

異方性粒子による液晶相転移

静岡大学工学部 青木 圭子, 秋山鐵夫

「分子のどのような性質がマクロな液晶秩序を形作っているのか？」という命題に対するアプローチとして圧力一定のもとでの分子動力学法による計算機シミュレーションを行う。ここでは、液晶相出現の必要条件の一つである「形状の異方性をもつ」という特徴だけで、どこまで液晶相および液晶相転移を記述できるかを明らかにすることを目的としている。形状の異方性のみを考慮した単純なモデルでも結晶からスメクティック相およびネマティック液晶を経て等方性液体に相転移することを示す。

液晶相は、液晶ディスプレイに使用される低分子液晶物質のみならず、コロイド粒子、高分子、タバコモザイクウイルス、DNAなどさまざまな物質および階層において現れる状態である。

液晶相を示す多種多様な物質のなかから最低限必要とおもわれる条件を抽出してくると構成要素の形状が異方性を持っているということが重要であると思われる。そこで我々は、構成する要素が「形状の異方性をもつ」という特徴だけで多体系の効果によりどこまで複雑な液晶を発現しうるのかを明らかにすることを目的としてコンピュータ・シミュレーションを行っている。これは、単純液体の構造および性質を決めるのに排除体積が重要な役割を果たしていることと同じように、複雑液体の一つである液晶においても異方的な排除体積のみを考慮した斥力モデルがリファレンス・システムとなりうるかという問いでもある。

こうした排除体積の効果によって液晶相転移を説明しようとした先駆的なものとして、Onsagar のコロイド粒子系を念頭におきネマティック液晶と等方性液体間の相転移を扱った仕事がある [1]。しかし、平均場近似を適用することの困難さから希薄溶液などの極限でしかその議論の有効性は立証されなかった。

近年、計算機性能の量的な成長が科学研究の質的な転換をもたらす始め、分子のミクロな性質を多体系におけるマクロな物性に結びつける有効な手段として分子シミュレーションの手法が発達してきた。そうした中、剛体斥力によって記述される棒状分子がネマティック相だけでなくスメクティック相をも出現することが D. Frenkel らによって示された [2]。それまでは、スメクティック相は引力なしには出現しないという見方が支配的であっただけに今後、分子シミュレーションの果たす役割の大きさを示唆している。(星野, 中野, 木村らは、それ以前から平均場近似による解析により剛体棒でもネマティック相だけでなくスメクティック相が出現することを主張していた [3].)

そこで、我々は、まず第一歩として並進運動の自由度のみを与えた柔らかい平行冠球円柱粒子 (soft parallel spherocylinder) 系における結晶-スメクティック液晶相転移を等圧分子動力学法で調べた。その結果、結晶が解けてスメクティック液晶になるとき、融解が等方的には起こらずにスメクティック層と平行方向に主に体積が膨張することが解った。この異方的な融解においては、シミュレーション・ボックスを一定の形に固定すると内部の圧力に異方性が生じてしまい、真の平衡状態は得られない。また、液晶相では分子の拡散も異方的であるため結晶構造相転移に用いられる手法も使えない。異方性分子のシミュレーションにおいて系が静水圧状態になっていることの重要性を示し、具体的なシミュレーション方法を提案した [4]。また結晶-スメクティック液晶相転移前後のマクロおよびミクロな物性値も詳細に調べている。さらに、分子長軸の長さを変えて形状の異方性を変化させていったときに系の振る舞いがどう変化するかも調べた [5]。そして、相転移温度などの物性値の形状の異方性に対するスケーリング則を明らかにした。

ここでは、並進の自由度だけでなく、回転の自由度をもった柔らかい冠球円柱粒子からなる系 (soft spherocylinder) の液晶相転移の様子を考察する。

柔らかい冠球円柱粒子の排除体積を表現する以下のモデルを用いる。分子長軸に相当する長さ L の剛体線を骨格とした粒子を考え、粒子 i および j の骨格剛体線間の最短ベクトルを \mathbf{r}_{ij} とする。2 粒子間の相互作用は、この分子長軸間の最短ベクトルの端を作用点とし最短距離 $|\mathbf{r}_{ij}|$ を用いて以下のようなポテンシャル Φ_{ij} で表現される。

$$\Phi_{ij} = \begin{cases} \varepsilon \left[\left(\frac{D}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right)^{12} - \left(\frac{D}{|\mathbf{r}_{ij}|} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] & \text{if } |\mathbf{r}_{ij}| < r_0 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

ここで $r_0 = 2^{1/6}D$ である。ここでは質量、長さ、およびエネルギーの単位を m, D, ε とする還元単位系 (*) を用いる。

以下に、分子長軸の長さが $L = 4$ の粒子 $N = 672$ 個の系について圧力 $P^* = 1.0 \times 10^4$ のもとでの結果を示す。

まず、分子体積の温度依存性を見てみると図 2 のようになる。図中にそれぞれ結晶相、スメクティック相、ネマティック相、等方性液体を C, Sm, N, I によって示す。それぞれの温度域で系がどの相になっているかは、平均自乗変位 (拡散係数)、二体分布関数、配向秩序パラメータなどによって確認されている。図 2 より、結晶からスメクティック液晶への転移、およびネマティック液晶から等方性液体への転移においては、はっきりとした体

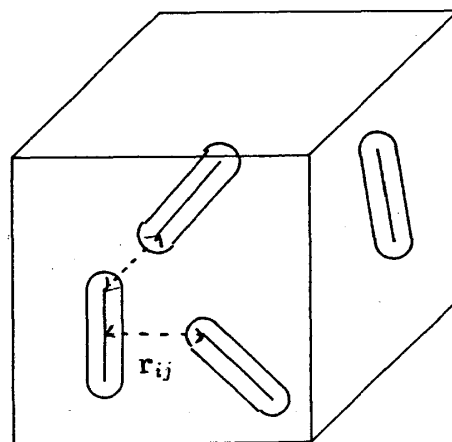


図 1: モデル

積の飛びが確認され、一次相転移であることがわかる。スメクティック液晶からネマティック液晶の間の相転移は、きちんとした解析にはデータがもっと必要なものの、上述の二つの相転移より体積の飛びは少ない弱い一次転移を示していると思われる。

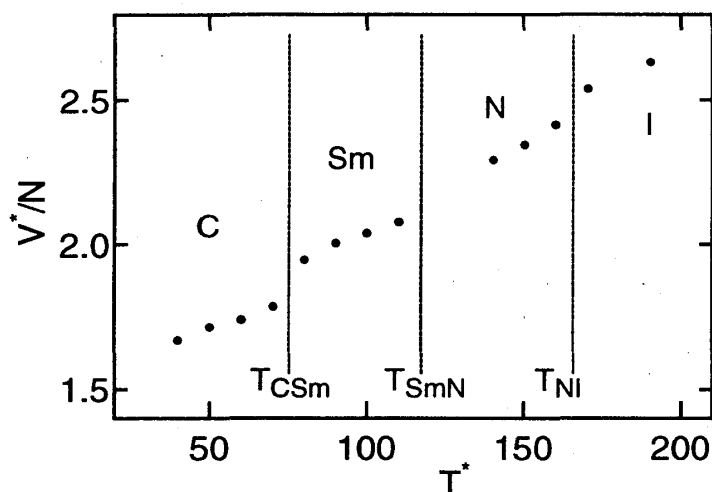


図 2: 分子体積 V^*/N の温度依存性

スメクティックおよびネマティック液晶相において、ある瞬間における系の様子を示したのが図 3 および 4 である。教科書の比較的整然と分子が並んでいる模式図を見慣れている目には、これらの図は非常に乱れた状態に見えるかもしれない。しかし、図 3 および 4 に示した状態の温度 $T^* = 100$ および $T^* = 160$ における配向秩序は長時間平均をとればそれぞれ $S_2 = 0.77$ および $S_2 = 0.46$ である。

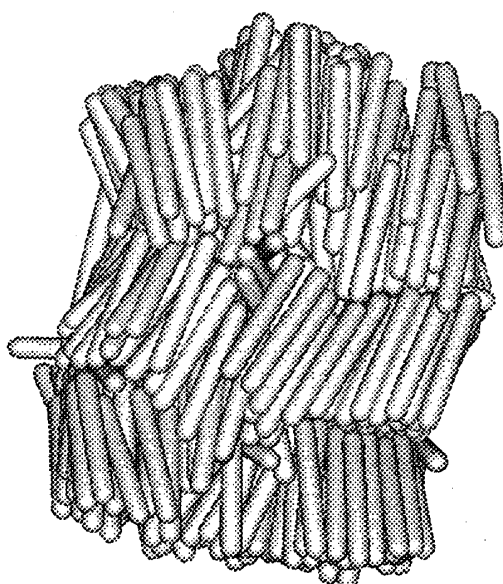


図 3: 温度 $T^* = 100$ におけるスメクティック相の様子

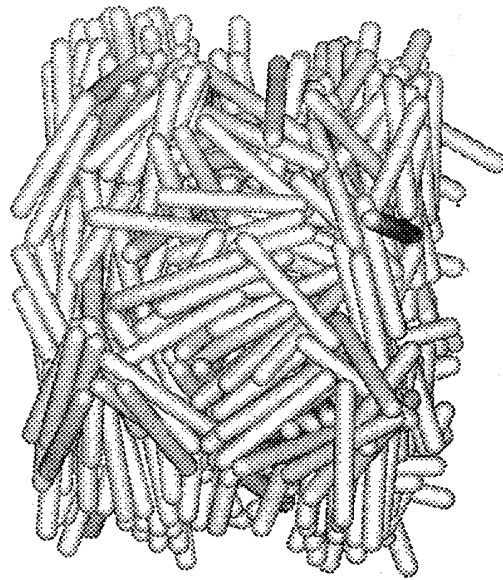


図 4: 温度 $T^* = 160$ におけるネマティック相の様子

ここでは紙面の関係で示すことはできないが、配向秩序のパラメータ、二体分布関数、自己拡散係数などについても詳細に調べている。また、我々のモデル粒子系の自己拡散係数はアレニウス型の温度依存性を示し、液晶におけるダイナミクスについても何か提言できるものと思われる。

以上述べてきたような研究に基づき、形状の異方性のみを考慮したこのような単純なモデル系でも結晶からスメクティックおよびネマティック液晶を経て等方性液体に相転移することを示すことができる。

参考文献

- [1] L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. **51**, 627 (1949).
- [2] D. Frenkel, H. N. W. Lekkerkerker & A. Stroobants, Nature **332**, 822 (1988).
- [3] M. Hoshino, H. Nakano and H. Kimura, J. Phys. Soc. Jap. **46**, 1709 (1979); *ibid.* **47**, 740 (1979); *ibid.* **51**, 741 (1982).
- [4] K. M. Aoki and F. Yonezawa, Phys. Rev. **A46**, 6541 (1992).
- [5] K. M. Aoki and F. Yonezawa, Phys. Rev. **E48**, 2025 (1993).
- [6] K. M. Aoki and T. Akiyama, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **262**, 543 (1995); Molecular Simulation **16**, 99 (1996); Proceedings of 16th International Liquid Crystal Conference (1996).