

14A12

可視部に選択反射をもつ chiral smectic C 液晶相の構造
(3) 層間隔とらせんピッチの関係

(お茶女大) 堀 佳世子

Structures of the chiral smectic C phase with selective reflection in the wavelength range of visible light. III. Relationships between interlayer distances and helical pitches.

K. Hori,

Department of Chemistry, Ochanomizu University, Bunkyo-ku, Tokyo

1) まえがき

他の多くの chiral smectic C 相が、長らせんピッチをもつものに対し、(+)-4-M-Alkylloxyphenyl 4-(2"-Methylbutyl)biphenyl 4'-Carboxylates, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ の同族列は、可視部に選択反射を示すことで知られている。この構造を知るために、すでに報告したように¹⁾、X線回折により、層間隔の温度依存性を、 $n=6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16$ のメンバーについて測定し、層の構造に関する知見を得た。すなわち、層内の分子の、比較的固い芯の部分の傾き角は、 $45-48^\circ$ で、ほとんど一定であるのに対し、flexible な直鎖部分は、層の両側につき出た double layer を構成し、その conformation は、温度上昇に伴い、大きく変化することが明らかとなった。

一方、層状構造においては、層内の構造のみならず、層のつみ重なり方もまた、興味ある問題である。そこで、今回、層のつみ重なり方によって生じる巨視的な周期配列であるらせんのピッチに着目し、層間隔との関係を検討した。

2) 実験

試料は、すでに報告したものと同一の試料である。

らせんピッチは、透過法により、直角入射における選択反射ピーク波長を測定して求めた。試料は、hexadecyl trimethylammonium bromide のクロロホルム溶液で予め処理した CaF_2 板とカバーガラスの間にはさんだ。 CaF_2 板は、リニアルの温度を均一にするために用いた (CaF_2 の熱伝導率はガラスの10倍である)。温度制御は $\pm 0.1 \text{ K}$ であった。

3) 結果

選択反射のピーク波長, λ , の測定結果を図示する。よく知られているように、らせんピッチ p は、 $p = \lambda / \bar{n}$ によって求められる。ここで \bar{n} は平均の屈折率である。 λ は、各メンバーとも、温度に対して、おおよそ下に凸の曲線となった。又、固相 - chiral smectic

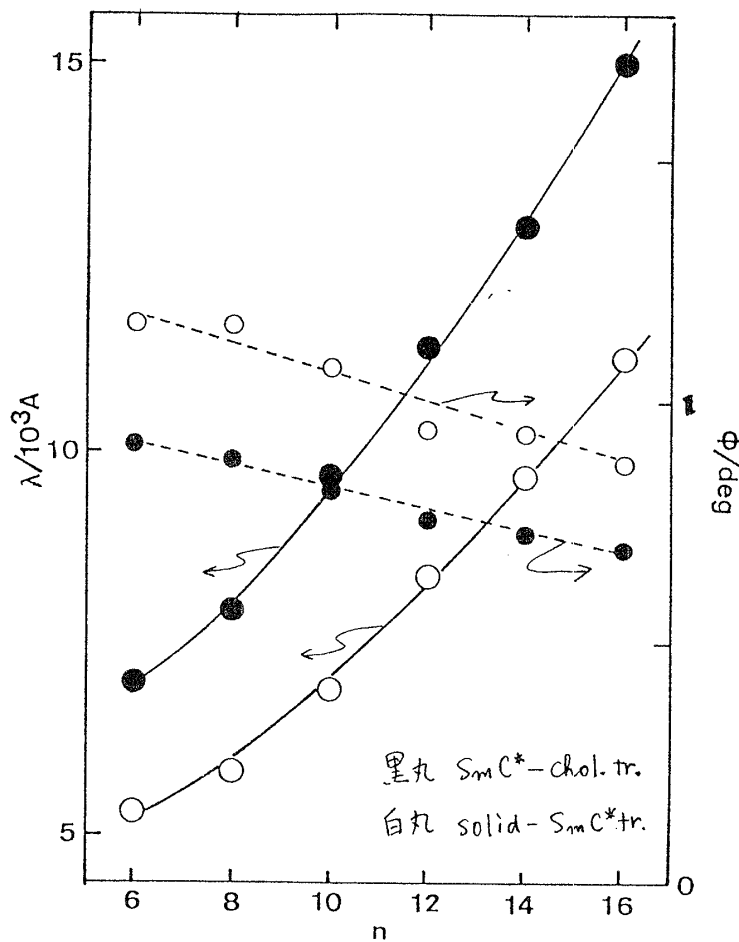
ほり かやこ

C相, および chiral smectic C相-コレステリック相相転移点における入も, 図示するように, 直鎖部分のC数 n に対してわずかに下に凸の曲線を示す。この挙動は, 層間隔 d が各メンバーともに, 温度に対して直線性を示し, かつ, 両転移点における d が, n に対して, よい直線性を示したのと対照的である。 d と λ の関係をよりはっきりさせるため, 一層あたりのねじれ角 ϕ を,

$\phi = 180 \times d / p = 180 \times d \times n / \lambda$ によって求めた。ここで, λ は直角入射において出現する "normal band" に対する波長なので, 360° の周期ではなく, 180° の周期に対応している。²⁾ 又, $n=1.5$ を仮定した。結果を同じ図に示す。

ϕ は, n が大きくなるにつれ小さくなる。これは, chiral center 間にはさまれたとけた \times 4 レンズの層の厚さが増大するにつれ chiral

center間の相互作用が小さくなることを示していると考えられる。一方, ϕ は, 温度上昇に伴って小さくなる。温度上昇に伴い, 層間隔が膨張し, 従って ϕ が小さくなることが考えられる。しかし, この効果の寄与は, 層の膨張が最も大きい場合でも, ϕ の減少の1/2以下である。あとの減少は, 温度の効果そのものによって, ラセンがゆるくなると考えられる。その意味で ϕ は, 一種の秩序パラメータであるとみなせようである。ちなみに両相転移点における ϕ の比をとると, 両メンバーについて, 0.75-0.80 となる。この値は, 他の smectic C相で求められた秩序パラメータの同様の比とよい一致をみせている。たとえば, 4, 4'-dinitadecyloxyazobenzene (液相に隣接する Smectic C相) では 0.86³⁾ 重水素化 LT-TBBA (Smectic A相に隣接する Smectic C相) では, 分子の各部分について DMR の line splitting の比が 0.76-0.89 と求められる。⁴⁾



1) 日本化学会第49春季年会予稿集

2) D. W. Berreman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 175 (1973).

3) F. Poldy et al., *J. Phys., Collog.* **36**, cl-27 (1975).

4) B. Deloche et al., *ibid.*, cl-24 (1975).