

液晶のネマティック→スメクティック相転移

九大理 宮川 賢治,
肱 黒 長 憲, 森 肇

Maier-Saupe の理論¹⁾以来、ネマティック→等方的液体相移転において、本質的な分子間力は、異方的な分散力である事が広く認められている。一方、スメクティック相は、通常の固体↔液体移転にみられる如く、斥力が不可欠のように思われる。それ故、等方的液体↔ネマティック↔スメクティック相転移を一括して扱うには、引力と斥力を同時に考慮せねばならない。そこで我々は、液晶の種々の相と分子間力との間の関係を議論する為に、可変格子の方法を用い、分子の形を長さ ℓ 、直径 d の棒状で近似する。系の優先的な配向方向を z 軸に取り、分子の配向方向を分子の長軸に平行な単位ベクトル n で指定する時、次のような分子間モデルポテンシャルを導入する。

$$\begin{aligned}
 U_{ij} = & V_{0,ij} + W_{1,ij} (n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 + W_{2,ij} \{ (n_i b_{ij})^2 + (n_j b_{ij})^2 \\
 & - 2(n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 \} + W_{3,ij} \{ (n_i n_j)^2 - (n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 \} + W_{4,ij} \{ 1 - \\
 & (n_i n_j)^2 - (n_i b_{ij})^2 - (n_j b_{ij})^2 + 2(n_i b_{ij})^2 (n_j b_{ij})^2 \} \quad (1)
 \end{aligned}$$

ここで $V_{0,ij}$, $W_{\mu,ij}$ ($\mu=1, 2, 3, 4$) は引力として分散力を、斥力として剛体棒斥力を取る。又、 b_{ij} は、 i, j 分子の重心を結ぶ単位ベクトルである。格子を 2 つの等価な部分格子、即ち、±部分格子に分割し、スメクティック相では、分子は±部分格子のみを占有するものとする。その時、±部分格子は z 軸に垂直な層を形成する。又、±部分格子を占める分子の平均数を $N_{\pm}$ とし、 $N_+ + N_- = N$ とする。その時スメクティック相の秩序パラメタ η は、 $N_{\pm} = (N/2)(1 \pm \eta)$ のように定義する。又、配向秩序パラメタは、Maier-Saupe に従って $\tau = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$ とする。ここで、 θ は z 軸と分子の長軸とのなす角度である。簡単の為に、分子は 3 つの互いに直交した方向しか、配向できないと仮定する。

ところで、スメクティック相への秩序化は、分子配向と強く結ばれている事は、広く認められている。それ故、短距離相関を考慮する際には、森、岡本、伊佐²⁾によって使用された平均相関近似を、この coupling が考慮できるように修正した近似を使用する。

液晶のネマティック→スメクティック相転移
 即ち、隣接分子 j の配向と位置について最初に平均し、中心にある i 分子は、最後迄残すようにする時、 i 番目の位置にある分子の相互作用エネルギーの異方性部分は、

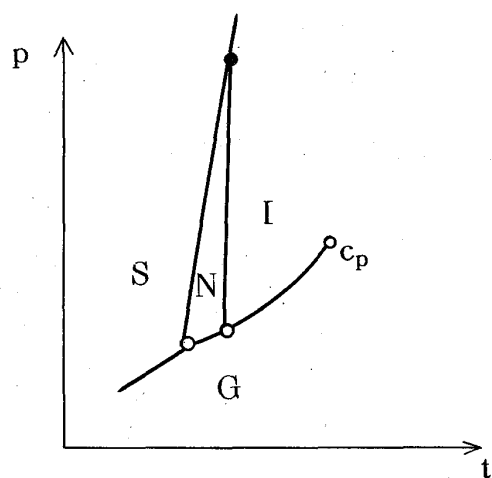
$$E(i) \cong \sum_{j=1}^L \sum_{\mu=1}^4 t_j \langle A_{\mu}(n_i, n_j, b_{ij}) \rangle W_{\mu, ij} \quad (2)$$

ここで、 t_i は i 番目のセルが分子によって満されているか否かによって、各々 1 か 0 を取るような特殊関数であり、 L はセルの個数であり、 A_{μ} はポテンシャルの角度部分であり、 $\langle A_{\mu} \rangle$ は j 分子の配向についての平均を表わす。今、 $t_i = 1$ 又は、0 故、

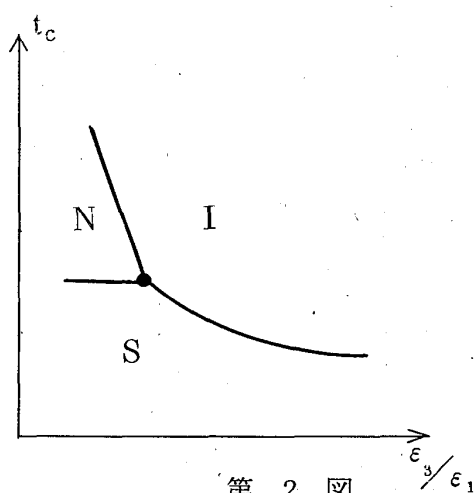
$$t_j \langle A_{\mu}(n_i, n_j, b_{ij}) \rangle W_{\mu, ij} \cong -(1/\beta) \langle A_{\mu} \rangle \ln(1 - t_j c_{\mu, ij}) \quad (3)$$

$$C_{\mu, ij} \equiv 1 - \exp(-\beta W_{\mu, ij})$$

ここで $\beta = 1/k_B T$ 。この近似を使って自由エネルギーを計算し、 τ は自由エネルギー最小で決定し、一方 η は、簡単の為に気体→ネマティック相は、 $\eta = 0$ 。スメクティック相は $\eta = 1$ とする。又、気体→ネマティック相はセル体積 $v_1 = l^3$ をもつ 1 つの分枝で、スメクティック相は $v_1 = l^3/8$ をもつ別の分枝で表わされ、ネマティック相→スメクティック相転移は、この 2 つの分枝間で起きる。我々は、ポテンシャルパラメタ比が $\epsilon_0/\epsilon_4 = 1.1$, $\epsilon_1/\epsilon_4 = 2.9$, $\epsilon_2/\epsilon_4 = 1.0$, $\epsilon_3/\epsilon_4 = 4.3$ の場合を調べる。ここで $\epsilon_0, \epsilon_{\mu} (\mu=1, 2, 3, 4)$ は V_{0ij} 及び $W_{\mu, ij}$ のポテンシャルパラメタである。換算温度、及び換算圧力を各々 $t = k_B T/\epsilon_4$, $P = P l^3/\epsilon_4$ として導入する時、 $t = 1.6$ での $P-t$ 相図が図 1 に示してある。ネマティック相 (N) は、気体相 (G), 等方的液体相 (I), スメクティック相 (S) によって 3 ケの 3 重点をもつて囲まれている事がわかる。これら 4 ケの相の間の転移は、常に 1 次である。又、長軸の分子間ポテンシャルの谷の深さに対する短軸間のその比 ϵ_3/ϵ_1 がある値を越えると、ネマティック→スメクティック相転移が消え、等方的液体→スメクティック相転移が現れるようになる (図 2)。これはアルキル鎖の長さに対する転移温度についての実験結果³⁾と類似している。これは、 ϵ_3/ϵ_1 の増加は、鎖の長さの増加を表わす事を示している。



第 1 図



第 2 図

1) W. Maier and A. Saupe :

Z. Naturforsch 13A (1958) 564 ,

14A (1959) 882 ,

15A (1960) 287 ,

2) H. Mori, H. Okamoto and S. Isa :

Prog. Theor. Phys. 47 (1972) 1087 .

3) G. W. Gray :

Molecular Structure and the Properties of

Liquid Crystals (Academic, New York, 1962)