

Nematic-Smectic A 相転移のダイナミクス

名大工 香田智則、木村初男、土井正男

1 はじめに

棒状分子から成る系で見られる相は、分子の配向の分布と、重心の密度分布の違いによって分類される。配向の分布も重心の分布も等方的で、一様な相を等方相という。それに対し、分子が好んである方向を向こうとし、配向の分布が偏っている相がある。Nematic 相 (N 相) と Smectic A 相 (S_A 相) は、このような配向の秩序を持った相である。両相の違いは、重心の密度分布にある。重心の密度分布が、N 相では液体的で一様であるが、 S_A 相では分子の配向方向に、1 次元的な周期構造を持っている。一般的には、この両相間の相転移は、温度や体積分率の変化によって引き起こされるが、タバコ・モザイク・ヴィールスの水溶液のように [1]、分子間の相互作用が剛体反発力だけと見なせる場合には、温度に関係なく体積分率の変化によって、相転移が引き起こされる。

本研究では、剛体円柱を分子のモデルとし、体積分率の変化による N- S_A 相転移を、重心の密度分布の時間変化という観点でダイナミクスも含めて取り扱う。

2 モデル

分子は剛体円柱とする。また、N- S_A 相転移が問題となる状況では、分子の方位の揺らぎはかなり小さいので、これを無視し、分子の軸がすべてそろった、完全配向モデルを仮定する [2], [3]。

3 自由エネルギー

系の温度、体積、分子数がそれぞれ、 T 、 V 、 N のとき、位置 $\vec{r} = (x, y, z)$ における分子の数密度 $P(\vec{r})$ が、

$$\int_V d^3r P(\vec{r}) = N \quad (1)$$

で規格化されているとき、Helmholtz の自由エネルギー F は、 $P(\vec{r})$ の汎関数として、次

のように与えられる [4]。

$$\begin{aligned}
 F/k_B T = & NK(T) + \int_V d^3 r P(\vec{r}) \ln P(\vec{r}) \\
 & - \frac{1}{2} \int_V d^3 r_1 d^3 r_2 P(\vec{r}_1) P(\vec{r}_2) b(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\
 & + \{P(\vec{r}) \text{ について高次の項} \}
 \end{aligned} \quad (2)$$

ただし、 k_B はボルツマン定数、 $K(T)$ は運動エネルギーの寄与で温度 T のみの関数。Mayer 関数 $b(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ は、 i 番目の分子と j 番目の分子の間のポテンシャルエネルギー $\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ によって、 $b(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \exp(-\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)/k_B T) - 1$ と定義されるものである。分子間力が剛体斥力のみであると仮定すると、直径 d 、長さ l の円柱の場合、配向方向に x 軸をとれば、ステップ関数 $\theta(x)$ を使って、

$$b(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -\theta(l^2 - (x_i - x_j)^2) \theta(d^2 - (y_i - y_j)^2 - (z_i - z_j)^2) \quad (3)$$

と書くことができる。さらに、N- S_A 相転移の場合、 yz 方向すなわち、分子の長軸に垂直な面内の密度は一様なので、 P は x だけの関数として $P(\vec{r}) = P(x)$ と書くことができる。この事と、(3) 式を使うと (2) 式は、

$$\begin{aligned}
 F/k_B T = & NK(T) + S \int_0^L dx P(x) \ln P(x) \\
 & + \frac{1}{2} \pi d^2 S \int_0^L dx \int_{-l}^l dx' P(x' + x) P(x)
 \end{aligned} \quad (4)$$

となる。ただし、 $S \equiv \int dy dz$ であり、また、第 2 ビリアル近似によって、密度について 2 次以上の項は無視した。

与えられた体積分率において、(4) 式の自由エネルギーを最小化する平衡分布 $P(x)$ を求めるために、次のように密度分布の時間発展方程式を導いた。

4 密度分布の時間発展方程式

個々の分子に働く熱力学的な力と、それによって引き起こされる密度の流れの連続条件により、 $P(x)$ の時間発展は、

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x) = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ P(x) \mu \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta F}{\delta P(x)} \right\} \quad (5)$$

と書くことができる。ここで μ は分子のモビリティ、すなわち、単位力あたりの速度である。

ここで、次のように無次元化した、位置座標 ξ 、密度分布 $\rho(\xi)$ 、時間 τ 、を使う。

$$\xi \equiv \frac{x}{l}, \quad \rho(\xi) \equiv \frac{V}{N} P(l\xi), \quad \tau \equiv \frac{\mu k_B T}{l^2} t$$

これと、(4)式によって、(5)式は次のように書き換えられる。

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \rho(\xi) = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \rho(\xi) + 4\eta \frac{\partial}{\partial \xi} \{ \rho(\xi) \rho(\xi + 1) - \rho(\xi) \rho(\xi - 1) \} \quad (6)$$

ここで、 $\eta = \pi d^2 l N / 4V$ は体積分率であり、 $\rho(\xi)$ は空間平均が1である。この式を数値的に、あるいは解析的に扱うことで、平衡分布や、それに至るダイナミクスについて調べることができる。

5 平衡分布について

与えられた η のもとで、 $\rho(\xi)$ に任意の初期条件を与える。(6)式による時間発展の結果、最終的には平衡分布へ落ち着く。この分布が一様ならばその η ではN相、周期的ならば、 S_A 相という事になる。なお、相転移点は、一様な分布の安定性を、線形解析によって調べることで $\eta_c = 0.575$ と求められる。そして、 $\eta < \eta_c$ の時はN相、 $\eta > \eta_c$ では S_A 相となる事が分かる。

数値計算で得た S_A 相の周期的な密度分布を、フーリエ変換した結果、フーリエピークで主に現れているものは、1次のピークと、それに比べたら小さな2次のピークで、3次以上のものはほとんど現れないことが分かった。このことから、 S_A 相の周期構造は、層構造というよりは、むしろ滑らかな密度波であるということが結論され、実験事実[5], [6]とよく対応している。

6 ダイナミクスについて

N相に在った系の η を η_c よりも高くした時に、一様な密度分布の上に S_A 相の密度波が時間と共に成長する様子を調べた。その成長には、主に2つの過程が在ることが分かっ

た。1つは、密度波の、振幅の成長過程である。これについては、密度波を、基本モードと、第2次のモードの重ね合わせであるとして $\rho(\xi) = a_1 \cos(\kappa\xi) + a_2 \cos(2\kappa\xi)$ とし、(6)式から a_1, a_2 の時間発展を求めることで、よく近似できることが分かった。もう一つは、密度波の周期が空間的にばらついているときに、それが一様になっていく過程であり、周期構造の相関距離となって現れるものである。そして、この相関距離が、 $\sqrt{\tau}$ に比例する時間領域が、平衡分布に近づいた頃に見られることが確認できた。

参考文献

- [1] R.B. Meyer: *Proc. 1989 4th Nishinomiya Yukawa Symp. Dynamics and Patterns in Complex Fluids*, editors: A. Onuki, K. Kawasaki (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1990), p.62.
- [2] H. Kimura and M. Tsuchiya: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990), 3563
- [3] B. Mulder: *Phys. Rev. A* **35** (1987), 3095
- [4] T. Morita and K. Hiroike: *Prog. Theor. Phys.* **25** (1961), 537
- [5] J. Als-Nielsen, J. D. Litster, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, C. R. Safinya, A. Lindegaard-Andersen and S. Mathiesen: *Phys. Rev. B* **22** (1980), 312
- [6] P. E. Cladis, J. Stamatoff, D. Guillon, M. C. Cross, T. Bilash, P. Finn: *Proc. 3rd Liq. Cryst. Conf. of the Socialist Countries, Budapest, 1979. Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, editor: Lajos Bata (Pergamon Press, Oxford, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980), Vol.1, p.81.