

等方相における異方性分子の普遍的な 高速回転ダイナミクスに関する理論的研究

Theoretical study of characteristic rotational motion for anisotropic particles
in an isotropic phase

佐藤 克彦(SATOH Katsuhiko)

等方相におけるネマティック液晶の回転運動の特異性に関しては、これまでの研究はほとんど全て Landau - de Gennes 理論が予測している比較的長い時間 (>100ns) に関するものに限定されていた。一方、本研究課題では、さらに短い時間 (~10ns) で起こる分子回転運動の特異な現象に注目し、いろいろな分子形状やポテンシャルを用いた分子シミュレーションにより、これらの違いによる分子回転運動への影響、特に等方相における転移点近傍での液晶分子の運動性について検証を行うため、以下について検討した。

定温定圧での分子動力学法による分子モデルを用いたシミュレーションによって、分子形状、および圧力が回転運動の緩和現象に与える影響。そして、Simple Cylindrical (LR) モデルを用いて等方相-ネマティック相転移点近傍、およびネマティック相中での回転運動の解析とモデルの違いによる結果の検証を行った。

まず、分子回転運動に与える分子形状の影響については、今回調べた全ての系 ($L/D=2.5-5.0$, ここで L は分子長、 D は分子幅を表す) で、等方相-ネマティック相転移を示し、 L/D が 3.2 以上では層状構造を有するスメクティック相も形成した。分子の回転運動の指標となる1次および2次の自己相関関数から求めた緩和時間、回転拡散係数、および回転粘性係数は、分子形状の違いで温度依存性に関して明確な相違がみられたものの、2次の配向秩序度および転移温度(等方相-ネマティック相転移点)でスケールすると、すべての系で同一の挙動を示すことが分かった。また、回転緩和と自由体積の関係についての結論を導くには、以下で述べる圧力の影響についての詳細な解析を優先的に行う必要があることが分かった。

次に圧力の影響について、まず今回のモデルでのシミュレーション結果は、転移温度、および密度の圧力依存性をきわめてよく再現する。回転運動の解析では、1次の回転緩和時間は密度よりも配向秩序度に関して明確な規則性が見られた。緩和時間、拡散係数、粘性係数ともに圧力依存性よりも密度および自由体積との相関が強い。したがって、回転運動においては、等方相とネマティック相ともに自由体積での解析が重要であることが示された。最後に LR モデルを使用した結果でも、同様の結果を示し、本研究での結果はモデルに強く依存しない汎用性のある結果であるといえる。さらに、2種のモデルでの圧力依存性の結果から、1次および2次の回転緩和時間や回転粘性係数、そして熱力学量に関しても、スケーリング則が成立し、このスケーリングに使用されるパラメータは分子間相互作用、特に異方的斥力の強さ、と密接に関連していることが明らかとなった。