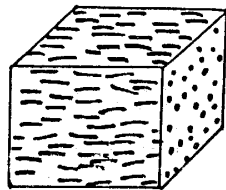


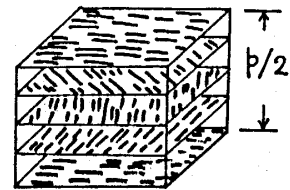
液晶と配向秩序と分子の形

名大・工 木 村 初 男

液晶状態は、液体で分子が棒状や板状の異方的な形を持つもののみであられる。様々なタイプが見つかりているが共通するのは分子方位が揃った長距離秩序（配向秩序）が存在することである。そのうち最も液体らしいのが配向秩序のみあって位置に関する秩序の無いネマチック相（第1図）及びコレステリック相（第2図）である。配向秩序の生ずる機構として分子間排除体積効果を考えたのは、Onsagerが始めである¹⁾



第1図 ネマチック相 棒状分子は一方
向に配向しているが、その位置
は一様に分布している。



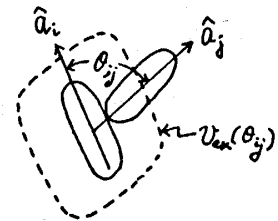
第2図 コレステリック相 分子の配向
方向がらせん状になっている。
幾つかの断層を図示しているが、
実際に層状になっているわけ
ではなく、分子の位置分布は一様
である。pはらせんピッチ。

1. ネマチック相

Onsager の考えによれば、軸対称な剛体棒分子（長さ $L + D$ ，直径 D の円柱）の系の自由エネルギーは（分子方位によらぬ部分を省いて）第2ビリアル近似で

$$\begin{aligned} F/NkT = & \int d\hat{a}_i \rho(\hat{a}_i) \ln \rho(\hat{a}_i) \\ & + \frac{N}{2V} \iint d\hat{a}_i d\hat{a}_j \rho(\hat{a}_i) \rho(\hat{a}_j) \\ & \cdot v_{\text{ex}}(\theta_{ij}) \end{aligned} \quad (1)$$

と表わされる。ここで、 $\hat{a}_i$ は i 分子の長軸方位を示す単位ベクトル、 $\rho(\hat{a})$ は方位分布関数、 N は分子数、 V は体積、



第3図 i 分子による j 分子の排除体積

$$v_{\text{ex}}(\theta_{ij}) = 8v_m + 2DL^2 |\sin \theta_{ij}| \quad (v_m : \text{分子体積}) \quad (2)$$

は、 i 分子による j 分子の排除体積 (第3図)。(1)の第1項は分子方位に関するエントロピー、第2項は packing のエントロピーである。分布関数は F を最小にするように決まる。その結果、packing fraction $c = N_{v_m}/V$ で表わした濃度が不等式

$$\Gamma_0 \equiv \frac{5\pi D(L-D)^2}{16 v_m} c > \Gamma_c \equiv 4.54 \quad (3)$$

をみたせば、ネマチック相が等方的液体相よりも安定になる。つまり濃度 c が一定限度を越えると packing のエントロピーを最大にするように、i.e. 自由体積を最大にするように分子は整列することになる。この臨界濃度は、 $L/D \gg 1$ の場合は $\sim 3.63 D/L$ となり、細長い形の分子ほど低い濃度で液晶状態となることが予想される。このように或る濃度以上で実現する液晶は lyotropic 液晶と呼ばれているが、(3)式は多くの棒状粒子の溶液での観測結果を基本的に説明している。

或る温度以下で実現する液晶 (thermotropic 液晶) では分子間引力 (ファン・デア・ワールス力) も重要で、それを含めると液晶相が安定化される条件は(3)の代りに

$$\frac{\tilde{A}}{kT} + \Gamma_0 > \Gamma_c \quad (4)$$

と表わされる。²⁾ $\tilde{A}$ は引力ポテンシャルの分子方位に依存する部分の平均値。(4)の条件から相転移温度 T_c が分子の形の関数として求まる。(等方相と液晶相の間の相転移は一次相転移である。) 引力のみを考えて配向秩序を論ずるモデルは Maier-Saupe 以来行なわれている³⁾ が、そのモデルでは相転移条件として(4)式の左辺から Γ_0 を落したものが得られる。(4)は筆者らが引力と排除体積効果の両方を考慮してみちびいたもので、われわれのモデルは現実の液晶 (thermotropic も lyotropic も統一的に) を理解するのに役立っている⁴⁾。

2. ポリペプチド溶液のコレステリック相

生体高分子ポリペプチド ($L \sim$ 数千 Å, $D \sim 20 - 30$ Å) の溶液は、(3)の条件をみたすときネマチック相でなくコレステリック相になる。これは分子が α -ヘリックスと呼ばれるねじれた形をしていることから説明できる。分子は第4図のように円柱状の主鎖に側鎖がらせん状に巻きついた形である。Onsager の考えを此の場合へ拡張すると⁵⁾ 自由体積を最大にするように分子が集合した液晶状態は、らせんピッチ p が

$$\frac{2\pi}{p} = \frac{24 \lambda \Delta}{\pi L D} c f(c) \left(\frac{T_N}{T} - 1 \right) \quad (5)$$

で与えられるコレステリック相であることが結論される。ここで λ は $\frac{1}{2}$ 程度の数、 Δ は分子ら

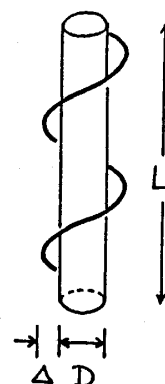
せんのネジ山の高さであり、どちらも分子の形の詳細、とくに側鎖のコンフォメーションに依存する定数である。また、

$$T_N = \frac{\pi \tilde{B} R D}{4 k L \lambda \Delta} \frac{1}{c f(c)} \quad (6)$$

で $\tilde{B}$ は分子間引力のうち分子 chirality に依存する部分の平均値、 R は最近接分子間の平均距離である。 Δ や $\tilde{B}$ は分子らせんが右巻きなら正、左巻きなら負の符号を持つ。

(5)によれば、コレステリックらせんの符号（右巻きならば正とする）が、温度 T_N の上下で反転することになるが、この現象は実際にポリペプチド溶液で観測されており、植松ら⁶⁾が詳細な実験をしている。(5)と(6)で $f(c)$ は濃度の関数であって、Cotter による scaled particle 法で評価すると $(1 - c/3)/(1 - c)^2$ である。第2ビリアル近似では $f(c) = 1$ が得られる。(5)式で $f(c)$ として scaled particle 法の値を用いると、様々なポリペプチド溶液での実験結果の温度、濃度、分子量などへの依存性が極めて良く説明できる。

以上のように、軸対称な棒状分子は一軸対称性の液晶：ネマチック相になり、ねじれたらせん形分子はらせん構造の液晶：コレステリック相になる。つまり液晶としての分子配向秩序の形は、構成分子の形を直接反映する。このことは、分子間排除体積効果によって、自由体積を最大にするような分子集合状態が選ばれるとして理解することが出来る。



第4図 ポリペプチド分子の形（ α ヘリックス）円柱は主鎖を、らせんは側鎖を表わす。 L, D, Δ は(5), (6)式に出て来る。

参考文献

- 1) L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., **51** (1949) 627.
- 2) H. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., **36** (1974) 1280.
- 3) W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch. **14a** (1959) 882; **15a** (1960) 287; **16a** (1961) 816.
- 4) コレステリック構造については
H. Kimura, M. Hosino and H. Nakano, J. de Phys. **40** (1979) C3 -174.
ネマチック相については 2) 及び
H. Kimura, M. Hosino and H. Nakano, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **74** (1981) 55.
- 5) 木村, 星野, 中野, 日本物理学会 1981 年秋の分科会 ; J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982) 741.
- 6) Y. Uematsu and I. Uematsu, *Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid*