

剛体棒-剛体球 2 成分系のスメクチック A 相

山形大学工学部 香田智則, 池田 進

はじめに

液晶の構造を決める一つの要因として、分子同士の排除体積効果が挙げられる。分子間相互作用が排除体積効果のみの、剛体棒分子の系でも、液晶相として、ネマチック相とスメクチック A (SA) 相が現れる事が知られている [1,2]。本研究では、剛体分子系として、剛体棒分子系に剛体球を添加した 2 成分系を取り上げ、モンテカルロ (MC) シミュレーションにより、SA 相の構造に現れる混合の効果について考える。

モデル

図 1 に示されるような長さ l 直径 d の冠球円柱 N_c 個と、直径 d の球 N_s 個から成る系を考える。分子間相互作用は剛体斥力効果のみを考える。また、棒状分子の配向のオーダーが充分高いものと仮定して、冠球円柱は z -軸方向に平行に並んでいるものとする (完全配向モデル)。剛体球のモル分率 X は、 $X = N_s / (N_c + N_s)$ で与えられる。 j 番目の円柱の重心の座標を (x_{cj}, y_{cj}, z_{cj}) , k 番目の球の座標を (x_{sk}, y_{sk}, z_{sk}) とする。

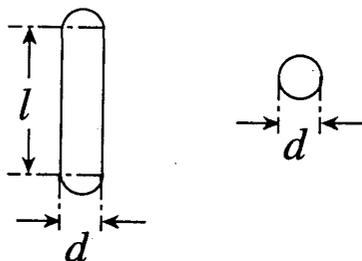


図1

等圧 MC シミュレーションの結果

Stroobants らが、完全配向の冠球円柱 1 成分系の平衡状態を調べるのに用いた等圧 MC シミュレーション [1] に従い、この系の平衡状態の構造を調べた。剛体棒の長さは、 $l/d = 5$ とし、圧力 p は $pd^3/k_B T = 0.6$ とした。ただし、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。図 2 は、 $X = 0.2$ の場合の平衡状態における構造の一部を y 軸方向から見たスナップショットである。この状態で、系は SA 相にある。

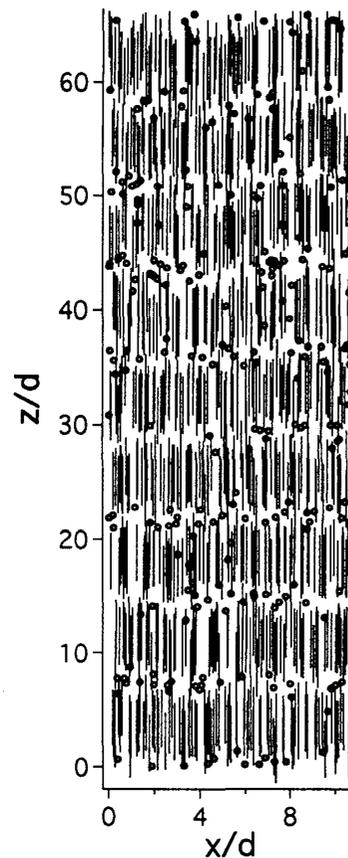


図2

図1において、線分は円柱の核を表し、丸は剛体球の位置を表す。

z 軸方向の、剛体棒-剛体棒間の相関関数 $g_{cc}(z)$ と、剛体棒-剛体球間の相関関数 $g_{cs}(z)$ を、ディラックデルタ関数 $\delta(z)$ により、

$$g_{cc}(z) = \frac{1}{2} \frac{V}{N_c^2} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^{N_c} \delta(z - |z_{ci} - z_{cj}|),$$

$$g_{cs}(z) = \frac{1}{2} \frac{V}{N_c N_s} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_s} \delta(z - |z_{ci} - z_{sj}|),$$

で定義する。図3は、 $X = 0.2$ の場合について、シミュレーションで生成されるサンプルについてこれらの相関関数の平均をとったもの $\langle g_{cc}(z) \rangle$, $\langle g_{cs}(z) \rangle$ を示す。また、剛体球のモル分率 X の値が、0, 0.1 と 0.2 のものについてもシミュレーションを行い、求めた $\langle g_{cc}(z) \rangle$ を図4に示す。

考察

図2のスナップショットを見ると、剛体棒の形成する相構造の隙間に剛体球が入り込んだ構造をとっていることが分かる。別の言い方をすれば、剛体棒と剛体球が別々に凝集して、ミクロな相分離の一種としてSAの相構造を形成していると言うことができる。図3, 4の相関関数は、SA相の相構造を反映した周期的な関数となる。剛体球を添加した系におけるSA相が、剛体棒と剛体球の相分離の一種として現れることは、図3で、 $\langle g_{cc} \rangle$ と $\langle g_{cs} \rangle$ の位相が半分ずれている事にも明確に現れている。

図4には、 $X = 0, 0.1, 0.2$ の相関関数が比較してある。 $X = 0$ の系は、剛体棒分子の1成分系である。剛体球の添加により、相関関数のピークの値が小さくなっていくのと同時に、層周期が長くなっていく様子が現れている。これは、剛体球が層間に入り込むことで層と層の相関を弱くしているのと同時に、

層間隔を広くしていることを意味している。

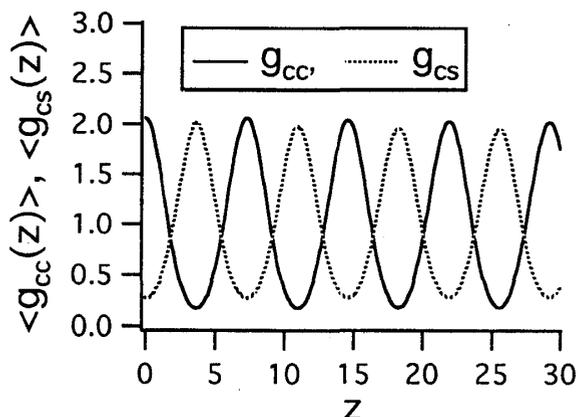


図3

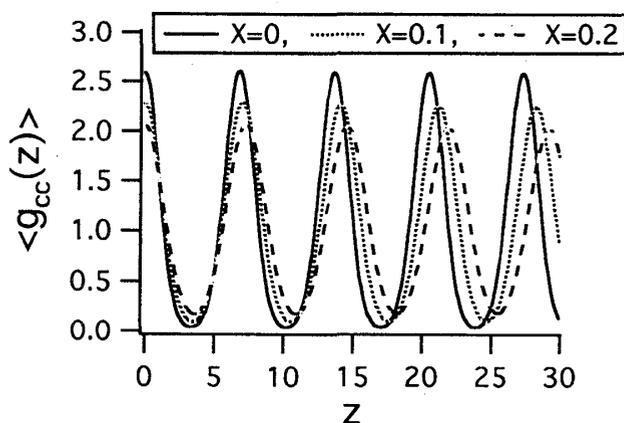


図4

まとめ

MCシミュレーションにより、長さが $l/d = 5$ の完全配向の剛体冠球円柱の系に、剛体球を添加した場合の平衡状態を、圧力 $pd^3/k_B T = 0.6$ のもとで調べた。剛体球が円柱の作るスメクチックの層間に入り込むことによる、層間隔の増加を確認することが出来た。

参考文献

- [1] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker and D. Frenkel: Phys. Rev. A **36**(1987)2929.
- [2] P. Bolhuis and D. Frenkel: J. Chem. Phys. **106**(1997)666.