

## 液晶のネマティック→スメクティック相転移

九大理 宮川賢治,  
 肱黒長憲, 森 肇

Maier-Saupe の理論<sup>1)</sup>以来, ネマティック→等方的液体相移転において, 本質的な分子間力は, 異方的な分散力である事が広く認められている。一方, スメクティック相は, 通常の固体↔液体移転にみられる如く, 斥力が不可欠のように思われる。それ故, 等方的液体↔ネマティック↔スメクティック相移転を一括して扱うには, 引力と斥力を同時に考慮せねばならない。そこで我々は, 液晶の種々の相と分子間力との間の関係を議論する為に, 可変格子の方法を用い, 分子の形を長さ  $l$ , 直径  $d$  の棒状で近似する。系の優先的な配向方向を  $z$  軸に取り, 分子の配向方向を分子の長軸に平行な単位ベクトル  $n$  で指定する時, 次のような分子間モデルポテンシャルを導入する。

$$\begin{aligned}
 U_{ij} = & V_{0,ij} + W_{1,ij} (n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 + W_{2,ij} \{ (n_i b_{ij})^2 + (n_j b_{ij})^2 \\
 & - 2(n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 \} + W_{3,ij} \{ (n_i n_j)^2 - (n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 \} + W_{4,ij} \{ 1 - \\
 & (n_i n_j)^2 - (n_i b_{ij})^2 - (n_j b_{ij})^2 + 2(n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 \} \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで  $V_{0,ij}$ ,  $W_{\mu,ij}$  ( $\mu=1, 2, 3, 4$ ) は引力として分散力を, 斥力として剛体棒斥力を取る。又,  $b_{ij}$  は,  $i, j$  分子の重心を結ぶ単位ベクトルである。格子を 2 つの等価な部分格子, 即ち,  $\pm$  部分格子に分割し, スメクティック相では, 分子は  $\pm$  部分格子のみを占有するものとする。その時,  $\pm$  部分格子は  $z$  軸に垂直な層を形成する。又,  $\pm$  部分格子を占める分子の平均数を  $N_{\pm}$  とし,  $N_+ + N_- = N$  とする。その時スメクティック相の秩序パラメタ  $\eta$  は,  $N_{\pm} = (N/2)(1 \pm \eta)$  のように定義する。又, 配向秩序パラメタは, Maier-Saupe に従って  $\tau = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$  とする。ここで,  $\theta$  は  $z$  軸と分子の長軸とのなす角度である。簡単の為に, 分子は 3 つの互いに直交した方向しか, 配向できないと仮定する。

ところで, スメクティック相への秩序化は, 分子配向と強く結ばれている事は, 広く認められている。それ故, 短距離相関を考慮する際には, 森, 岡本, 伊佐<sup>2)</sup> によって使用された平均相関近似を, この coupling が考慮できるように修正した近似を使用する。

液晶のネマティック→スメクティック相転移  
 即ち、隣接分子  $j$  の配向と位置について最初に平均し、中心にある  $i$  分子は、最後迄残すようにする時、 $i$  番目の位置にある分子の相互作用エネルギーの異方性部分は、

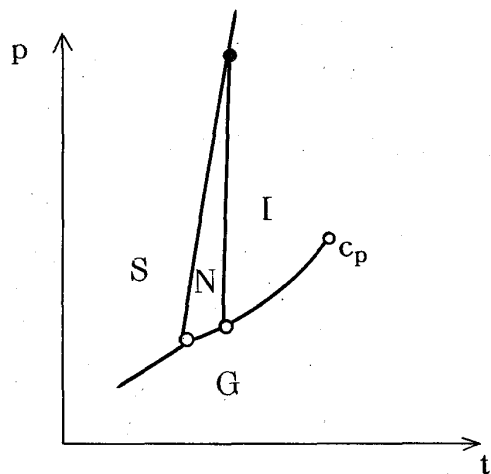
$$E(i) \cong \sum_{j=1}^L \sum_{\mu=1}^4 t_j \langle A_{\mu}(n_i, n_j, b_{ij}) \rangle W_{\mu, ij} \quad (2)$$

ここで、 $t_j$  は  $i$  番目のセルが分子によって満されているか否かによって、各々 1 か 0 を取るような特殊関数であり、 $L$  はセルの個数であり、 $A_{\mu}$  はポテンシャルの角度部分であり、 $\langle A_{\mu} \rangle$  は  $j$  分子の配向についての平均を表わす。今、 $t_j = 1$  又は、0 故、

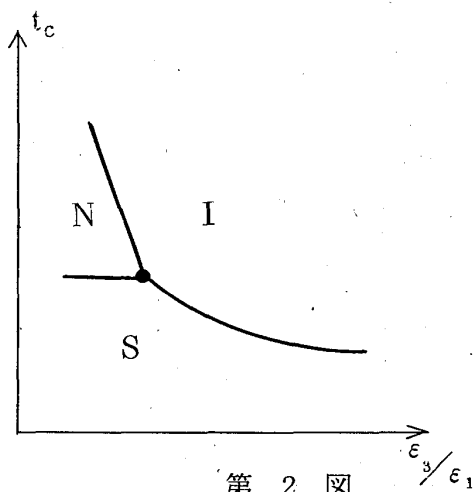
$$t_j \langle A_{\mu}(n_i, n_j, b_{ij}) \rangle W_{\mu, ij} \cong -(1/\beta) \langle A_{\mu} \rangle \ln(1 - t_j c_{\mu, ij})$$

$$C_{\mu, ij} \equiv 1 - \exp(-\beta W_{\mu, ij}) \quad (3)$$

ここで  $\beta = 1/k_B T$ 。この近似を使って自由エネルギーを計算し、 $\tau$  は自由エネルギー最小で決定し、一方  $\eta$  は、簡単の為に気体→ネマティック相は、 $\eta = 0$ 。スメクティック相は  $\eta = 1$  とする。又、気体→ネマティック相はセル体積  $v_1 = l^3$  をもつ 1 つの分枝で、スメクティック相は  $v_1 = l^3/8$  をもつ別の分枝で表わされ、ネマティック相→スメクティック相転移は、この 2 つの分枝間で起きる。我々は、ポテンシャルパラメタ比が  $\epsilon_0/\epsilon_4 = 1.1$ ,  $\epsilon_1/\epsilon_4 = 2.9$ ,  $\epsilon_2/\epsilon_4 = 1.0$ ,  $\epsilon_3/\epsilon_4 = 4.3$  の場合を調べる。ここで  $\epsilon_0, \epsilon_{\mu} (\mu=1, 2, 3, 4)$  は  $V_{0ij}$  及び  $W_{\mu, ij}$  のポテンシャルパラメタである。換算温度、及び換算圧力を各々  $t = k_B T/\epsilon_4$ ,  $P = P l^3/\epsilon_4$  として導入する時、 $t = 1.6$  での  $P-t$  相図が図 1 に示してある。ネマティック相 (N) は、気体相 (G), 等方的液体相 (I), スメクティック相 (S) によって 3 ケの 3 重点をもって囲まれている事がわかる。これら 4 ケの相の間の転移は、常に 1 次である。又、長軸の分子間ポテンシャルの谷の深さに対する短軸間のその比  $\epsilon_3/\epsilon_1$  がある値を越えると、ネマティック→スメクティック相転移が消え、等方的液体→スメクティック相転移が現れるようになる (図 2)。これはアルキル鎖の長さに対する転移温度についての実験結果<sup>3)</sup> と類似している。これは、 $\epsilon_3/\epsilon_1$  の増加は、鎖の長さの増加を表わす事を示している。



第 1 図



第 2 図

1) W. Maier and A. Saupe :

Z. Naturforsch 13A (1958) 564 ,

14A (1959) 882 ,

15A (1960) 287 ,

2) H. Mori, H. Okamoto and S. Isa :

Prog. Theor. Phys. 47 (1972) 1087 .

3) G. W. Gray :

Molecular Structure and the Properties of

Liquid Crystals ( Academic, New York, 1962 )