.10に示す。<sup>29)</sup>  $V_1$ 相の熱容量は隣接する液晶相であるヘキサゴナル相( $H_1$ 相)とラメラ相( $L_\alpha$ 相)より小さい。 $C_{16}E_8$  - 水系でも同様の結果が得られている。<sup>30)</sup> したがって、「マクロな固さ」と「ミクロな揺らぎの抑制」は、サーモトロピック液晶とリोटロピック液晶のいずれでも共通に見られることがわかる。



**Fig.10** Experimental heat capacities of a lyotropic system consisting of non-ionic surfactant  $C_{12}E_6$  and water.<sup>29)</sup> The cubic ( $V_1$ ) phase has smaller heat capacity than the neighboring liquid crystalline phases ( $H_1$  and  $L_\alpha$  phases).

これらはキュービック相の持つ三次元周期性が構造を保持し、また、揺らぎを抑制しているためと考えることができる。<sup>30)</sup> 三次元周期性が構造を保持しているという事情は、サーモトロピック液晶であるANBCとBABHにおいては、相系列の逆転にも関わらずキュービック相のモル体積がSmC相のそれより大きいという事実にも反映されているように見える。<sup>33,34)</sup> ただし、リोटロピック液晶では必ずしもこの関係は満たされていない。<sup>35)</sup>

ジャイロイドが物理的に意味を持つとすると、その本質的特徴は周期性とその物理的表現である単位格子にあると考えなければならない。ジャイロイドの微分幾何学的な特徴が単位格子あたりの種数(穴の数)であることを思い起こせば、熱力学的な定量的議論には単位格子あたりの熱力学量を考える必要があることになる。<sup>32)</sup>  $C_{12}E_6$ -水系<sup>31)</sup>  $C_{16}E_8$ -水系<sup>32)</sup>  $C_{16}E_7$ -重水系<sup>36)</sup>という三つの系では、 $V_1$ 相と隣接する $L_\alpha$ 相間の相転移エントロピーはほぼ $1.6 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of surfactant})^{-1}$ で共通である。 $C_{12}E_6$ -水系と $C_{16}E_7$ -重水系ではキュービック相の単位格子に含まれる界面活性剤分子の数が報告されていて<sup>36,37)</sup> いずれも1400個程度である。 $C_{12}E_6$ -水系と $C_{16}E_8$ -水系において、界面活性剤分子の大きさに比例した相転移エントロピーを示す相転移( $H_1 - V_1$ 相転移)がある一方で、 $V_1 - L_\alpha$ 相転移の相転移エントロピーは分子の大きさに依存しない。このことは、 $V_1 - L_\alpha$ 相転移では面のトポロジー変化だけが起き、 $V_1$ 相と $L_\alpha$ 相における水層の状態に本質的な相違が存在しないことを示していると解釈できる。<sup>32)</sup> したがって、 $1.6 \times 1400 \approx 2.2 \times 10^3 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of unit cell})^{-1}$ を面のトポロジー変化による固有のエントロピー変化量と考えるのはそれほど的是はずれでないと考えられる。

ジャイロイドに物理的意味があると考え、6節での解析方法に修正を加える必要がある。<sup>32)</sup> すなわち期待される相転移エントロピーの炭素数依存性は

$$\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{Gyroid flat}}S/Z + (n - n_{\text{core}})\Delta S_{\text{methylene}} \quad (2)$$

となる。ここで $Z$ は単位格子内の分子数、 $n_{\text{core}}$ はアルキル鎖の炭素のうち、分子コアに含めるべき炭素原子の数である。このような仮定に基づく曲線をFig.7に示してある。 $n_{\text{core}}$ という新しい未知量を導入しているため、あてはめ可能であることが妥当性を保証するものではないが、それほど強引ではないように見える。

## 8. おわりに

キュービック相という風変わりな液晶相を材料に、サーモトロピック液晶とリोटロピック液晶の科学が意外に重なり合うことを紹介した。ポイントは分子内に長いアルキル鎖が存在することであった。

一方、その研究過程において、ここで取り上げた化合物ではアルキル基の「エントロピー溜」としての機能が見られた。相転移における系内エントロピー移動とアルキル基のエントロピー溜としての働きは全く異種の化合物群でも見いだされており<sup>38-40)</sup> 分子集合体におけるアルキル基の機能としてある程度の一般性があることがわかりつつある。アルキル基は水素原子の代わりに結合することができる上に、長さを変えることもできるから、およそありとあらゆる有機化合物においてアルキル基を持つ分子を考えることができる。アルキル基は機能性発現にとって不可欠な原子団の間隔を調節するスペーサーとして用いられてきたが、エントロピー溜は、相の熱力学的安定性や相系列を制御するアルキル基の新たな機能といえるだろう。

本稿の内容は、多くの方々との共同研究ならびに議論に拠っている。お名前をあげる紙幅はないが、みなさんに心からお礼を申し上げる。

## 文 献

- 1) L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- 2) S. Kutsumizu, *Current Opinion in Solid State and Mater. Sci.* **6**, 537 (2002).
- 3) P. Ukleja, R. E. Siatkowski, and M. E. Neubert, *Phys. Rev. A* **38**, 4815 (1988).
- 4) M. Tansho, Y. Onoda, R. Kato, S. Kutsumizu, and S. Yano, *Liq. Cryst.* **24**, 525 (1998).
- 5) A.-M. Levelut and M. Clerc, *Liq. Cryst.* **24**, 105 (1998).
- 6) G. W. Gray, B. Jones, and F. Marson, *J. Chem. Soc.* 393 (1957).
- 7) D. Demus, G. Kunicke, J. Neelsen, and H. Sackman,

- Z. Naturforsch. a* **23**, 84 (1968).
- 8) D. Demus, A. Gloza, H. Hartung, A. Hauser, I. Rapphel, and A. Wiegeleben, *Cryst. Res. Technol.* **16**, 1445 (1981).
  - 9) K. Saito, T. Shinhara, T. Nakamoto, S. Kutsumizu, S. Yano, and M. Sorai, *Phys. Rev. E* **65**, 31719 (2002).
  - 10) K. Saito, A. Sato, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **25**, 525 (1998).
  - 11) S. Kutsumizu, K. Morita, S. Yano, and S. Nojima, *Liq. Cryst.* **29**, 1459 (2002).
  - 12) K. Saito and M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **366**, 56 (2002).
  - 13) M. Sorai and K. Saito, *Chem. Rec.* **3**, 29 (2003).
  - 14) J. S. Duijneveldt and M. P. Allen, *Mol. Phys.* **92**, 855 (1997).
  - 15) C. McBride, C. Vega, and L. G. MacDowell, *Phys. Rev. E* **64**, 011703 (2001).
  - 16) K. Saito, T. Shinhara, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **27**, 1555 (2000).
  - 17) S. Hyde, S. Andersson, K. Larsson, Z. Blum, T. Landh, S. Lidin, and B. W. Ninham, *The Language of Shape*, Elsevier, Amsterdam (1997).
  - 18) S. Kutsumizu, T. Ichikawa, S. Nojima, and S. Yano, *Chem. Commun.* 1181 (1999).
  - 19) S. Kutsumizu, T. Ichikawa, M. Yamada, S. Nojima, and S. Yano, *J. Phys. Chem. B* **104**, 10196 (2000).
  - 20) W. T. Gózdź and R. Holyst, *Phys. Rev. E* **54**, 5012 (1996).
  - 21) U. S. Schwarz and G. Gompper, *Phys. Rev. E* **59**, 5228 (1999).
  - 22) S. Kutsumizu, M. Yamada, and S. Yano, *Liq. Cryst.* **16**, 423 (1994).
  - 23) N. Morimoto, K. Saito, Y. Morita, K. Nakasuji, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **26**, 219 (1999).
  - 24) A. Sato, K. Saito, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **26**, 341 (1999).
  - 25) A. Sato, Y. Yamamura, K. Saito, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **26**, 1185 (1999).
  - 26) K. Saito, M. Ikeda, and M. Sorai, *J. Therm. Anal. Calor.* **70**, 345 (2002).
  - 27) G. Vertogen and W. H. De Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
  - 28) T. Yamaguchi, M. Yamada, S. Kutsumizu, and S. Yano, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 105 (1995).
  - 29) S. Kutsumizu, T. Yamaguchi, R. Kato, and S. Yano, *Liq. Cryst.* **26**, 567 (1999).
  - 30) S. Kutsumizu, K. Morita, T. Ichikawa, S. Yano, S. Nojima, and T. Yamaguchi, *Liq. Cryst.* **29**, 1447 (2002).
  - 31) M. Nishizawa, K. Saito, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2987 (2001).
  - 32) K. Saito, N. Kitamura, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7854 (2003).
  - 33) D. S. Shankar, S. K. Prasad, V. Prasad, and S. Kumar, *Phys. Rev. E* **59**, 5572 (1999).
  - 34) Y. Maeda, K. Saito, and M. Sorai, *Liq. Cryst.* **30**, 1139 (2003).
  - 35) S. Mita and S. Kondo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91*, 319 (1995).
  - 36) M. Imai, A. Kawaguchi, A. Saeki, K. Nakaya, T. Kato, K. Ito, and Y. Amemiya, *Phys. Rev. E* **62**, 6865 (2000).
  - 37) M. Clerc, A.-M. Levelut, and J. F. Sadoc, *J. Phys. (Paris) II* **1**, 1263 (1991).
  - 38) S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, K. Toriumi, and M. Sorai, *Phys. Rev. B* **66**, 115110 (2002).
  - 39) S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, M. Mitsumi, K. Toriumi, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **108**, 387 (2004).
  - 40) K. Saito, S. Ikeuchi, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, T. Yamashita, K. Toriumi, and M. Sorai, *J. Phys. Chem. B* **109**, 2956 (2005).

要 旨

キュービック液晶相についての熱力学的研究に基づき、サーモトロピック液晶とリोटロピック液晶が従来考えられていたよりも近い関係にあることを指摘した。ある種の液晶においては分子末端の長鎖アルキル基は大きな配座エントロピーを持ち、分子内溶媒・自己溶媒として働くことが熱力学的な実験により確認できる。サーモトロピック液晶を擬二成分系として取り扱おうと、キュービック液晶の構造モデルが導かれ、三重周期極小曲面 (TPMS) と平坦面のエントロピー差などを議論することができる。

齋藤一弥 Kazuya Saito  
 筑波大学大学院数理物質科学研究科,  
 Graduate School of Pure and Applied  
 Sciences, University of Tsukuba, TEL.  
 029-853-4239, FAX. 029-853-6503, e-  
 mail: kazuya@chem.tsukuba.ac.jp  
 研究テーマ: 分子集合体の物性物理化学  
 趣味: 音楽