

分子動力学法によるスメクティック相転移の 厚さ依存性に関する研究

平成18年度

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 物理工学専攻

村山 俊介



目次

1. 序論.....	3
1・1 液晶について.....	3
1・2 分子動力学	4
1・3 研究背景及び目的	5
2. シミュレーションモデル	6
2・1 分子間相互作用	7
2・2 Verlet 法	10
2・3 壁面モデル化.....	11
2・4 秩序パラメーター	13
3. 計算結果	15
3・1 バルク系でのシミュレーション	15
3・2 壁に挟まれた系でのシミュレーション.....	18
3・3 壁面間隔を変化させた系でのシミュレーション	22
4. 考察.....	28
5 結論	30
6. 謝辞	31
参考文献.....	32

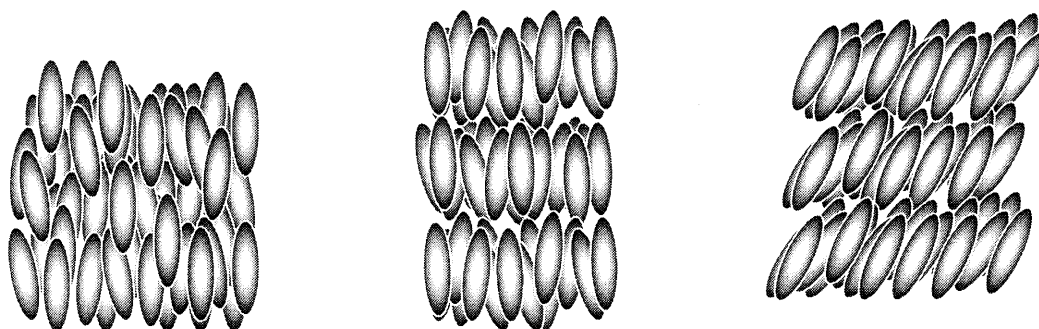
1. 序論

1・1 液晶について

物質には3つの状態がある。固体（結晶）、液体、そして気体である。これらは高温低密度で気体、低温高密度で固体となる。そして液体と固体の中間の状態に位置するのが液体である。しかし、これらに分類できない1群が存在する。それが液晶である。液晶は固体の特徴である光学異方性と液体の特徴である流動性を併せ持った物質であり中間層とも呼ばれる。固体は分子の重心位置に3次元的な長距離秩序があり、且つ配向秩序もあるのが特徴である。液体は重心位置も方向も不規則で、どの方向から見ても分子の配列はバラバラに見えるの。それらに対して液晶は配向秩序が長距離的には存在するがその重心には秩序が全く無い、もしくは2次元的にしか存在しない。液晶から結晶になるとそこに格子構造が出現する。更に液晶はその重心位置の秩序の違いによっていくつかの相に分類されている。その代表例を FIG. 1 に示した。

ネマティック相は構成分子が配向秩序は持つが3次元的な位置の秩序を全く持たない液晶である。現在実用されている液晶ディスプレイのほとんどがこの液晶を使用していることで有名である。尚、このディスプレイは本研究における壁面効果による配向の操作を利用した代表例と言えるであろう。それに対してスメクティック相は位置に1次元周期構造がある。すなわち層構造を有する液晶である。通常層間隔は分子長程度である。この層形成の様子により更に幾つかの分類がなされる。スメクティック A 相は分子配向の法線方向に対して垂直に層が形成されるのに対し、スメクティック C 相はその法線に対し傾いた層が形成される。更に螺旋構造を持つコレステリック相、前者のネマティック相を含め、これらの液晶はサーモトロピック液晶と呼ばれる。サーモトロピック液晶は低い温度で固体結晶に、高い温度で液体になる性質がある。

また、実用的にディスプレイ等に用いる場合、液晶はガラス基板上に配向膜を形成し、液晶配向を制御する技術により使用される。このような壁面効果を利用した液晶の配向制御をアンカリングと呼ぶ。アンカリングには壁面に対して水平に分子を配向させようとしたもの（homogeneous anchoring）や垂直に配向させようとしたもの（homeotropic anchoring）等など多数存在する。



ネマティック相

スメクティック A 相

スメクティック C 相

Fig.1 液晶の例

1. 2 分子動力学

近年の実験技術及び計算機の進歩により、分子・原子レベルでの現象の制御・観測等を理解する必要性が急増している。これら分子・原子の現象は実験的に観測理解するには高価な実験装置および高度な実験技術が必要であり、容易に実行できないのが現実である。これに対し計算機を用いて分子・原子の状態・運動を分子動力的に観測する場合、その計算条件さえはっきりしていれば容易にかつ詳細な情報を得ることができる。

分子動力学を含む分子シミュレーションとはコンピュータを用いる理論的、数値的解法の 1 つの方法であり、計算実験法とも呼ばれる。すなわち分子レベルでの構成要素、分子の物質の運動方程式をもとにして集団運動の様子を解いていく方法である。この時、分子動力学法の結果は運動方程式を差分化し数値積分するにあたって、近似の精度は用いた差分方程式によって支配される。運動方程式を数値積分して粒子の運動を求めるので、熱平衡状態における熱力学量ばかりでなく原子・分子の動的挙動についても有用な情報を求めることができる。更に非平衡状態にある粒子系についてもシミュレーションを行うことができるのが分子動力学法の特徴である。

しかし、分子動力学による物理化学現象の解析において、その現象が分子動力的に計算可能であり、且つ計算の前提が明確であるかどうかという問題がある。分子動力学が成り立つかどうかは分子動力学の成立条件を慎重に検討する以外に方法がなく、結果から帰納的に判断することは難しいのである。また、分子動力学により計算された分子・原子レベルの現象とマクロな現象とが必ずしも線形加算的なつながりを持たないという問題もある。現在の計算機で取り扱える計算結果は限定された原子・分子数の範囲内での現象ということに成らざるをえないのが実情である。問題は、この結果がより大きなマクロな現象の一部（もしくはミクロ）を表すかということである。マクロな現象は確かに分子・原子

レベルでの現象の何らかの平均過程においてはマイクロ現象の単なる線形加算平均ではなく、問題はこうしたマイクロとマクロの繋がりを分子動力学にどう取り入れるかということである。こうした中でマクロ性が特に強調される熱流体の現象では、これらマイクロ・マクロでのつながりの問題は特に重要であり分子動力学の活用は慎重な考慮が必要である。しかし、その活用は計り知れない効果を持つ為、今後ますます盛んに研究されることと考えられる。

1. 3 研究背景及び目的

現在ディスプレイを代表にして液晶は私生活を始め工学的にもなくてはならない存在である。1.1 でも述べたが液晶は実用的に使用される為には容器、又は壁に挟まれた体系で使用される。その時の秩序形成は容器と界面からの影響を受ける。特に薄い体系ではこの作用を非常に強く受ける。界面による液晶分子の制御 (**anchoring**) は液晶にとって重要な性質の1つである。この制御された空間における液晶秩序形成は学術的観点からも興味のある課題であり、実際、実験的研究だけでなく理論的研究やシミュレーションも多くなされている。特にネマティック相における壁面効果についてはディスプレイへの応用という点もあり多く研究が為されている。しかし、スメクティック相の秩序形成及び層形成についての研究は現状ではほんの数例を見る程度である。本研究は分子動力学法を用いてスメクティック相形成の体系厚さ依存性を初めて論じたものである。

更にスメクティック相が層形成を行う際、体系が分子長の整数倍であるか、そうでないか。即ち、体系厚さでの液晶分子の整合—不整合の問題を取り上げた。本研究で使用するモデルのような分子長の3倍程度の限られた狭い体系の場合、壁面効果も出現するが狭い体系特有の現象というものも出現する。ここで壁面との相互作用による効果の要因としては様々な作用が複合しており、層形成、整合—不整合に関して未だ不明な点も多いのが現状である。本研究はその点に着目し **Gay-Berne** 模型を用いてバルク、壁に挟まれた体系でのシミュレーションを行いネマティック相、スメクティック相の秩序形成過程を調べた後、壁面間隔を変化させた系によるシミュレーションを実施しスメクティック相の層形成の解析を行う。更にスメクティック秩序を表す尺度として正規分布の線形結合という量を新規に導入し、有限に於ける相記述に工夫を凝らした。

2. シミュレーションモデル

本研究では一般的によく利用される Gay-Berne 分子を用いて分子動力学法によりシミュレーションを行う。まずバルク内でのシミュレーションを行いモデルが有効であることを確かめる。次にバルクに壁面のみを考慮した系でシミュレーションを行い、壁面効果の効果について確認する。最後に壁面の体系厚さを変化させてスメクティック相が系に整合しているとき、又は不整合のときの様子を調べ、その特徴を解析する。

シミュレーションを行う具体的な方法を説明する。分子動力学法は Newton の第二法則、つまり運動方程式を時間積分することにより分子の動きを追っていく。ここで Verlet 法を用いることにより次点の分子位置を導出する。Verlet 法で必要不可欠となるのは Δt 前の分子位置座標及び力 \mathbf{F} である。これは分子間相互作用より導出する。分子間の Gay-Berne ポテンシャルを座標で微分することで力 \mathbf{F} を導出できる。この Gay-Berne ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルを異方的に発展させた形であり、その章では同時に Lennard-Jones ポテンシャルも加えて説明する。分子の位置座標を決定する際、液晶セルの境界条件について考える必要がある。バルクとそれを壁で挟んだ体系でのシミュレーションには無限のセルを仮定する周期境界条件を使用する。壁に挟まれた体系では z 平面に仮想壁面を作りシミュレーションを行った。この仮想壁面は以前 Miyazaki と Yamashita が導出した射影分子を使用し、垂直配向構造を想定した滑らかなものを作った。その際、 x 、 y 平面は周期境界条件を使用した。そしてシミュレーション結果を解析するために分子の傾き具合を測る秩序パラメーターを定義する。これは系全体がどの程度配向しているかを見る値であり 2 次のルジャンドル関数を使用して表現する。また壁面間隔を変化させた系ではスメクティック秩序パラメーターとして新たに定義した正規分布の線形結合という量をパラメーターに用いて解析した。

また、本研究ではシミュレーションを実行する際のプログラムは、Miyazaki により行われたシミュレーションのプログラムを入手し、それを改良して壁面効果を更に考慮したものである。

2. 1 分子間相互作用

分子間相互作用は Gay-Berne 模型を使用した。Gay-Berne ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャルを改良したものであるので先に述べたように同時に説明することにする。

・ Lennard-Jones ポテンシャル

分子間相互作用とは粒子間相互作用のことであり、厳密に記述する場合、電氣的に中性な分子についてのエネルギーは、原理的には量子力学的な計算により第一原理から構成することが出来る。しかし、その計算は非常に困難であるので、通常は簡単な現象論的なものを採用する事が一般的である。

最も重要なことは r が小さいところでの強い斥力と r が大きいところでの弱い引力である。小さい r での斥力はパウリ (Pauli) の排他原理によるものであり、つまり、2つの分子の電子雲は重なりを避ける為に変形しなければならず、結果として電子のいくつかは異なる量子状態に入ることになる。これらの効果により運動エネルギーが増大し、電子間にはコアの(芯の)斥力と呼ばれる実用的な斥力が生じる。 r が大きい時に支配的となる弱い引力は、各分子がお互いに分極を起こすことによるものである、この引力はファン・デル・ワールス (van der waals) 力と呼ばれている。

これらの現象をよく表す現象的な $u(r)$ の形の 1 つが Lennard-Jones ポテンシャルである。

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right]$$

これが一般的な Lennard-Jones ポテンシャルである。ポテンシャルの谷の深さを ε 、 σ はその時の原子・分子間位置を与えるパラメーターである。特に $m=12$ 、 $n=6$ のものを 12-6 型 Lennard-Jones ポテンシャルとしてよく用いられる。先に述べたように、これは現象論的な形の 1 つであり、この 12、6 という形は便利的に決定されたにすぎない。 $r = \sigma$ でポテンシャル・エネルギーは 0 となり、さらに $r > 3\sigma$ でほとんどエネルギーは 0 となることに注意する。 ε はポテンシャル・エネルギーの極小点でのポテンシャルの深さであり、極小は $r = 2^{1/6}\sigma$ でのところに生じる。この σ と ε をプログラム上で表現するため、 σ を分子の半径としたとき ε をその比で表現している。

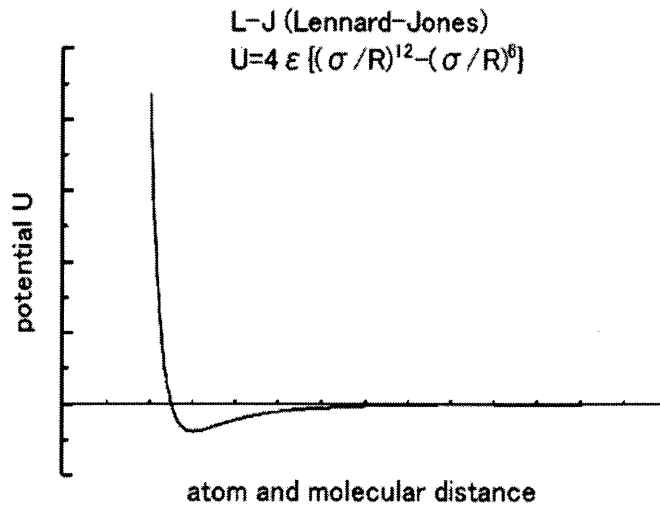


FIG.2 Lennard-Jones

・ Gay-Berne ポテンシャル

Lennard-Jones ポテンシャルを異方性的に発展させた分子間相互作用の形である。液晶が中間相を形成するための分子に対する条件は、構成分子が球対象からずれていることである。いろいろな形の分子が液晶相を示すように見えるがほとんどは棒状と考えてよい。よって液晶に対するシミュレーションの多くは円筒型対称分子を使用している。そして、この **Gay-Berne** ポテンシャルは回転楕円体の形をした 1 軸性の分子について考慮したものである。その複雑な分子の相互作用を分子の重心の位置と対象軸の方位のみを関数として解析的に書き表したものである。

回転対称軸を持つ 1 軸性の分子を考えると、 i 番目の分子の対称軸の向きを表すベクトルと重心の位置を表す座標をそれぞれ \hat{u}_i 、 \hat{r} とする。また、 j 番目の分子と i 番目分子の重心間の相対位置を表すベクトルの絶対値を $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ で表し、その方向の単位ベクトルを \hat{r} で表す。このとき、これらの 2 分子の **Gay-Berne** ポテンシャルは次式で表される。

$$U(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = 4\epsilon(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) \left[\left\{ \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_0} \right\}^{12} - \left\{ \frac{\sigma_0}{r - \sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) + \sigma_0} \right\}^6 \right]$$

ここで \hat{u}_i 、 \hat{u}_j は 2 つの集団の配向を示す単位ベクトルであり、 \hat{r} は分子の位置を表すベクトルである。

ここで長さを表すパラメーター $\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})$ は

$$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r}) = \sigma_0 \left[1 - \frac{1}{2} \chi \left\{ \frac{(\hat{r} \cdot \hat{u}_i + \hat{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} + \frac{(\hat{r} \cdot \hat{u}_i - \hat{r} \cdot \hat{u}_j)^2}{1 + \chi(\hat{u}_i \cdot \hat{u}_j)} \right\} \right]^{-\frac{1}{2}}$$

と表される。

ポテンシャルの谷の深さ ε は

$$\varepsilon(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r}) = \varepsilon_0 \varepsilon^\nu(\hat{u}_1, \hat{u}_2) \varepsilon^\mu(\hat{u}_1, \hat{u}_2, \hat{r})$$

で表すことができる。また、

$$\varepsilon_0 \varepsilon^\nu(\hat{u}_1, \hat{u}_2) = \varepsilon_0 \left\{ 1 - \chi^2 (\hat{u}_1 \cdot \hat{u}_2)^2 \right\}^{-\frac{\nu}{2}}$$

である。

$\sigma(\hat{u}_i, \hat{u}_j, \hat{r})$ の式中に導入される非等方性パラメーター χ は

$$\chi = \left\{ \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_s} \right)^2 - 1 \right\} / \left\{ \left(\frac{\sigma_e}{\sigma_s} \right)^2 + 1 \right\} \quad \chi > 0$$

で表される。

χ は分子間斥力の異方性を調整するパラメーターで形状の異方性を決定する。すなわち、 $\chi > 1$ のときは棒状の分子を表す、また $\chi < 1$ のときは円盤状の分子を表す。これにより棒状分子を表現する。 σ_e は **ned-to-end** の配置の時のパラメーター、 σ_s は **side-by-side** の配置の時のパラメーターを表す。

同様に谷の深さ ε 中の異方性パラメーター χ' は

$$\chi' = \left\{ 1 - \left(\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_s} \right)^2 \right\} / \left\{ 1 + \left(\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_s} \right)^2 \right\}$$

となる。

χ' は引力のポテンシャルの深さの異方性を調整するものであり、 ν, μ は調整用の指数である。

ν, μ は適当な値を入れることで性質を変えることができる、目的にあった性質の **Gay-Berne** ポテンシャルを使用しなければならない。**Gay-Berne** ポテンシャルでは、等方相、ネマティック相、スメクティック相などを表現することが出来る。今回は **Luckhurst** によるシミュレーションの値を参考にし、 $\nu = 2, \mu = 1$ を使用した。

2. 2 Verlet 法

Verlet 法とは非常によく利用される基本的なアルゴリズムの 1 つである。この方法は方向性の無い系と方向性のある剛体系の粒子の並進運動に用いられる。

周期境界条件を用いて任意の時刻 t における基本セル内の粒子 i の位置ベクトル $R_i(t)$ として粒子に働く力を $F_i(t)$ とすると Newton の運動方程式の第 2 法則より

$$F_i(t) = m_i \ddot{R}_i(t)$$

一方、微小時間幅 Δt 後の粒子の位置 $R_i(t + \Delta t)$ は Taylor 展開により

$$R_i(t + \Delta t) = R_i(t) + \dot{R}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{R}_i(t)(\Delta t)^2}{2!} + \frac{\dddot{R}_i(t)(\Delta t)^3}{3!} + \dots$$

になる。同様に

$$R_i(t - \Delta t) = R_i(t) - \dot{R}_i(t)\Delta t + \frac{\ddot{R}_i(t)(\Delta t)^2}{2!} - \frac{\dddot{R}_i(t)(\Delta t)^3}{3!} + \dots$$

これらの両辺を加えて、 Δt を十分小さい値にとれば

$$R_i(t + \Delta t) = 2R_i(t) - R_i(t - \Delta t) + \frac{(\Delta t)^2 F_i(t)}{m_i}$$

が導かれる。つまり、時刻 $(t - \Delta t)$ における位置座標、および t における i に働く力 $F_i(t)$ を知れば次の時間 $(t + \Delta t)$ における位置座標を知ることが出来る。

これを繰り返せば、 i の位置座標の時間経過すなわち軌跡を知ることができる。この方法は Verlet 法と呼ばれる。

式からわかるように多くの計算を必要とする部分は、力 $F_i(t)$ を求める部分である。ここは前節で紹介した Gay-Berne ポテンシャルを座標で微分することから求められる。

また、これらより速度は

$$v_i(t) = \frac{R_i(t - \Delta t / 2) - R_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

から求めることができる。

2. 3 壁面モデル化

・バルクでのシミュレーション

通常、分子動力学法で原子・分子の集合体を扱う場合、対象物質は 10^{23} 個程度の原子・分子からなる。しかし当然、計算機ではこれら全部は扱えないので、基本セルの周りにレプリカを配置することにより周囲の分子との相互作用を仮定する。これを周期境界条件と言い、現象が空間的に周期性を持つときはもちろんであるが分子数の少ない系を見かけ上、無限の分子数に見立てる時にも使用される。バルクでのシミュレーションでは上下左右共に壁がない無限の体系を仮定しているので、この周期境界条件を用いる。

通常、ユニットセルには立方体セルと斜方体セルがある。立方体セルは液体に、斜方体セルは結晶に用いる。尚、斜方体セルの場合、運動方程式は直交座標系で扱うと複雑になるので格子座標系に変換して使用する（今回は使用しないので説明は省く）。本研究のシミュレーションは液晶分子を仮定しているので立法体セルを使用する。

FIG. 3 を見た通り、周期的な大きさ、あるいは考えている分子系の空間の大きさを L とするとき、基本位置 $X_i (i = 0, 1, 2, \dots)$ にある分子を

$$x_i = \pm nL \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

に配置する。

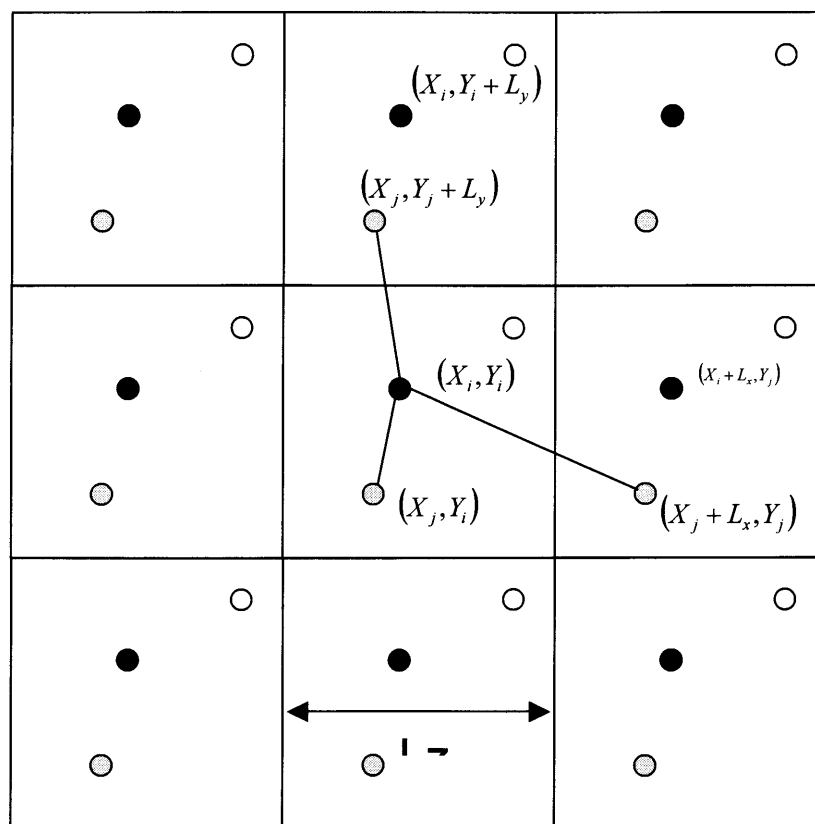


Fig.3 周期境界条件

・壁面モデル

壁面の例として homeotropic anchoring 壁のモデル化を Z 軸上下に Gay-Berne 分子を 2 重に敷き詰めることにより表現したものがある。ただし、この場合、液晶分子に見立てた Gay-Berne 分子が壁面にめり込んでいくというアクシデントが発生したのでそれを引き戻す作業がシミュレーション上で必要となった。これではシミュレーションとして不自然である。

その事を考慮し、今回は分子が壁にめり込むことがないような壁を想定する。具体的には z 軸上の壁面位置に Gay-Berne 分子を射影し、その射影した Gay-Berne 分子と相互作用することで垂直配向構造を想定した滑らかな壁面を考察する。この場合、射影した分子と相互作用するので壁にめり込むことはない。ただし、1つの分子と相互作用しても壁面効果としては弱いので周囲の Gay-Berne 分子の 5 倍の相互作用効果を持つ Gay-Berne 分子を射影し壁面に配置する。つまり、分子間相互作用を F 、壁面との相互作用を FW とするならば、トータルの作用 f は

$$f = F + 5 \times FW$$

ただし、x y 方向に関してはバルクと同様に周期境界で無限のセルがあると仮定する。これは以前に Miyazaki と Yamashita が導入した射影分子の方法を用いた。

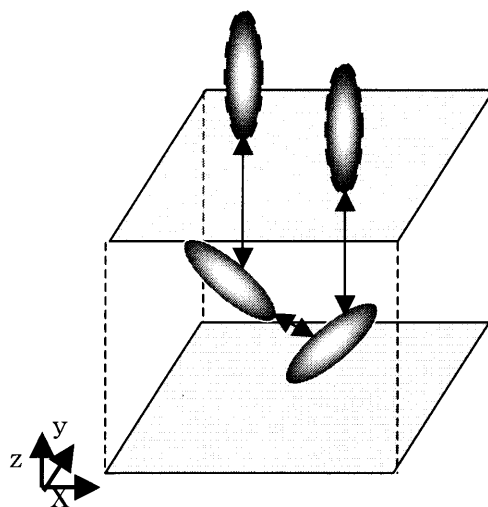


FIG.4 壁面モデル化

2. 4 秩序パラメーター

本研究では前述したように、回転楕円体の分子をモデル化し、シミュレーションを行った。その際、等方相では分子の配向はすべての方向に等確率であり、更に重心の空間分布も同様に等確率であることから、系は回転及び併進の対称性を持っていると考えられる。

一方、ネマティック相では分子が一定の方向に配向し、系の回転方向は破られる。その際、分子の配向方向を表すベクトルを配向ベクトルといい、一般に \mathbf{n} で表す。これは各分子が \mathbf{n} の方向を向いているというわけで無く、系全体の分子の配向の平均の値であるという意味である。その為、解析を行うには分子全体が \mathbf{n} の方向に配向している度合いを見るパラメーターが必要になってくる。そこで、次式の S を配向の秩序度合いを表すパラメーターとして定義する。

$$S = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_2(\cos \theta_i) \right\rangle$$

ここで N は全体の粒子数、 θ_i は i 番目の分子と \mathbf{n} との角度、 $\langle \dots \rangle$ は統計力学的平均を表す。また P_2 は2次のルジャンドル関数であり

$$P_2 = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$$

である。このパラメーターを用いた場合、 $S=0$ で配向秩序がなく分子がバラバラの状態を表し、 $S=1$ で完全配向。つまり系全体が同じ一定方向に向かって配向していることを示している。

更にネマティック相の配向秩序を記述するものとして、ドジャンにより導入されたテンソル秩序パラメーターも用いることができる。これは配向秩序を表すのに2つのパラメーター \mathbf{n} と S を同時に記述するものである。

$$Q = \langle Q_{\alpha\beta} \rangle = \frac{3}{2} \left\langle u_{\alpha}^i u_{\beta}^i - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle$$

と表される。ここで α, β は各 x, y, z を表し、 $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ記号である。

\mathbf{u} は、分子の長軸方向への単位ベクトルを表す。本研究でもこれらのパラメーターを利用し配向秩序具合を確認し、相転移等の現象を解析した。

次にスメクティック相の層形成時における秩序具合を測るスメクティック秩序パラメーターを定義する。粒子の Lz 方向へ射影した分子分布をガウシアンほどの程度フィットされているかをスメクティック秩序パラメーターとした。ガウシアン山の1つに含まれる粒子数を ρ_0 とした場合

$$\rho_0 / \{(\text{粒子数})/(\text{山の数})\}$$

で表現される。

つまり、ピーク数 N_p の粒子分布があるとする時、

$$\hat{\rho}(x) = \rho_0 \sum_{i=1}^{N_p} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(x - iax_0)^2}{2\sigma^2}\right)$$

を粒子分布の山にフィットするように定めた値をスメクティックパラメーターと定める。
 実際の実験値を $\rho(x)$ とするなら

$$F = \int (\rho(x) - \hat{\rho}(x))^2 dx$$

この F を最小化するそれぞれの値つまり

$$f_{\rho_0}(x) = \frac{\partial}{\partial \rho_0} F$$

$$f_a(x) = \frac{\partial}{\partial a} F$$

$$f_{\sigma}(x) = \frac{\partial}{\partial \sigma} F$$

$$f_{x_0}(x) = \frac{\partial}{\partial x_0} F$$

を導出し、もっとも近似した式を導出する。

なお、壁面の効果が **Gay-Berne** 分子に作用して壁面付近は秩序も高く、壁面間隔を変化させても高い秩序を保っていたので壁面付近の分子は除き、中間の分子分布についてこのパラメーターは考慮することにする。

3. 計算結果

以下にシミュレーション結果を示す。最初にバルク系でのシミュレーション結果について解析を行う。このバルクでのシミュレーション結果をこれまでに行われた同様のシミュレーション結果と比較することにより液晶分子のモデルとして正確に機能しているかを確認する。次に壁面に挟まれた体系でシミュレーションを行い壁の効果を確認する。最後に壁面間隔を変化させた結果を考察しスメクティック相の層形成における体系の厚さ依存性、壁面間隔への整合—不整合を解析する。

3. 1 バルク系でのシミュレーション

バルクでのシミュレーション結果を FIG.5 に示す。

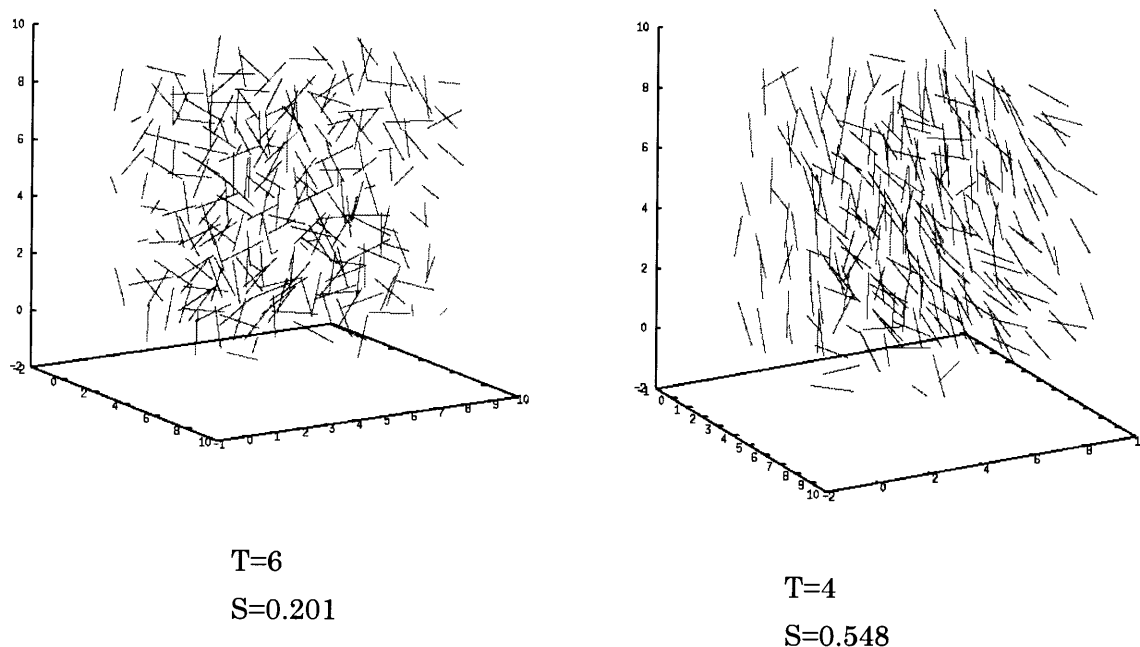
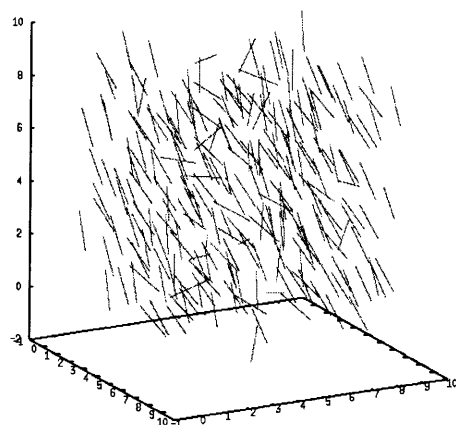


FIG.5 T=4 T=6 のバルク結果

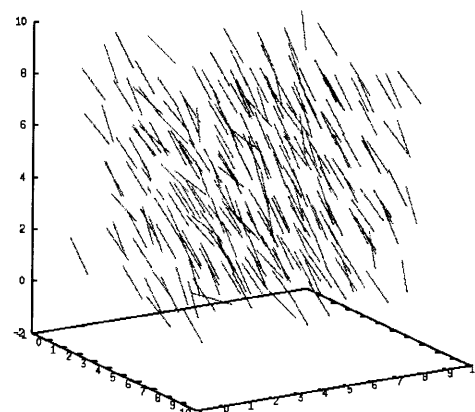
まず T=6 におけるスナップショットに注目する。スナップショットの様子を見て明らかであるが分子の方向、位置ともにバラバラであり、液晶分子の秩序は見当たらない。この時の秩序パラメーターは $S=0.201$ と大変低く、セルの状態が等方相であることを示している。T=10 から T=6 までのシミュレーション結果はこれにとほぼ同じ結果が出力した。つまり T=6 までは等方相が続いていることである。T=5 に温度を下げたときも同様の結果であった。多少秩序パラメーターが大きくなるがスナップショットを見る限り、分子がバラバラであり等方相であった。

次に T=4 まで温度を下げたものが FIG.右のスナップショットである。分子の重心秩序は

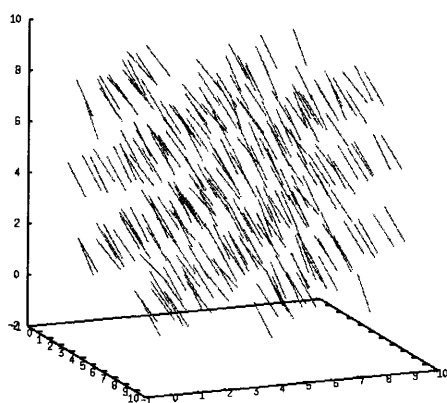
ないものの分子が一定方向を向いていることがわかる。秩序パラメーターも $S=0.548$ と $T=6$ に比べ倍以上になっている。分子も一定方向を向いているのを見るとこれはネマティック相である。 $T=5$ でも等方相であったので、この $T=5 \sim 4$ の間でシミュレーションを行ったがその中間に位置する $T=4.5$ 近辺で秩序パラメーターが大きくなるジャンプすることがわかり、バルクでの等方相からネマティック相への相転移が $T=4.5$ 付近であると思われる。



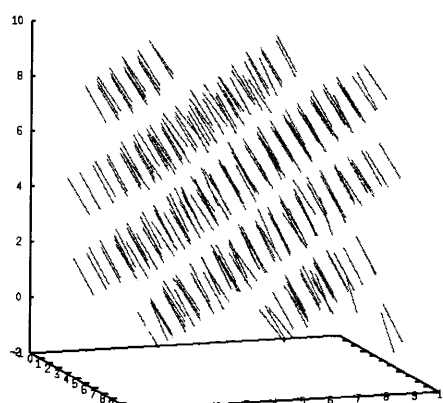
$T=3$
 $S=0.829$



$T=1$
 $S=0.876$



$T=0.5$
 $S=0.931$



$T=0.1$
 $S=0.987$

FIG.6 $T=3$ $T=1$ $T=0.5$ $T=0.1$ のバルク結果

次に $T=4$ から更に温度を $T=0.1$ まで下げたスナップショットを FIG. 7 に示す。 $T=3$ 付近で秩序パラメーターは $S=0.8$ 程度の非常に高い値となり完全に 1 方向にダイレクターが

向いている。そこから更に温度を下げるとこれまでと同様に秩序パラメーターが上昇する。しかし、 $T=1$ 前後で層状のようなものが形成されているのがスナップショットに出現した (FIG. 6 右上スナップショット)。これは $T=0.5$ まで温度を下げるとよりはっきりとした層状が確認できスメクティック相が出現したことを示している。この時の秩序パラメーターは $S=0.987$ と非常に大きな値をとっている。ここで最終的に $T=0.1$ でのスメクティック相の分子分布をグラフに示した。分子のダイレクター方向へ粒子を射影した分布グラフである。層状に分子が分布していることがこれで確認できる。

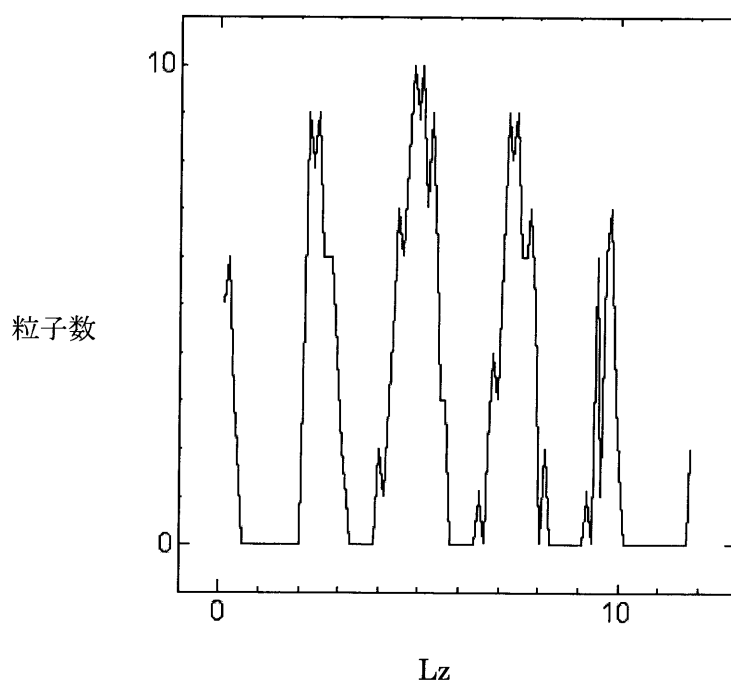


FIG.7 バルクでのスメクティック相粒子分布

Luckhurst の結果によると $T=2$ で $S=0.41$ 、 $T=1.5$ で $S=0.81$ 、 $T=1$ で $S=0.91$ 、 $T=0.5$ で $S=0.98$ の結果が得られている。シミュレーションの設定、個々のパラメーターの違いなど細かな条件設定の違いにより一致は見られないが等方相からネマティック相、スメクティック相への転移、秩序パラメーターの一様の増加などから、このシミュレーションでの温度変化と秩序形成の流れは有効であるとする。

3. 2壁に挟まれた系でのシミュレーション

次に、バルクのセルを壁面で挟んだ体系での結果を示す。純粹に壁面効果を確認するためにバルクと同様のセルの大きさ及び分子密度等、同条件化で一連のシミュレーションを行った。これにより壁面効果が有効に作用しているか考慮する。その結果を以下に示していく。

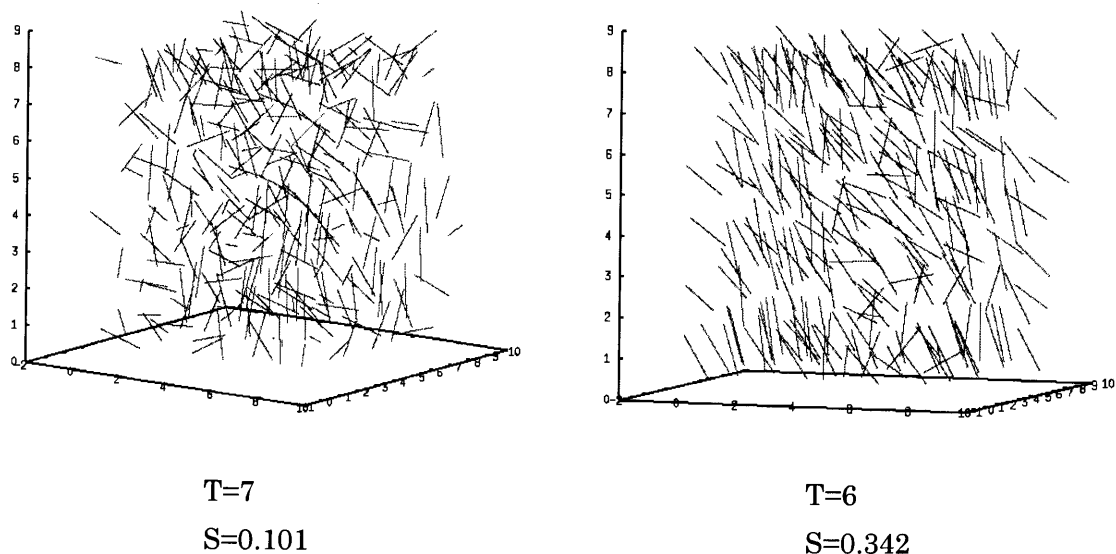
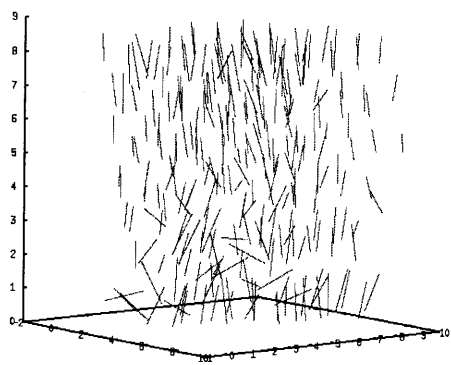


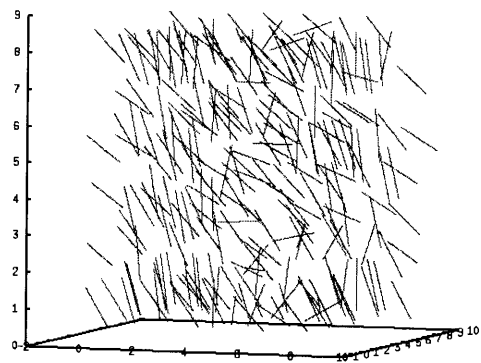
FIG.8 $T=7$ 、 $T=6$ 壁面で挟まれた系のスナップショット

バルク同様 $T=10$ の高温からシミュレーションを開始した。 $T=7$ 、 $T=6$ の結果を FIG. 8 に示す。 $T=7$ では $S=0.101$ と非常に小さい値である。 $T=10$ からこの近辺の温度までは秩序パラメーターの値も低く秩序は見られず等方相である。しかし、バルクとは違い壁面周辺では分子が壁面方向に向かって配向し始めているのがスナップショットより確認できる。

次に $T=6$ でのスナップショットに注目する。分子が z 方向に配向しているのがわかる。 $T=7$ でのスナップショットで見られたような壁面付近での壁面効果が顕著に出ている。少しではあるが壁面近辺で層の様になっているようにも見える。そして秩序パラメーターもバルクのものに比べ1回り高い $S=0.342$ でありネマティック相を形成した。



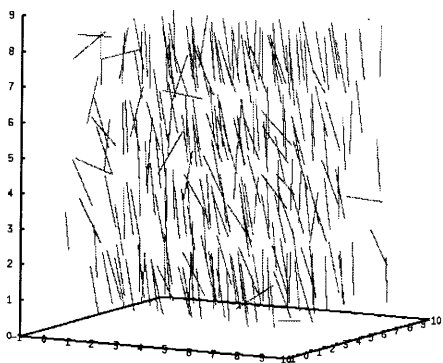
T=5
S=0.795



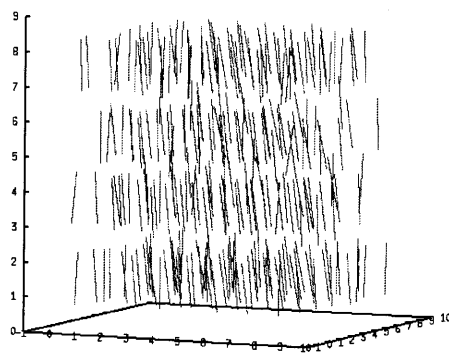
T=6.5
S=0.645

FIG.9 T=5、T=6.5 壁面で挟まれた系のスナップショット

次に $T=5$ における結果を FIG. 9 に示す。この温度ではほぼ完全に z 軸方向に分子が配向しており、 $S=0.795$ と $T=6$ での $S=0.342$ に比べ、かなり大きく秩序パラメーターが上がっている。更に層状のものも出現した。ここで $T=6$ から $T=5$ で秩序パラメーターが一気に大きくなったのでその間の $T=6.5$ についてもシミュレーションし結果を調べた。それが FIG. 9 右図である。ここでの秩序パラメーター S は $S=0.645$ であり、 $T=5$ と $T=6$ の中間の値を示した $T=6$ から温度を下げることで秩序パラメーターが大きく秩序が上がったことがわかる。



T=3
S=0.849

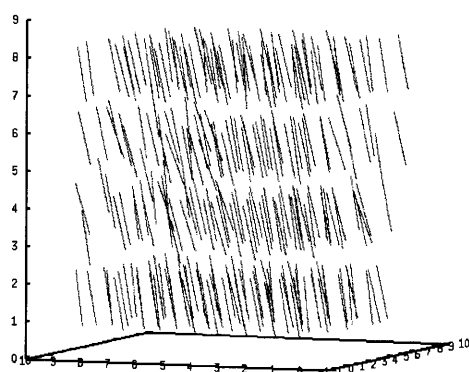


T=1
S=0.928

FIG.10 T=3、T=1 壁面で挟まれた系のスナップショット

T=5 より T=3 まで温度を下げると、秩序は更に上昇し、 $S=0.849$ まで大きくなりスナップショットを見てわかるように完全に層状を形成しスメクティック相が出現している。T=1 まで下げるとより完全な4層になっているのがわかる。

ここではT=0.5 までシミュレーションを行ったスナップショットとその分子のLz 方向に沿った粒子分布を示す。

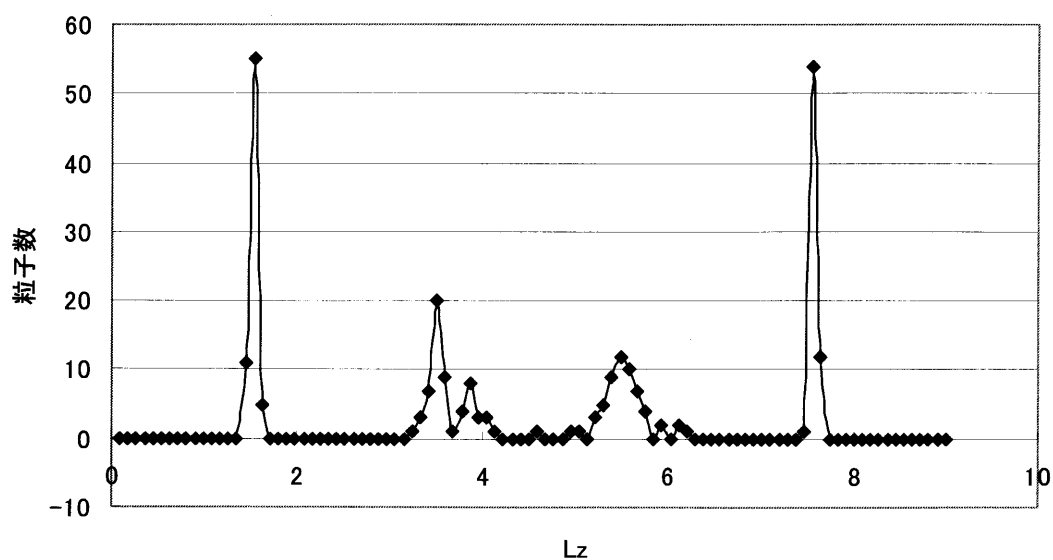


T=0.5

$S=0.849$

FIG.11 T=0.5 壁面で挟まれた系のスナップショット

T=0.5における粒子数分布



この表より4層ができているのが分子分布の山が4つできていることより簡単にわかる。

そして壁面付近の2つの山を見ると壁面付近は分子密度が壁面効果により分子が集中して集まっていることもわかる。

また、これまでの結果からバルク系では配向方向が任意の方向であったのに対し、この壁面を付けた体系では一様に z 軸方向であることや、高温でも壁付近で秩序形成が見られたことから有効に壁面がモデル化されていることが確認された。特に分子を壁面に射影したものと相互作用させたことにより、問題点になるであろうと思われた Gay-Berne 分子が壁にめり込んでいく現象が起こらなかった。これにより z -軸異方性を持った壁面効果をモデル化できたことが確認できた。

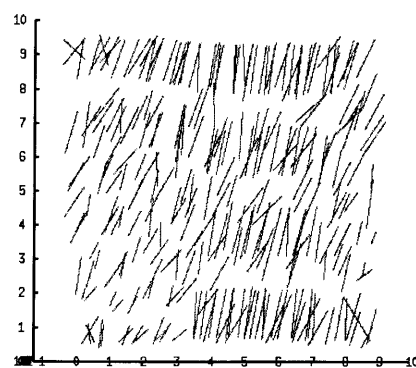
3. 3壁面間隔を変化させた系でのシミュレーション

最後にスメクティック相の層形成における系の体系厚さ依存性を考察するため、壁面間隔 L_z を変化させたシミュレーションを行った。これまでのシミュレーションが分子長 3 に対して、その分子長の 3 倍に当たる $L_z=9$ の立方体のセルで行っていたのに対し、 L_z の長さを $L_z=0.5$ ずつ変化させシミュレーションを行った。つまり、これまでのシミュレーションで行った $L_z=9$ から $L_z=16$ まで行った。

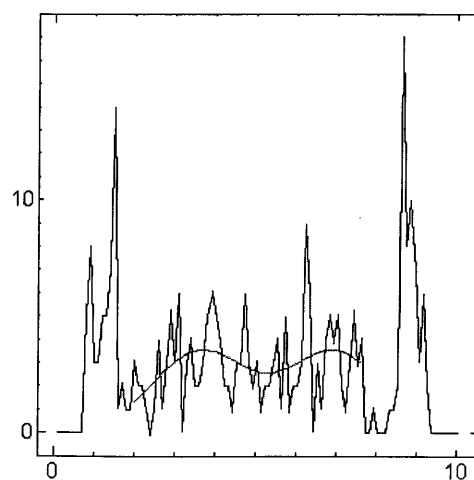
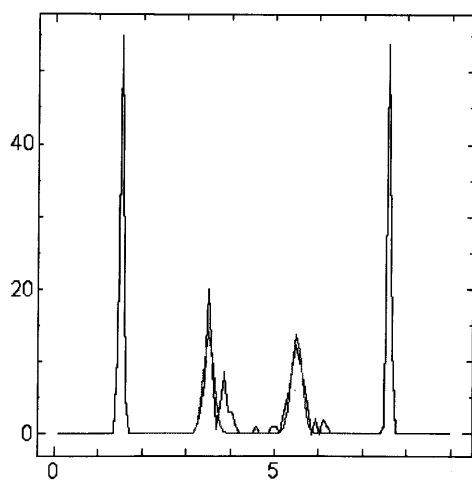
最初に $L_z=9$ から分子長 3 分増した $L_z=12$ までのシミュレーション結果及びスナップショットを $L_z=1$ 間隔で示す。更にその L_z 方向への粒子分布を示したグラフも同時に示すことにする。この時、粒子分布のグラフにはフィットさせたスメクティックパラメーターの正規分布も重ねて表示してある。



$L_z=9$
 $S=0.232$



$L_z=10$
 $S=0.041$



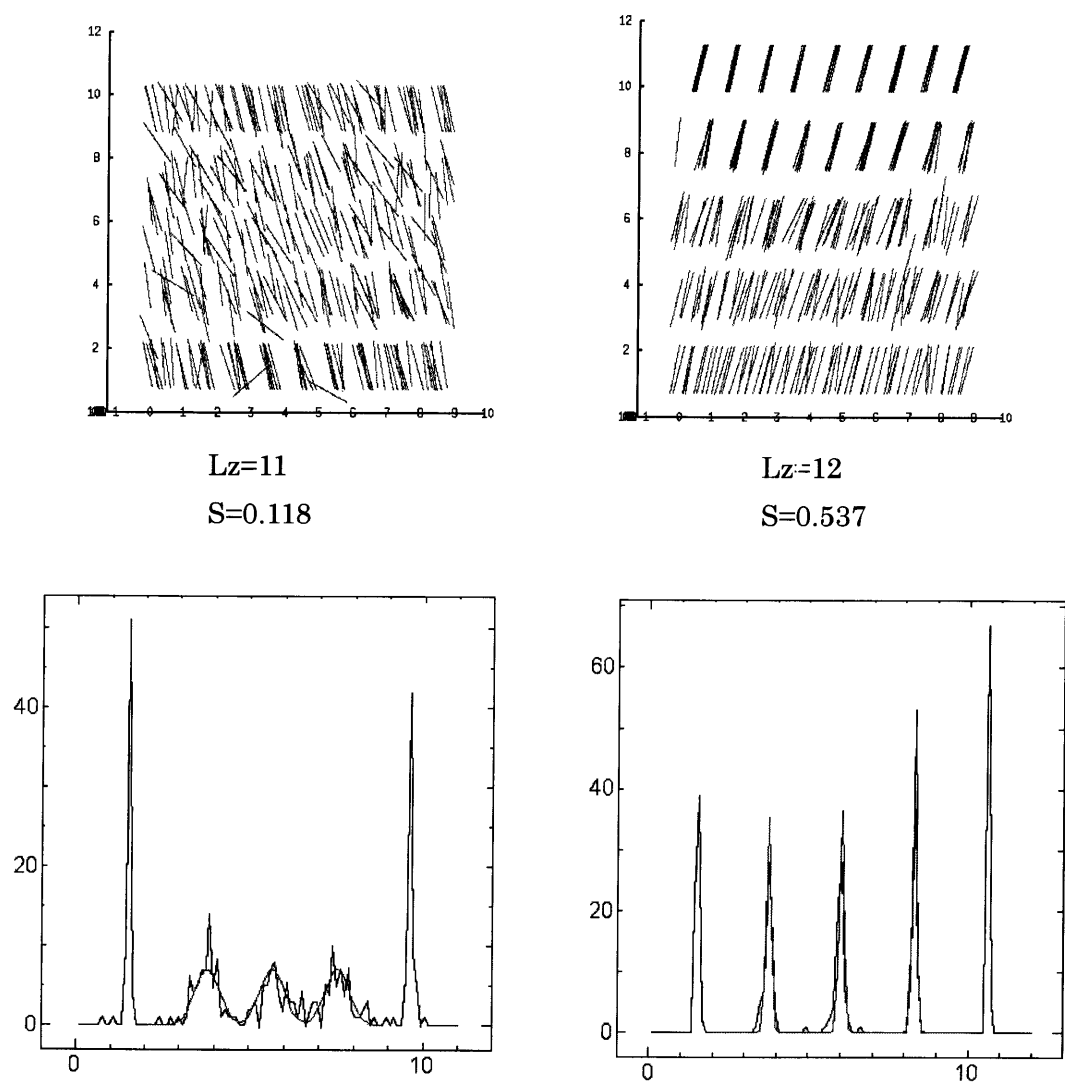


FIG.11

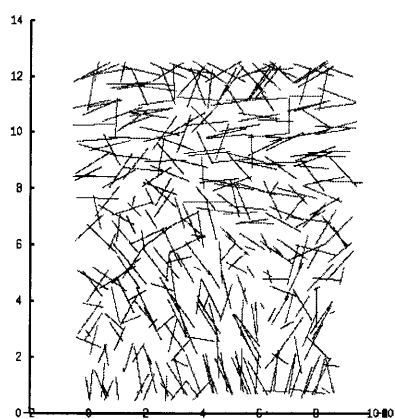
$Lz=9,10,11,12$

壁面を変化させた系での結果

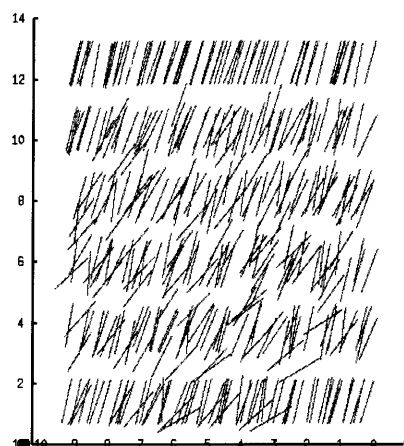
このとき、分子長 3 の倍数に当たる $Lz=9$ では 4 層、そして 4 倍に当たる $Lz=12$ では 5 層のスメクティック相が出現した。粒子分布に注目しても 4, 5 つの分子密度の高い山がはっきりと出来ていることから確認できる。次にどのグラフを見てもわかるように壁面付近は総じて高い密度を保っているのがわかる。 $Lz=10\sim11$ では体系の中間に当たる分子がバラバラになり位置の秩序は見られない。しかし、5 層ができる $Lz=12$ の直前に当たる $Lz=11$ ではスナップショットを見る限りは分子の方向はバラバラだが粒子分布を見ると 5 層が出現しようとしているのがわかる。

スメクティック秩序パラメーターに注目すると壁面間隔に整合している $Lz=9,12$ は山にフィットし、秩序パラメーターが大きな値を示している。逆に不整合な $Lz=10,11$ は大変小さい値が出た。

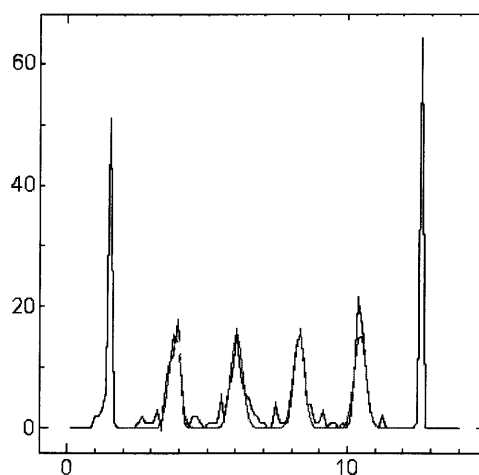
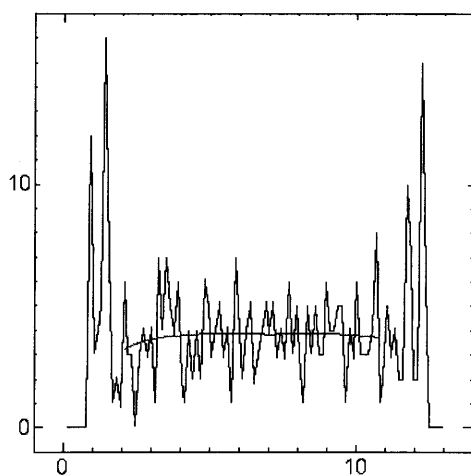
次に $Lz=13$ から $Lz=16$ までの様子を FIG. 12 に示す。

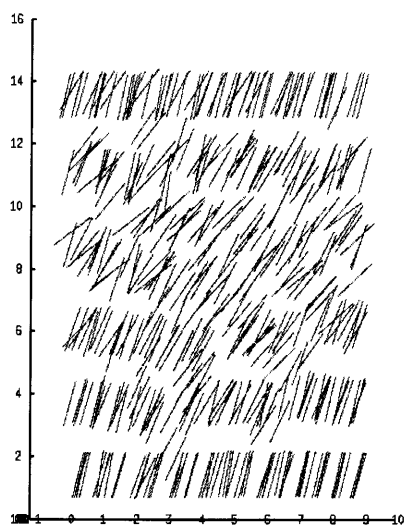


$Lz=13$
 $S=0.849$

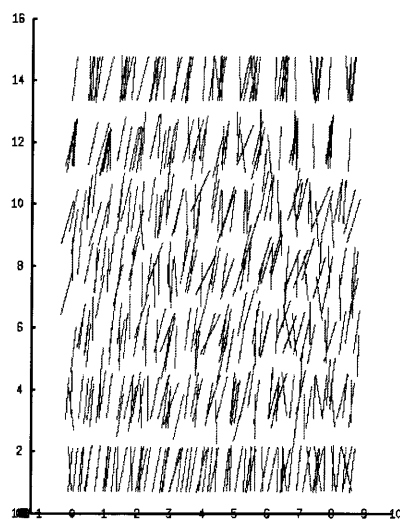


$Lz=14$
 $S=0.849$





Lz=15
S=



Lz=16
S=

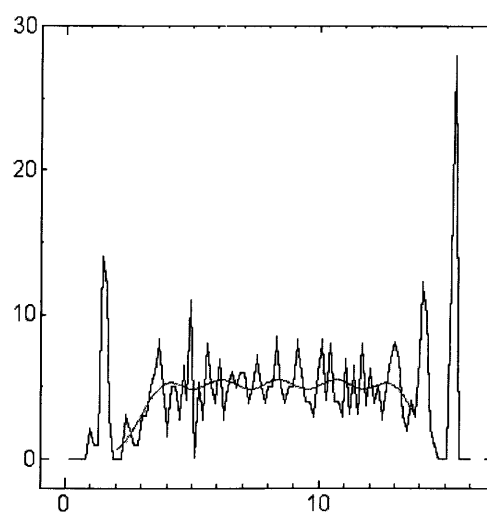
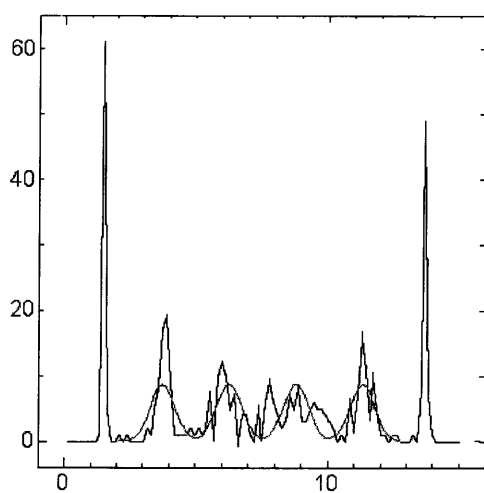


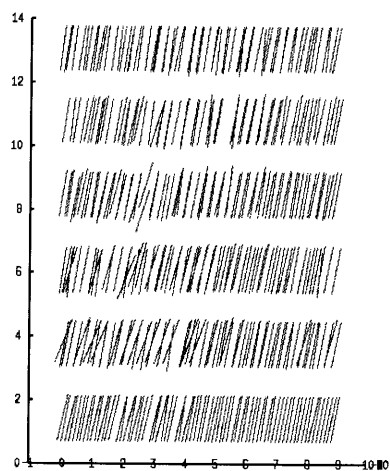
FIG.12

Lz=13,14,15,16

壁面を変化させた系での結果

今度は $Lz=12$ で5層が出現してから6層、そして7層が出現する経過がわかる。この場合も壁面付近は高い分子密度と秩序を示している。5層が出現した際、中間の場所では3つの層に秩序がなくなり、次に4層が出現している。5層から6層の間のスメクティック相は非常にバラバラになっている。そして中間の層が壊れ始めていることから $Lz=16$ 以降

で今度は 7 層が生成されるであろうと理解できる。ここに示したスナップショットよりも 5 層のスメクティック相がはっきり出現した $Lz=14.5$ のスナップショット及び粒子分布を FIG. 13 に示す。これは非常に高い秩序パラメーターを示し、層間隔に整合しているのがよくわかる。粒子分布に至っても 1 点に集中し 5 つの大きな山ができています。



$Lz=15$

$S=0.812$

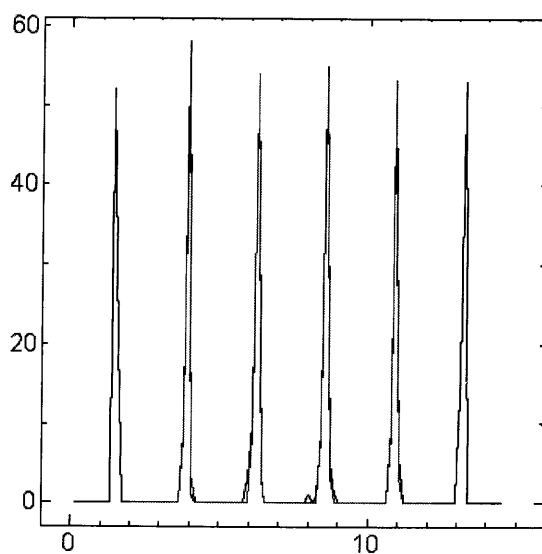


FIG.13

$Lz=14.5$

壁面を変化させた系での結果

体系厚さを変化させ、スメクティック相を出現させることにより、体系に整合な壁面間隔の場合、高い秩序パラメーターを示し、はっきりとした層状のスメクティック相が出現した。逆に不整合な場合、秩序は小さく層状も形成されない。しかし、どちらの場合も壁面効果により、壁面付近では高い分子密度と秩序が維持されていた。

4. 考察

体系厚さを変化させたシミュレーション結果から求められたスメクティック秩序パラメーターと L_z の関係を FIG. 14 に示す。

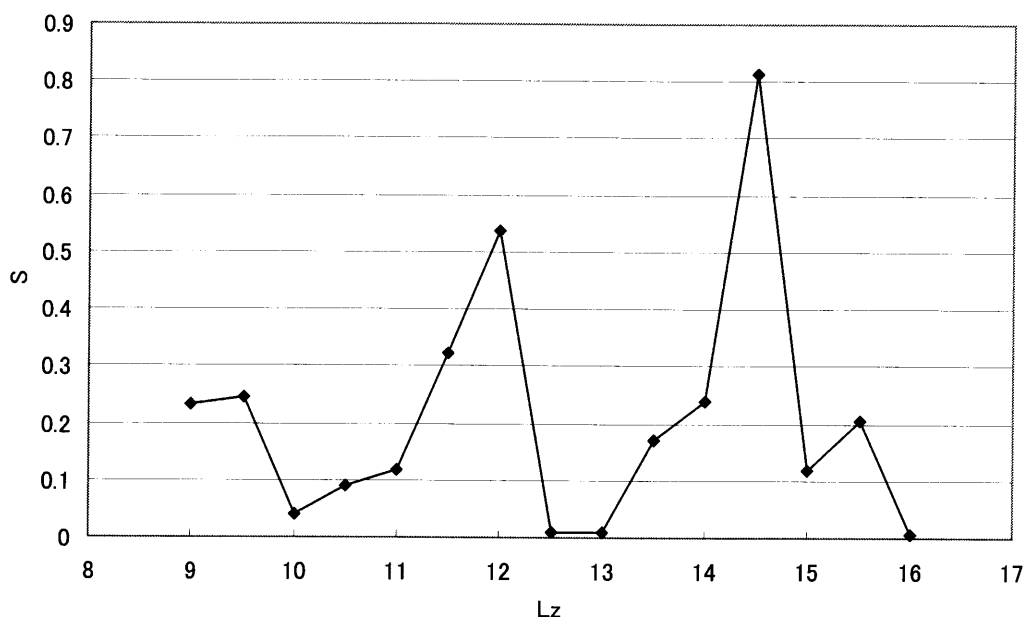


FIG.14 壁面間隔によりスメクティック秩序パラ

このグラフに注目するとパラメーターが大きな値のところではっきりとしたスメクティック層が出現していた。具体的には $L_z=12$ で 5 層、 $L_z=14.5$ で 6 層が出現した。しかし、スメクティック相が分子長 3 のような倍数で周期的に層が出現していないのは何故か。 $L_z=9$ で 4 層、 $L_z=12$ で 5 層出現したのなら $L_z=15$ で 6 層出現してもおかしくないように思われる。しかし、これはバルク、壁面のシミュレーション結果より以下のような理由があると想定される。

バルクでのシミュレーション結果の FIG. 7 において $T=0.1$ における分子分布に注目する。この時スメクティック相の層間隔は層間 2.6 前後である。しかし、次に行った壁面に挟まれた体系でのシミュレーションでは層間隔が 2.0 前後である。つまり、壁面効果があるほうがスメクティック相の層間隔が狭いことがわかる。

これらを考慮すると、壁面間隔を変化させシミュレーションを行った場合、体系厚さが大きくなるとその体系の中間に位置する分子は壁面からの距離が長く影響が薄い。それはむしろバルクに近い状態であると考えられる。それぞれの層間隔を調べると $L_z=9$ は 2.0、 $L_z=12$ では 2.2、 $L_z=14.5$ では 2.4 の層間隔でそれぞれスメクティック相を形成しているの

である。体系が長くなるにつれて壁面効果が薄れ、スメクティック相の層間隔が広がってしまっただけでスメクティック相が一定周期で出現しなくなったと考えられる。それらを考慮した上でのスメクティック相の振動性が今回のシミュレーションで確認された。

次に体系厚さに整合した $Lz=12$ と 14.5 においてそれぞれ $T=10$ から温度を下げてシミュレーションの比較を行った。ここでその温度と秩序パラメーターの依存性について検討する。それぞれの体系厚さでの温度と秩序パラメーターの関係を FIG. 15 に示した。ここで●が $Lz=9$ 、■が $Lz=12$ 、▲が $Lz=14.5$ をそれぞれ示す。

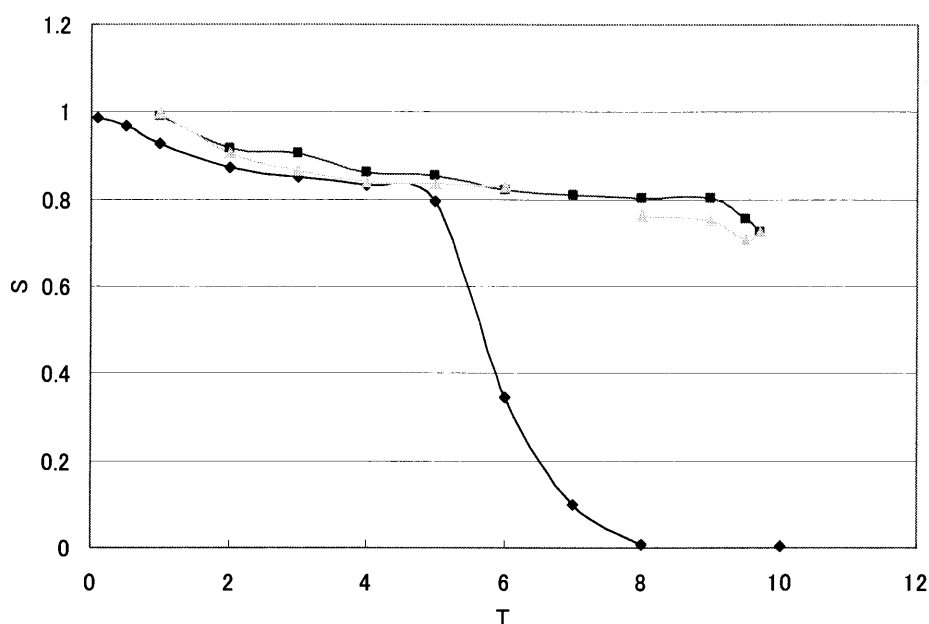


FIG.15 $Lz=9,12,14.5$ での秩序パラメーターS の温度依存性

これを見ると $Lz=9$ よりも $Lz=12,14.5$ では高い温度で秩序パラメーターが大きくなっているのである。恐らくこれは $Lz=9$ という分子長の3倍程度の本当に薄い系であった影響ではないかと思う。 $Lz=9$ において $T=10$ という温度は何度行っても等方相であり高温と判断できた。しかし、 $Lz=12$ もしくは 14.5 の整合した体系においてのその温度はまだまだ高温ではなかったのではないだろうか。その転移温度というものは分子長の長さやその体系にかなり依存するのではないかとと思われる。今回は $Lz=9\sim16$ という限られた体系でのシミュレーションであるので断定はできない。これは $Lz=12$ や 14.5 が分子長3に対して適しているだけかもしれない、他にもたくさんのシミュレーションを行わないことにはどういう理由からかは断定できないと思われる。

5 結論

本研究では液晶分子長の3倍から5倍程度の非常に限られた狭い系で分子動力学法を用いて分子シミュレーションを行った。更に壁面付近では分子を壁面に垂直配向させるホメ homeotropic anchoring 壁をモデル化し壁面効果の有効性について確認した。それらのシミュレーションによりモデルの有効性を確認し体系厚さと出現するスメクティック相の整合—不整合という観点に着目した研究である。本研究のシミュレーションにおいて出現したスメクティック相はスメクティック A 相のみであり、壁面効果はバルク等では等方相であった高温でもネマティック相が出現し、壁面付近では高い秩序が出ると共に高い分子密度が出現し壁面効果が大きく現れたシミュレーションであったと言える。これは逆に本研究での系が非常に制限された狭い系であり、壁面効果を受けやすいからであるとも考えられる。

そのモデルを用いて体系厚さを変化させたシミュレーションを行った。その際、体系厚さに整合したスメクティック相では高い秩序パラメーターを示し、逆に不整合の系では低い値を示した。そして壁面からの距離によっての変化するであろうスメクティック層の層間隔を考慮すると共にスメクティック秩序パラメーターに振動性を見出した。更に整合した体系厚さ同士の秩序パラメーターの温度依存性を調べ、秩序パラメーターの変化が壁面からの距離のみで高くないであろうことを見つけた。

本研究ではシミュレーションした体系は分子長の3倍から5倍程度の非常に制限された系である。考察では壁面間隔が長くなると壁面の効果が薄くなると述べたが狭い体系範囲であるので、これがどの程度有効であるかは現実には言えないと考える。しかし、この壁面付近とセル中心部の層形成の結果に関しては大変興味深いものが出力した。更に本研究で使用した壁面効果はホメオトロピックアンカリング壁であったが、その他の壁面効果でのシミュレーション、また Gay-Berne 分子以外の分子構造も大変興味深い点である。

6.謝辞

本研究を行うにあたり、御指導頂きました山下護教授、鳥飼正志助手に感謝致します。更に山下教授の共同研究者である宮崎利邦博士にはプログラムの基本的部分を提供して頂いた上に、大変丁寧に御指導頂き、大変深く感謝致しております。また、勉学等助言頂きました佐野助教授に感謝致します。

最後に修士課程の2年間を有意義に過ごすことができた事ができたのも物性物理研究室の同輩、後輩の皆様の支えがあったからこそだと思います。皆様と一緒に過ごせた事に感謝致します。有難うございました。

参考文献

- [1] Denis Andrienko and Michael P.Allen Phys. Rev.E, Vol65, 021704
- [2] Roberto Berardi, Silvia Orlandi and Claudio Zannoni Phys. Rev.E, Vol67, 041708(2003)
- [3] Stephen J. Jonston, Robert J. Low and Maureen P. Neal Phys. Rev.E, Vol65, 051706
- [4] Joachim Stelzer, Lech Longa and Hans-Rainer Trebin Phys. Rev.E, Vol55, No.6, 7085
- [5] F.Barmes, M.Rieei, C.Zannoni and D.J.Cleaver Phys. Rev.E, Vol68, 021708(2003)
- [6] T.Miyazaki, K.Shigematsu and M.Ymashita J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 3477-3487
- [7] T.Miyazaki, H.Hayashi and M.Yamashita Mol. Cryst. Liq. Cryst. 330(1999) 367-3487
- [8] 片岡洋右著、大澤映二編：分子動力学とモンテカルロ法(1994)、講談社
- [9] G.T.Luckhurst, R.A.Stephens and T.W.Phippen Liq. Cryst,1990, Vol 8, No.4, 451-464
- [10] P.G. de Gennes and J.Prost, 2nd ed., Oxford University Press(1992)
- [11] 上田 顯；計算物理入門・分子シミュレーションを中心に、サイエンス社（2001）
- [12] D.W.ヘールマン、小澤 哲、篠嶋 妥；シミュレーション物理学、シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社（1990）