

機関番号：34407

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20540399

研究課題名（和文） 等方相-ネマティック相転移点近傍での液晶分子のダイナミクス

研究課題名（英文） Dynamics of liquid crystal molecules near the isotropic-nematic phase transition

研究代表者

佐藤 克彦 (KATSUHIKO SATOH)

大阪産業大学・教養部・准教授

研究者番号：90388356

研究成果の概要（和文）：ネマティック-等方相転移点近傍における分子の回転運動に関する特性をモデルポテンシャルによる分子動力学シミュレーションを用いて調べた。分子形状、圧力依存性、および、ポテンシャル依存性を調べ、自由体積と2次の回転緩和時間との相関について議論した。

研究成果の概要（英文）：Classical molecular dynamics simulations with two kinds of model potentials have been performed in order to investigate interrelationship between free volume and the 2nd-rank orientational relaxation time near the isotropic-nematic transition point. We have discussed on the relationship with molecular shape, pressure and potential dependences on the molecular reorientational relaxation time.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2009年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 2010年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：液晶、化学物理、ソフトマター、分子回転運動、ダイナミクス、分子動力学、分子シミュレーション、ネマティック

1. 研究開始当初の背景

液晶、特に本研究で取り扱う“ネマティック液晶”と呼ばれる液体のような流動性と結晶のような配向性を持つ最も対称性の低い液晶相を示す物質は、等方相（通常の液体相）においても、液晶としての特徴が顕著に現れる。このネマティック液晶は通常の液体とは異なり、等方相において局所的に配向秩序（Pseudo-nematic）を持っており、ネマティック-等方相転移温度に近づくにしたがって、大きなゆらぎを伴いながら、その配向秩序を持

ったドメインが成長する。Landau-de Gennes (LdG) 理論 (P.G.de Gennes, Phys.Lett., A30,454 (1969)) によれば、ある相関長 ξ によって、この局所的なネマティック構造が記述され、動的散乱や電気的および磁気的複屈折、誘電緩和などの多くの実験事実によって、この理論的予測の妥当性が裏付けられている。この理論が予測する最も重要な特徴の1つは、緩和現象が時間とともに指数関数的に減衰し、かつ、強い温度依存性を示す点である。

最近、Fayer らのグループは、光カー効果

を用いた実験研究によって、LdG 理論が予言している時間領域である 100ns 程度よりも短い 10ns 程度の時間領域で、液晶分子の回転運動の緩和減衰がベキ乗則にしたがい、かつ、このベキ数は温度に関して全く依存せず、それぞれの分子に固有の値になる結果を報告している。(S.D Gottke et al., J.Chem.Phys., 116, 360(2002), 116, 6339(2002)) さらに、この緩和時間と分子の形状 (L/D の関数; L は分子の長さ、D は幅) との間には線形関係があり、L/D が長くなるほど、ベキ数が小さくなることを見いだしている。(H.Cang et al., Chem.Phys.Lett., 366, 82(2002)) 一方、我々が最近行った Gay-Berne モデルを用いた分子動力学シミュレーションによる研究では、2 次の配向の時間自己相関関数の減衰曲線から見積もった緩和時間がネマティック相-等方相転移点付近で不連続的に変化し、さらに等方相領域においては、転移点に近づくにしたがい、指数関数的に緩和時間が長くなることが分かった。(J. Chem.Phys., Vol. 125, 204902-1-10(2006)) ここでの時間領域は Fayer らの実験結果が示す領域と同じであり、この2 次の配向時間相関関数は、実験的にはラマンスペクトルの半値幅や核スピン格子緩和、液晶溶媒中の溶質分子に注目した ESR スペクトル、そして上記の光カー効果を利用した実験から得られる量に対応している。この最近の我々の報告では、この回転運動の緩和時間の減衰は単純に単一の指数関数で近似できると仮定して見積もった値から求めたものであるため、上記の Fayer らの実験結果の直接的な比較は出来ない。しかしながら、単一指数関数近似を用いない解析を適応し、さらに、さまざまな分子形状を用いたシミュレーションによる解析によって、Fayer らの見いだした等方相で起こる実験結果と我々が論文で提案している分子の回転運動の分子描像との整合性を確認、または、さらに詳細な描像が確立できると考えている。

2. 研究の目的

本研究のような分子シミュレーションでは、複雑な液晶分子の形状を回転楕円体やディスク状の粒子として近似したポテンシャルモデルを用いた場合、現在では数ナノ秒から数百ナノ秒までの計算を行うことが十分可能である。そこで、この時間スケールで起こる分子運動、ここでは特に、異方性粒子の回転運動の緩和現象に関する解析を、①分子形状、②分子極性 (永久双極子、四重極子モーメントなど)、③圧力、④外場による影響について検討し、分子間相互作用と分子運動の描像を明らかにすることを目指して研究を行う。このうち、②分子極性と④外場によ

る影響に関しては、これまでの経験上、計算する上での条件の選択が結果に大きく依存する。また、最近申請者が報告した論文では、等方相からネマティック相転移点へ近づくにしたがって指数関数的に長くなる回転運動の緩和時間の概かな描像を提案している。それは、等方相において局所的なネマティック構造が作り出す個々の分子の自由体積が、この回転運動の挙動に重要な役割を担っているというものであるため、ここで本質的に重要なのは、まず ①分子形状と ③圧力の影響に関して検討することであると考えられる。そこで本課題研究では、分子回転運動に与える ①分子形状と ③圧力の影響について検討することに焦点をあてて、この回転運動モードの分子描像をさらに検証し、発展させ、そして確立することを目的とする。

3. 研究の方法

分子動力学シミュレーションによって、以下の課題を検討する。

- ① 定温定圧での分子動力学法による Gay-Berne (GB) モデルを用いた分子形状が回転運動緩和に与える影響についての検討
- ② 定温定圧での分子動力学法による Gay-Berne (GB) モデルを用いた圧力が回転緩和現象に与える影響についての検討
- ③ Luckhurst-Romano (Simple Cylindrical) モデルを用いた等方相-ネマティック相転移近傍での回転緩和現象の検討

4. 研究成果

① 定温定圧での分子動力学法による Gay-Berne (GB) モデルを用いた分子形状が回転運動緩和に与える影響についての検討
幾つかの分子形状 (L/D が異なる) モデル分子を用いて、特に、2 次の配向時間相関関

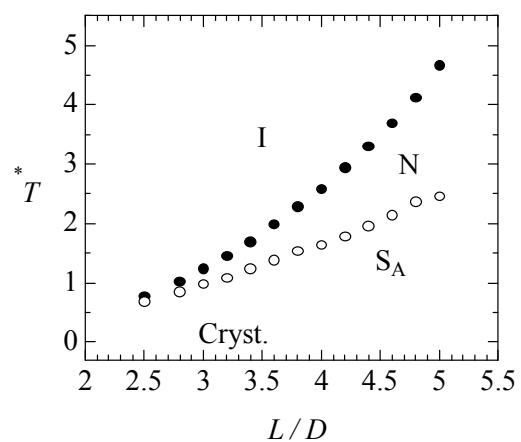


図1. 分子形状異方性(L/D)と転移温度の関係

数から、ネマティック-相等方相 (N-I) 転移点の等方相側での液晶分子の短時間に起こる回転運動挙動を検討した。調べた系は一定圧力下 ($P^*=5.0$) で、分

子形状が $L/D=2.5 \sim 5.0$ で、いずれも等方相-ネマティック相転移を起こすことが確認された。(図1) 2次の分子の回転自己相関関数から見積

もった緩和時間は、 L/D が小さい分子の系、つまり分子形状異方性が小さいものほど長くなり、周囲の分子からの相互作用を受けやすい。通常、ネマティック相では2次の配向秩序度(P_2)が多く物理量の特徴付けているが、ローカルな配向秩序が成長し始めている N-I 転移点の等方相側では、この P_2 との顕著な相関は見られなかった。また、この分子形状 (L/D) と1分子が占める体積である自由体積との関係を調べた結果、N-I 転移点を基準とした換算温度で見ると、 L/D の大きい分子の系ほど、その自由体積は大きくなる。この自由体積の L/D 依存性は、等方相では2次曲線的な変化をするが、等方相から転移点を過ぎ、ネマティック相の領域では次第に直線的な変化へと変わる。

② 定温定圧での分子動力学法による Gay-Berne (GB)モデルを用いた圧力が回転緩和現象に与える影響についての検討

ここでは、圧力変化によってネマティック相での分子1個あたりの体積、つまり、自由体積の変化が分子の回転緩和現象にどのように影響を与えるかについて検討した。①の分子形状を考慮した系での解析では、自由体積の議論の際に自由体積とその形状を合わせて議論の対象となるため、自由体積のみに限定して議論を進めるために、ここでは、分子形状を一定 ($L/D=4.4$) にして、ほぼ一定の配向秩序度(0.7)を有するネマティック相および等方相に注目してデータを集積し、解析を行った。まず、このモデルの場合、系の圧力と自由体積(剛体の回転楕円体を仮定)の関係は、圧力が増すほど自由体積は減少し、それは2次関数的である。しかし、密度変化と自由体積の変化は線形的な関係を持っている。2次の回転緩和時間(τ_2)は自由体積に比例し、回転粘性係数(指数表示)は自由体積に反比例することが分かった。(図2) また回転の拡散係数については、自由体積の変化によらず、ほぼ一定値を持つことが分かった。

③ Luckhurst-Romano モデルを用いた等方相-ネマティック相転移近傍での回転緩和現象の検討

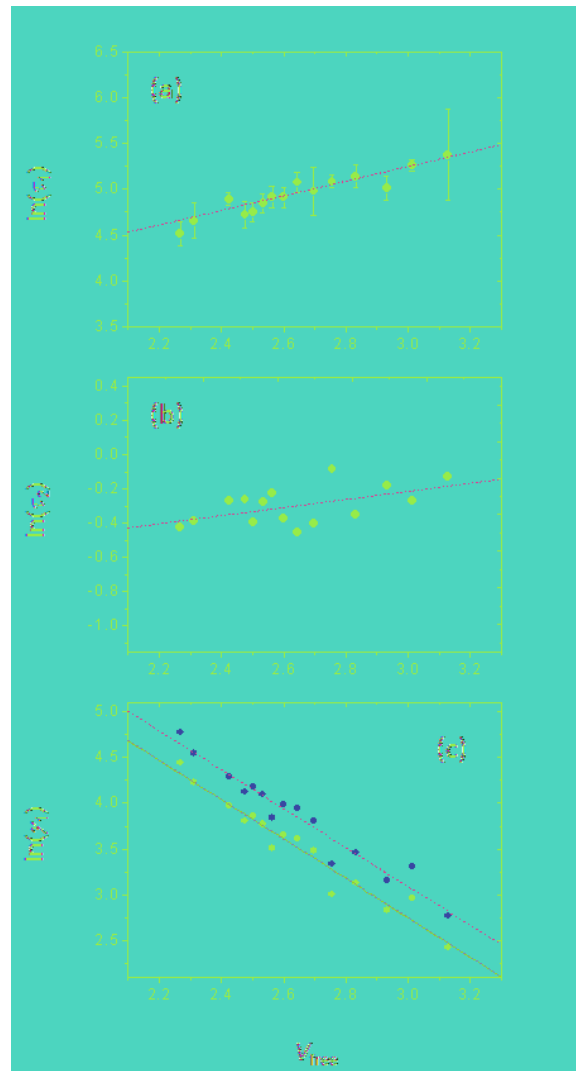


図2. 自由体積と1次(a)、2次(b)の回転緩和時間および粘性係数(c)の相関

Simple Cylindrical (Luckhurst - Romano) モデルでの分子動力学シミュレーションを行い、ネマティック-相等方相転移点近傍での分子のダイナミクスに与える斥力ポテンシャルの影響について検討した。これまでと同様に2次の相関関数をもとに緩和時間を算出し回転運動を中心に解析を行った。その結果、この系においても実験およびGBモデルと同様に転移点近傍でシャープな不連続な緩和時間の変化が見られた。ここでは圧力変化による自由体積と回転緩和時間の相関、緩和時間と斥力ポテンシャル強度の相関、およびGBモデルとの結果比較と共通性の有無の検討を行った。また分子のダイナミクスと相転移挙動の圧力依存性を調べることによって、同族の化合物ごとに一定値をとるパラメータとして知られている熱力学パラメータ Γ への影響についても議論した。この Γ に与える斥力の効果は明

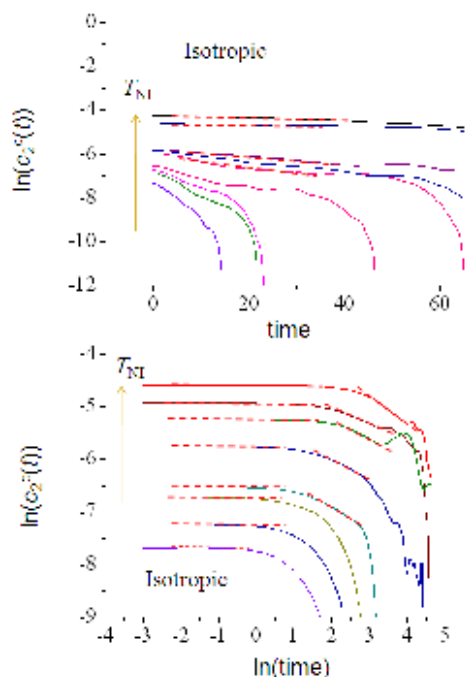


図3. 等方相における2次の相互相関関数の時間変化(セミログおよびログログ表示)による相関時間の変化

確に現れたものの、このポテンシャル依存性等の詳細を検討するにはさらなる計算が必要であることが明らかとなった。さらに、光カー効果の実験研究において観測されている2種の緩和時間について、本研究で用いたモデルポテンシャルで検証するため、自己相関関数だけでなく相互相関関数も算出した。本研究課題の中心であり、かつ、多くの実験データも存在するLandau-de Gennes (LdG)緩和時間、および、より高速な緩和時間について温度と密度による特性について議論を行った。その結果、LdG緩和時間よりも高速で、ほとんど温度依存性のない緩和過程がいずれの系においても観測され、モデルポテンシャルによるシミュレーションにおいてもこの緩和過程が普遍的現象であることが検証された。(図3)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

① Katsuhiko Satoh, Molecular dynamics simulation of pressure effect on phase transition behaviour and dynamics in isotropic and discotic nematic phases, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 517, 2008, 1411 – 1416.

② Katsuhiko Satoh, Influence of dipolar interaction on the molecular dynamics for the dipolar Gay-Berne model GB(3,5,1,2), *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 査読有, Vol. 480,

2008, 202 – 218.

③ K. Sakamoto, S. Yamaguchi, M. Kaneko, I. Fujihara, K. Satoh and Y. Tsunawaki, Synthesis and thermal decomposition of layered calcium phosphates including carboxylic acid, *Thin Solid Films*, 査読有, Vol. 517, 2008, 1354 – 1357.

④ K. Sakamoto, S. Yamaguchi, I. Fujihara, Y. Tsunawaki, K. Satoh and T. Kimura, Effect of H₂O and carbonate ions on the hydrolysis of mechanochemically treated b-tricalcium bis(orthophosphate), *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, Vol. 117, 2009, 904-910.

⑤ Katsuhiko Satoh, Pressure dependence of phase transition behaviour in nematic and isotropic phases for the Gay-Berne discogens, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 査読有, Vol.516, 2010, 74-80.

⑥ Geoffrey R. Luckhurst and Katsuhiko Satoh, The director and molecular dynamics of the field-induced alignment of a Gay-Berne nematic phase; an isothermal-isobaric non-equilibrium molecular dynamics simulation study, *Journal of Chemical Physics*, 査読有, Vol. 132, 2010, 184903:1-13.

[学会発表] (計12件)

(1) Katsuhiko Satoh, Characteristic behavior of short-term dynamics in reorientation for Gay-Berne particles near the nematic-isotropic phase transition temperature, 2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials, 2008年5月29日, 兵庫.

(2) Katsuhiko Satoh, Synthesis and thermal decomposition of layered calcium phosphates including carboxylic acid, 2nd International Symposium on the Manipulation of Advanced Smart Materials, 2008年5月29日, 兵庫.

(3) Katsuhiko Satoh, Field angle dependence of the field-induced alignment on the director and molecular dynamics of nematic liquid crystal by computer simulation, Mini-Symposium on Recent Developments in NMR, FTIR and SHG Studies of Liquid Crystals, 2008年6月1日, 大阪.

(4) Katsuhiko Satoh, Characteristic behavior of short-term dynamics in reorientation for Gay-Berne particles in nematic and isotropic phases, 22nd International Liquid Crystal Conference, 2008年7月4日, ICC, Jeju, Korea.

(5) Katsuhiko Satoh, Field angle dependence of molecular and director dynamics in the field-induced alignment of nematic phase, The 4th Japanese-Italian Workshop on Liquid

Crystals, 2008年7月8日, 奈良.

(6) 坂本清子、藤原一朗、佐藤克彦、山口俊郎、木村隆良, フッ素化物イオン存在下での α 型および β 型ビス(オルトリン酸)三カルシウムの加水分解反応における熱的研究, 第44回熱測定討論会, 2008年9月17日, 茨城.

(7) 坂本清子、山口俊郎、藤原一朗、佐藤克彦、網脇恵章, 生理活性を有する有機化合物を含有したリン酸八カルシウムの赤外線スペクトル, 平成20年度日本赤外線学会研究発表会, 2008年10月30日, 兵庫.

(8) 佐藤克彦, 分子動力学シミュレーションによる等方相およびネマティック相におけるモデル液晶分子のダイナミクス, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月27日, 千葉.

(9) Katsuhiko Satoh, Verification of thermodynamic scaling of a nematic phase by a molecular dynamics simulation, European Conference of Liquid Crystals 2009, 2009年4月23日, France.

(10) 坂本清子、山口俊郎、藤原一朗、佐藤克彦、網脇恵章, リン酸カルシウム混合系の加水分解反応における熱的研究, 第45回熱測定討論会, 2009年9月29日, 東京.

(11) Katsuhiko Satoh, Computer simulation study of molecular dynamics and thermodynamic properties in vicinity of nematic-isotropic phase transition temperature, 23rd International Liquid Crystal Conference, 2010年7月, Poland.

(12) Katsuhiko Satoh, A study on static and dynamic property of pretransitional behaviour at the nematic-isotropic transition by computer simulation, 11th European Conference on Liquid Crystals, 2011年2月, Slovenia.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 克彦 (KATSUHIKO SATOH)

大阪産業大学・教養部・准教授

研究者番号: 90388356

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: