

液晶における分子間力と有効ポテンシャル

都立大・理 小 林 謙 二

液晶においては分子間力の異方的部分が主要な役割を果たしている。ここでは有効ポテンシャルを求める種々の方法について検討を加えたい。まず, Chandrasekhar ら¹⁾ (1969) の方法を紹介する。Maier-Saupe の卓見²⁾により液晶を安定化している力は斥力と分散力が主であることがわかっている。

dipole-dipole の dispersion force (potential) は分子 i, j 間で

$$U_{ij}^{\text{disp}} = -\frac{g}{r_{ij}^6} (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - 3\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_{r_{ij}} \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{e}_{r_{ij}})^2 \quad (1)$$

ここで $\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j$ はそれぞれの dipole の向きを表わす単位ベクトルであり, $\mathbf{e}_{r_{ij}}$ は分子 i と j の重心を結ぶ単位ベクトルである。さて, $\mathbf{e}_i = (\theta_i, \phi_i)$, $\mathbf{e}_j = (\theta_j, \phi_j)$ と空間に固定した極座標で表わし, $\mathbf{e}_{r_{ij}}$ の方向余弦を $(\alpha_{ij}, \beta_{ij}, r_{ij})$ として (1) 式に代入して, 以下のような平均操作をしたポテンシャルを考える。すなわち,

$$\begin{aligned} \overline{\sin \phi_i} = \overline{\cos \phi_i} &= 0 \quad (j \text{ についても同じ}), \\ \overline{\sin^2 \phi_i} = \overline{\cos^2 \phi_i} &= \frac{1}{2} \quad (j \text{ についても同じ}) \end{aligned} \quad (2)$$

すると (1) のポテンシャルは極角 θ_i, θ_j にだけ依存する次のようなものになる。

$$\begin{aligned} \overline{U_{ij}^{\text{disp}}}(\theta_i, \theta_j; r_{ij}) &= -\frac{g}{r_{ij}^6} \left[\left(\frac{3\overline{r_{ij}^2} - 2}{2} + \frac{9}{2} \overline{\alpha_{ij}^4} \right. \right. \\ &\quad + \frac{9}{2} \overline{\alpha_{ij}^2 \beta_{ij}^2}) \cdot (1 - \cos^2 \theta_i - \cos^2 \theta_j + \cos^2 \theta_i \cdot \cos^2 \theta_j) \\ &\quad + 9 \overline{\alpha_{ij}^2 r_{ij}^2} (\cos^2 \theta_i + \cos^2 \theta_j) + (1 - 6\overline{r_{ij}^2} - 18\overline{\alpha_{ij}^2 r_{ij}^2} \\ &\quad \left. \left. + 9\overline{r_{ij}^4}) \cdot \cos^2 \theta_i \cdot \cos^2 \theta_j \right] \quad (3) \end{aligned}$$

これは、Legendre 関数を用いて

$$\begin{aligned} \overline{U_{ij}^{\text{disp}}} = & A(r_{ij}) + B(r_{ij}) [P_2(\cos \theta_i) + P_2(\cos \theta_j)] \\ & + C \cdot P_2(\cos \theta_i) \cdot P_2(\cos \theta_j) \end{aligned} \quad (4)$$

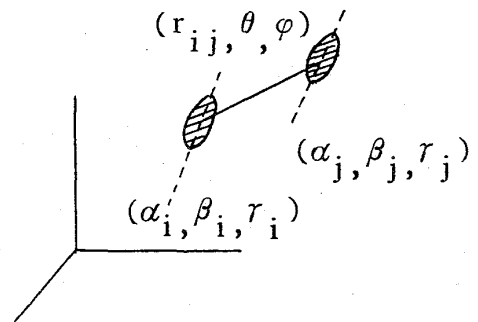
と書ける。これに平均場近似を行なうと Maier-Saupe の理論²⁾になる。すなわち、(2) の近似をしたことは preferred direction を指定したことに対応している。(相転移に関係あるのは C の項だけであり $B=0$ とおいて議論してよい。)さらに Chandrasekhar ら³⁾ は最近、次のようなより高次の分子間力を考えて order parameter を計算し、実測との一致を得た。

$$\begin{aligned} \overline{U_{ij}} = & C \cdot P_2(\cos \theta_i) \cdot P_2(\cos \theta_j) \\ & + D [P_2(\cos \theta_i) \cdot P_4(\cos \theta_j) + P_4(\cos \theta_i) \cdot P_2(\cos \theta_j)] \end{aligned} \quad (5)$$

1 体の有効ポテンシャルを求めるために、これに平均場の近似を施して $S_1 \equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle$, $S_2 \equiv \langle P_4(\cos \theta) \rangle$ とすると S_1 と S_2 との連立方程式が得られ、実測とよく合う C と D の値が決定される。³⁾

さて、次に最も一般的な異方性分子間のポテンシャルを用いて議論をしてみよう。⁴⁾

第 1 図に示したように、異方性分子 i と j を結ぶベクトルを空間に固定した座標から見た極座標表示を $(r_{ij}, \theta, \varphi)$ とし、各分子の方向を示すオイラー角を (α_i, β_i, r_i) , (α_j, β_j, r_j) とすると、最も一般的な orientational interaction energy は次のようになる。⁴⁾



第 1 図

$$\begin{aligned} W_{ij} = & \sum_{l_1 l_2 l_3} a_{l_1 l_2 l_3} (|r_{ij}|) \sum_{m_1 m_2 m_3} \begin{pmatrix} l_1 l_2 l_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \times \\ & Q_{l_1 m_1}(\alpha_i, \beta_i, r_i) \cdot Q_{l_2 m_2}(\alpha_j, \beta_j, r_j) \cdot Y_{l_3 m_3}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (6)$$

小林謙二

ここで $(\begin{smallmatrix} \ell_1 \ell_2 \ell_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{smallmatrix})$ はよく知られた Wigner の 3j-symbol であり, Q は多重極モーメント, $Y_{\ell m}$ は球関数である。今, 2つの分子を結ぶベクトルの方向 (θ, φ) についてだけ平均をとった有効ポテンシャルを考えると fluid phase では重心の位置は全く random であるので Y_{00} しか残らず ($\ell_3 = m_3 = 0$), 従って

$$\begin{aligned} \overline{W}_{ij} = \sum_{\ell} a_{\ell} \sum_m (-1)^{-m} Q_{\ell m}(\alpha_i, \beta_i, r_i) \\ \times Q_{\ell, -m}(\alpha_j, \beta_j, r_j) \end{aligned} \quad (7)$$

さて, 分子に固定した座標での多重極モーメントを $Q_{\ell m}$ とすると,

$$Q_{\ell m}(\alpha, \beta, r) = \sum_{m'} \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha, \beta, r) Q_{\ell m'} \quad (8)$$

ここで, $\mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}$ は, よく知られた回転群の表現である。従って, (7) 式は,

$$\begin{aligned} \overline{W}_{ij} = \sum_{\ell} a_{\ell}(|r_{ij}|) \sum_{mm''} (-1)^m \mathcal{D}_{m'm}^{(\ell)}(\alpha_i, \beta_i, r_i) \\ \times \mathcal{D}_{m'', -m}^{(\ell)}(\alpha_j, \beta_j, r_j) Q_{\ell m'} Q_{\ell m''} \end{aligned} \quad (9)$$

今, 液晶で重要な $\ell = 2$ の項だけを考え, 分子は軸対象と仮定すると $Q_{2m} = Q_0 \delta_{m0}$ であり

$$\mathcal{D}_{0m}^{(2)}(\alpha, \beta, r) \equiv \left(\frac{4\pi}{5}\right)^{1/2} Y_{2m}(\beta, r)$$

であるので,

$$\begin{aligned} \overline{W}_{ij} = a_2(|r_{ij}|) \cdot \frac{4\pi}{5} Q_0^2 \sum_m (-1)^m Y_{2m}(\beta_i, r_i) \\ \times Y_{2, -m}(\beta_j, r_j) = a_2(|r_{ij}|) \cdot Q_0^2 \cdot P_2(\cos \omega_{ij}) \end{aligned} \quad (10)$$

ここで, ω_{ij} は分子軸のなす角度である。

(この式で (2) の近似をすると (4) と類似の式が得られる)

この (10) 式こそ, 筆者の理論⁵⁾ (配向融解と格子の融解) の出発点で仮定した有効分子間ポテンシャルである。実際には smectic 液晶などでは重心の分布は等方的ではないので (6) 式で (θ, φ) について平均をおこなうときに, 有

限の ℓ_3 のものが残り得て、(しかし、 $m_3 = 0$ としてよい) そのような相での有効な分子間ポテンシャルとしては、次の Pople⁶⁾ の与えた式と類似した式が得られる。(Pople の式はこの平均をまだおこなっておらず、 r_{ij} を極軸に選んである。)

$$\begin{aligned} \overline{U}_{ij}(r_{ij}; \theta_i, \varphi_i, \theta_j, \varphi_j) = & \sum_{\ell_1, \ell_2=0}^{\infty} \sum_m^{(\ell_1 \ell_2; m)} \zeta(|r_{ij}|) \\ & \times Y_{\ell_1 m}(\theta_i, \varphi_i) Y_{\ell_2, -m}(\theta_j, \varphi_j) \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、系の対称性から $m=0$ の項だけが平均として残り、 $(\ell_1, \ell_2) = (2, 2)$ と $(\ell_1, \ell_2) = (2, 4)$ の項をとったものが Chandrasekhar ら³⁾ が仮定した (5) 式になる。

とにかく、この有効ポテンシャルさえ求まれば、あとは統計力学の手法により液晶の相転移が議論できる。詳しくは筆者の解説⁷⁾ を参照されたい。

文 献

- 1) S. Chandrasekhar, D. Krishnamurti and N. V. Madhusudana: Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 8 (1969) 45.
- 2) W. Maier and A. Saupe: Z. Naturforsch. 14 a (1959) 882; 15 a (1960) 287; 16 a (1961) 816.
- 3) S. Chandrasekhar and N. V. Madhusudana: Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 10 (1970) 151.
- 4) M. J. Freiser: Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 14 (1971) 165; Phys. Rev. Letters 24 (1970) 1041,
H. Yasuda and T. Yamamoto: Prog. Theor. Phys. 45 (1971) 1458,
T. Nakamura: Prog. Theor. Phys. Suppl. 46 (1970) 343.
- 5) K. K. Kobayashi: Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 13 (1971) 137; J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 101.
- 6) J. A. Pople: Disc. Faraday Soc. 15 (1953) 35.
- 7) 小林謙二 ; 応用物理 40 (1971) 532; 物性 11 (1970) 469.