

## ネマティック-等方相転移点近傍における分子回転運動とその描像

佐藤 克彦

大阪産業大学教養部化学教室  
 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1)  
 E-mail; ksatoh@las.osaka-sandai.ac.jp

【緒言】平均場理論によれば、秩序-無秩序相転移点（臨界点）近傍において、凝集状態での平均的配向秩序度を表す秩序パラメータのゆらぎは大きくなり、転移点（臨界点）において発散することが知られている。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ながら、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。本研究では、単純な分子モデルを用いた分子動力学シミュレーションで、ネマティック-等方相転移近傍で起こる分子運動、特に回転運動に注目し、ネマティック液晶分子の特徴的な運動を解析する。

【方法】液晶の複雑な棒状の分子構造を単純にモデル化したGay-Berne モデルを用いて、等温等圧での分子動力学シミュレーションを行った。Gay-Berne モデルのパラメータセットは、相図と構造に関して詳細に調べられているGB(4.4,20.0,1,1)を主に用い、換算圧力  $P^*$  はネマティック-等方相転移を示す 2.0 を使用し、4,000 または 8,788 分子からなる系でシミュレーションを行った。分子の並進運動の解析には並進拡散係数、回転運動には1次および2次の配向自己相関関数を用いて解析を行った。

【結果】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ながら、指数関数的に緩和時間が長くなることが分かった。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、光カー効果を利用した実験から得られる量に対応する。また統計理論による関係式から、回転の拡散係数および粘性係数の温度依存性（右図）を算出し、実験データと比較した。さらに、等方相における拡散モデルによる回転緩和時間に関する理論予測との比較も行った。

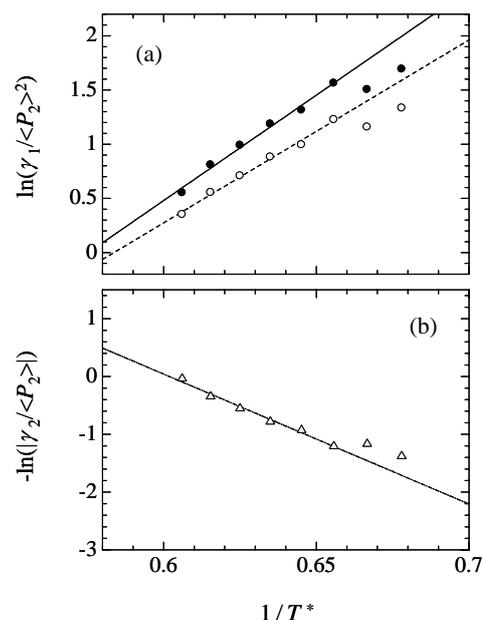


図 回転粘性係数( $\gamma_1, \gamma_2$ ) の温度依存性