

Phase Transitions in the Systems of Identical
Rigid Molecules in Perfect
Alignment—Relations of the Smectic A and
Columnar Orderings in Liquid Crystals and
the Crystalline Ordering to the Molecular Shape

名大・工 Masahito Hosino, Huzio Nakano and Hatsuo Kimura

The method of symmetry breaking potential is applied to the system of identical rigid molecules with simple typical shapes (rod with square cross-section, square plate and cube), which are perfectly aligned, to examine the occurrences of such various types of spatial ordering as in smectic, columnar and crystalline phases in relation to the molecular shape. A smectic A phase occurs in the system of rigid rod molecules much more easily than the close packed crystal structure does in the system of rigid sphere molecules. Columnar and crystalline phases do also similarly in the system of molecules of square plate and cube, respectively. It is also shown that the nematic-smectic A transition in the case of rigid rod molecules in perfect alignment is the second order one, in contrast with those in the others of typical first order transitions. The effect of orientational fluctuation is discussed in short.

コロイド系における合金構造

筑波大・物工 蓮 精・嘉村茂邦

1. 緒 言

コロイド粒子は熱運動を行うという点で、原子と同等である。故にサイズのそろった(単分散の)粒子からなるコロイドは、原子系とその統計的性質を同じくする、すなわち、原子系を数千倍に拡大した系とみなしうる。そして粒径が 3000\AA 以上の粒子は顕微鏡で見えるので、これは「眼に見える原子」であり、統計力学的モデルとしては、現在のところ、最上のものであろう。しかしながら、ペラン以後は、これを応用した例は極く少ない。

その理由は、単分散コロイドの「ある程度の量」を「ある程度の濃度」で、しかも「安定」に調製することが至難であったことによる。ペランが、沈降平衡の実験のために、極く少量の

エマルションを作るのに注ぎこんだ努力と忍耐の物語は、後世の人々の意欲をくじくに充分であったようである。

ところが、1947年に全くの偶然から単分散ラテックスなるものが得られた。これは、人工ゴムのラテックスを調製した時、生成物が美しい虹彩を放ったことにより発見された。この輝きは、合成ゴム粒子の径 ($\sim 0.2 \mu\text{m}$) がよくそろって仕舞ったため、そしてまた濃度が高かったため、粒子が規則的に配列し、可視光線に対して Bragg 反射を起したためであった。この新技術は、80年前の思想に再び新しい生命を与えることになった。

そしてこの虹彩を持つ状態と普通の白色状態との間には、相転移がある¹⁾ ことが見出され、これがすでに電子計算機実験でみつけれられていた Alder 転移の現実版であることがわかった。そしてこの単分散ラテックスの“統計力学的モデル”としての優秀さが認識された。

ここでは、粒子径の異なる二種類のラテックスを混合した系に生ずる合金構造について述べ、その最も単純な理論としての、球のパッキングの問題との関連を述べる。まだ研究は緒にすぎたばかりであるが、この構造形成は、自然界における「形」の発生機構の中の最も基本的なものの一つとして興味あるものである。

2. コロイド粒子間相互作用

本論に入る前に、ラテックス粒子間の相互作用について簡単な説明を行なう。ラテックス粒子は表面に負の電荷（まれには正のものもある）および、その電場のため、分散媒中から反対符号のイオンを引きよせ、粒子の周りに荷電雲をつくる（図1）。これを電気二重層という。このように、イオンで遮蔽されるので粒子の電場は指数関数的に減衰するが、この減衰係数を電気二重層の厚さという。直感されたとおり、液のイオン濃度が高ければ、粒子荷電は強く遮蔽されるので、荷電雲は薄くなる。つまり電気二重層は、系のイオン濃度が上ると小さくなる。そして逆の場合は厚くなる。

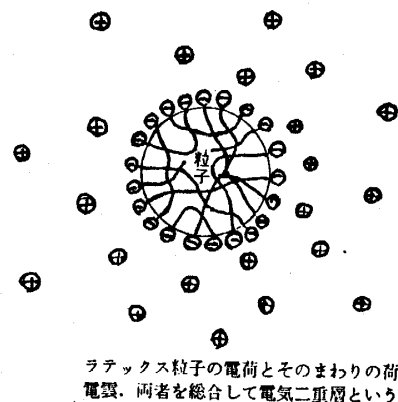
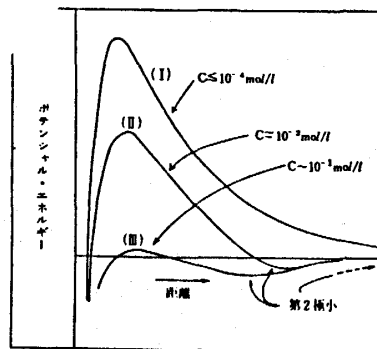


図 1

二つの粒子が接近すると、この二重層同士が重なりあい、粒子間には反撥力が発生する。この斥力は、 e^{-kr}/r (r は粒子間距離) で減衰する。他方、粒子間には引力が作用しており、それはベキ関数 A/r^6 (A は定数) なるポテンシャルで減少する。上に述べた二つのポテンシャルの和が相互作用の全ポテンシャルを与える³⁾

図2に種々のイオン濃度におけるコロイド相互作用を示す。高いイオン濃度 $\sim 10^{-1}$ mol/l においては、引力が優勢となっている。これがコロイドの凝集条件である。中間の濃度では浅い極小が現われるが、球状粒子では、これは無視できる位に浅い。故に、イオン濃度が低いところで安定に分散しているコロイドでは、全般に斥力が支配しているとしてよい。つまり、安定なコロイドの相互作用は実質的に斥力系であり、この様な系で、後述の合金構造が生成したことは重要な意味を持つ。



コロイド粒子の相互作用ポテンシャル。系の塩濃度により変化する。c $\sim 10^{-4}$ mol/l で、反撥力は消え、粒子は凝集する

図 2

3. 二成分ラテックス混合系における構造形成

Alder 転移は、単一成分系における相転移であったが、二成分系においても同様のことが、もっと多様性を持って現われてくる。

この研究の発端は、オパール中の異様な構造の発見にあった。Sanders は、特殊なオパールの中に、大小二種類の粒子からなる超構造を発見した⁴⁾。これは、おそらくコロイド状に分散した系で生成し、その後乾燥したものと考えられる。この考えは、ラテックスの二成分系で、同じ構造が現われたことにより、完全に証明された。

図3に示す写真は、粒径 5500 Å と 2400 Å のラテックスの 1 : 8 の混合物中に現われた構造である。使用したラテックスは、ポリスチレンで、合成の後透析およびイオン交換樹脂で処理し、イオン濃度は 10^{-5} mol/l 程度である。従って、粒子は厚い電気二重層でおおわれているので、“有効性”としては、上記の粒子径よりも相当大きく、上記の径はあまり意味がない。これについては後述する。

さて図4は、図3の構造が出現した同じ試料の異なる場所に生じた構造を並べたもので、焦点をずらして、詳細に構造解析を行うと、大粒子については単純立方格子になっていて、図3

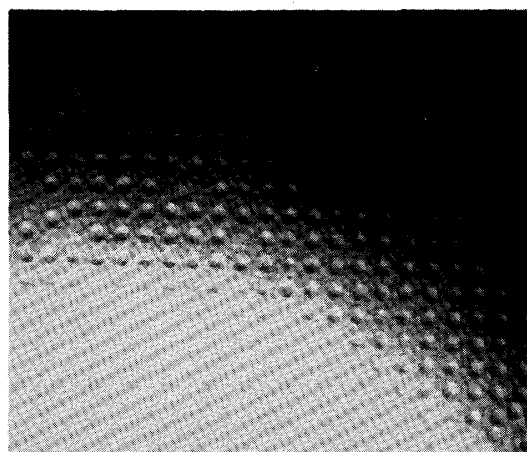


図 3

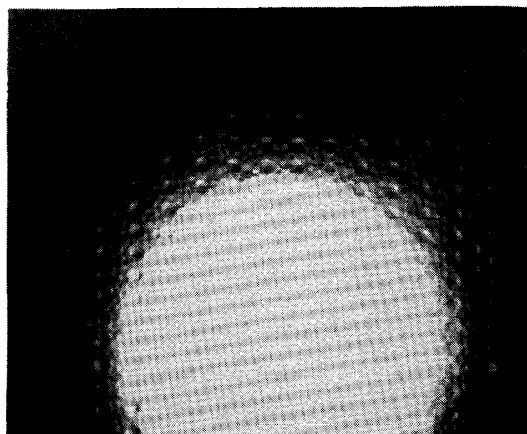


図 4

はその(100)面, 図4はその(110)面であることがわかった。小粒子は複雑な配置をしており, 解析の結果, 図5の様に, 大粒子が形成する Simple Cubic の体心立方の位置に, 13個の小粒子が, 有心正20面体を成している。そしてとなりの正20面体とは, 90度方向をかえているため, この構造の Unit Cell は, 8個の単純立方の細胞から成ることになる。これと全く同じ構造が, 合金にあり, NaZn_{13} 型として古くから研究されてきた。この NaZn_{13} は Zintl 相とも呼ばれて, Size Factor Compound として有名である。

この外, 六方晶系の AB_2 型なる組成で, AlB_2 型合金として知られる構造が観察された。 NaZn_{13} 型とこの構造は, しばしば共存した。この構造は, 小粒子がちょうどグラファイト構造をなして重なっており, その中に, 大粒子が, 六方に並んではさまっている。図6はその(1010)面である。

大小粒子は, 同一平面上にはないが, 写真では一緒に見えている。

この他に CaCu_5 型の構造も生成した。磁性合金として有名な SmCo_5 もこれと同じ構造である。さらに, この構造に近いものに, Laves 相として有名な MgCu_2 型の構造も生成した。同様の研究を試みた長崎大学の羽坂氏らによって, MgCu_2 型, MgZn_2 型, さらに AB_{17} 型という構造も見出されている。

このように, 二成分ラテックス系に, 合金, 特に金属間化合物といわれているものが見出されたことは, 重要な意味がある。つまり「金属間化合物の Stoichiometry を決定しているのは, 構成原子の大きさの比である。」ことが明らかになった。これは, すでに合金学でいわれている “Size Factor compound” なる言葉の底にある “意味” の正当さを, 完全に証明したものである。

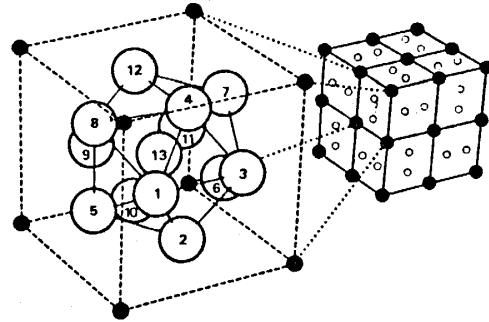


Fig. 5 Superstructure of the AB_{13} -type structure. Small solid circles indicate the position of the 5,500 Å particles and open circles represent the 2,700 Å particles forming a centred icosahedron. Particles 1, 2, 3 and 4 appear under the microscope as a rhombus in the (100) plane. Particles 2, 3, 4, 8 and 5 form a distorted pentagon in the (110) plane. The orientation of the icosahedron changes by 90° between adjacent cells.

図 5

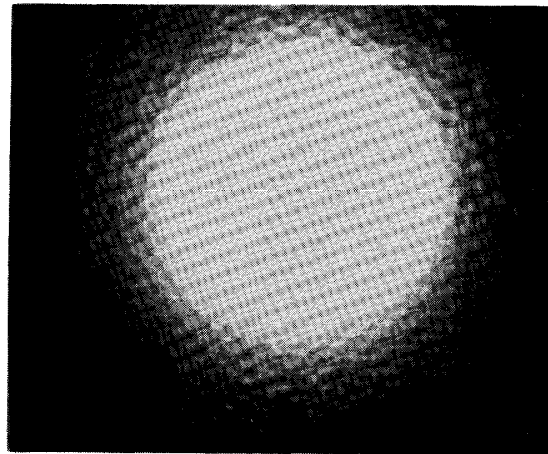


図 6

4. 二成分系の構造形成と Packing の関係

粒径比が、結晶構造をきめる最大要因であるとするならば、ラテックス粒子の有効径を見積ることは重要な意味がある。そこで原子半径を求める方法と同様に、最近接粒子間距離から求めた値を“有効径”として議論を進める。幸い、「合金構造」と共存する「単一成分相」がある場合が多いので、その粒子間距離を基にして、有効半径を決定できる。これを使用して粒径比を作ると、同一結晶型については、粒径比は狭い範囲に分布していた。

一方、構造における粒子の packing の効率を調べてみると、興味深いことがわかった。この計算は、Parthé⁵⁾の Space Filing Curve の方法で、次の如く行える。まず $A_n B_m$ なる結晶構造の型を決め、この二種類の粒子の粒径比(r)を 0 ~ 1 に変化させる。この間、系は最密の状態に保つ。故に、最初 r が 0 に近い状態では、大粒子は相互に接触しており、小粒子は大粒子によりかこまれた空間の中で動きまわることができる。 r が増大していくと、その「ある値」で、小粒子はそれをかこんでいる大粒子と接触することになり、その位置は固定される。さらに r が増大すると、大粒子間の接触はなくなり、その後は次第に離れていく。

このような過程を通じ、これらの球による空間占有の割合 ρ を r の関数として表わすと、図 7 の如くなる。短い縦線は、観察された粒径比を記入したものである。おおむね、カーブの

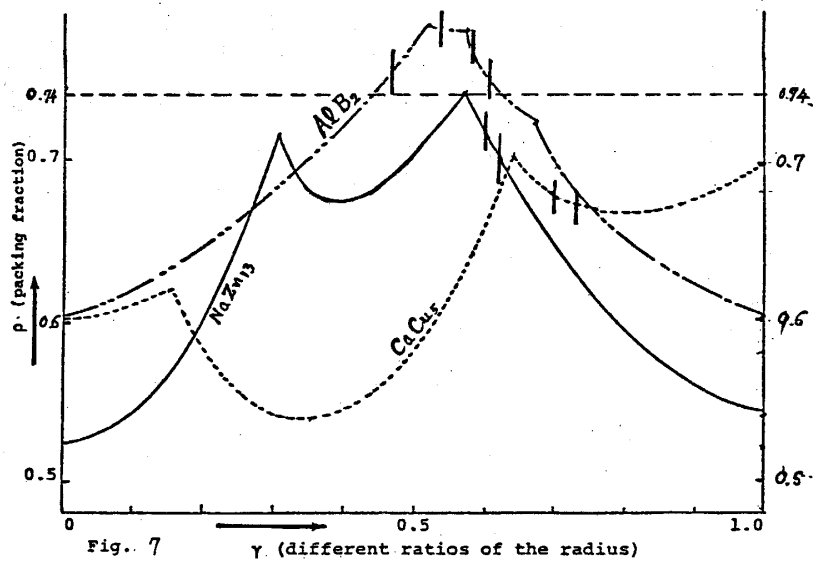


図 7

極大の近くに分布していることがわかる。故に、構造は充填密度の高いところで実現していることは明らかである。

ここに注意すべきは、二成分混合系は、別々に order を作れば、0.74 なる Volume Fraction

をもつ。故に packing 効率のみからいえば、0.74 以上の Volume Fraction をもつ構造のみが（例えば $Al B_2$ 型）が現われて然るべきであるが、系の圧縮の程度により、それよりも低い Volume Fraction の order が現われ得るのである。

二成分系の一般的性質は、次の如くいえるであろう。

- 1) 二成分混合系は、希薄な時は不定形構造をとるが、その系を圧縮して行くと、ある濃度で不安定になり、そこで order 相が現われる。
- 2) その order 相の構造形は、粒径比で決る。
- 3) その order 相の Volume Fraction が低ければ、系は低い圧縮度で転移を起す。

また Alder 転移の時の様相は、disorder から order に転移する場合には、Volume Fraction が 0.5 から 0.55 に飛躍した。二成分系においても、order 相の方が高密度になるであろう。

文 献

- 1) S. Hachisu, Y. Kobayashi, A. Kose, J. Colloid & Interface Sci., **42** (1973) 342.
- 2) B. J. Alder, T. E. Wainwright, Phys. Rev. **127** (1962) 352.
- 3) J. W. Vanderhoff, H. J. Van der Hul, R. J. M. Tausk, Th, G. Overbeek, "*Clean Surface*" pp.15 ed. by G. Goldfinger, Marcel Dekker, New York (1970).
- 4) J. V. Sanders, Phyl. Mag. A **42** (1981) 705.
- 5) E. Parthé, Z. Kristallogr. Kristallgeom., **115** (1961) 52.

融 解 の 幾 何 学 モ デ ル

東大・理 川 村 光

固相と液相の間の相転移——融解あるいは固化は大変ありふれた、という事は言い換えれば大変普遍的な現象であるが、理論的な扱いは大変難しい。系が古典統計に従い、かつ平衡に於ける熱力学的性質を問題にする限りは、問題は

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \cdots \int \exp [-\beta U(\mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N$$

という所謂、配置積分を計算する事に帰着される（ここに、 N は全粒子数、 U は系の相互作用エネルギー、 β は温度の逆数）。さらに粒子配置に関する情報を求めたければ、所謂 n 体分布関数 $g_n(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)$ を計算すればよい事になる。残念ながら、今の所これらの量を固相—液相転