

## 液晶の旋光性と分子配向

名大・工 木村初男

ここでは、nematic 相液晶に話を限る。nematic 相では長い形の液晶分子が、その長軸をほぼ一定の方向（nematic 軸と呼ぶ）に揃えて整列している。nematic 相の種々の物性を解釈するのに、分子重心の分布はほぼ一様、方位分布は軸対称、と簡単にみなすのが普通である。

最近になって、R. Williams が、nematic 相で始めて、para-azoxyanisole (PAA と略す) で旋光性を見出した<sup>1)</sup>。液晶分子の方位分布が軸対称とする限り、この現象は説明しえない。そこで、中野一木村によって展開された、光学活性についての量子統計力学的一般論<sup>2)</sup> を用いて、nematic 液晶の旋光性を調べた<sup>3)</sup>。

一般に、分子の集合体が旋光性を持つための必要条件は、分子自身または分子配置または分子配向のいずれかが、対称中心を持たない形であることである。PAA の分子対称性は  $C_s(m)$  と呼ばれ、対称中心を欠くので、この分子は旋光性をあらわす資格がある。しかし、この分子は鏡映面を持つため、軸対称な配向をとって集合したときには、個々の分子による旋光が相殺され、全体として旋光能を示さない。

一般に分子の旋光性は、二つのテンソル、

$$\beta = \frac{n}{\hbar\omega} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle [\nu(t), \mu] \rangle, \quad (1)$$

$$r = \frac{in}{2\hbar} \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \langle [\mu(t), Q] \rangle, \quad (2)$$

の直角成分を使って記述できる。ここで、 $\mu$ 、 $\nu$ 、 $Q$  はそれぞれ分子の電気二重極、磁気二重極、電気四重極モーメントのオペレータで、 $\langle \dots \rangle$  は量子統計力学的平均、 $\omega$  は光の角周波数、 $n$  は分子の数濃度などをあらわす。

いわゆる rotatory strength という量は、 $\beta$  の対角和に比例する。分子が対称中心を持てば、その分子については  $\beta$  も  $r$  も恒等的に 0 である。また、対称面を持つ分子では  $\beta$  の対角和はつねに 0 である。このように、 $\beta$  や  $r$  は、

分子の対称性を反映している。

いま、分子が  $C_s$  対称性を持ち、液晶中でその重心は一様に分布していると仮定すると、この系の旋光性は、 $\beta_1 S_1$ 、 $\beta_2 S_2$  という二つの量で記述できる。ここで、 $\beta_1$  と  $\beta_2$  は、一個の分子に関する量で、 $\beta$  と  $r$  の成分を使って次のように書かれる。

$$\left. \begin{aligned} \beta_2 &= \frac{1}{2} \left\{ \beta_{\eta\zeta} + \beta_{\zeta\eta} + \frac{1}{c} (r_{\zeta\zeta\zeta} - r_{\zeta\zeta\zeta} + r_{\zeta\eta\eta} - r_{\eta\zeta\eta}) \right\} \\ \beta_1 &= \frac{1}{2} \left\{ \beta_{\zeta\zeta} + \beta_{\zeta\zeta} + \frac{1}{c} (r_{\zeta\eta\zeta} - r_{\eta\zeta\zeta} + r_{\eta\zeta\zeta} - r_{\zeta\eta\zeta}) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで、 $\zeta$  は分子の長軸方向、 $\eta$  は分子対称面内にとった分子に固定した座標軸である。また、 $S_1$ 、 $S_2$  は分子全体の配向をあらわす量で、次のように定義される。

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= \overline{\cos \theta \cos 2\Phi \cos 2\Psi} , \\ S_2 &= \overline{\cos \theta \cos \Phi \cos \Psi} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここで、 $\theta$ 、 $\Phi$ 、 $\Psi$  は分子の方位を指定する Euler 角で、nematic 軸を極軸として分子の長軸方位を  $\theta$ 、 $\Phi$  で指定し、 $\Psi$  は分子軸のまわりの回転角を指定する。—— は全分子についての平均値をあらわす。

PAA が旋光性を示すという事実は、nematic 相での分子配向が、 $S_1$ 、 $S_2$  を 0 にしないようなものであることを示す。もし、分子の方位分布が軸対称ならば、 $S_1$  も  $S_2$  も共に 0 となる。0 でない  $S_1$ 、 $S_2$  を与える最も簡単な配向は、すべての分子が同一方位をとるようなものである。実際に、すべての分子が平均として同一方位をとると仮定すると、Williams による実験結果のほとんどあらゆる様相が自然に説明できる。<sup>3)</sup>

たとえば同一方位のとり方には、全分子が頭を nematic 軸の正の方向へ向けるか負の方向へ向けるかで二通りが可能である。前者では  $\theta = 0$ 、後者では  $\theta = \pi$  である。両方の場合で、 $S_1$ 、 $S_2$  は反対符号を持つ。これは、液晶中で二種の、互いに旋光能が反対符号の領域が存在するという Williams の発見を説明する。

実験結果と理論式を比較すると、たとえば波長 $542\text{m}\mu$ の光に対して、 $\omega\beta_1 S_1 \sim 10^{-5}$ ,  $\beta_2 S_2 / \beta_1 S_1 \sim 10$ , 程度の値が得られる。 $S_1, S_2$ が0と1の間の大きさの量であるから、 $\beta_1$ や $\beta_2$ の大きさは普通の旋光性分子での値と同程度であると考えられる。この $\beta_1$ や $\beta_2$ は、分子の電子構造、電子遷移についての知識があれば公式(1), (2), (3)から計算できる量である。Maier, SaupeらによるPAAでの紫外吸収のデータ, およびそれを解釈するために作られたLCAO近似による $\pi$ 電子軌道関数<sup>4)</sup>を使って粗い計算をやると、 $\beta_1, \beta_2$ の大きさおよび波長依存性にかんして割合もっともらしい結果がえられる。

理論によれば旋光能の温度変化は $S_1, S_2$ の温度変化から生ずる。これを理論的に評価することはまだ出来ていない。実験結果から見ると、 $S_1$ は、PAAがnematicである温度範囲( $117^\circ\text{C} \sim 135^\circ\text{C}$ )で、温度上昇と共に約10%減少した。この変化は、同じPAAでの複屈折の温度変化などから推定される $(\cos^2 \theta)^{1/2}$ の温度変化とほぼ一致する。このことは、 $S_1$ の温度変化が主として角度 $\theta$ の温度変化に起因し、 $\Phi$ や $\Psi$ の温度変化はもっと弱いことを示すように見える。

結論的に言えば、旋光性の研究は、液晶の分子配向に関して、他の物性から得られるよりも詳細な知識を与えた。同様のことは、他の分子結晶でも期待出来るであろう。

#### 引用文献

- 1) R. Williams: Phys. Rev. Letters **21** (1968) 342; J. chem. Phys. **50** (1969) 1324.
- 2) H. Nakano and H. Kimura: J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 519.
- 3) H. Kimura: J Phys. Soc. Japan **30** (1971) 1273.
- 4) W. Maier, A. Saupe und A. Englert: Z. für Phys. Chem. Neue Folge **10** (1957) 273.