

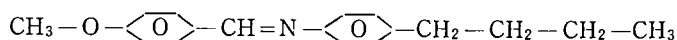
# 棒状粒子を溶質とする液晶の統計熱力学

木原 太郎\*

アーリップ・クトウルク\*\*

## 1 液晶概説

MBBA すなわち methoxybenzylidene-butylaniline の分子



は、ほぼ棒状である。この物質は、融点 22°C 以上で流動性のある“液体”で、ただ、通常の液体と異なり、黄白色に濁っている。透明点 (clearing point) と呼ばれる 48°C 以上に温めると透明な液体になる。この融点と透明点との間の白濁した状態が液晶 (liquid crystal) である。

普通の液体を 2 枚のガラス板で挟んで薄い層とし、クロス・ニコルの偏光顕微鏡で見れば、視野は暗黒である。しかし液晶を挟む場合には、視野は明るく、液晶が光学的に異方性の媒質であることがわかる。

MBBA のような棒状分子がつくる液晶では、分子軸の方向の分布について長距離的秩序 (long range order) が存在し、分子の方向がほぼそろっている範囲のサイズが光の波長の程度になる。そのため、液晶は濁って見えるし、光学的にも異方性を示すのである。

液晶は分子配列のありさまの違いにより、nematic, smectic, cholesteric の 3 タイプに分類される。MBBA の液晶は nematic (nemato = 糸状) の例である。このような分類のほかに、thermotropic と lyotropic とに分けられる。前者は MBBA のように、ある温度範囲で液晶の状態になるものであり、後者は、棒状の粒子 (たとえばタバコモザイク・ウイルス) を水に溶かした場合のような溶液性の液晶をいう。

## 2 棒状粒子の溶液に見られる等方-非等方相平衡

1925 年ドイツの化学者 Zocher<sup>1)</sup> は、棒状粒子の濃度が臨界値を越えると、溶液は濃度が比較的小さい等方相と比較的大きい非等方の二相に分離して平衡することを発見した。1935 年 Stanley<sup>2)</sup> は、タバコモザイク・ウイルスの僅か 2% 濃度の溶液にこのような二相分離が起こることを見た。このウイルスはほぼ円断面の棒状粒子で、その長さは断

\* 理工学部物理学科教授 化学物理学

\*\* 大学院生 カシガル師範学院助手

面の直径の約 16 倍である。

このような現象は、Onsager<sup>3)</sup> によって、棒状粒子の非等方分布によるエントロピー減少と棒状粒子間の排除が非等方分布では小さくなる効果との兼ね合いとして初めて説明された。前者は等方分布に有利に働き、後者は非等方分布に有利に働く。Onsager の理論は棒状粒子の長さの直径に対する比がきわめて大きいという仮定にもとづいている。Straley<sup>4)</sup> によれば、この比が 100 程度でないと Onsager 理論は定量的に使えない。実際、中村・岡野<sup>5)</sup> は、Onsager 理論を当てはめるためにバクテリアを宿主とするウイルスでこの比が 100 のものを選んでゐる。しかし、このように極端に細長い棒状粒子は、どうしても湾曲するので、そのための誤差が新しく問題となろう。

タバコモザイク・ウイルスではこの比は約 16 である。長さの幅に対する比がこのような有限値である場合にも当てはまるように Onsager 理論を一般化することが長いあいだ望まれていた。最近この仕事が木原<sup>6,7)</sup> によってなされたので、この機会に Onsager 理論の特長を考えて見る。

一般に、温度  $T$  で体積  $V$  を占める物質系が熱平衡にあるための条件は、自由エネルギー  $F$  が最小になることである。場合によっては、系が均質な一つの相を形成するよりも、二つの相に分かれるほうが、自由エネルギーが低くなることがありうる。液体の水と水蒸気とが一つの箱のなかで、平衡状態にある場合などは、その例である。このときこれから 2 相における圧力  $P$  は相等しい。 $P = -(\partial F / \partial V)_T$  であるから、水と水蒸気との平衡は、図 1 のように、両方の  $F(T, V)$  への共通接線で示すことができる。

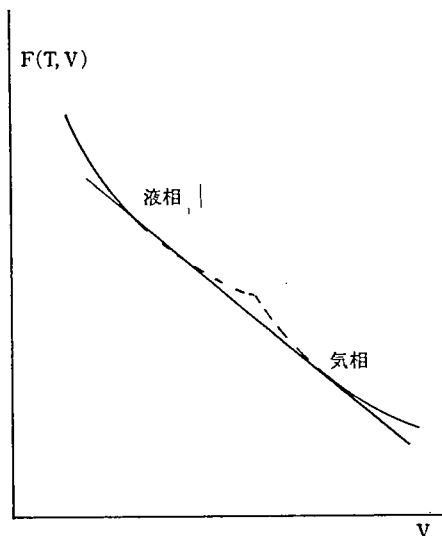


図 1 相平衡には、均一相の自由エネルギー  $F(V)$  への共通接線の接点間部分が対応する。

しかしながら、分子間の力に基づいて自由エネルギー  $F(T, V)$  を計算することは、気体についてはともかく、液体では一般に容易でない。Onsager は、気体の理論と希薄溶液の理論との類似性に目を着け、長い棒状粒子を溶質とするものでは、溶質粒子の分布

について、等方-非等方間の相平衡を希薄溶液の理論の範囲で取扱うことができると予想した。

Onsager の理論では、溶質粒子の方向分布に関する試行関数として次の形が採用されている：

$$f(\theta) = \frac{\alpha}{4\pi \sinh \alpha} \cosh(\alpha \cos \theta), \quad \alpha > 0.$$

ここに  $\theta$  は、各溶質粒子の軸と非等方相の対称軸との間の角である。等方相では  $\alpha=0$  である。非等方相では自由エネルギーを最小にするような  $\alpha$  が選ばれる。

木原<sup>6)</sup> は、試行関数として一層見易い

$$f(\theta) = \frac{2p+1}{4\pi} \cos^{2p} \theta, \quad p=0, 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

を採用することにより、計算が簡単になるだけでなく、結果の精度がむしろよくなることを示した。

この試行関数を使えば、秩序度、すなわち  $P_2(\cos \theta)$  の平均、は

$$\int_0^\pi \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) f(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{2p}{2p+3}$$

と計算される。

### 3 溶質粒子による浸透圧と溶液の自由エネルギー

温度  $T$  で体積  $V$  のなかに  $n$  個の溶質粒子が存在する希薄溶液に関して、浸透圧  $\Delta P$  は van't Hoff の法則

$$\Delta P = nkT/V \quad (2)$$

で与えられる。ここに  $k$  は Boltzmann 定数である。この法則は、つぎに見るように、溶質粒子と溶媒分子との混合エントロピー

$$\Delta S = k \left[ N \ln \frac{N+n}{N} + n \ln \frac{N+n}{n} \right]$$

と関係がある。ここに  $N$  は体積  $V$  のなかでの溶媒分子の数である。 $n \ll N$  の極限で

$$\Delta S = kn[1 + \ln(N/n)].$$

溶媒分子 1 個あたりの体積  $V/N$  を  $v_0$  と置く。そうすれば混合エントロピーで変わる自由エネルギー  $\Delta F = -T\Delta S$  は、 $V$ ,  $n$ ,  $T$  の関数として

$$\Delta F = -nkT[1 + \ln(V/nv_0)]. \quad (3)$$

実際、(2) は熱力学的関係式

$$\Delta P = -(\partial \Delta F / \partial V)_{n, T} \quad (4)$$

と一致する。

Van't Hoff の法則は理想気体の状態方程式と同じ形をとっている。気体の圧力を浸透圧で、気体の体積を溶液の体積で、気体中の分子の数を溶液中の溶質の数で、それぞれ置き換えたものである。

Van't Hoff の公式は、溶質粒子間の相互作用が無視できるほどの希薄な溶液に当てはまる。この相互作用が無視できないときも、浸透圧の式

$$\Delta P = kT \left[ \frac{n}{V} + \frac{n^2}{V^2} B + \frac{n^3}{V^3} C + \dots \right] \quad (5)$$

は気体の状態方程式と同じ形をとる。ここに  $B$  および  $C$  は、それぞれ第2および第3ビリアル係数と呼ばれる。これらは一般には温度の関数であり、分子間ポテンシャルを含む多重積分で与えられる。ここで注意すべき点として、気体における分子間ポテンシャルは、溶媒分子で囲まれた溶質粒子間に有効なポテンシャルで置き換えられなければならない。

等方性溶液に関するこの  $\Delta P$  は、(3) を一般化した

$$\Delta F = nkT[-1 + \ln(nv_0/V) + Bn/V + (C/2)n^2/V^2 + \dots] \quad (6)$$

を使って、式(4)により導かれる。

棒状の溶質粒子の方向分布が等方的でなく、分布関数(1)に従うときは、(6)は次のように一般化される。

$$\Delta F = nkT[-1 + \ln(nv_0/V) + \sigma + B^*n/V + (C^*/2)n^2/V^2 + \dots]. \quad (7)$$

ここに、 $B^*$  および  $C^*$  はこの分布関数のもとでのビリアル係数であり、 $k\sigma$  は1粒子当たり非等方分布によるエントロピー減少分である：

$$\sigma = \int_0^\pi f(\theta) \ln[4\pi f(\theta)] 2\pi \sin \theta d\theta.$$

これは次の様に計算される：

$$\sigma = \ln(2p+1) - 2p/(2p+1) \quad (8)$$

#### 4 第2ビリアル係数 $B$ および $B^*$

lyotropic な液晶では、溶質粒子の間の引力は、無視できよう。ここでは溶質粒子の形として、長さ  $L+D$  で直径  $D$  の spherocylinder (すなわち長さ  $L$  の線分に厚み  $D/2$  の肉をつけた平行体) を採用する(図2)。Onsager の理論は  $L/D \gg 1$  の極限で成立するものである。

第2ビリアル係数は、1個の溶質粒子を固定したとき、他の1個がこれと重なるような

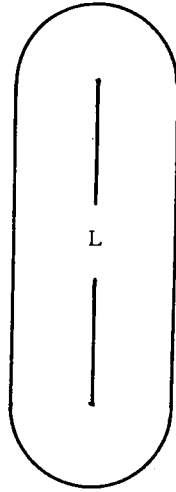


図2 棒状溶質粒子

配置にわたる体積の半分に等しい。溶質粒子が長さ  $L$  の線分に厚み  $D/2$  の肉をつけた平行体である場合、一般に非等方相での第 2 ビリアル係数  $B^*$  の 2 倍は

$$2B^* = 2DL^2\langle\sin\gamma\rangle + \pi[2D^2L + (4/3)D^3] \quad (9)$$

である。ここに  $\gamma$  は粒子間の角で、 $\langle\cdots\rangle$  は粒子の方向にわたる平均を意味する。

式 (9) はつぎのように考えれば理解できる。 $2DL^2\langle\sin\gamma\rangle$  は辺の長さ  $L$  の菱形の面積と高さ  $2D$  との積であり、 $L \gg D$  の場合にはこの項だけが寄与する。もし全部の棒状粒子が並行ならば、この項は消え、半径  $D$  の円の面積  $\pi D^2$  と  $2L$  との積、および棒状粒子の端からの寄与として半径  $D$  の球の体積  $4\pi D^3/3$  が残る。

棒状粒子の方向分布関数 (1) によって

$$\langle\sin\gamma\rangle = \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \sin\gamma f(\theta_1)f(\theta_2)2\pi\sin\theta_1\sin\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\phi_1 d\phi_2$$

$\gamma$  は方向  $(\theta_1, \phi_1)$  と方向  $(\theta_2, \phi_2)$  との間の角である：

$$\cos\gamma = \cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_2 - \phi_1).$$

等方分布では

$$\langle\sin\gamma\rangle = \int_0^\pi \sin\theta 2\pi\sin\theta d\theta / 4\pi = \frac{\pi}{4}.$$

このことに基づいて

$$\Phi = \langle\sin\gamma\rangle 4/\pi \quad (10)$$

とおけば、

$$2B^* = \pi[(1/2)DL^2\Phi + 2D^2L + (4/3)D^3]. \quad (11)$$

$\Phi$  の値は、表 1 の通りである。

表 1 式(8)の  $\sigma$ , 式(10)の  $\Phi$

$2p$	$\sigma$	$\Phi$
0	0.000	1.000
8	1.308	0.656
10	1.489	0.607
12	1.642	0.568
14	1.775	0.536
16	1.892	0.512

### 5 第 3 ビリアル係数 $C$ および $C^*$ の計算

第 3 ビリアル係数は、1 個の溶質粒子を固定したとき、他の 2 個がこれと重なりながらたがいにも重なるような配置にわたる 6 次元体積の  $1/3$  に等しい。

一般に、凸体 (convex body) は 3 個の基本量 —— 体積  $V_0$ 、表面積  $S_0$ 、および一次元メジャー  $M_0$  —— をもつ。長さ  $L$  の線分に厚み  $D/2$  の肉をつけた平行体では、Steiner の公式により<sup>8)</sup>

$$V_0 = (\pi/4)D^2L + (\pi/6)D^3$$

$$S_0 = \pi DL + \pi D^2$$

$$M_0 = \pi L + 2\pi D$$

となる。溶質粒子が等方分布の場合には、第2ビリアル係数はこれら基本量だけで表わされる： $B = V_0 + S_0 M_0 / 4\pi$  (石原<sup>9)</sup>, Hadwiger<sup>10)</sup>, 木原<sup>11)</sup>)。

等方分布での第3ビリアル係数  $C$  は凸体の3基本量だけでは表わされない。しかし下の限界が

$$3C \geq 3V_0^2 + 3V_0 S_0 M_0 / 2\pi + S_0^3 / 4\pi$$

の形で与えられている(木原・三好<sup>12)</sup>)。すなわち

$$3C \geq \pi^2 [(5/8)D^3 L^3 + (37/16)D^4 L^2 + (5/2)D^5 L + (5/6)D^6].$$

ここで  $5/2$  と  $5/6$  は正確な値である。両辺の差はわずかで、Monte Carlo 法により

$$3C = \pi^2 [0.75D^3 L^3 + 2.32D^4 L^2 + (5/2)D^5 L + (5/6)D^6] \quad (12)$$

が得られる。

すべての溶質粒子が平行になる極限では、比較的容易な計算で

$$3C^* = \pi^2 [1.760D^4 L^2 + (5/2)D^5 L + (5/6)D^6] \quad (13)$$

が得られる。

(12) と (13) とを組み合わせ、一般の非等方相で次の式が成り立つことがわかる：

$$3C^* = \pi^2 [0.75\phi_1 D^3 L^3 + (1.76 + 0.56\phi_2)D^4 L^2 + (5/2)D^5 L + (5/6)D^6] \quad (14)$$

$$(0 < \phi_1 \leq 1, 0 < \phi_2 \leq 1.)$$

$\phi_1$  と  $\phi_2$  とは、等方相でともに1であり、すべての溶質粒子が平行になる極限では0である。再び Monte Carlo 計算によって、

$$\phi_1 \doteq \phi_2 \doteq \phi \quad (15)$$

が良い近似で成り立つことが確かめられている。

## 6 等方相—非等方相の間の平衡

式(7)を、高次の項を省略して、次の形に書き換える：

$$\Delta F / nkT - \text{const.} = \ln \frac{D(L+D)^2 n}{V} + \sigma + B^* \frac{n}{V} + \frac{C^*}{2} \frac{n^2}{V^2}. \quad (16)$$

ここに const. は  $n$  および  $V$  によらない定数である。高次の項が無視できるためには、最後の項が  $B^* n/V$  の半分以下であればよいと一応考えられる。この条件は  $L/D$  が8以上であれば満たされる。

一例として、 $L/D$  が8の場合を考える。

$$\ln \frac{D(L+D)^2 n}{V} + \sigma + B^* \frac{n}{V} + \frac{C^*}{2} \frac{n^2}{V^2} \quad (17)$$

を最小にするべき指数  $2p$  の値は

$$0.268 < V/nD(L+D)^2 \quad \text{の範囲で} \quad 2p=0$$

$$0.264 < V/nD(L+D)^2 < 0.268 \quad \text{の範囲で} \quad 2p=10$$

$$0.250 < V/nD(L+D)^2 < 0.264 \quad \text{の範囲で} \quad 2p=12$$

$$0.224 < V/nD(L+D)^2 < 0.250 \quad \text{の範囲で} \quad 2p=14$$

である。

$L/D = \infty, 32, 16, 8$  の各場合について (17) を  $V/nD(L+D)^2$  の関数として描けば、図3を得る。共通接線の両接点から非等方相(A)および等方相(I)での  $V/nD(L+D)^2$  の値を求め、両相での密度の比を計算すると表2が得られる。

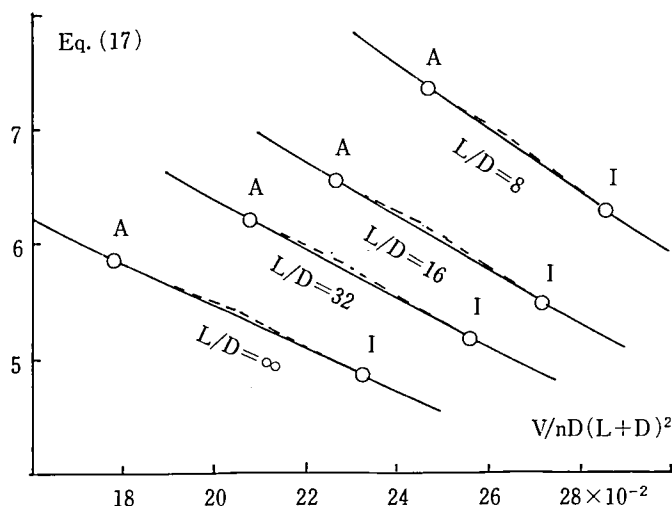


図3 種々の $L/D$ の値に対して、比体積 $V/nD(L+D)^2$ の関数としての自由エネルギー $F$ 、式(17)。

表2 非等方相(A)および等方相(I)での溶質密度の比

$L/D$	$[V/nD(L+D)^2]_A$	$[V/nD(L+D)^2]_I$	$(n/V)_A/(n/V)_I$
$\infty$	0.178	0.232	1.30
32	0.207	0.256	1.24
16	0.226	0.271	1.20
8	0.246	0.285	1.16

#### 参考文献

- 1) H. Z. Zocher, Z. Anorg. Chem., 147, 91 (1925).
- 2) W. M. Stanley, Science, 81, 644 (1935).
- 3) L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 627 (1947).
- 4) J. P. Straley, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 24, 7 (1973).
- 5) H. Nakamura and K. Okano, Phy. Rev. Lettt., 50, 186 (1983).
- 6) T. Kihara, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 167, 135 (1989).
- 7) T. Kihara, Mol. Cryst. Liq. Cryst., to be published.
- 8) 木原太郎, 分子間力(岩波全書, 1976).
- 9) A. Isihara, J. Chem. Phys., 18, 1446 (1950).
- 10) H. Hadwiger, Mh. Math., 54, 345 (1950).
- 11) T. Kihara, Rev. Mod. Phys., 25, 831 (1953).
- 12) T. Kihara and K. Miyoshi, J. Stat. Phys., 13, 337 (1973).