

剛体球鎖による液晶の相転移のシミュレーション

カシオ計算機 KK 八幡 尚 日女大 理 小野 晃 郎

1 序論と模型

棒状分子の剛体相互作用のみで、液晶の等方 (I) 相、ネマチック (N) 相およびスメクチック (S) 相が分子濃度の増加によって出現することが、計算機シミュレーションで見出された [1,2]。また、Kimura 等 [3] のビリアル展開でも、分子の長さが十分あれば、この相が現れることが予想されている。さらに、Stroobants 等 [2] によれば、さらに高濃度では、S 相のような層状の秩序はなく、面内に三角格子状の秩序をもつコラムナー (Co) 相が現れると報じられている。

ここでは、剛体球を数個串状につないで、長い液晶分子とし、斥力のみで相互作用で、分子動力学シミュレーションをおこない、相転移を調べた。分子同士の衝突の判定条件は球を用いたため簡単で、計算時間が節約できる。球間はバネで繋いであるが、ここでは、非常に強いバネを用いているので、球間の振動エネルギーは分子全体の運動とくらべて無視できる。このモデルは汎用性が広くやわらかい分子にも適用できる。

2 秩序変数

液晶の秩序を表す量として、まず分子軸の方位の揃いかたを表す配向秩序変数と分子の重心の空間秩序変数がある。

[配向秩序] ネマチック相の秩序 S として、

$$S = \langle (3 \cos^2 \theta_i - 1)/2 \rangle$$

を用いた。ここで、 θ_i はネマチック相の対称軸に対する i 番目の分子の軸の角であり、 $\langle \rangle$ はすべての分子にわたる平均値である。

[スメクチック相の秩序] 分子の重心の層状秩序については、次の z 方向の 2 体分布関数 G

$$G_z(z) = \langle \delta(z - z_{i,j}) \rangle$$

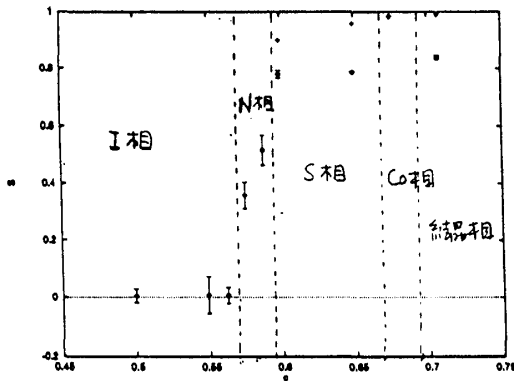
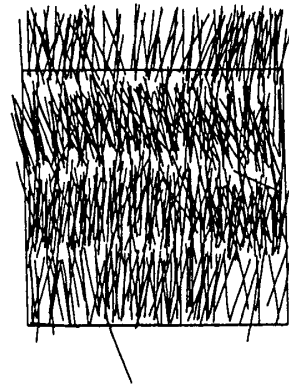
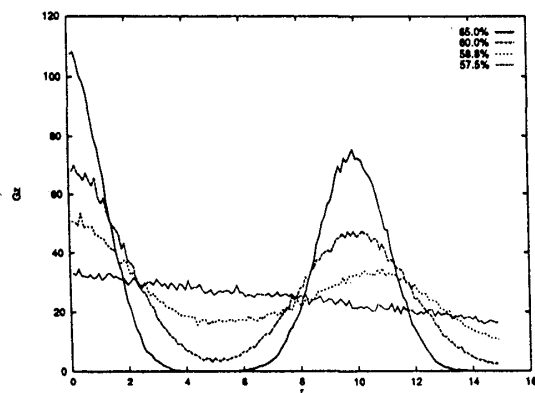
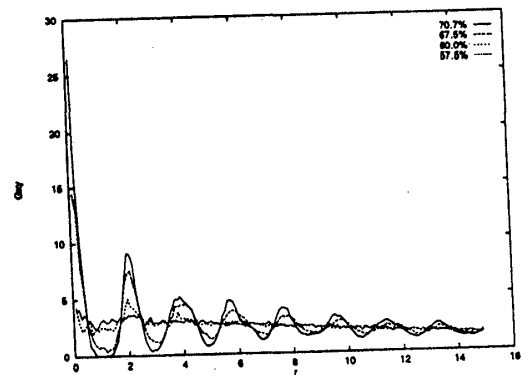
を定義する。ここで、 $z_{i,j}$ は i と j の分子の重心の z 成分の差である。

[コラムナー相の秩序] z 方向の層状構造はないが、 xy 面内に分子の重心が三角格子状に配列すると予想されるので、面内の 2 体分布関数 $G_{xy}(r)$ を計算した。

3 3次元のシミュレーションの結果

半径 1 の剛体球を 5 つ串状につないだものを 1 分子とし、 $30 \times 30 \times 30$ の周期境界条件をもった面心立方格子点 (fcc) にランダムに配置した。ただし、分子軸の向きはすべて z 軸方向に揃えた状態を初期条件として、分子動力学を用いて、1500-2000 ステップ程度おこなった。fcc 格子点をすべて埋めつくしたとき、100% とした充填率を分子濃度とした。濃度 $c = 55, 57.5, 60.0, 67.5$ と 70.7% についてのシミュレーションの結果を述べる。

まず配向秩序について図 1 に示す。 $c = 57.5\%$ 以下では $S = 0$ で、等方相である。この濃度以上では異方的な秩序をもつ。図 2 のスナップショットに示すように、 $c = 60.0\%$ では、分子の重心分布に層状構造が見られる。これは図 3 に示されるように、 z 方向の 2 体分布関数 $G_z(z)$ が、 $z = 10$ 付近にピークが見ら

図1 配向秩序変数 S の濃度変化図2 分子の配向のスナップショット $c = 60\%$ 図3 2体分布関数 $G_z(z)$ 図4 2体分布関数 $G_{xy}(r)$

れることでも、スメクチック相になっていることが確かめられる。しかし、 $c = 67.5\%$ では、ピークが消失し、層状構造が消える。一方、図4に示されるように、 xy 面の $G_{xy}(r)$ に周期的なピークが現れ、三角格子状の配置秩序があるコラーナ相の様にみえる。 $c = 70.7\%$ では、結晶相と思われる。

4 まとめと検討

剛体球鎖の模型を用いて、分子の濃度を増すことによって、斥力相互作用だけで、液晶の等方相、ネマチック相、スメクチック相が生じることを、分子動力学で示すことが出来た。さらに、コラーナ相も現われたが、真の安定状態であるか疑わしい。ここでは、定積法を用いたが、定圧法[4]でシミュレーションをおこなう方がよいと思われる。

5 参考文献

- [1] D.Frenkel and M.Mulder: Molec. Phys. **55** (1985) 1171
- [2] A.Stroobants, H.N.W.Lekkerkerker and D.Frenkel: Phys. Rev **A36** (1987) 2929
- [3] H.Kimura and M.Tsuchiya: J. Phys. Soc. **59** (1990) 3563
- [4] K.M.Aoki and F.Yonezawa: Phys. Rev. **A46** (1992) 6541