

分子動力学法による二次元液晶の構造と物性の解明

*Studies of two-dimensional liquid crystals
by means of
molecular dynamics simulations*

2011 年 2 月

早稲田大学大学院 先進理工学研究科
物理学及応用物理学専攻 ソフトマター物理学研究

渡辺 豪

Table of Contents

第 1 章 緒言	
1.1 論文概要	3
1.2 液晶の種類と構造	5
1.3 液晶の弾性論	11
1.4 分子動力学法	14
第 2 章 研究背景・目的	31
第 3 章 二次元液晶の静的平衡構造の解明 1 —スメクチック液晶単分子膜の配向構造解析—	
3.1 はじめに	35
3.2 研究内容	35
3.3 結果	42
3.4 考察	51
第 4 章 二次元液晶の静的平衡構造の解明 2 —ネマチック、スメクチック C 単分子膜の配向相関の解析と比較—	
4.1 はじめに	53
4.2 研究内容	53
4.3 結果	66
4.4 考察	73
4.5 付録 A	76
4.6 付録 B	79

第 5 章 二次元液晶の動的非平衡構造の解明 1	
—物質透過によるキラル液晶膜の集団歳差の機構解明 (孤立 1 分子) —	
5.1 はじめに	83
5.2 研究内容	83
5.3 解析方法	87
5.4 結果 Simulation 1	92
5.5 結果 Simulation 2	97
5.6 結果 Simulation 3	100
5.7 結果 Simulation 4	103
5.8 補足実験	106
第 6 章 二次元液晶の動的非平衡構造の解明 2	
—物質透過によるキラル液晶膜の集団歳差の機構解明 (単分子膜) —	
6.1 はじめに	116
6.2 研究内容	116
6.3 解析方法	120
6.4 結果	121
6.5 考察	125
第 7 章 結論	127
参考文献	131

第1章 緒言

1.1 論文概要

本論文は、液晶性単分子膜を対象に、その静的・動的構造について分子動力学 (molecular dynamics; MD) 計算を用いて探求したものである。MD 計算は、光学実験で検出できないミクロな時空間スケールでの構造解析・運動追跡を得意とし、1分子とその二次元集合体である単分子膜液晶の局所構造との関係を調べるツールとして適している。本論文で扱うテーマは大きく3つに分かれ、まず第1のテーマでは、スメクチック液晶のうち、棒状分子が層法線に向いて並んだスメクチック A 相と、層法線から分子が一定角度傾いて配向したスメクチック C 相を対象に、それぞれの単分子膜とバルクから切り出した1層との比較、また構成分子の構造と膜構造との関係に注目し、計算を行った。第2のテーマでは、棒状分子が膜面に平行に並んだネマチック単分子膜と、前述のスメクチック C 単分子膜について MD 計算を行い、各々について面内配向相関関数を求めた。実験的に光学異方性を示さない二次元ネマチック相と、マクロな面内異方性を持つ二次元スメクチック C 相の配向相関関数を比較する事で、二次元液晶のマクロな異方性を決定する主要因を明らかにした。第3のテーマでは、二次元液晶の非平衡ダイナミクスミクロな機構解明に取り組んだ。空間反転対称性のないキラル液晶で構成されたスメクチック C 液晶の単分子膜に、水やアルコールなどの蒸気を透過させると、液晶分子が集団一方向歳差運動をする事が知られている。この集団歳差運動の起源を明らかにする為に、蒸気の衝突により液晶1分子に与えられる長軸回りトルクを MD 計算によって解析した。更に、液晶分子が孤立状態にある時と単分子膜を形成している時とで、1分子に誘起されるトルクの違いを調べ、液晶の強い分子協調がトルクを増幅させる事を明らかにした。

本論文は、全7章で構成されている。

序論である第1章では、まず論文全体の概要を記したのち、液晶一般について紹介した。特に、棒状液晶分子で構成されるサーモトロピック液晶と、キラル分子で構成されるキラル液晶の、マクロな構造特性を詳細に解説した。続いて、本研究で用いた MD 計算について、その原理と特長を紹介した。

第2章では、本論文の主題である二次元液晶の静的平衡構造・動的非平衡構造について背景を述べたのち、本研究の目的を記した。

第3章では、スメクチック液晶性単分子膜の分子配列について MD 計算による解析結果を述べた。対象はスメクチック A 相とスメクチック C 相である。光学実験では、スメクチック単分子膜は、同温のバルクのスメクチック相を1層取りだしたのと同じ配向を持つ事が確認されている。この結果は、スメクチック液晶の層間の分子間相互作用

用が弱い事を示唆するが、それを裏付ける系統的な研究結果はこれまでなかった。本研究では、分子形状と双極子モーメントの大きさの違う液晶分子を系統的に4種類選択し、各々の分子で構成された単分子膜について MD 計算を行い、分子の膜法線からの傾きに注目して定量的な解析と比較を行った。バルクでスメクチック A 相を取る2種類の液晶分子においては、単分子膜状態でも分子は膜法線に平行に配向し、さらにバルクでスメクチック C 相を取る液晶分子の単分子膜では、分子が平均的に一方向に傾いた平衡状態が得られた。それだけでなく、液晶分子が持つ双極子モーメントの分子短軸方向成分が大きいほど、分子の面法線からの傾きが大きくなる事も見出した。これらの結果は、層間の分子間相関は相の構造を決める上で大きな役割は果たしていない事、また分子の層法線からの傾きは層内で完全に決定される事を明確にただけでなく、分子の法線からの傾き角が分子双極子の短軸成分で主に決まる事も示した。これらは、液晶分子設計をする上でも有用な情報である。

第4章では、ネマチック単分子膜とスメクチック C 単分子膜を対象にシミュレーションを行い、それぞれの配向相関関数の類似点・相違点を議論した。光学異方性を示すスメクチック C 液晶単分子膜の存在はいくつも知られているが、ネマチック液晶単分子膜は未だ見つかっていない。最もよい例として、フェニルピリミジン系液晶を水面に展開すると、分子密度が低い時は分子長軸を面内に平行にして単分子膜を形成するが、スメクチック C 単分子膜とは違い、この状態の単分子膜は光学異方性を持たないことが知られる。二次元ネマチックは理想に近い二次元液晶と見なせるので、二次元系での長距離配向相関の存在を否定する Mermin-Wagner の定理から考えれば自然な結果といえる。しかし、理論的には二次元スメクチック C 相もまた真の長距離配向相関を持たない系であり、2つの単分子膜の光学異方性の違いがどこからくるのか、MD 計算で配向相関関数を調べる事で解析した。マクロ理論では、二次元液晶の配向相関は分子間相互作用の強さを表す定数 K を用いて、 $r^{-k_B T / \pi K}$ で与えられる。本 MD 計算の結果はこれを支持するもので、ネマチック・スメクチック C 単分子膜ともに配向相関は距離のべき乗で減衰する事が確認された。しかしながら、べき乗の指数は大きく異なり、スメクチック C 単分子膜が -0.2 であったのに対し、ネマチック単分子膜は -1.9 であった。得られた結果を外挿して光学波長領域での秩序変数 S を算出すると、ネマチック単分子膜ではほぼ $S \sim 0$ 、スメクチック C 単分子膜では $S \sim 0.4$ となり、光学実験を裏付けるものとなった。減衰定数 $k_B T / \pi K$ は分子間相関の強さを示す K の逆数に比例するので、秩序変数の違いは、ネマチック単分子膜における平均分子間相互作用が、スメクチック C 単分子膜より一桁程度小さい事によると考えられる。分子間相互作用がネマチック単分子膜で小さい要因としては、1) 下層部の水と長軸面で接触することにより、フェニルピリミジン分子の双極子モーメントが水分子との相互作用によって弱められた、2) 隣接する液晶分子の密度がスメクチック C 単分子膜に比べてネマチックでは $1/3$ 以下であ

る、といった事が挙げられる。両系におけるマイクロな分子間相互作用の相違が、マクロな異方性の発現を決定付けている事を、明確に示す結果となった。

第5章と第6章では、蒸気透過によるキラル液晶単分子膜の集団歳差運動の機構解明を目的に、蒸気の透過が液晶分子に誘起する長軸回りのトルクを求めた。まず5章では、孤立したキラル液晶1分子に気体分子が一方から多数衝突した時のトルクを計算した。その結果、有意なトルクが検出され、さらにその符号が、液晶分子のキラリティ反転、また蒸気流の反転により、逆転する事が示された。参照実験として、キラル部位がない類似の構造の分子を用いて同様の計算をしたところ、有意なトルクも反転現象も見られなくなる事が確かめられた。続く第6章では、5章で用いたキラル液晶分子で単分子膜を作り、蒸気を単分子膜に透過させた時、各液晶分子が得る回転トルクを求めた。結果、孤立した状態と同じく有意な長軸回りトルクが検出され、その大きさは、孤立した状態での値より一桁以上大きい事がわかった。これは、液晶の分子間協調作用によって、各分子の回転偏りが増幅されたためと考えられる。5章と6章の結果から、蒸気透過による液晶単分子膜の集団歳差運動のマイクロな起源と、液晶性による回転トルクの増幅作用が、定量的に示された。

最終章の第7章では、本論文の総括を述べた。

以上の内容を纏めると、本論文は、MD計算という手法を用いて、二次元液晶の静的・動的構造を、ナノスケールからメソスケールにわたって定量的に明らかにしたものである。

1.2 液晶の種類と構造^{1 2 3}

1.2.1 液晶とは

一般的に物質の状態は、気体、液体、固体（結晶）の3つの相に分類される。気体と液体の相転移には、不連続な密度変化が伴い、明確に区別される。また液体と固体は、その流動性の違いから区別する事が可能である。ところで、液体状態では、分子は等方的に存在しており、その重心位置は完全に無秩序である。つまり液体相は、並進対称性と回転対称性を有した相である。それに対して、結晶相では、分子の重心位置は規則的であり、配向にも秩序がある。つまり、並進対称性、回転対称性が共に破れた相になっている。このように液体と結晶は、対称性の観点からも完全に区別できる。

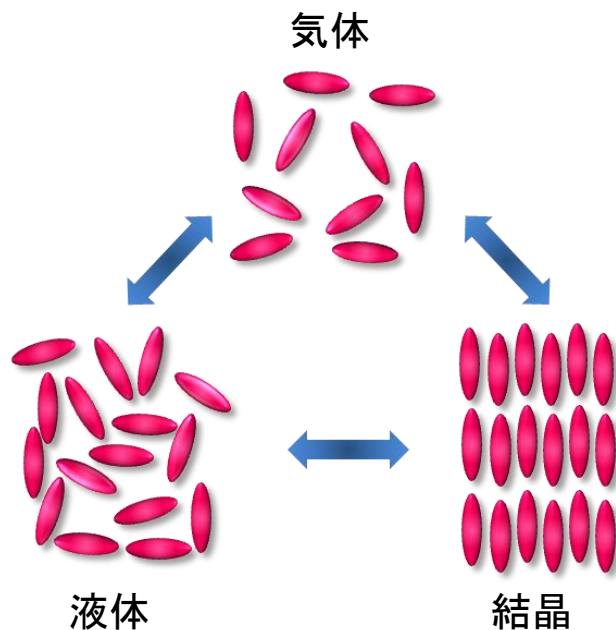
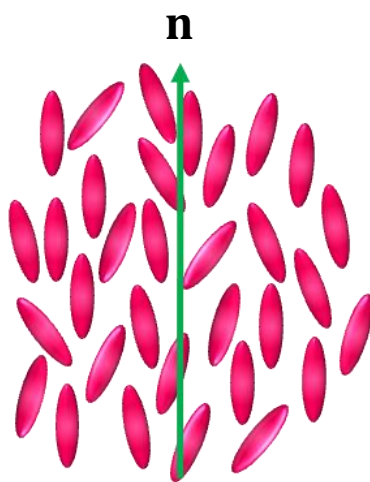


図 1.1 物質の三態

実際には上述した三相以外にも、液体と結晶の中間相というものが存在する。これを**液晶**というが、液体の流動性と結晶の異方性を併せ持つ相である。ゆえに、液晶相において分子は、その重心位置は無秩序に、しかしながら長軸は平均的に一方向に配列している。この配向方向を表す単位ベクトルを配向ベクトル（ダイレクター）と呼び、 \mathbf{n} と書く（図 1.2）。

図 1.2 棒状分子液晶と配向ベクトル \mathbf{n}

液晶相を取るのは、異方性のある分子に限られており、その代表として、棒状分子や円盤状分子が挙げられる。棒状分子が形成する液晶相をカラミチック液晶、円盤状分子が形成するものをディスコチック液晶というが、各々、並進や回転の対称性などによって更に細かく分類する事が出来る。

液晶状態への転移は、二つの過程で起こる。一つが、純粋な熱的過程、つまり温度変化であり、もう一方が溶媒の影響による濃度変化過程である。温度変化によって生じる液晶状態をサーモトロピック液晶といい、溶液系において濃度変化する事で液晶状態になるものをリオトロピック液晶という。温度変化だけでなく、濃度変化によっても液晶状態が出現するものもあり、アンフォトロピック（アンフィトロピック）液晶⁴と呼ばれている。

サーモトロピック液晶において、降温過程と昇温過程の両方で出現する液晶相をエネンチオトロピック液晶、降温過程でのみ現れる液晶相をモノトロピック液晶という。モノトロピック液晶は、熱力学的に準安定状態であり、何らかの外的要因により安定相に転移する事がある。

1.2.2 サーモトロピック液晶

サーモトロピック液晶の多くは棒状分子から構成される。Friedel によって提案された命名法⁵に従うと、キラルでない液晶（アキラル液晶）は大きく二つに分けられる。一つはネマチック液晶、もう一つはスメクチック液晶である。

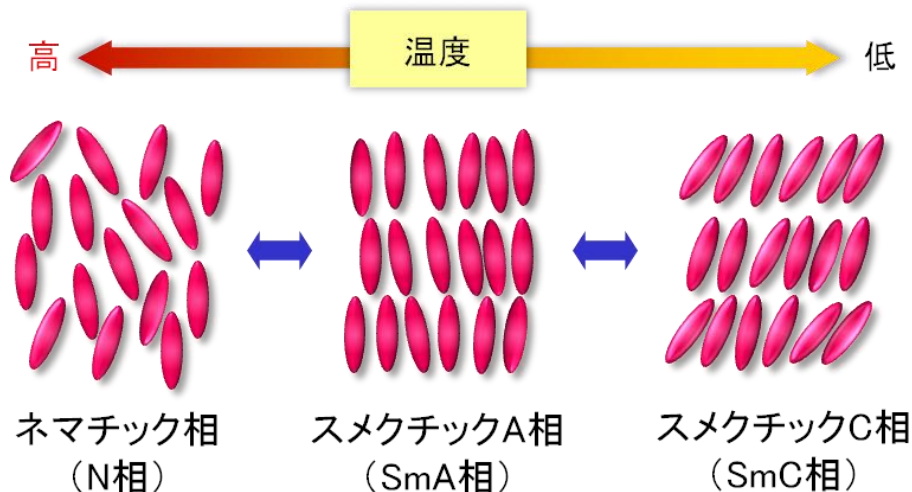


図 1.3 ネマチック相、スメクチック相の模式図

ネマチック液晶は対称性が高い液晶相であり、分子配向方向については長距離的秩序を持つが、分子の重心位置に関する秩序はない。分子長軸が平均的に配向ベクトル \mathbf{n} に

沿って配列している点で、等方性液体とは異なっている。一般的にネマチック相では、配向ベクトル \mathbf{n} と配向ベクトル $-\mathbf{n}$ は、区別がつかず同一状態である。ゆえに、その対称性は $D_{\infty h}$ となる。ちなみに、配向ベクトル \mathbf{n} 周りの回転対称性が破れたネマチック液晶は、二軸性ネマチック液晶（対称性は D_{2h} ）と呼ばれるが、この存在は既に確かめられている^{6,7,8}。ネマチック液晶の薄膜は、偏光顕微鏡（クロスニコル状況下）で観察すると、特徴的な糸状組織が見られる。ネマチック液晶は、液晶ディスプレイの材料として、工業的に広く用いられている。

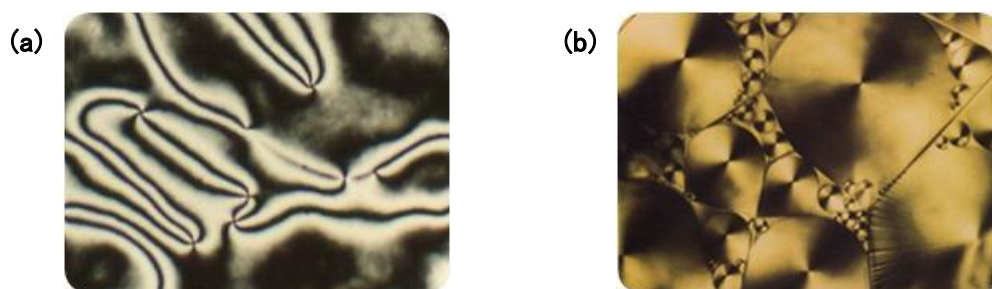


図 1.4 ネマチック相とスメクチック A 相の偏光顕微鏡観察像

(a) ネマチック相の糸状組織、(b)スメクチック A 相のフォーカルコニック組織

スメクチック液晶は、配向秩序に加えて、一次元の位置秩序を持ち、層構造を有している。スメクチック相はネマチック相より対称性が低く、ネマチック相よりも低温側に現れる事が多いが、等方相から直接スメクチック相へと相転移するものもある。多くのスメクチック液晶において分子は、層面内では流動的であり、ある一軸周りに対する回転自由度を持つ。層と層の間の相互作用は、分子間の横方向の相互作用と比較すると非常に弱いので、層は互いに滑りやすい。この事が、スメクチック相が、ネマチック相よりも粘性の大きい流体的性質を持つ要因となっている。

層構造を持つスメクチック液晶は、

1. 層内での分子の位置秩序
2. 層内での分子の層法線に対する傾きの有無
3. 層間での分子の傾きの相関

によって更に細かく分類する事が出来る。これらの中で、最も秩序が低いものは、スメクチック A (SmA) 相と呼ばれる。SmA 相において、分子は層法線に平行に配列しており、層内で分子の位置秩序はなく、N 相と同様に液体的である。スメクチック液晶の

薄膜を偏光顕微鏡（クロスニコル状況下）で観察すると、図 1.4(b)に示したようなフォーカルコニック組織が見られる。また、層法線方向周りに完全対称で、分子に頭尾の区別はなく、層内の二軸周りの二回回転軸を持つ。つまり、SmA 相の対称性は N 相と同じ $D_{\infty h}$ となる。

層内での位置秩序がなく、分子が一方向に傾いた相をスメクチック C (SmC) 相と呼ぶ。SmC 相は、配向ベクトルと層法線の成す面に垂直な軸周りの二回回転軸と、それに垂直な鏡映面を持ち、その対称性は C_{2h} である。層法線と傾いた配向ベクトルとの成す角をティルト角と呼ぶ。このティルト角は、物質や温度に依存して様々な角度を取る。ちなみに、隣接する層で面内配向ベクトルが逆向きであるものをスメクチック C_A (SmC_A) 相という。この相は、SmC 相の対称操作に加えて、層境界に二回回転軸を持つ為、対称性は D_{2h} である。

ところで、液晶分子がキラリティ（掌性）を持つⁱⁱと、系の鏡映対称性は消失する。

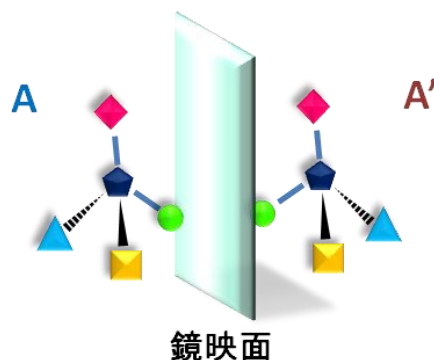


図 1.5 キラリティを持つ構造の例。キラルな分子では、鏡像体と元の構造とが同じにならない。(A≠A')

ネマチック液晶にキラリティが導入されたⁱⁱⁱ液晶をキラルネマチック (N*)、又はコレステリック液晶と呼ぶ。このコレステリック液晶は、分子配向ベクトルに垂直な軸周りで構造が自発的にねじれている。そのねじれは、分子の形態に依存して右巻き、あるいは左巻きとなる。対称性は N 相の $D_{\infty h}$ から、 D_{∞} へと変化する。ねじれのエネルギーは、分子を平行に配列させる全エネルギーに比べてわずか ($\sim 10^{-5}$) なので、少量のコレステリック物質や液晶にもならない光学活性物質をネマチック液晶に添加するだけで、その混合物はらせん構造を取る。コレステリック液晶の分子のらせん状配列は、その独特

ⁱ 反傾 (anticlinic) の頭文字を取ったものである。

ⁱⁱ 分子構造に不斉炭素原子を含んでいる。ゆえに、キラル化合物には、光学異性体である R 体、S 体が存在する。

ⁱⁱⁱ キラルな液晶分子のみから成る系のみならず、キラルでない液晶分子から成る系にキラル液晶分子を添加する事でもキラリティは導入される。

な光学的性質、すなわち、円偏光の選択的反射や一般的な光学活性物質の数千倍もの旋光能などの要因となっている。ピッチ長が $500\mu\text{m}$ 程度を超えない十分小さいコレステリック液晶系で、ブルー相と呼ばれる複数の相が出現する。それらは通常、等方相とコレステリック相との間の、わずか数度の温度領域内で現れる。これまでに、3つの異なるブルー相が確認されている。低温側から、BP I 相、BP II 相、BP III 相と呼ばれている。BP I 相は体心立方、BP II 相は単純立方の対称性を有している事が分かっている。BP III 相はアモルファス構造であると考えられているが、詳細はまだ不明である。

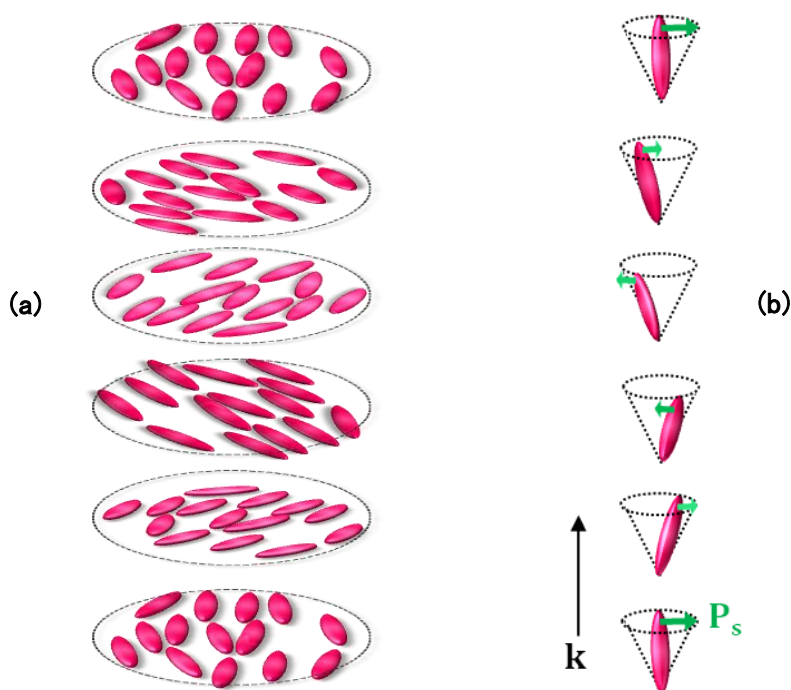


図 1.6 キラル液晶の分子配列:(a)コレステリック相、(b)キラルスメクチック C 相。 P_s は自発分極、 k は層法線ベクトル。

SmA 相において分子が掌性を持つと、N 相と同様に、対称性が D_∞ に低下する。しかし、層構造によってねじれ構造は抑制され、見かけ上は SmA 相と区別できない。

SmC 相にキラリティが導入された状態をキラルスメクチック C (SmC*) 相と呼ぶ。対称性は、SmC 相の C_{2h} から C_2 へと変化する。

1.3 液晶の弾性論 ⁹

ネマチック液晶の配向ベクトル \mathbf{n} が空間的に不均一な場合、即ち配向場に歪みがある場合の自由エネルギーは、配向ベクトルが空間的に一様である基底状態と比較して増加している。基底状態の全エネルギーを F_0 、配向歪みがある場合の全自由エネルギーを F として、

$$F - F_0 = \int f_{el} d\mathbf{r}$$

で定義される自由エネルギー密度 f_{el} を Frank の自由エネルギー密度¹⁰という。配向歪みは $\nabla\mathbf{n}$ で与えられるので、 f_{el} は $\nabla\mathbf{n}$ の関数として表される。上式の積分は液晶全体にわたるものである。

考慮する配向歪みは、分子の大きさ (a とする) と比べて緩やかな変化であるから、 $a|\nabla\mathbf{n}| \ll 1$ でなければならない。そこで以下の条件に留意して、 f_{el} を $\nabla\mathbf{n}$ のべき展開で表し、その二次まで取る。

1. ネマチック液晶では、 $\nabla\mathbf{n} = \mathbf{0}$ のとき、 $f_{el} = 0$ である。
2. \mathbf{n} と $-\mathbf{n}$ は物理的に同じ配向状態を表すので、 f_{el} は \mathbf{n} の偶関数である。

上述の条件下で、 \mathbf{n} と $\nabla\mathbf{n}$ から構成されるスカラー量を考えればよいことになる。 $\nabla\mathbf{n}$ の成分を $n_{i,j}$ ($i, j = x, y, z$)と表す事にする。 $_{,j}$ は j 座標での偏微分を意味する。つまり、 $n_{x,y} = \partial n_x / \partial y$ である。

ここで、

$$\begin{aligned} n_{i,j} \text{ に関して 1 次のスカラー量は、} & L_{ij} n_{i,j} \\ n_{i,j} \text{ に関して 2 次のスカラー量は、} & L_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \end{aligned}$$

で一般的に与えられる。

2 階のテンソル L_{ij} 、4 階のテンソル L_{ijkl} は、 n_i 、 δ_{ij} 、 ε_{ijk} から構成される。ちなみに、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタで

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

ε_{ijk} はレヴィ・チヴィタの完全反対称テンソルで、

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & (i, j, k) \in \{(x, y, z), (y, z, x), (z, x, y)\} \\ -1 & (i, j, k) \in \{(x, z, y), (y, x, z), (z, y, x)\} \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

という性質を持つ。

まず、2 階のテンソル L_{ij} として、どのようなものが可能なのかを考える。2. の条件

から、

$$\varepsilon_{ijk}n_k$$

だけと分かる。ゆえに、 $\nabla\mathbf{n}$ の1次のスカラー量は

$$\varepsilon_{ijk}n_k = -\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}$$

のみとなる。

次に、4階のテンソル L_{ijkl} の可能な形としては、以下の10種類が考えられる。

1. $n_i n_j n_k n_l$
2. $n_i n_j \delta_{kl}$ 3. $n_k n_l \delta_{ij}$ 4. $n_i n_k \delta_{jl}$
5. $n_j n_l \delta_{ik}$ 6. $n_i n_l \delta_{jk}$ 7. $n_j n_k \delta_{il}$
8. $\delta_{ij} \delta_{kl}$ 9. $\delta_{ik} \delta_{jl}$ 10. $\delta_{il} \delta_{jk}$

ここで、

$$n_i n_{i,j} = (n_i n_i)_{,j} / 2 = 0 \quad (\because n_i n_i = 1)$$

であるから、1. 2. 3. 4. 6. 7.は寄与しない。5.は、

$$n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = n_j n_{i,j} n_l n_{i,l} = \{(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n}\}^2 = (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2$$

8.は

$$\delta_{ij} \delta_{kl} n_{i,j} n_{k,l} = n_{i,i} n_{k,k} = (\nabla \cdot \mathbf{n})^2$$

9.は

$$\begin{aligned} & \delta_{ik} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} \\ &= n_{i,j} n_{i,j} \\ &= (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 + n_{i,j} n_{j,i} - n_{i,i} n_{j,j} \\ &= (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + (n_j n_{i,j} - n_i n_{j,j})_{,i} \\ &= (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 + \nabla \cdot \{(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n} - \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n})\} \end{aligned}$$

10.は、

$$\begin{aligned} & \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} \\ &= n_{i,j} n_{j,i} \\ &= n_{i,i} n_{j,j} + n_{i,j} n_{j,i} - n_{i,i} n_{j,j} \\ &= (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \nabla \cdot \{(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n} - \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n})\} \end{aligned}$$

これらより、 f_{el} は

$$(\nabla \cdot \mathbf{n})^2, (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2, (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2, \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}, \nabla \cdot \{(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n} - \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n})\}$$

の5つの項から成る事が分かった。

この中で $\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}$ はキラール項といい、座標反転で符号を変える。ネマチック液晶は反

転対称性を持つので、この項は含まないⁱ。

また、 $\nabla \cdot \{(\mathbf{n} \cdot \nabla)\mathbf{n} - \mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n})\}$ は発散項で、表面エネルギーに変換できるので、多くの場合、無視してよい。

纏めると、Frankの弾性自由エネルギー密度は、

$$f_{el} = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2$$

と表される事が分かった。第1項は広がり (splay)、第2項はねじれ (twist)、第3項は曲がり (bend) に関する項となっている。

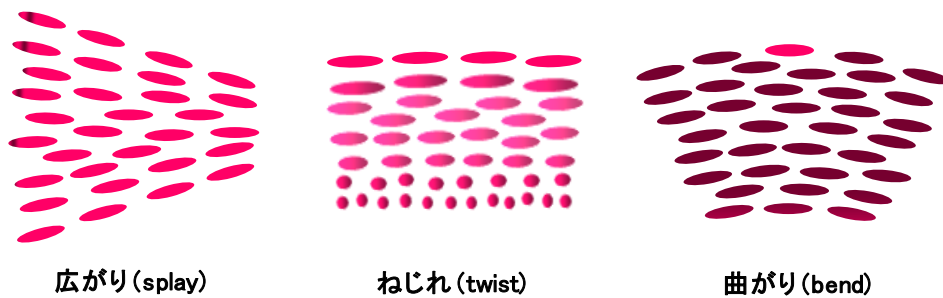
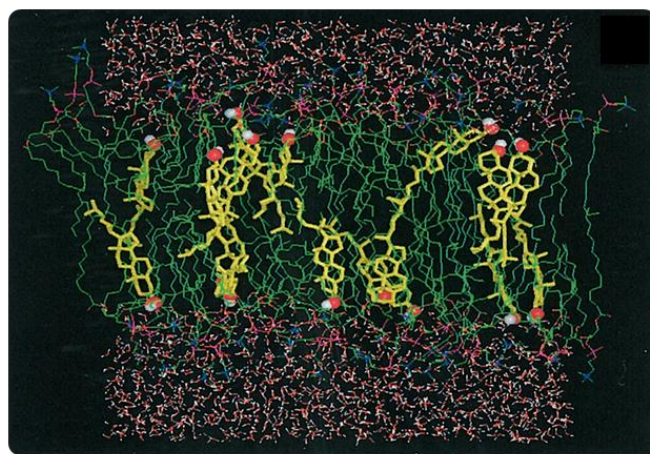
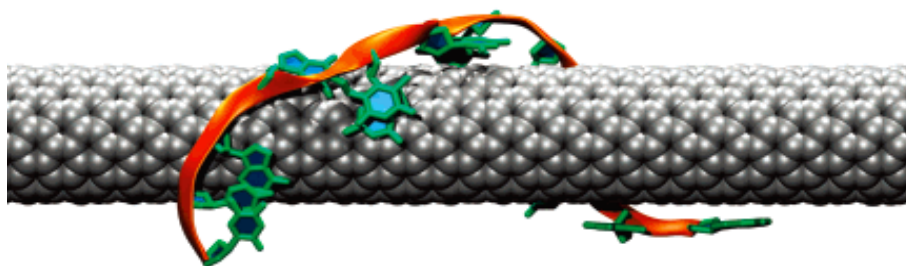


図 1.7 配向歪みの基本モード

ⁱ コレステリック液晶においては、この項を考える必要がある。

1.4 分子動力学法^{11 12 13 14}

液体、固体、ガラス、液晶、高分子などの分子集合体の構造や動的性質を明らかにしようとする試みの中で、コンピュータを用いて研究する手法の1つである“分子動力学 (molecular dynamics; MD) 法”はその重要性を増してきている。分子動力学法は、実験的に観察された巨視的な現象を、測定装置を用いる実験では困難な分子スケール、時間スケールⁱでそのメカニズムを探っていくものである。ゆえに、一般的な物理、化学の分野において、“得られた実験結果がどのような分子論的描像に基づいているか”をより深く理解する上で、非常に重要な役割を担っていると言えるだろう。そして、その適用範囲は非常に多岐に渡っている (cf. 図 1.8~図 1.10)。

図 1.8 生体二分子膜(DMPG-Chol)の MD シミュレーション¹⁵図 1.9 DNA とカーボンナノチューブの混合物の MD シミュレーション¹⁶

ⁱ 時間分解能は、f (10^{-15}) 秒程度まで扱え、空間分解能も pm ($\frac{1}{100}$ Å) でも問題はない。

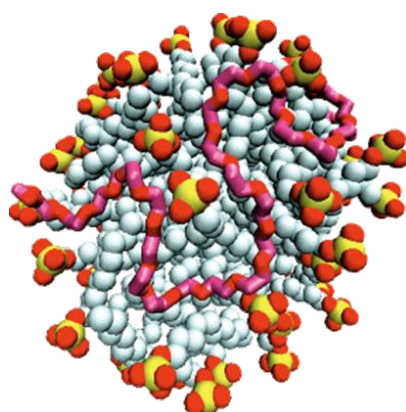


図 1.10 ポリマーのミセル吸着の MD シミュレーション¹⁷

分子動力学法は、集団系を構成している全ての分子に対して運動方程式を解く事によって、直接その軌跡を追跡しようとするものである。系全体の自由度の数だけの運動方程式を解かねばならず、これを解析的に解くのは不可能である。そこで、運動方程式を時間に沿って数値的に解く事になる。当然ながら、運動方程式を解くには分子に働く力が必要である。もしこの力の評価が十分な精度で正しいものであり、かつ運動方程式に関しても十分に精度の高い数値解が得られるとすれば、系の全自由度に対して得られた分子の軌跡は自然界で観察されるものと同等であると考えられる。これが分子動力学法を含めたシミュレーションという手法の基本的な概念である。

1.4.1 系の分子数と周期境界条件

液体や固体など、現実の物質系は 10^{23} 個オーダーという膨大な数の粒子から構成されている。通常、我々が研究対象とするのはこのような巨大な数の分子集合体である。コンピュータ・シミュレーションでも現実系と同等な数の分子を取り扱える事が理想的であるが、現実問題として不可能である。最新の計算機を用いても、その数には到底及ばず、実際の分子数と比較して極端に少ない分子数で集団としての性質を表すしかない。このコンピュータ・シミュレーションの根本的な問題に対しては、周期境界条件と呼ばれる手法が広く用いられている。

巨視系と少数の分子集団系との最大の相違点は、後者に顕著な表面効果ⁱである。この表面効果を取り除く為に周期境界条件を用いる。図 1.11 に二次元的に周期境界条件を示した。中央のセルが基本セルで、これと全く同じ構造をもったセルが x 、 y 、 z 方向にそれぞれ無限に繰り返し連なっている。分子が運動して位置を変え、基本セルの外に

ⁱ 界面近傍での分子の振る舞いは、界面から離れた所にある分子とは大きく異なる。構成分子数の多い系であれば、このような分子の割合は少なく、影響は無視できるが、少数の系では多くが界面の影響を受け、全体としての性質が異なったものになってしまう。これを表面効果という。

出て隣に移動したとすると、逆側から分子が基本セルの中に入ってくるので、基本セルの中にある分子の個数は一定である。

このようにして、基本セル中の少数分子だけでバルクと同様の性質を持った系を構成する事が出来る。では、系の中の粒子数をどのように決定すればよいのか。これは、研究対象の系の振る舞いを十分精度よく再現できる数を適宜選択するしかない。特殊な場合を除き、MD 計算では $10^2 \sim 10^4$ 程度の粒子を扱うのが一般的である、

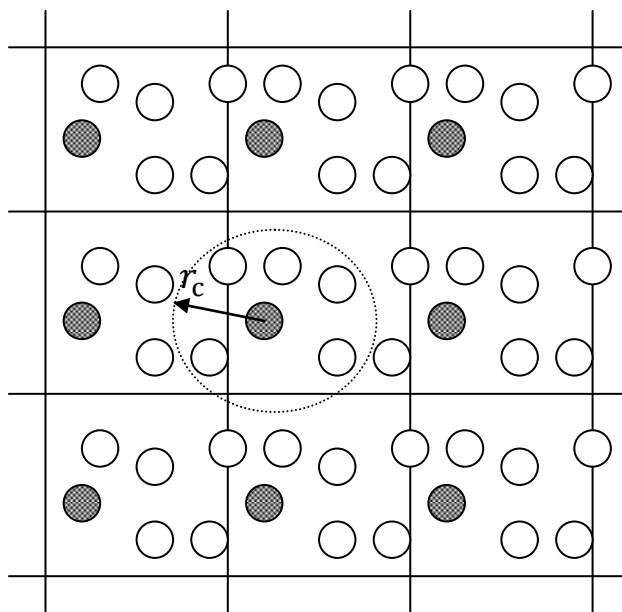


図 1.11 周期境界条件とポテンシャルカット

1.4.2 MD 計算を用いた研究手順

分子動力学法を用いて行う研究の基本的な手順は、次のようになっている。

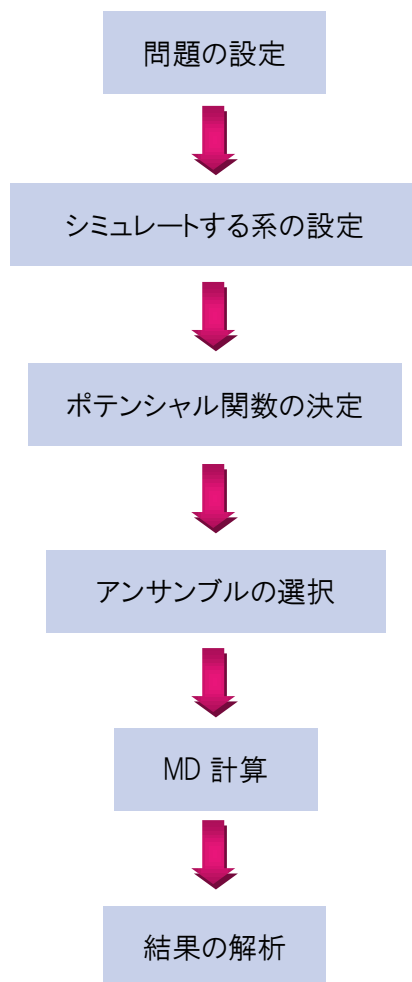


図 1.12 分子動力学計算を用いた研究の流れ

まず初めは、問題を具体的に認識し、研究の対象としている系と物理量を決定する。それによって方針が定まり、取り扱う粒子数も決まる事でシミュレートする系が設定できる。

そして入力する情報として、原子間又は分子間に働くポテンシャル関数を設定する。**Newton** の第二法則から分かるように、分子間相互作用が分子個々の運動、更には集団

ⁱ 分子動力学法では、初期配置に結晶格子を利用している為、分子数は決まった数を取る事が多い。良く用いられる面心立方格子であれば、 x 、 y 、 z それぞれの方向に n 層の単位胞を積み重ねて立方体セルを作ると、分子数は $4n^3$ となる。

としての構造やダイナミクスを決めている。ゆえに、ポテンシャル関数を決定する事は、分子動力学法を用いたシミュレーションの中で大変重要な要素なのである。これまでに多くのポテンシャル関数が提案され、実際に使われてきた。アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ケイ素酸化物、炭化水素系分子、たんぱく質、核酸、半導体、金属、ゼオライトなど様々な物質のポテンシャル関数がある。そして現在も増え続けている。しかし、それらの中から目的としている系の性質を、十分に精度良く表しうるポテンシャル関数を選択する必要がある、その為には何よりも経験が必要となる。そして、精度の高いポテンシャル関数が確立されていなければ、新たに自分で決定しなければならないものなのである。

次は、採用すべき統計アンサンブルを選択する。表 1.1 に良く用いられるアンサンブルを挙げる。この他にも、NHP、 μ VL、 μ VT などのアンサンブルもある。どの熱力学量を一定とするか、つまりどのアンサンブルを選択するかは、研究の目的に依存する。詳細は後述する。

表 1.1 代表的なアンサンブル

アンサンブル	粒子数 N	圧力 P	温度 T	体積 V	エネルギー E
NTP	一定	一定	一定		
NTV	一定		一定	一定	
NEV	一定			一定	一定

1.4.3 実際の MD 計算の流れ

ポテンシャル関数の設定、アンサンブルを選択した後、本計算へと進む。図 1.13 に MD 計算の流れの概略を示す。

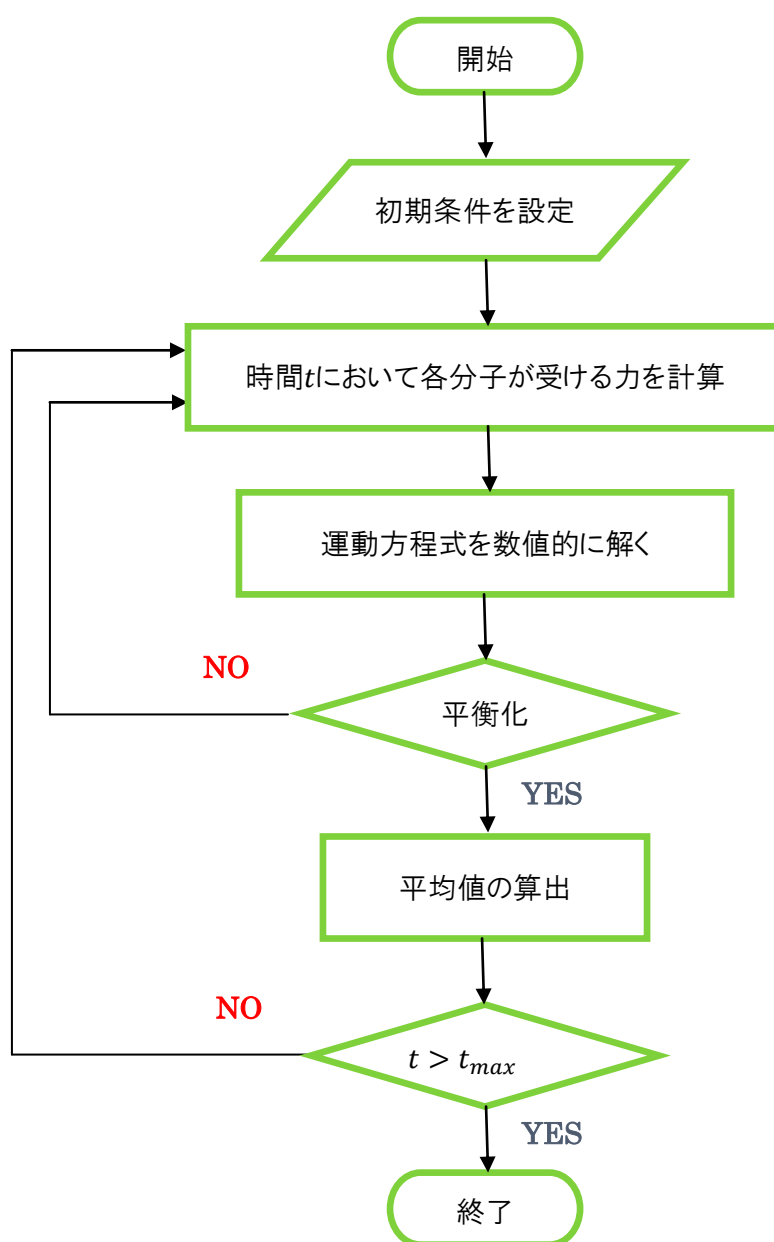


図 1.13 MD 計算の流れ

初期条件としては、初期配置、初期速度を設定する。初期配置は、効率よく平衡状態へと収束していくように、系の物理的状态を考えながら配置を設定する。例えば、分子が重なり合っているような、極端に不安定な初期配置は設定せず穏やかな力を及ぼしあっている配置を選ぶ。初期速度は、指定温度での Maxwell-Boltzmann 分布に従うように正規乱数を用いて設定するのが一般的である。しかし、必ずしも設定する必要はなく、

実際問題としては全く適当でも構わず、配置と比較して系は速やかに平衡の速度分布へと到達する。

次に、各粒子の受けている力を求める必要がある。この相互作用は周期境界条件下で計算するわけだが、無限遠に至る無数の粒子からの相互作用を直接計算する事は不可能である。そこで、互いに遠く離れている粒子同士の相互作用を無視する事にする。つまり、図 1.11 に示しているようなある距離 r_c (力、エネルギーの切断距離) で相互作用の計算を打ち切るのである。ポテンシャルカットの距離は周期境界条件と連動しており、基本セルの長さの半分以下に取るのが一般的である。これは、1つの分子が基本セル内の分子と、周期境界条件に基づくイメージセル (基本セルの周辺セル) 内の分子の両方とから同時に相互作用を受けるという不条理を避ける為である。このとき、図 1.11 に示したように、分子は基本セルやイメージセル内にある多数の同一分子のうち、最も近い分子とだけ相互作用しているとす。これを **minimum image convention** と呼ぶ。基本セル内の分子とイメージセル内の分子とで相互作用を計算する上での区別はなく、全く同等に取り扱う事は言うまでもない。計算時間の節約の為、 r_c はこの距離において相互作用が十分0に収束しているようなもので、なるべく小さな値を採用する。しかしながら、 $1/r$ で減衰する **Coulomb** 相互作用などの長距離力に対しては別の取り扱いが必要となる。

これらの量に基づいて、全分子に対し運動方程式を解いていく。NEV アンサンブルでは、Newton 方程式が運動方程式となる。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

上の式のような微分方程式の数値解を求める必要があるわけだが、実際には、ある時刻 $t = t$ (現時点では $t = 0$)での位置・速度・力から、 Δt 秒だけ進んだ時刻 $t = t + \Delta t$ での位置と速度とを求める。そして、この配置に基づいてまた力を計算し、更に次の時刻での全分子の配置や速度を求めていく。この作業を繰り返し行う事により、集団系での全分子の運動を追跡する事が出来る。

微分方程式の数値解を求める方法として **MD** 計算に有効であり、特によく用いられている方法に差分近似法、予測子-修正子法、そして Trotter 公式がある。それぞれ長所と短所があり、解くべき微分方程式の形式に依存して最適な方法を選択すればよい。

さて、その次の段階として、初期条件から目的としている平衡状態へと系が収束している事を確認しなければならない。これは、ポテンシャルエネルギーや温度などの代表的な熱力学量を時間に対してプロットする事により確かめられる。平衡状態への収束は、ポテンシャルエネルギーや温度などの熱力学量に加え、興味の対象となっている物理量そのものについても確認する必要がある。

1.4.4 アンサンブル

実際にシミュレーションの中で、温度と圧力を制御するにはいくつかの方法がある。温度制御する方法として代表的なものに、速度スケールリング法、確率衝突法 (stochastic collision method)、そして拡張系法 (extended system method) がある。系の温度は、熱力学的に全粒子の持つ運動エネルギーの総和と関係づけられている。つまり、温度を制御するという事は、各粒子の持つ運動量、あるいは速度をコントロールする事になる。

・速度スケールリング法

まず、速度スケールリング法について述べる。系に含まれる各粒子は互いに相互作用を及ぼし合いながら運動しており、その運動エネルギーは時々刻々と変化している。一方、全系が熱力学的に平衡状態にあり、ある一定温度になっているとするならば、その運動エネルギーの総和はほぼ一定値になっていると考えられる。そこで、この手法では、各粒子の持つ運動エネルギーの総和が系の設定温度 T_f と原子系の全自由度 g から得られる熱エネルギーに等しくなるよう、各粒子の速度を一様にスケールリングする。

スケールリング前 (時刻 t) における粒子 i の速度を v_i とおく。また、スケールリング後 (時刻 t') における粒子 i の速度を v'_i とすると、温度 T' は、

$$\frac{1}{2} g k_B T' = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i'^2$$

$$T' = \frac{1}{g k_B} \sum_i m_i v_i'^2$$

と表される。この温度を設定温度 T_f になるように、速度をスケールリングすればよい。スケールリング後の粒子 i の速度 v'_i はスケールリング指数 λ を用いて

$$v'_i = \lambda v_i$$

と書ける。

ゆえに、

$$T_f = \frac{1}{g k_B} \sum_i m_i \lambda^2 v_i^2$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{g k_B T_f}{\sum_i m_i v_i^2}}$$

で与えられるスケールリング指数を導入して、シミュレーション中の適当なタイミングで定期的に速度を調整する事で、系の温度を設定値に制御出来る。この方法を用いると、全運動エネルギーの増減量がスケールリング指数 λ によって調整されてしまう為に、ハミルトニアン の値は保存されない。

・拡張系法

速度スケーリング法の問題を解決する方法として、Nose の提案した拡張系法がある。この方法では、自由度 s を持つ熱浴を導入し、これが対象とする粒子系と接触している仮想的な系を考える。この仮想系では、現実系よりも s 倍速く時間が流れる。つまり、仮想系での時間を t 、現実系での時間を t' とすると、

$$dt = s dt' \quad \left(t' = \int_0^t \frac{dt}{s} \right)$$

となる。

仮想系でのハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(\mathbf{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + g k_B T_f \ln S$$

と表される。 p_s は s に共役な運動量、 Q は (エネルギー) \times (時間)² の次元を持った s の仮想質量係数、 g は自由度、 T_f は設定した熱浴の温度である。

仮想系における変数 $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t)$ と現実系での変数 $(\mathbf{r}_i', \mathbf{p}_i', t')$ との対応関係は以下のようなになる。

$$\mathbf{r}_i' = \mathbf{r}_i \quad \mathbf{p}_i' = \frac{1}{s} \mathbf{p}_i \quad t' = \int_0^t \frac{dt}{s}$$

現実系での粒子の速度は、

$$\mathbf{v}_i' = \frac{d\mathbf{r}_i'}{dt'} = s \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}$$

となる。

ハミルトニアンに対する運動方程式を書き下す。まず仮想系での運動方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i s^2} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \\ \frac{dp_s}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^2} - g k_B T_f \right) \end{aligned}$$

と書ける。始めの二式、その次の二式よりそれぞれ

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{1}{m_i s^2} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{2}{s} \frac{ds}{dt} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (1.1)$$

$$Q \frac{d^2 s}{dt^2} = \frac{1}{s} \left\{ \sum_i m_i s^2 \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2 - g k_B T_f \right\} \quad (1.2)$$

が得られるが、これらが仮想系における運動方程式である。

上記を現実系での運動方程式に変換する。まず前述の関係を用いて、

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{1}{s} \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} \quad \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{s} \frac{d}{dt'} \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right) = \frac{1}{s^2} \frac{d^2\mathbf{r}'_i}{dt'^2} - \frac{1}{s^3} \frac{ds'}{dt'} \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'}$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{s} \frac{ds'}{dt'} \quad \frac{d^2s}{dt^2} = \frac{1}{s^2} \frac{d^2s'}{dt'^2} - \frac{1}{s^3} \left(\frac{ds'}{dt'} \right)^2$$

これらから、

$$\frac{d^2\mathbf{r}'_i}{dt'^2} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}'_i} - \frac{1}{s'} \frac{ds'}{dt'} \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'}$$

$$\frac{d}{dt'} \left(\frac{Q ds'}{s' dt'} \right) = \sum_i m_i \left(\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} \right)^2 - g k_B T_f$$

が得られる。これらの運動方程式は実時間において解く事が可能である。 g は現実系では $3N$ となる（仮想系では $3N - 1$ ）。

ここで、

$$\frac{1}{s'} \frac{ds'}{dt'} = \xi$$

とおくと、ある時刻の瞬間温度を T として、

$$\frac{d^2\mathbf{r}'_i}{dt'^2} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}'_i} - \xi \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'}$$

$$Q \frac{d\xi}{dt'} = \sum_i m_i \left(\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} \right)^2 - g k_B T_f = \frac{g k_B}{Q} (T - T_f)$$

と書き換えられる。温度 T が T_f よりも大きい場合、

$$T > T_f \quad \rightarrow \quad \frac{d\xi}{dt} > 0$$

より ξ は増加する。時間が経過してから $\xi > 0$ となると、式(1.1)より粒子の速度は減速する。しばらくすると、 $T < T_f$ の状態となる。つまり、負のフィードバックが働き、等温に保つ。

上述の運動方程式を周期境界条件の下で Gear 法を用いて解けば、NTV アンサンブルでのシミュレーションを実現できる。しかしながら、仮想質量係数をどのように決めるのかが残された問題である。その為にまず、熱浴の自由度 s の振動周期を見積もる。 s は平均値 $\langle s \rangle$ 近傍で揺らぐとして、

$$s = \langle s \rangle + \delta s$$

を式(1.2)に適用すると、

$$\begin{aligned}
Q \frac{d^2 s}{dt^2} &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i s^3} - \frac{1}{s} g k_B T_f \\
&= g k_B T_f \left(\frac{\langle s \rangle^2}{s^3} - \frac{1}{s} \right) \quad \left(\because \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} = \langle s \rangle^2 g k_B T_f \right) \\
&= -\frac{2 g k_B T_f}{\langle s \rangle^2} \delta s
\end{aligned}$$

となるので、揺らぎの振動周期 τ は、

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} = 2\pi \sqrt{\frac{Q}{2 g k_B T_f}}$$

これから仮想質量係数 Q は、以下のように書ける。

$$Q = \frac{g k_B T_f}{2\pi^2} \tau^2$$

τ は NEV アンサンブルでの MD 計算によってあらかじめ求める事が出来るので、仮想質量係数を上式から決定できる。

1.4.5 数値計算

既述したように、MD 計算では、設定した時間刻みごとに運動方程式を逐次数値的に解を求めていくしかない。ここでは、MD 計算において良く用いられる運動方程式の数値計算法（差分近似法と予測子-修正子法）について述べる。

・差分近似法

単純に運動方程式を解くだけの場合に最も広く用いられているのは、ベルレ (Verlet) 法と呼ばれる差分近似である。

まず、現在の時刻 t から Δt 秒だけ進んだ時刻 $t + \Delta t$ 、現在の時刻 t から Δt 秒だけ前の時刻 $t - \Delta t$ の粒子 i の位置 $\mathbf{r}_i(t \pm \Delta t)$ を、時刻 t でテイラー展開する。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{r}}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (1.4)$$

これら二式の両辺を足し合わせて、 $\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = \mathbf{F}_i(t)/m_i$ を適用すると、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (1.5)$$

が得られる。 $\mathbf{F}_i(t)$ はポテンシャル関数の位置微分として予め解析的に求めておき、時刻 t の粒子集団の配置から直接計算する事が出来る。全ての粒子について、時刻 $t + \Delta t$ にお

ける位置を求められるので、系の時間発展、つまり全粒子の軌跡を得られる。このとき粒子の速度は、式(1.1)から式(1.2)を差し引いて導かれる

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (1.6)$$

より求める。しかし、式(1.5)と式(1.6)をそのまま用いると桁落ちをしてしまう為に、式(1.5)に、 $(1/2)\mathbf{r}_i(t - 2\Delta t)$ を足して引いて、

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{r}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \\ &\quad + \frac{1}{2}\mathbf{r}_i(t - 2\Delta t) - \frac{1}{2}\mathbf{r}_i(t - 2\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i}\mathbf{F}_i(t) \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - 2\Delta t)}{2\Delta t} \\ &\quad + \frac{1}{2} \left\{ 2\mathbf{r}_i(t - \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - 2\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i}\mathbf{F}_i(t - \Delta t) \right\} \\ &\quad - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{r}_i(t - 2\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{F}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{F}_i(t) \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \left\{ \dot{\mathbf{r}}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2} \right\} + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{F}_i(t) \end{aligned}$$

となる。右辺第二項の括弧内は、 $\mathbf{r}_i(t)$ を式(1.5)に対応する展開で表したものである。ここで、時刻 t における速度を

$$\mathbf{v}_i(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t - \Delta t)}{2} \quad (1.7)$$

により計算することになれば、位置は

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i}\mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (1.8)$$

から計算される。式(1.7)、(1.8)に対しては、 n ステップ後においても

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i(t + n\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \sum_{k=1}^n \frac{\mathbf{F}_i[t + (k-1)\Delta t] + \mathbf{F}_i(t + k\Delta t)}{2} \\ \mathbf{r}_i(t + n\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \sum_{k=1}^n \mathbf{v}_i[t + (k-1)\Delta t] + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \sum_{k=1}^n \mathbf{F}_i[t + (k-1)\Delta t] \end{aligned}$$

のように、大きな数と小さな数を分離して、小さな数ばかりの和を取った後でこれ大きな数に加える事ができ、桁落ちを防ぐ事の出来る計算法である。

同様の目的で、蛙飛び (leap-frog) 法という方法も提案されている。蛙飛び法では、

式(1.6)の代わりに、

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t}$$

とする。このとき、式(1.5)より、

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (1.9)$$

が得られる。この速度を用いて、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$$

に従って、新たに時刻 $t + \Delta t$ の粒子の位置を計算する。つまり、速度と位置の更新を $\Delta t/2$ だけずらして行う。纏めると、以下のような手順で計算を行っていき、粒子の軌跡を追っていく。

1. 時刻 t での粒子の位置から力を計算する
2. 求めた力と時刻 $t - \Delta t/2$ における速度から、時刻 $t + \Delta t/2$ での速度を求める (式(1.9))
3. 時刻 $t + \Delta t/2$ での速度を用いて、時刻 $t + \Delta t$ の粒子の位置を求める

・予測子-修正子法

前述のベルレ法や蛙飛び法を使えば、NEV アンサンブルにおける線形の常微分方程式は解く事が出来る。しかしながら、それ以外のアンサンブルでは非線形常微分方程式であるから、上述の方法では直接解く事が出来ない。これらは、以下に述べる予測子-修正子 (predictor-corrector) 法ⁱを用いて解かれる。

時刻 $t + \Delta t$ での位置、速度、加速度などを時刻 t でテイラー展開すると、以下のように書き表される。

$$\mathbf{r}_0^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_0(t) + \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_2(t) + \mathbf{r}_3(t) + O(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{r}_1^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_2(t) + \mathbf{r}_3(t) + O(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_2(t) + \mathbf{r}_3(t) + O(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{r}_3^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_3(t) + O(\Delta t^4)$$

ここで、便宜的に

$$\mathbf{r}_n(t) = \frac{\Delta t}{n!} \frac{d^n \mathbf{r}(t)}{dt^n}$$

ⁱ ギア (Gear) 法とも呼ばれる

という表記を導入した。粒子番号の*i*は除いてある。

これらの値は、テイラー展開から求めた予測値なので添え字*p*を付けている。この新しい位置 $\mathbf{r}_0^p(t + \Delta t)$ を用いて、時刻 $t + \Delta t$ での力 $\mathbf{F}(t + \Delta t)$ 、すなわち加速度 $\mathbf{r}_2^p(t + \Delta t)$ を計算する事が出来る。この加速度 $\mathbf{r}_2^c(t + \Delta t)$ から、予測された加速度 $\mathbf{r}_2^p(t + \Delta t)$ の誤差を評価できる。

$$\Delta \mathbf{r}_2(t + \Delta t) = \mathbf{r}_2^c(t + \Delta t) - \mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) \quad \left(\because \mathbf{r}_2^c(t + \Delta t) = \frac{(\Delta t)^2}{2! m} \mathbf{F}(t + \Delta t) \right)$$

この差を用いて、各 $\mathbf{r}_n(t + \Delta t)$ が正しい値により近くなるように補正を施す。

$$\mathbf{r}_0^c(t + \Delta t) = \mathbf{r}_0^p(t + \Delta t) + c_0 \Delta \mathbf{r}_2(t + \Delta t)$$

$$\mathbf{r}_1^c(t + \Delta t) = \mathbf{r}_1^p(t + \Delta t) + c_1 \Delta \mathbf{r}_2(t + \Delta t)$$

$$\mathbf{r}_2^c(t + \Delta t) = \mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) + c_2 \Delta \mathbf{r}_2(t + \Delta t)$$

$$\mathbf{r}_3^c(t + \Delta t) = \mathbf{r}_3^p(t + \Delta t) + c_3 \Delta \mathbf{r}_2(t + \Delta t)$$

Gear によって、出てくる係数 c_n の最適値が示されている。一階の微分方程式、二階の微分方程式それぞれの場合の値を以下の表にした。

表 1.2 一階の微分方程式における Gear の係数

オーダー	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
3	$\frac{5}{12}$	1	$\frac{1}{2}$			
4	$\frac{3}{8}$	1	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{6}$		
5	$\frac{251}{720}$	1	$\frac{11}{12}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{24}$	
6	$\frac{95}{288}$	1	$\frac{25}{24}$	$\frac{35}{72}$	$\frac{5}{48}$	$\frac{1}{120}$

表 1.3 二階の微分方程式における Gear の係数

オーダー	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
3	0	1	1			
4	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	1	$\frac{1}{3}$		
5	$\frac{19}{120}$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{12}$	
6	$\frac{3}{20}$	$\frac{251}{360}$	1	$\frac{11}{18}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{60}$

1.4.6 長距離力の取り扱い方

MD 計算の計算時間の 90%以上は、原子に作用する力の計算に費やされる。この計算時間は原子数 N^2 に比例して増加するので、系のサイズによっては膨大な計算時間がかかる事になる。そこで 1.4.3 で述べたように、カットオフ距離以上に離れた原子間の力の計算を省略して、計算量を削減する方法を取る。しかし、Coulomb 相互作用などは長距離にわたって力が減衰しない場合には、前述のカットオフ距離を適用して相互作用をカットしてしまうと大きな誤差が生じる。そこで、長距離力を効率よく計算する手法が必要となる。その一つが Ewald 法であり、MD 計算において広く用いられている。

Ewald 法では、Coulomb ポテンシャルを以下のように与える。

$$\begin{aligned}
 V_{Coulomb} &= V_1 + V_2 + V_3 \\
 V_1 &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{L}\mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{L}\mathbf{n}|} \\
 V_2 &= \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{\exp(-|\mathbf{G}|^2/4\alpha^2)}{|\mathbf{G}|^2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cos\{\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\} \\
 V_3 &= - \sum_i \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}
 \end{aligned}$$

$$\left(\begin{array}{l} \sum_j \text{は } \mathbf{n} = \mathbf{0} \text{ のときに、和から } i = j \text{ を除く事を意味している} \\ \text{立方体セルでは、} \mathbf{L} = \begin{pmatrix} L & 0 & 0 \\ 0 & L & 0 \\ 0 & 0 & L \end{pmatrix} \\ \mathbf{G} \text{ は逆格子ベクトル } \frac{2\pi}{L} \mathbf{h} \quad (\mathbf{h} : \text{整数ベクトル}) \\ \text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \\ \alpha \text{ は収束因子} \end{array} \right)$$

α は、実空間では $\text{erfc}(\alpha r)$ 、逆空間では $\exp(-|\mathbf{G}|^2/4\alpha^2)$ の収束の仕方を決定するパラメータである。 α が大きければ、実空間での収束は速く、逆に逆空間での収束は遅くなる。一方、 α が小さいと実空間での減衰は遅くなり、逆に逆空間での減衰は速くなる。 α の最適値は、相互作用の種類、系の大きさによって異なるので、各々にあった値を設定する必要がある。

1.4.7 その他のコンピュータ・シミュレーションとの比較

ここで述べてきた分子動力学法以外にも、コンピュータ・シミュレーションにはモンテカルロ (Monte Carlo ; MC) 法と分子力学 (Molecular Mechanics) 法とがある。次の表 1.4 にこれら三種類の方法的長所と短所をまとめた。

表 1.4 MD 法、MC 法、MM 法の長所と短所の比較

	MD	MC	MM
静的性質	○	○	△
動的性質	○	×	×
自由エネルギー	△	○	×

第2章 研究背景・目的

結晶の異方性と液体の流動性を併せ持つ液晶は、優れた外場応答性を持つ代表的なソフトマターであり、その特性を活かして幅広く利用されている。1.2 で述べたように、一般的な液晶は棒状分子で構成され、その位置秩序と配向秩序に応じて、いくつかの相に分類される。位置秩序が完全に液体であるネマチック相は表示パネルの材料、一次元秩序（層構造）を持つスメクチック相は生体膜の構造として有名な他に、化粧品や薬品の材料としても広く利用されている。応用開発研究が盛んな一方で、液晶の基礎研究には多くの未解明課題が残されている。特に、1分子の構造とその分子が作る液晶相との関係については、基礎・応用両面で重要であるにも関わらず、個別の経験則があるのみで、系統的な研究がなされていない。この関係の解明に適した研究対象の一つに、スメクチック液晶の1層を切り出した構造をもつ、単分子膜液晶がある。スメクチック液晶は、層間の分子間相関が層面内の相関に比べて小さい為、1層だけ切り出しても構造や光学特性が多層（バルク）とほとんど変わらないとされている。単分子膜液晶の研究は、実験的には、豊富な表面構造解析手段が利用可能で、多くの確かな情報が得られる上、計算機シミュレーションでは、扱う分子数が少ない為に計算時間が圧倒的に短くなる、という利点がある。また近年、グラフェンや磁性体超薄膜など二次元系が大きな注目を集める中、二次元ソフトマターの代表である単分子液晶の構造や物性を解き明かすことは、液晶分野だけでなく他分野にも有用な情報を与えるものと考えられる。

十分に広い水面上にスメクチック液晶を展開すると、水面上単分子膜を形成する事は光学実験で確かめられている¹⁸。前述のように、バルクのスメクチック液晶を1層切り出したような構造をしており、同温のバルクでSmA相を取る液晶では分子長軸が界面法線方向と平行となるような単分子膜を、同温のバルクにおいてSmC相を示す液晶では分子が界面法線から一方向に傾いた単分子膜を実現する。これは、層間の分子間相関が層内と比較して微小である事を考えれば、自然である。これまでに、SmA-SmC相転移に関する多くの実験^{19,20,21}、理論研究^{1,22,23}がなされており、連続体理論に基づいた現象論的モデルが実験結果を良く再現している。そして、分子モデルでも、棒状分子がSmC相において自発的に対称性を破って傾くかを説明しているものが幾つか提案されている^{24,25,26}。しかし、これらはスメクチック液晶において層間の分子間相関が層内の相関よりも弱い事を仮定したモデルである。これまでにこの仮定を裏付ける系統的な研究がなされていなかった為、本研究では4種類の液晶分子を対象として、スメクチック液晶性単分子膜の配向構造をMD計算によって調べた。

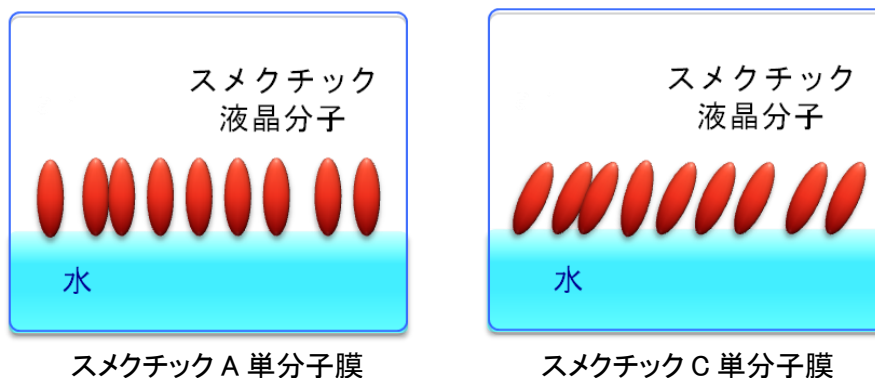


図 2.1 スメクチック液晶性単分子膜の模式図

既に述べているように、スメクチック液晶性単分子膜はその存在が確認されているが、バルクでより一般的なネマチック液晶について、その二次元系は未だ見つかっていない。40 年程前に、de Gennes はネマチック単分子膜について 1 つのモデルを提案した^{1,27}。それは以下の図に示すように、液晶分子が界面に対してその分子長軸が平行となった単分子膜であり、配向秩序は局所的であると考えていた。この予想にあった単分子膜は近年まで見つかっていなかったが、10 年前に Tabe らがフェニルピリミジン系液晶を用いてネマチック単分子膜を作製する事に成功した²⁸。この単分子膜を偏光顕微鏡で観察すると、暗視野であり、光学異方性が観察されない (図 2.3)。この結果は、二次元系において長距離配向秩序の存在を否定する Mermin-Wagner の定理²⁹に反しないものであるが、同様に二次元系と考えられるスメクチック C 単分子膜では光学異方性が検知される。そこで、この相違の要因を明確にする為、各系について MD 計算によるシミュレーションを行った。一般的に光学実験で、単分子膜においてナノスケールの相関関数を調べる事は非常に困難であるので、上記目的において MD 計算は有効な手法であると言える。これまでに、Frenkel らが剛体棒や冠球円柱といった粗視化したモデルにおけるモンテカルロ法のシミュレーション結果は報告されているが、これは単純な分子モデルで斥力のみが働く条件下でのシミュレーションである^{30,31}。それに対し我々の行ったシミュレーションは、現実に存在し、光学実験でネマチック単分子膜を形成する液晶分子を用いたものであり、光学実験との定量的な比較が可能であった。

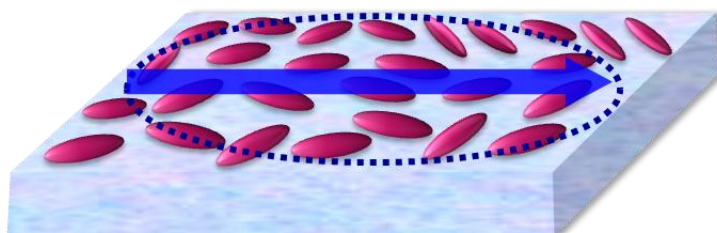


図 2.2 ネマチック単分子膜の模式図

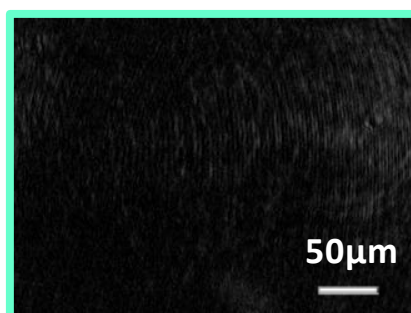


図 2.3 ネマチック単分子膜の偏光顕微鏡像

さて、二次元においては、バルクで打ち消されてしまう個々の分子の運動が消失せず、集約・変換されマクロな散逸構造へと発展していく事がある。具体的には、キラル液晶分子で単分子膜を作り、その膜を透過するように物質を移動させると、図 2.4 のような偏光顕微鏡像が観察される³²。このテクスチャ変化は、液晶分子の方位角の連続的な変化を表しており、液晶分子は集団で一方向に歳差運動していると考えられる (図 2.6)。この歳差運動は分子のキラリティと物質流の方向との線形結合に因る、Lehmann 効果^{33,34}の一種として解釈されている。図 2.5 に示されているように、単分子膜を構成する分子のキラリティを反転させると、液晶分子の方位角の回転方向、つまりは歳差運動の回転方向が逆転するという結果が得られている。これは、物質流の移動方向を反転しても起きる。これらの事から、分子の Å サイズのキラル部位が“プロペラ”としての役割を果たしていると推測されていた。

この集団歳差については、マクロな現象論として理論が提案されており、実験結果を再現が再現されている。しかし、この現象の起源を、“1 分子の回転偏り”とするか“液晶膜のマクロならせん構造”に基づくものとするかは主張が対立しており、未だ決着はついていない。集団でのマクロな運動については光学実験において観測可能であるが、数 nm の分子レベルでの運動を追跡する事は極めて難しい。そこで本研究では、ミクロスケールから分子集団系の運動を捉えられる MD 計算を用いて、この集団歳差運動の根源の解明を行った。



図 2.4 反射型偏光顕微鏡で観察されるキラル液晶膜の歳差運動

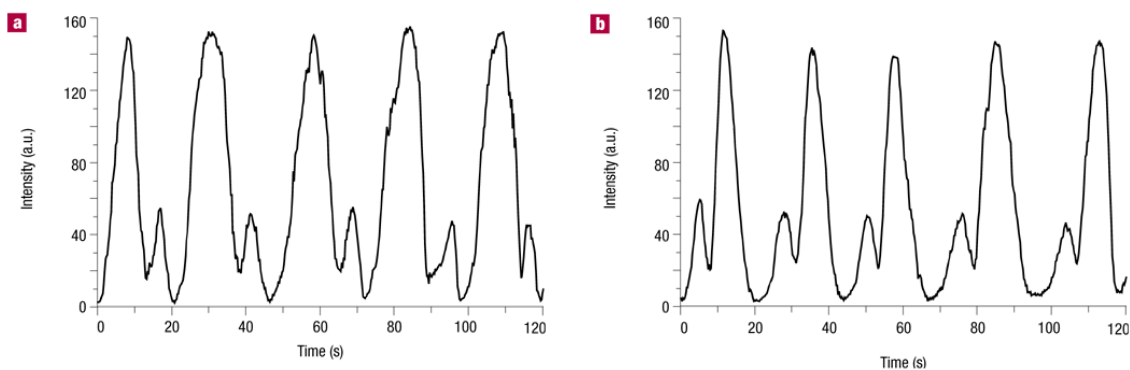


図 2.5 図 2.4 の中央付近 $300 \mu\text{m}^2$ の平均光強度の時間変化。光強度の変化は分子の方位角の回転を表しており、その変化の仕方から回転が時計回りか反時計回りかが分かる。(a と b では、単分子膜を構成している分子のキラリティが反転している)

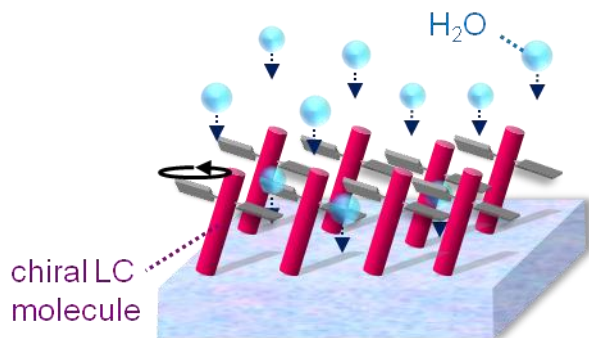


図 2.6 キラル液晶単分子膜の集団歳差運動の模式図

第3章 二次元液晶の静的平衡構造の解明1

—スメクチック液晶単分子膜の配向構造解析—

3.1 はじめに

分子形状の異なる4種の棒状液晶分子を選択し、各々についてスメクチック液晶性単分子膜のMD計算を行い、分子テイルトについて解析を行った。そして、分子形状、双極子モーメントの違いにより、液晶の配向構造にどのような影響が出るかを調べた。

3.2 研究内容

3.2.1 シミュレーションモデル・計算方法

本シミュレーションで用いたモデルについて述べる。

本研究における全てのMD計算は、Materials Explorer 5.0 (Fujitsu Ltd.) を用いて行った。

計算対象とした液晶分子は、4,4'-dipentylbiphenyl (5BPY5)、4,4'-dinonylazobenzene (9AZB9)、4'-hexyloxyphenyl-2-(5-octyl)pyrimidine (P-6O8)、4-octyl-4'-hexyloxyazobenzene (8AZB-O6)、の4つである。各々の分子構造、相系列は以下の図と表に示している。

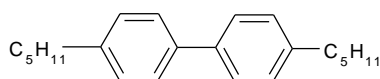


図 3.1 4,4'-dipentylbiphenyl (5BPY5) の分子構造

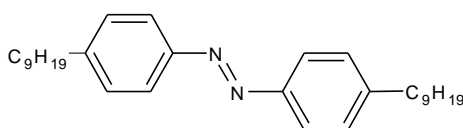


図 3.2 4,4'-dinonylazobenzene (9AZB9) の分子構造

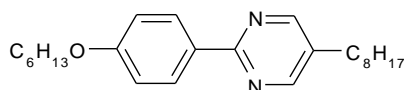


図 3.3 4'-hexyloxyphenyl-2-(5-octyl)pyrimidine (P-6O8) の分子構造

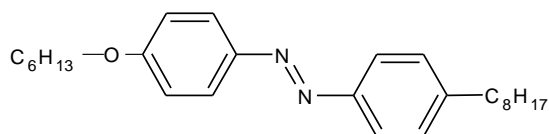


図 3.4 4-octyl-4-hexyloxyazobenzene (8AZB-O6) の分子構造

表 3.1 計算対象とした液晶分子の相系列

分子名	相系列(°C)							
5BPY5	Cr	25	SmE	47	SmB	52	I	
9AZB9	Cr	37	SmB	40	SmA	52	I	
P-6O8	Cr	27	SmC	47	SmA	58	N	66 I
8AZB-O6	Cr	40	SmC	45	N	78	I	

5BPY5 と 9AZB9 は、対称性のある構造をしており、非極性な分子である。それに対して、P-6O8 と 8AZB-O6 は非対称な構造をしている、極性分子である。これらの液晶分子は全てバルクにおいて Sm 相を取り、同温で、水面上にスメクチック単分子膜を形成する事が光学実験で確かめられている。5BPY5 と 9AZB9 は、バルクで Sm 相を取る温度範囲において、スメクチック A 単分子膜を、8AZB-O6 ではスメクチック C 単分子膜を形成する。P-6O8 では温度によって、どちらの相の単分子膜も形成しうる。

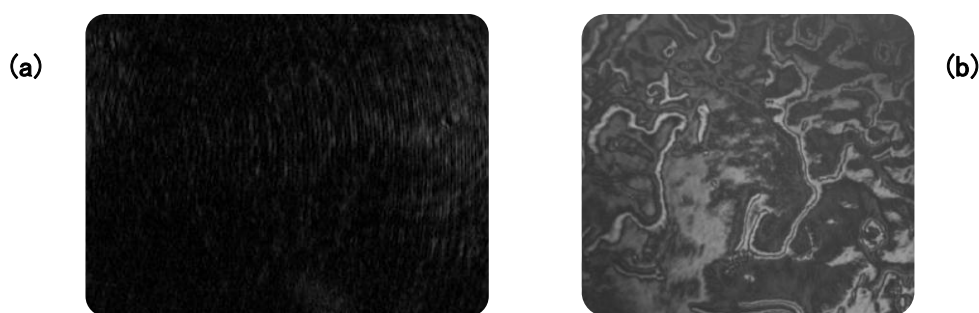


図 3.5 スメクチック液晶単分子膜の偏光顕微鏡像
(a)5BPY5(50°C)、(b)P-6O8(53°C)

シミュレーションを実行する際に用いた分子モデリングは、分子構造を原子レベルで導入した“detailed atomic model”である。ただし、側鎖などの CH₃ 基、CH₂ 基や CH 基については、結合している水素原子の電荷や質量を炭素原子の中に取り込んで一つの

原子団として考える“united atomic model”を適用したⁱ。

各液晶分子の電荷分布は、一般的に良く用いられている半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC-PM5³⁵によって得た。その他の手法 MNDO^{36,37}、AM1³⁸、PM3^{39,40}と比較して、液晶分子の電荷を決定する上で有効である事は既に確かめられている。それぞれの液晶分子について、得られた分子コア部の電荷分布ⁱⁱを以下の図に示した。

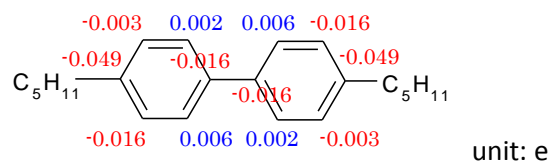


図 3.6 5BPY5 のコア部の電荷分布

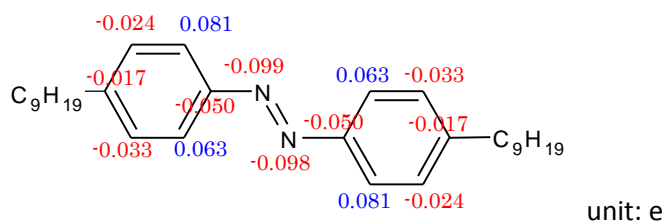


図 3.7 9AZB9 のコア部の電荷分布

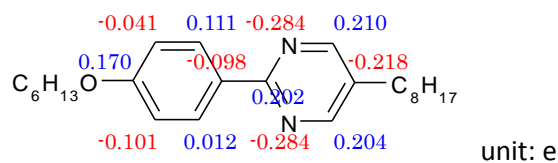


図 3.8 P-608 のコア部の電荷分布

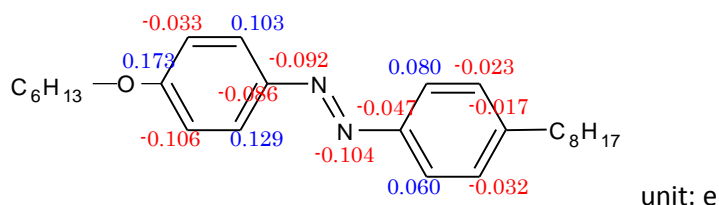


図 3.9 8AZB-O6 のコア部の電荷分布

ⁱ 振動周期の短い C-H 結合の運動を考慮する必要がなくなり、MD 計算の時間刻み幅を大きく設定する事が出来る。更に、相互作用を計算する粒子数が減るので計算コストの削減にもなる。

ⁱⁱ 単位は $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ としている。

本 MD シミュレーションでは、セル内に液晶分子が単分子膜を形成するように配置したモデルを用いた。このモデルでは、シミュレーションに要する時間の節約の為、下層に水相を置いていない。実際には、液晶分子は下層の水分子との相互作用により、運動の自由度が制限されているのだが、これは全液晶分子の末端炭素原子の質量を重くする事で再現した。

初期状態では、液晶分子をセルの z 方向に分子長軸が平行となるように配置した。全分子について、共通に設定した条件を表 3.2 に示した。また、各液晶分子の末端炭素原子の質量は45000 g/molにした。MD 計算は、周期境界条件下で行った。

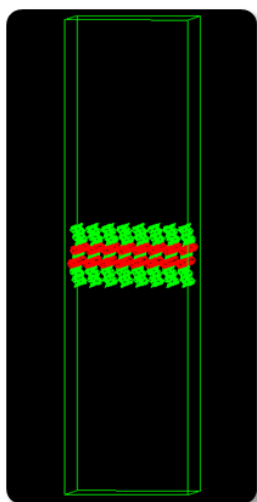


図 3.10 MD シミュレーション
モデル図

表 3.2 共通の計算条件

アンサンブル	NTV
分子数	64
時間刻み幅	1 fs
計算時間	5 ns
カットオフ距離	10 Å
セルの高さ	120 Å

セル（底面）の大きさと設定温度は、液晶分子ごとに変えた（表 3.3）。前者については、液晶分子によって最適な分子占有面積が異なる為である。各々の分子占有面積については、予備実験として行ったシミュレーション（バルク状態での NTP アンサンブルシミュレーション）⁴¹によって求めた。設定温度は、バルクにおいて Sm 相を取る温度範囲を参考にして決定した。温度制御法には、速度スケーリング法を用いた。

表 3.3 液晶分子ごとに設定したセル底面の大きさと温度

分子名	一辺の長さ (Å)	分子占有面積 (Å ²)	温度 (K)
5BPY5	38.78	23.50	323
9AZB9	35.85	20.08	316
P-6O8 (SmA)	35.94	20.18	326
P-6O8 (SmC)	37.37	21.82	305
8AZB-O6	37.58	22.07	315

設定したポテンシャル関数は、分子内の結合相互作用として、**Driending**、分子間の非結合相互作用としては **OPLS** を選択した^{42,43,44}。これらのポテンシャル関数は、液晶分子を含む系における MD 計算で一般的に良く用いられるものである^{45,46}。分子内の 1-4 原子間の非結合相互作用についてスケーリング操作を行っているが、van der Waals 相互作用ではその係数が 0.5、Coulomb 相互作用では 0.125 とした⁴⁵。van der Waals 力を計算するに当たってはカットオフ距離 10 Å を適用し^{47,48}、長距離力の Coulomb 力の計算には **Ewald** 法を用いた。

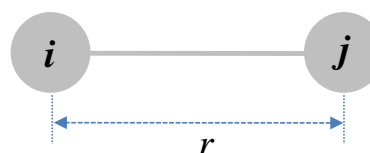
$$V_{total} = \underbrace{V_{stretch} + V_{angle} + V_{torsion} + V_{out-of-plane}}_{\text{結合相互作用}} + \underbrace{V_{vdW} + V_{Coulomb}}_{\text{非結合相互作用}}$$

結合伸縮ポテンシャル

$$V_{stretch} = \sum_{bonds} \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2$$

k_r : 力の定数 (kcal/mol·Å²)

r_0 : 平衡結合原子間距離 (Å)

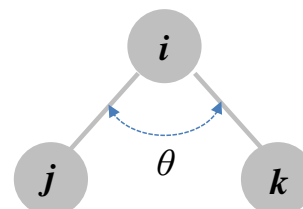


結合角ポテンシャル

$$V_{angle} = \sum_{angles} \frac{1}{2} k_\theta (\cos\theta - \cos\theta_0)^2$$

k_θ : 力の定数 (kcal/mol·Å²)

θ_0 : 平衡結合角 (deg)



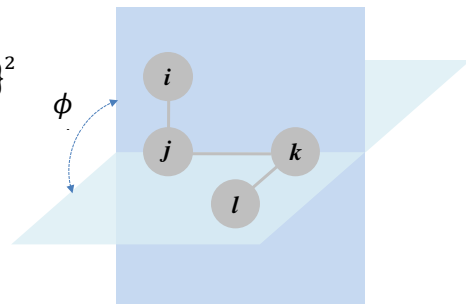
振れ角ポテンシャル

$$V_{torsion} = \sum_{tor} \sum_n \frac{1}{2} k_\phi \{1 - \cos[n(\phi_{ijkl} - \phi_0)]\}^2$$

k_ϕ : 力の定数 (kcal/mol)

ϕ_0 : 平衡結合角 (deg)

n : 周期のパラメータ (無次元)

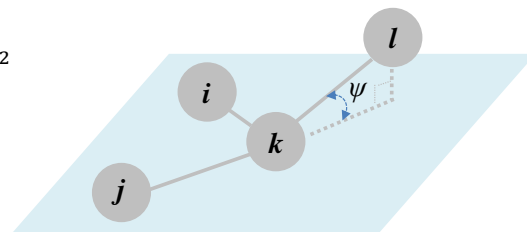


面外角ポテンシャル

$$V_{out-of-plane} = \sum_{OOP} \frac{1}{2} k_\psi (\psi_{ijkl} - \psi_0)^2$$

k_ψ : 力の定数 (kcal/mol · Å²)

ψ_0 : 平衡面外角 (deg)



van der Waals 相互作用 (M_1, M_2 : 分子)

$$V_{vdW} = \sum_{i < j} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right) f_{ij} + \sum_{i'} \sum_{j'} \left(\frac{A_{i'j'}}{r_{i'j'}^{12}} - \frac{B_{i'j'}}{r_{i'j'}^6} \right) \quad f_{ij} = \begin{cases} 0.5 & (i,j) = (1,4) \\ 1 & \text{others} \end{cases}$$

*第一項は分子内 (1-4 原子間結合以上)、第二項は分子間

Coulomb 相互作用 (M_1, M_2 : 分子)

$$V_{Coulomb} = \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} g_{ij} + \sum_{i'} \sum_{j'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{i'} \cdot q_{j'}}{r_{i'j'}} \quad g_{ij} = \begin{cases} 0.125 & (i,j) = (1,4) \\ 1 & \text{others} \end{cases}$$

*第一項は分子内 (1-4 原子間結合以上)、第二項は分子間

3.2.2 解析方法

本シミュレーションにおいて、スメクチック液晶単分子膜の構造解析を行う際に導入したパラメータについて説明する。

まず、本論文全般において重要となる分子長軸の定義について述べる。一般的な液晶系の MD シミュレーションと同様に、液晶分子の剛直なコア部の末端炭素原子（多くの場合、側鎖のアルキル鎖と結合しているベンゼン環の炭素原子）を繋いだベクトルを分子長軸ベクトルとした (図 3.11)。

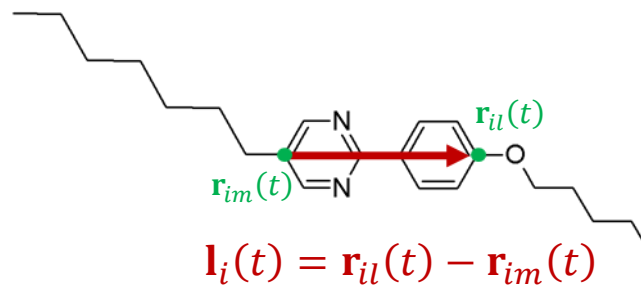


図 3.11 液晶分子の分子長軸ベクトル

(a) 分子ティルト角

分子長軸の界面法線方向からの傾きの大きさを調べる為に、図 3.12 に示された分子ティルト角の平均値

$$\langle \theta_i \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{N} \sum_i \theta_i = \frac{1}{N} \sum_i \left(\cos^{-1} \frac{l_{iz}}{|\mathbf{l}_i|} \right)$$

を解析した。 θ_i が液晶分子*i*のティルト角（層法線との成す角）、 \mathbf{l}_i が分子長軸である。

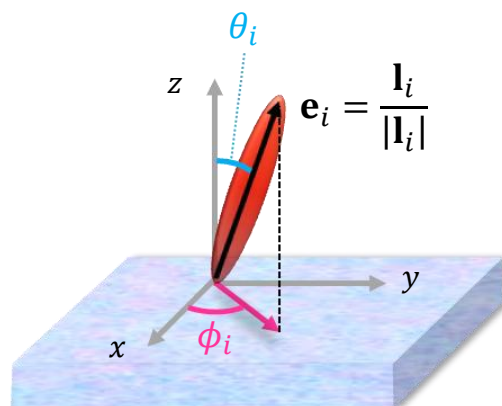


図 3.12 分子ティルト角、方位角

(b) 面内配向秩序ベクトル

単分子膜を形成している液晶分子が面内において、どのような配向分布をしているかを解析する為に、以下のようなパラメータを導入した。

液晶分子*i*の分子長軸の単位ベクトルを \mathbf{e}_i 、方位角を ϕ_i とすると

$$\psi_i = \theta_i \cdot \exp(j\phi_i) = \theta_i \cdot \cos\phi_i + j\theta_i \cdot \sin\phi_i \quad (j: \text{虚数})$$

で面内配向秩序ベクトルと定めるⁱ。この ψ_i は、分子長軸の（単位）射影ベクトルをティルト角 θ_i で重み付けしたものである。面内に存在する全分子について、その平均を取

ⁱ SmC-SmA 転移近傍で用いられる複素秩序パラメータと同様の形式。これから、液体ヘリウムでの超流動-常流動相転移との類似性が思い起こされる。

る事で、分子テイルトの重み付きの配向秩序を定量的に解析出来る。

実際には、 $\theta_i \cdot \cos\phi_i$ を A_i 、 $\theta_i \cdot \sin\phi_i$ を B_i とにおいて、液晶分子ごとにそれらの値を比較した。

3.3 結果

3.3.1 シミュレーションスナップショット

各液晶分子の初期状態、緩和状態における MD シミュレーションのスナップショットを載せる。

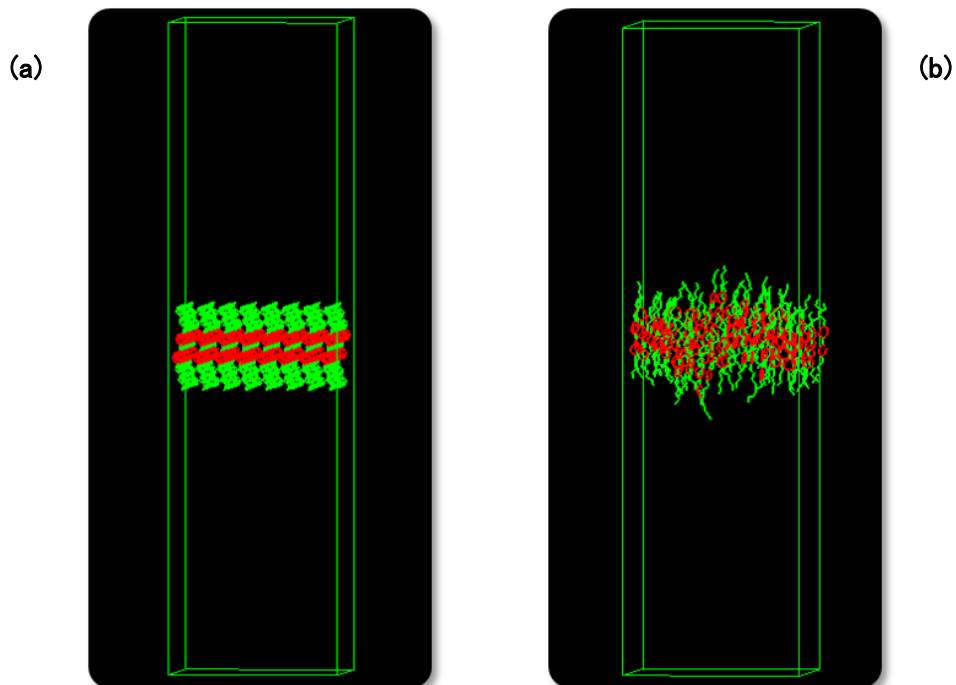


図 3.13 5BPY5 の MD シミュレーションスナップショット

(a) 初期状態、(b) 緩和状態

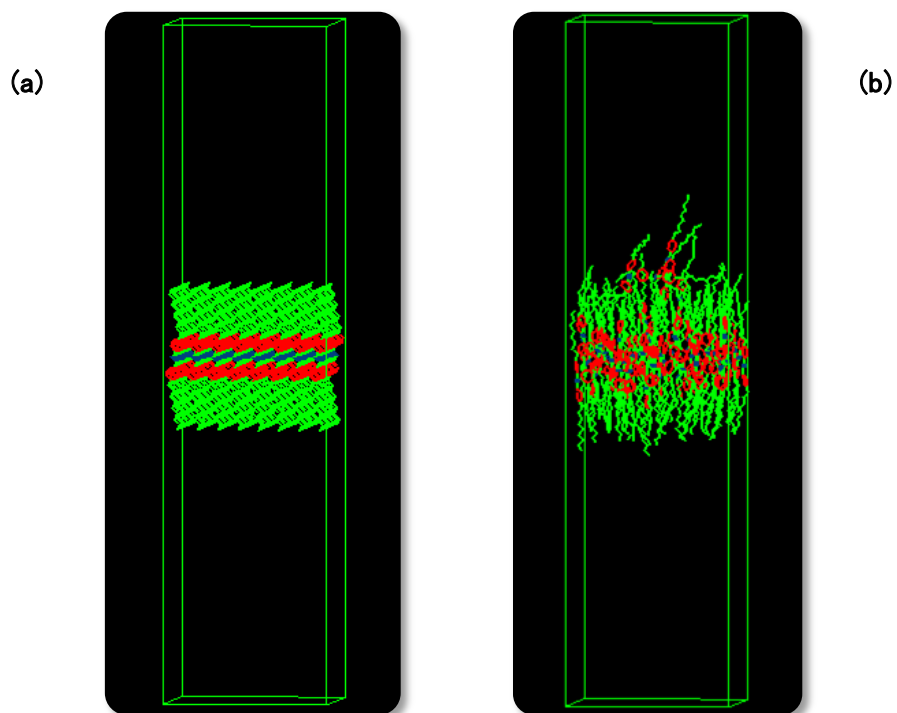


図 3.14 9AZB9 の MD シミュレーションスナップショット

(a) 初期状態、(b) 緩和状態

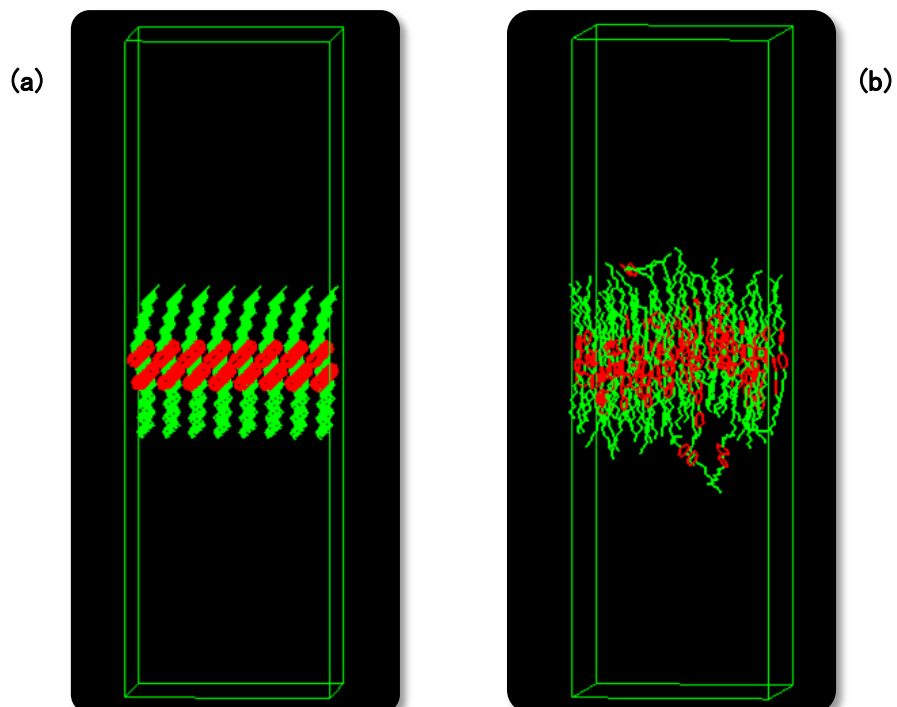


図 3.15 P-608(326K) の MD シミュレーションスナップショット

(a) 初期状態、(b) 緩和状態

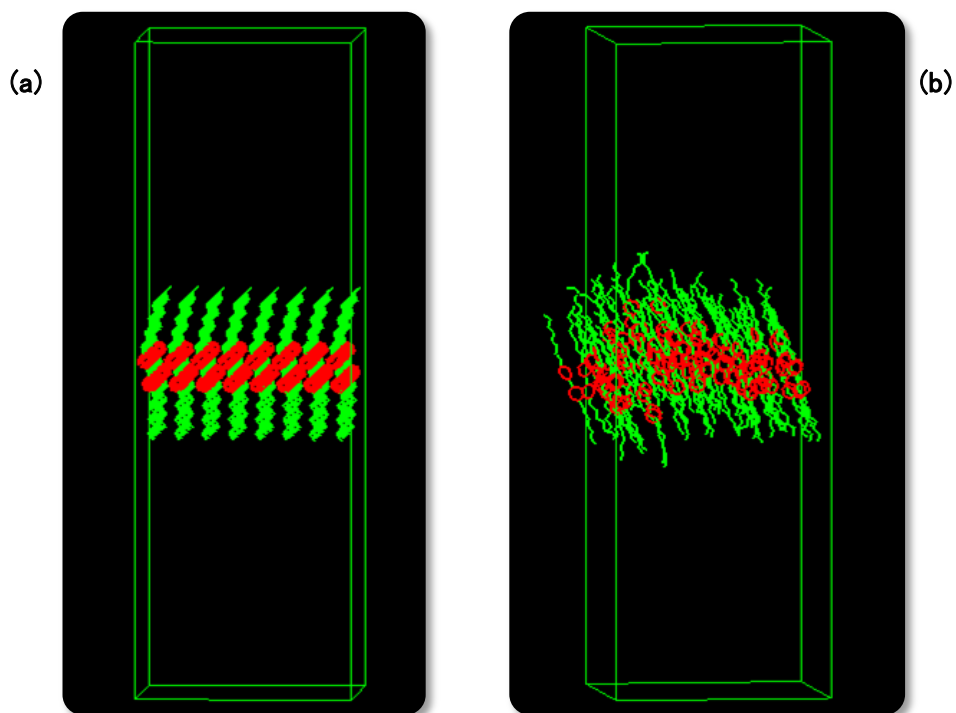


図 3.16 P-6O8(305K)の MD シミュレーションスナップショット
(a) 初期状態、(b) 緩和状態

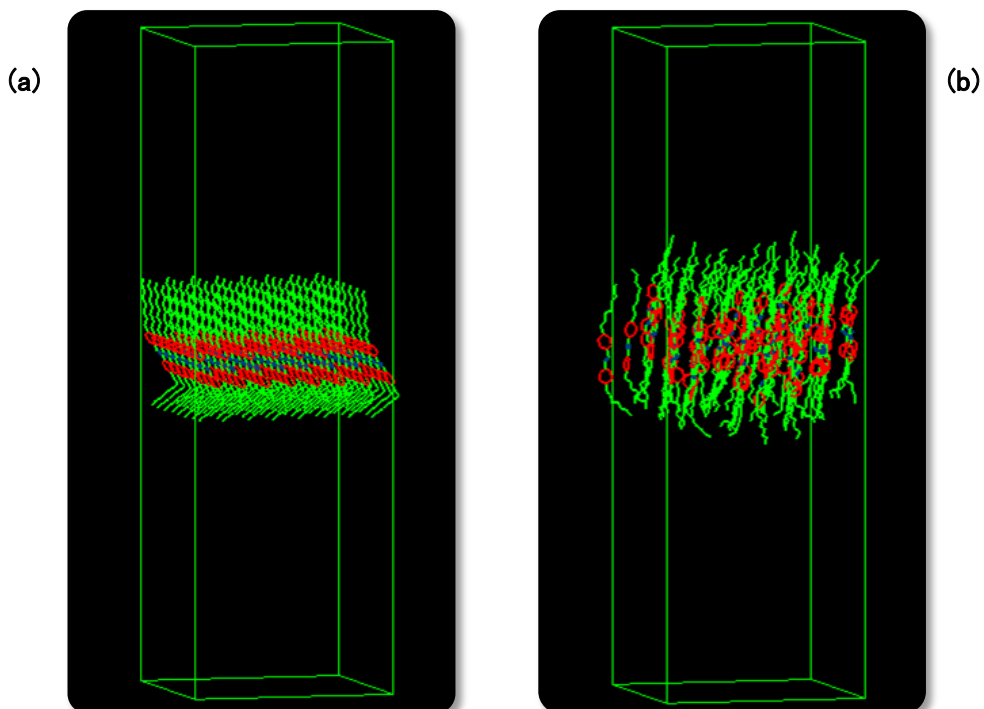


図 3.17 8AZB-O6 の MD シミュレーションスナップショット
(a) 初期状態、(b) 緩和状態

緩和状態のスナップショットから、同温のバルクで SmA 相を示す 5BPY5、9AZB9 そして P-6O8 (326K) では、分子長軸が層法線方向にほぼ平行に配列した状態となっている事が分かる。また、バルクでは SmC 相を示す P-6O8 (305K) と 8AZB-O6 の緩和状態は、全体的に分子が層法線から傾いた配向をしていると見受けられる。

3.3.2 解析結果 1

各々の MD シミュレーションにおける、緩和状態での分子の平均ティルト角の時間変化 (1 ns~5 ns) を以下の図 3.18 から図 3.22 に示す。

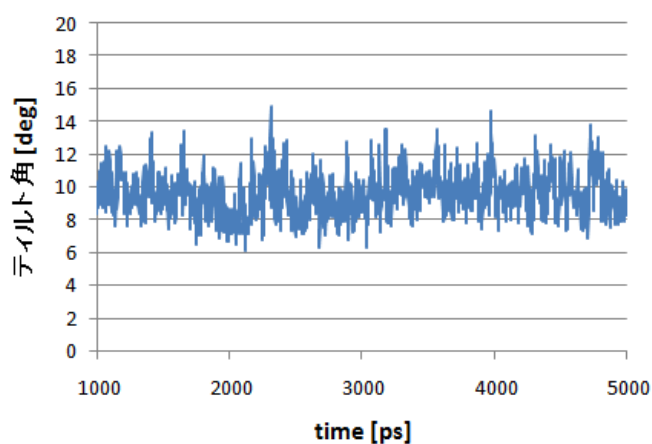


図 3.18 5BPY5 の平均ティルト角の時間変化

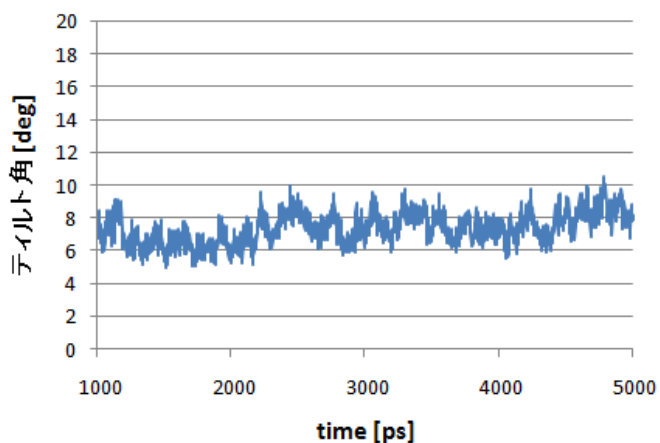


図 3.19 9AZB9 の平均ティルト角の時間変化

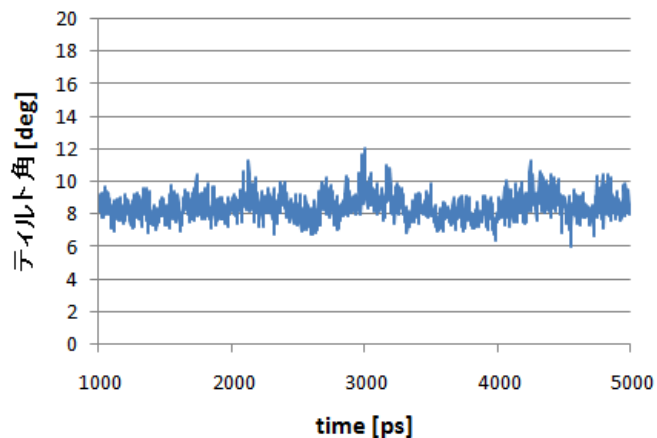


図 3.20 P-6O8(326K)の平均ティルト角の時間変化

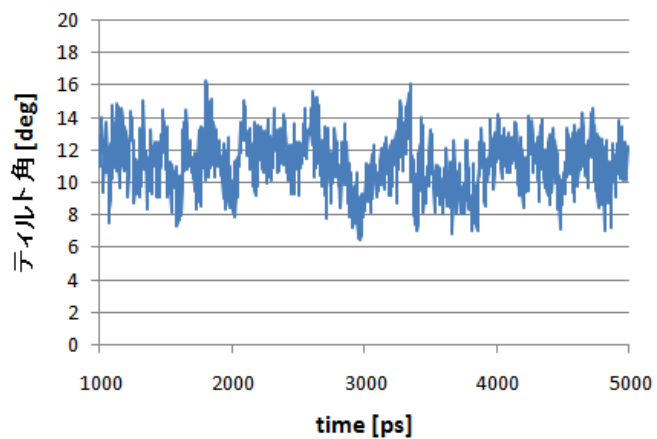


図 3.21 P-6O8(305K)の平均ティルト角の時間変化

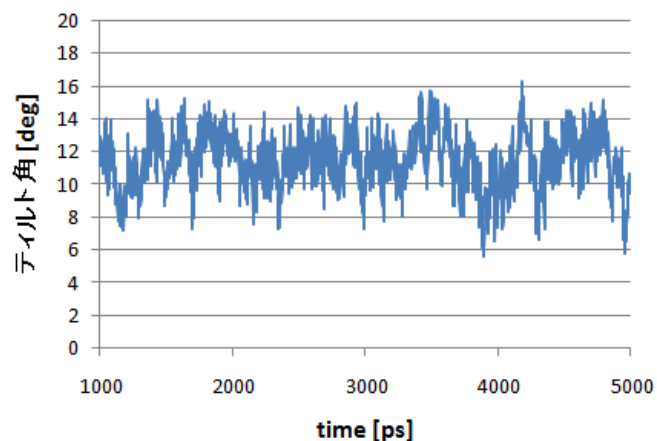


図 3.22 8AZB-O6 の平均ティルト角の時間変化

1 ns から 5 ns 間での平均ティルト角を以下の表に示す。

表 3.4 各液晶分子の平均ティルト角(1 ns~5 ns)

分子名	平均ティルト角(deg)
5BPY5	9.54
9AZB9	7.40
P-6O8 (SmA)	8.45
P-6O8 (SmC)	11.2
8AZB-O6	11.5

3.3.3 解析結果 2

時間ごとに面内配向秩序ベクトルの全液晶分子の平均値を解析し、それをプロットしたものを以下に示す。横軸に $\langle A_i \rangle$ 、縦軸に $\langle B_i \rangle$ と取った、時間推移の分布図である。

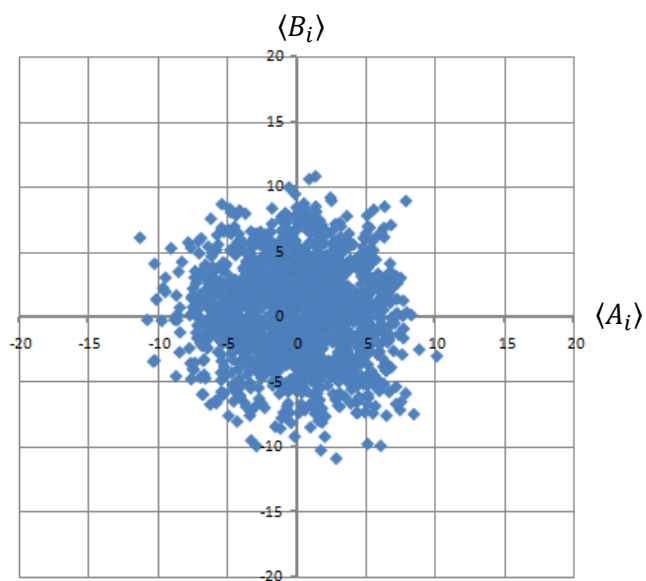


図 3.23 5BPY5 の面内配向秩序ベクトルの時間推移

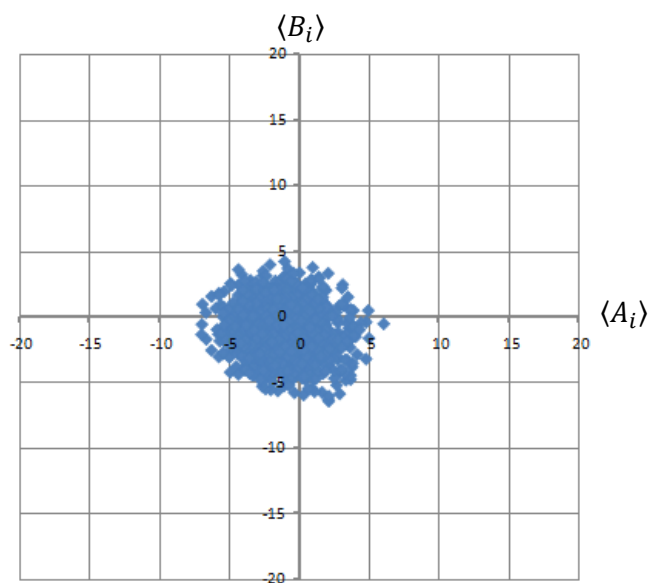


図 3.24 9AZB9 の面内配向秩序ベクトルの時間推移

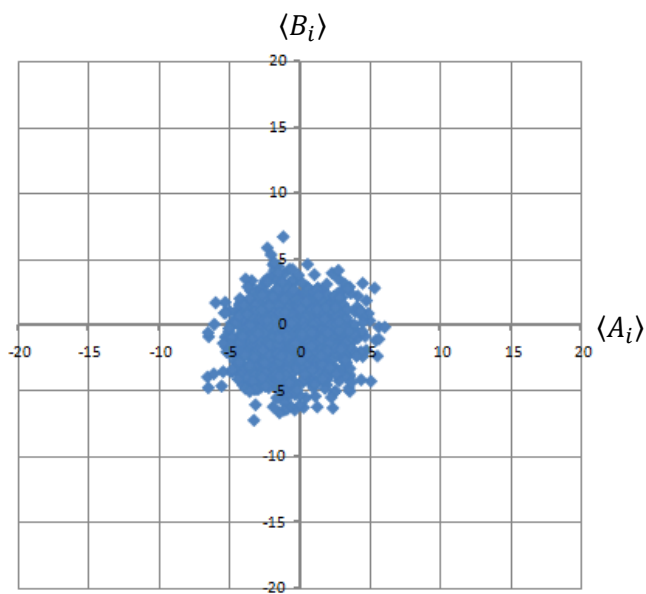


図 3.25 P-608(326K) の面内配向秩序ベクトルの時間推移

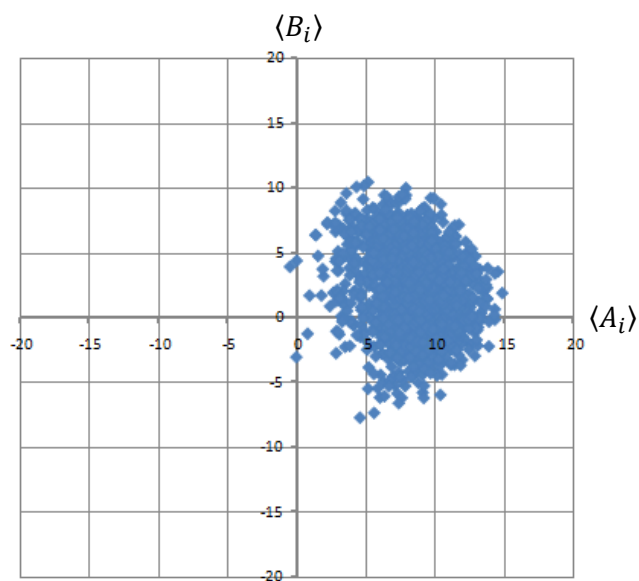


図 3.26 P-608 (305K) の面内配向秩序ベクトルの時間推移

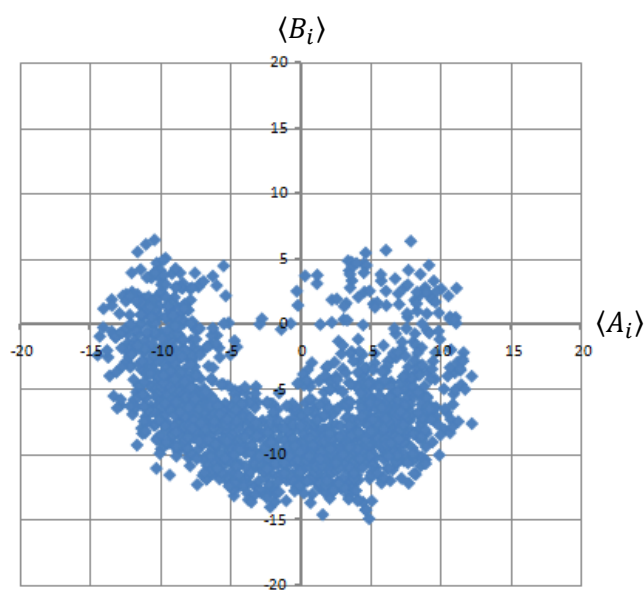


図 3.27 8AZB-O6 の面内配向秩序ベクトルの時間推移

5BPY5、9AZB9、P-608 (326K) の面内配向秩序ベクトルは、原点付近に分布している。つまり、これらの液晶分子については特定方向への傾きはなく、平均的には層法線に平行に分子が配列している事になる。そして、P-608 (305K) と 8AZB-O6 の面内配向秩序ベクトルは、原点から離れた領域に分布している。ゆえに、分子が特定の方向に傾いていると確認できる。

各液晶分子について、秩序ベクトルの1 ns から 5 ns間での平均値を $\langle A \rangle$ 、 $\langle B \rangle$ を求め、

その値とプロットした図を以下に示す。

表 3.5 各液晶分子の単分子膜状態における、
平均配向秩序ベクトルの値 $\langle A \rangle$ 、 $\langle B \rangle$

分子名	$\langle A \rangle$	$\langle B \rangle$
5BPY5	0.30	0.85
9AZB9	-1.1	-0.95
P-6O8 (SmA)	-0.63	-0.77
P-6O8 (SmC)	8.5	2.3
8AZB-O6	-2.3	-6.7

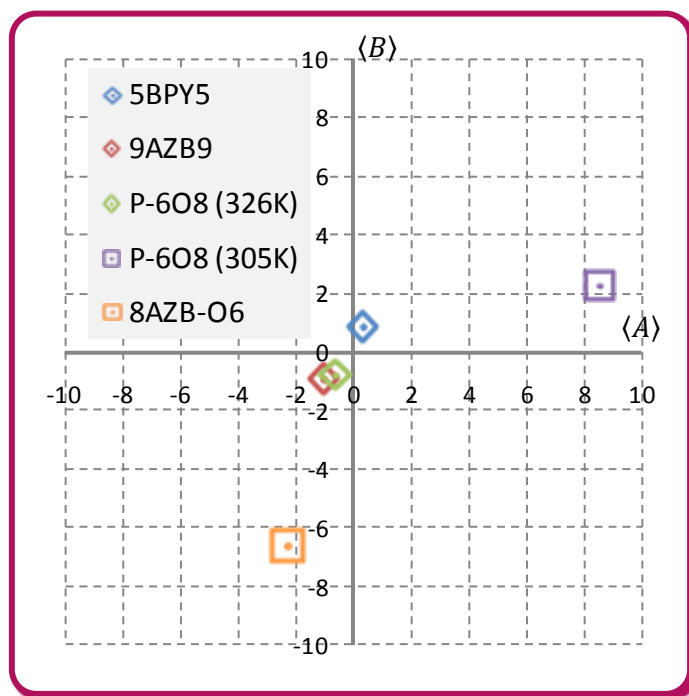


図 3.28 各液晶分子の単分子膜状態における、
平均配向秩序ベクトルのプロット図

5BPY5、9AZB9 と P-6O8 (326K) といったバルクで SmA 相を取る液晶分子については、原点付近にプロットがあり、分子が平均的に層法線に平行に配列している事が確認できた。また、バルクで層法線から分子がティルトした SmC 相を取る液晶分子では、原点から離れた場所にプロットがある。これは、分子がある特定方向に傾いて配列している事を示唆している。ゆえに、スメクチック液晶単分子膜のティルト状態と同温のバルクで見られるものは同様であると言える。これは、光学実験の結果と対応している。

3.4 考察

この結果から、スメクチック液晶においてそのティルト相の発現を決定する要因について考察してみる。スメクチック液晶単分子膜においてティルト相が現れない液晶（5BPY5、9AZB9）と現れる液晶（P-6O8、8AZB-O6）には、分子双極子モーメントに大きな違いがある。各々の分子双極子モーメントを以下の図に示す。

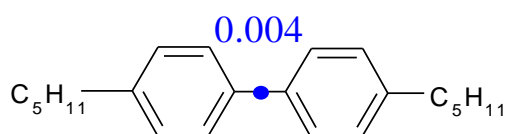


図 3.29 5BPY5 の分子双極子モーメント

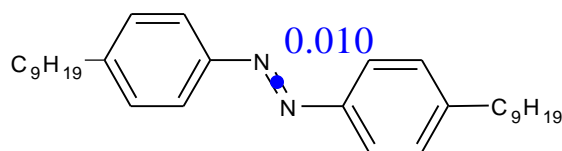


図 3.30 9AZB9 の分子双極子モーメント

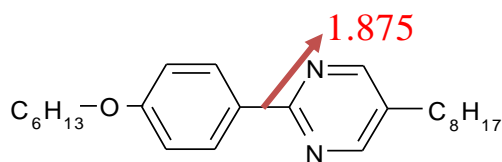


図 3.31 P-6O8 の分子双極子モーメント

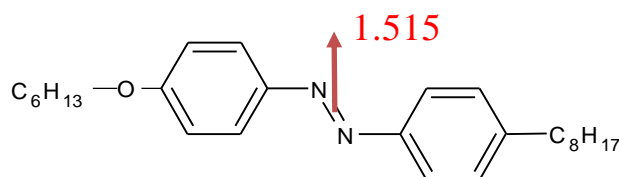


図 3.32 8AZB-O6 の分子双極子モーメント

5BPY5 と 9AZB9 は分子双極子モーメントの大きさは微小であるのに対し、単分子膜でティルト相を取る P-6O8 と 8AZB-O6 は十分大きい双極子モーメントを持っている。特に、分子短軸方向の成分が大きい。光学実験、また本シミュレーションの結果から、

スメクチック液晶において層間の相互作用は非常に弱く、層面内の分子ティルトの有無には無関係である事が明らかになったので、双極子モーメントの長軸方向成分は面内の分子相関に影響しない。つまり、分子の持つ双極子モーメントの短軸方向成分がスメクチック液晶単分子膜の分子ティルトを決定する要因となっている。

P-608 の双極子モーメントの短軸方向成分は1.326 Dⁱで、8AZB-O6 の1.515 Dより小さい値である。しかし、表 3.4 からは、この二つの液晶分子のティルト角には大きな違いがない事が分かる。つまり、双極子モーメントの短軸方向成分とティルト角は、線形な相関関係であるとは言えない。上述の関係を究明する為の、より定量的な解析を行うには、分子種の違う、つまり異なった双極子モーメントを有する液晶分子について同様のシミュレーションと解析を行う必要がある。

ⁱ 1 D (debye) = 10^{-18} esu · cm \approx 3.336×10^{-30} C · m

第4章 二次元液晶の静的平衡構造の解明2

－ネマチック、スメクチック C 単分子膜の配向相関の解析と比較－

4.1 はじめに

同一の棒状液晶分子を用いて、水面上のネマチック単分子膜とスメクチック C 単分子膜のシミュレーションを実行し、面内配向相関関数の解析をした。その結果を踏まえ、両系の配向相関の比較と相違点に関する考察を行った。

4.2 研究内容

4.2.1 シミュレーションモデル・計算方法

本計算では、水層上に液晶分子を配置したモデルを用いた。前章とは異なり、液晶分子単独でのモデルを用いなかった理由は、水層なしではネマチック単分子膜が得られず、シミュレーション自体が出来ない為である。これについては、別途行った予備実験としてのシミュレーションで確認している。スメクチック C 単分子膜については、前章で述べたシミュレーションでも明らかのように、水層なしであっても MD 計算は可能であるが、本研究目的の一つにネマチック単分子膜との分子配向相関の違いの解明があるので、水層上のスメクチック C 単分子膜をモデルとした。両系とも、以下のフローチャートに従って、シミュレーションを行った。

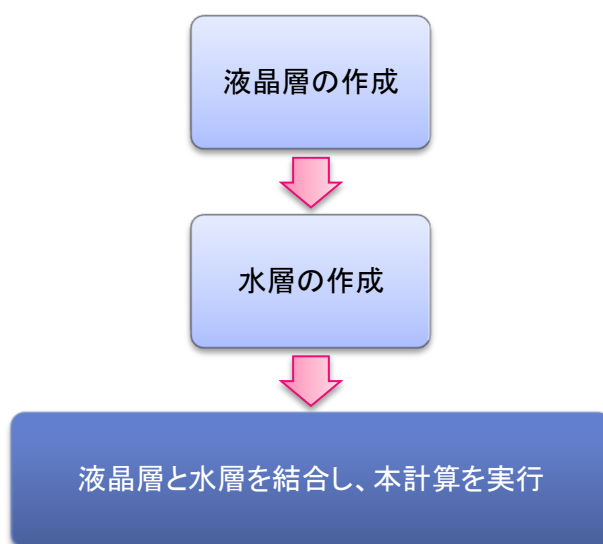
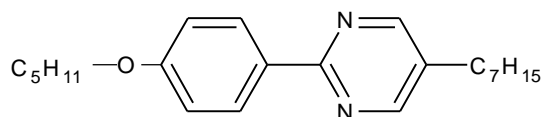


図 4.1 本 MD 計算の手順

計算対象とした液晶分子は、4'-pentyloxy-phenyl-2-(5-heptyl)pyrimidine (P-507) であり、分子構造と相系列は以下に示す。この液晶分子 P-507 は、バルクにおいて N 相と SmC 相を取る。更には水面上に展開すると、分子密度が低い状態（分子占有面積が大きい時）では、分子長軸を界面に平行にして単分子膜を形成する。分子密度が高くなると、分子長軸が界面法線方向から傾いた、スメクチック C 単分子膜を形成する。



相系列(°C) Cr 49 (SmC 48.5) SmA 52 N 66 I

図 4.2 4'-pentyloxy-phenyl-2-(5-heptyl)pyrimidine (P-507) の分子構造と相系列

本 MD シミュレーションにおいても、計算を実行する際に導入した分子モデリングは“detailed atomic model”であり、側鎖などの CH₃ 基、CH₂ 基や CH 基は united atom 化した。液晶分子の各原子の電荷も、前章同様に半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC-PM5 を用いて求めた。水分子には、SPCE 剛体モデル⁴⁹を用いた。

液晶分子に適用したポテンシャル関数は、前章のシミュレーション同様に、分子内の結合相互作用として Drieding、分子間の非結合相互作用としては OPLS を選択した。また、1-4 原子間相互作用のスケール係数も、van der Waals 相互作用では 0.5、Coulomb 相互作用では 0.125 と設定した。

水分子に対しては、剛体モデルなので、分子内ポテンシャル関数は設定せず、分子間の非結合相互作用は、以下の二つのポテンシャル関数を考慮して求めた。各パラメータは、SPCE モデルに基づいて与えられている。

van der Waals 相互作用 (M₁, M₂ : 分子)

$$V_{vdW} = \sum_{i'}^{\text{on } M_1} \sum_{j'}^{\text{on } M_2} \left(\frac{A_{i'j'}}{r_{i'j'}^{12}} - \frac{B_{i'j'}}{r_{i'j'}^6} \right)$$

Coulomb 相互作用 (M₁, M₂ : 分子)

$$V_{Coulomb} = \sum_{i'}^{\text{on } M_1} \sum_{j'}^{\text{on } M_2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{i'} \cdot q_{j'}}{r_{i'j'}}$$

長距離力の Coulomb 力は、Ewald 法を用いて計算した。

① ネマチック単分子膜

ネマチック単分子膜のシミュレーションについて、上述の手順に沿って、そのモデルと計算条件を述べる。

まず、液晶層の作成方法について説明する。初期状態では、液晶分子を配向秩序が 0 となるように配置する。秩序の低い状態、つまり等方的な状態からシミュレーションを始める事で、その秩序変数の時間推移から、系の緩和状態への到達を容易に確認出来る。上記のような初期状態は、分子長軸がセルの x 軸に向いている分子と y 軸に向いている分子の分子数が 1:1 となるようにセル内に配置する事で作成した。セルの xy 面の大きさは、

$$\text{分子占有面積} \times \text{液晶分子の総分子数}$$

から決定した。

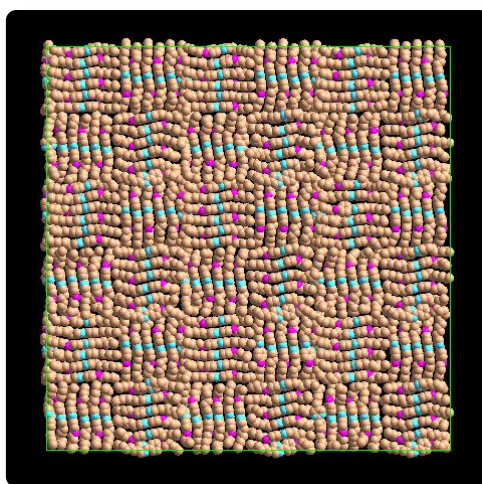


図 4.3 ネマチック単分子膜の液晶層の初期状態 (xy 面)

その後、以下のような条件下で構造緩和のみを行った。

表 4.1 液晶層の構造緩和の計算条件(ネマチック単分子膜)

アンサンブル	NTV
温度	323 K
分子数	216
時間刻み幅	1 fs
計算時間	5 ps
カットオフ距離	10 Å
セルの大きさ(x, y, z)	(135.5 Å, 135.5 Å, 40 Å)
分子占有面積	0.85 nm ²

次に水層の作成方法を述べる。セルの xy 面の大きさは、液晶層に合わせる。水層の構造緩和の計算時間を節約する為に、小さいサイズのセルで緩和したものを結合して目的のセルサイズの水層を作成した。高さは、カットオフ距離と同じ10 Åであり、密度は1.0 g/cm³となるようにした。サイズの小さいセルでのシミュレーションは以下の条件で行い、その後、緩和状態のものを結合して目的のセルで同様の条件下で1 fsだけ構造緩和を実行した。

表 4.2 水層の構造緩和の計算条件(ネマチック単分子膜)

アンサンブル	NTV
温度	323 K
分子数	676
時間刻み幅	0.2 fs
計算時間	10 ps
カットオフ距離	5 Å
セルの大きさ(x, y, z)	(45 Å, 45 Å, 10 Å)

得られた水層中に含まれる水分子の分子数は6084である。



図 4.4 構造緩和後の水層

上述のシミュレーションを経て得られた液晶層と水層を貼り合わせて、本シミュレーション用の MD セルを作成する。水層は 10 \AA の厚みを持っているが、下部 (5 \AA) は固定層とする為に、分子速度は 0 に設定した。構造緩和は 1 fs だけ行い、その後本計算を実行した。本計算の計算条件は以下の表 4.3 のように設定した。

表 4.3 ネマチック単分子膜の計算条件

アンサンブル	NTV
温度	323 K
分子数	216(P-608), 6084(H ₂ O)
時間刻み幅	1 fs
計算時間	6 ns
カットオフ距離	10 \AA
セルの大きさ(x, y, z)	(135.5 \AA , 135.5 \AA , 75 \AA)
分子占有面積	0.85 nm^2

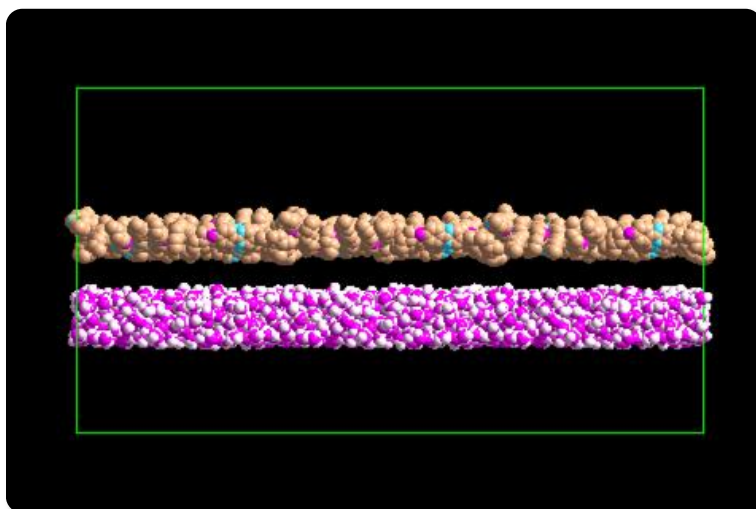


図 4.5 ネマチック単分子膜の MD シミュレーションの初期状態(側面:yz 平面)

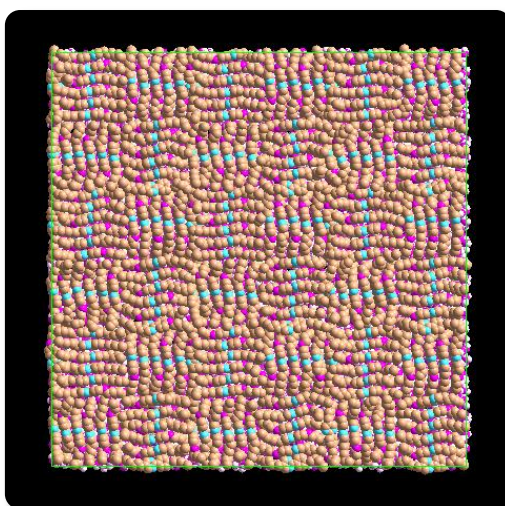


図 4.6 ネマチック単分子膜の MD シミュレーションの初期状態(上面:xy 平面)

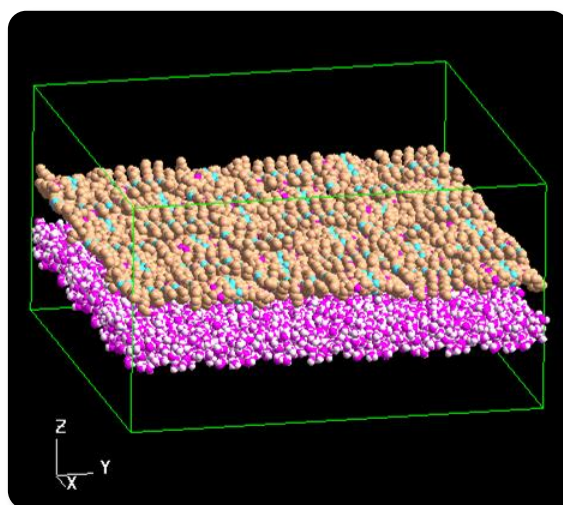


図 4.7 ネマチック単分子膜の MD シミュレーションの初期状態(斜方向)

② スメクチック C 単分子膜

まず、液晶層の作成方法についてであるが、初期状態は、液晶分子を分子長軸が層法線方向に平行となるように配置する。液晶分子 P-5O7 の上下を交互に反転させている。分子占有面積は、光学実験でスメクチック C 単分子膜を形成する事が確認されている値を設定した。MD セルの xy 面の大きさは、前述のネマチック単分子膜と同様に

$$\text{分子占有面積} \times \text{液晶分子の総分子数}$$

から決定した。

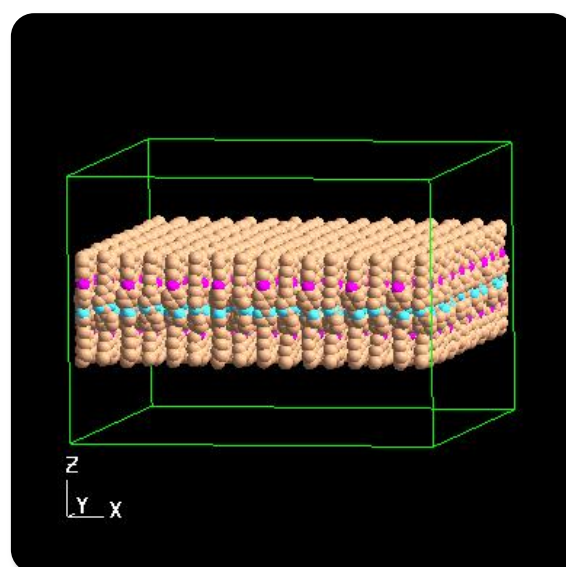


図 4.8 スメクチック C 単分子膜の液晶層の初期状態

構造緩和は、以下のような条件で100 ps行った。構造緩和後の液晶層の状態を図 4.9 に示した。

表 4.4 液晶層の構造緩和の計算条件(スメクチック C 単分子膜)

アンサンブル	NTV
温度	323 K
分子数	256
時間刻み幅	1 fs
計算時間	100 ps
カットオフ距離	10 Å
セルの大きさ(x, y, z)	(80 Å, 80 Å, 85 Å)
分子占有面積	0.27 nm ²

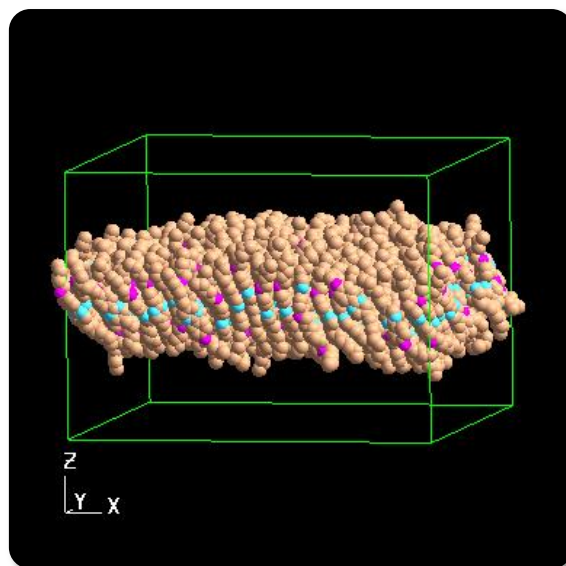


図 4.9 構造緩和後の液晶層

水層の作成方法は、ネマチック単分子膜の時と同様である。ただし、セルの大きさ (xy 面) は、液晶層によって決定されるので、 $(x, y, z) = (83.2 \text{ Å}, 83.2 \text{ Å}, 60 \text{ Å})$ とする。分子数は、2112である。

本シミュレーション用の MD セルは、液晶層と水層を貼り合わせて作成した。ネマチック単分子膜のシミュレーションと同様に、水層の下部 (5 Å) は固定層とした。構造緩和は1 fsだけ行い、その後本計算を実行した。本計算の計算条件は以下の表 4.5 の

通りである。

表 4.5 スメクチック C 単分子膜の計算条件

アンサンブル	NTV
温度	323 K
分子数	256 (P-608), 2112 (H ₂ O)
時間刻み幅	1 fs
計算時間	6 ns
カットオフ距離	10 Å
セルの大きさ(x, y, z)	(83.2 Å, 83.2 Å, 70 Å)
分子占有面積	0.27 nm ²

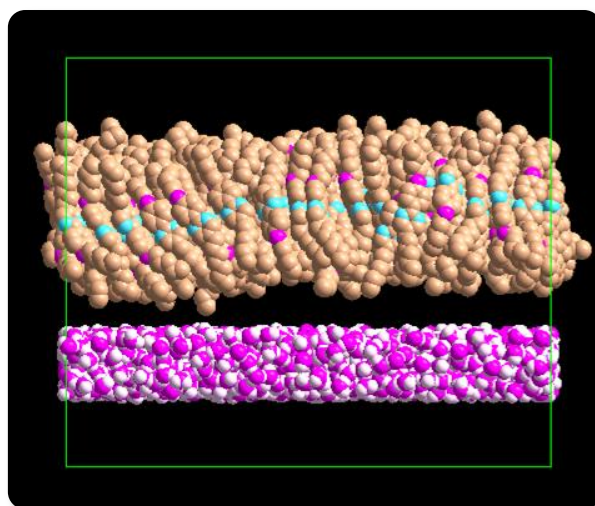


図 4.10 スメクチック C 単分子膜の MD シミュレーションの初期状態(側面:yz 平面)

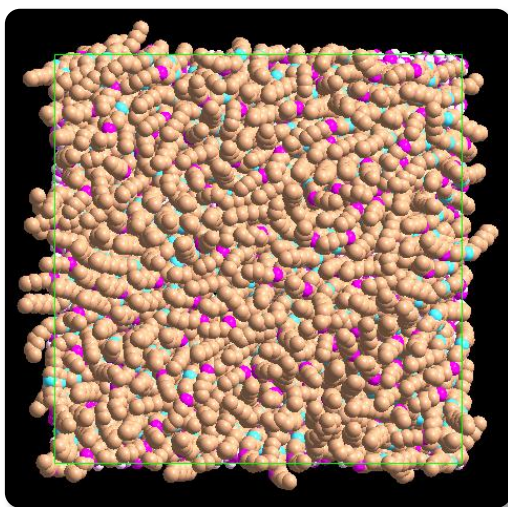


図 4.11 スメクチック C 単分子膜の MD シミュレーションの初期状態(上面:xy 平面)

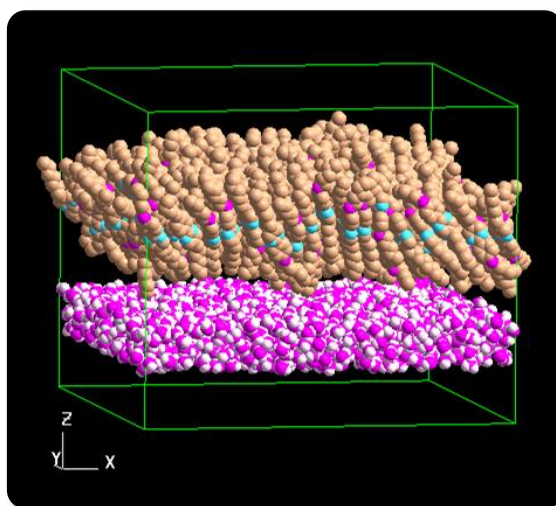


図 4.12 スメクチック C 単分子膜の MD シミュレーションの初期状態(斜方面)

4.2.2 解析方法

(a) 配向秩序パラメータ

物質が相転移を起こし、新しい秩序が現れた時に、その秩序の高さを示す量を秩序パラメータと呼ぶ。N相の秩序パラメータとしては、等方相である液体状態では0で、配向秩序が現れた時に有限の値を持つ量を選択する必要がある。このようなものを配向秩序パラメータと呼び、以下のように定義する。

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle_{\delta V}$$

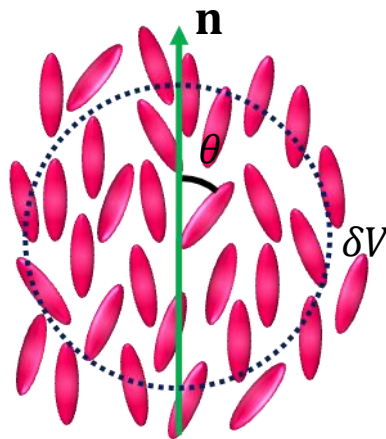


図 4.13 ネマチック液晶と配向ベクトル

θ は分子長軸と配向ベクトル \mathbf{n} の成す角、 $\langle \dots \rangle_{\delta V}$ は位置 \mathbf{r} 周辺の微小領域 δV における統計力学的平均を意味している。ちなみに、二次元配向秩序パラメータは、

$$S = \frac{1}{N} \langle \cos(2\theta_i) \rangle_{\delta V}$$

と表される²⁷。

更に、N相の配向秩序の記述には、その配向状態に関わる上記二つのパラメータ“ \mathbf{n} ”と“ S ”を同時に記述できるようなものとして、de Gennesにより導入されたテンソル秩序パラメータ $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ も用いられる。テンソル秩序パラメータは、図 4.13 に示す微小領域 δV の*i*番目の液晶分子の向きを示す単位ベクトルを \mathbf{e}_i (分子長軸ベクトルの単位ベクトル) として、

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \langle 3e_{i\alpha}e_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle_{\delta V}$$

と定義される。ここで、 \mathbf{e}_i は $e_{ix}^2 + e_{iy}^2 + e_{iz}^2 = 1$ を満たし、 α と β は x 、 y 、 z を表す。このように定義されたテンソル秩序パラメータは、系の異方性の大きさを記述し (対角和が0)、対称性を反映した対称テンソル ($Q_{\alpha\beta} = Q_{\beta\alpha}$) となっている。

上記の式は、バルクにおけるテンソル秩序パラメータの定義となっているが、本研究で対象としているのは二次元系なので、二次元におけるテンソル秩序パラメータを考える必要がある。系全体の分子数を N とすると、二次元テンソル秩序パラメータは

$$Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (2e_{i\alpha}e_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta})$$

と表される。ここで、 \mathbf{e}_i は $e_{ix}^2 + e_{iy}^2 = 1$ を満たし、 α と β は x 、 y を表す。上式で表される 2×2 行列を対角化して得られる正の固有値を、二次元系の配向秩序パラメータ S とした。

ゆえに、

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} \\ Q_{yx} & Q_{yy} \end{pmatrix}$$

の固有値 λ_{\pm} を求める。

$$g(\lambda) = |\lambda\mathbf{E} - \mathbf{Q}| = \lambda^2 - (Q_{xx} + Q_{yy})\lambda + Q_{xx}Q_{yy} - Q_{xy}^2 \quad (\because Q_{xy} = Q_{yx})$$

$g(\lambda) = 0$ を解くと、

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ Q_{xx} + Q_{yy} \pm \sqrt{(Q_{xx} - Q_{yy})^2 + 4Q_{xy}^2} \right\}$$

を得る。この正の固有値 λ_{+} が求める秩序パラメータ S となる。

既に述べたように、この S の値は0から1までの実数値を取り、0に近ければ系の分子の配向に関する秩序はなく、1であれば完全に一方向に配向している事を示す指標である。

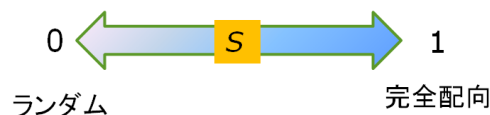


図 4.14 配向秩序パラメータの定義

(b) 動径分布関数

系の構造（具体的には系が液体であるか、又は結晶であるか）を議論する際に、最も良く用いられる関数が動径分布関数である。

動径分布関数は、ある特定の粒子（原子、又は分子）に注目し、その粒子から距離 r の場所に別の粒子が存在する確率である。具体的には、『基準粒子から半径 r の無限に薄い球殻中に存在している周囲の粒子密度のアンサンブル平均』と『系全体の平均数密度』との比の事を示している。例えば、 $g(r) = 0$ であれば、基準粒子から距離 r の所には他の粒子は存在していない事を意味している。 $g(r) = 1$ であれば、平均数密度と同じ、

$g(r) = 2$ であれば数密度の2倍となっている事を意味している。

三次元において、注目している粒子*i*を中心として、半径 $r - \Delta r/2$ と $r + \Delta r/2$ の球で囲まれた球殻内にある他の粒子数 $\Delta N_i(r)$ は、

$$\Delta N_i(r) = 4\pi r^2 \Delta r \rho g_i(r)$$

と表されるので、系内の同一粒子における動径分布関数 $g(r)$ は、以下のように定義される。

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V}{N} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Delta N_i(r)$$

この事を踏まえると、二次元の動径分布関数は、

$$g(r) = \frac{1}{2\pi r \Delta r} \frac{S}{N^2} \sum_{i=1}^N \Delta N_i(r)$$

と書ける。ここで、 $S = L^2$ (L : セルの一辺の長さ) である。

(c) 平均二乗変位

系の流動性を考える上で重要な指標となるのが、粒子の平均二乗変位、更にはそこから求められる拡散係数である。平均二乗変位 L_{MSD} は、粒子が一定時間 T の間に平均してどれくらい変位したかを表し、

$$L_{MSD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(T) - r_i(0)|^2$$

と書かれる。

また拡散係数は、Einstein の式

$$D_{3d} = \frac{1}{6T} L_{MSD}$$

より求める事が出来る。一般的に MD 計算から求めた拡散係数の値は、実験値とさほど良い一致を示さない。

二次元系における拡散係数は、

$$D_{2d} = \frac{1}{4T} L_{MSD} \tag{4.1}$$

となる。

(d) 配向相関関数

基準分子*i*と距離 r に存在する分子*j*が、配向に関してどの程度相関があるかを解析す

る為のパラメータである。つまり、分子間の配向相関が距離と共にどのように変化するかを見る事の出来る関数である。

基準分子 i の位置を \mathbf{r}_i とし、その方位角を $\theta(\mathbf{r}_i)$ 、 \mathbf{r}_j にある分子 j の方位角を $\theta(\mathbf{r}_j)$ とすると、二次元の配向相関関数 $g_2(r)$ は、

$$g_2(r) = \langle \cos 2\{\theta(\mathbf{r}_i) - \theta(\mathbf{r}_j)\} \rangle$$

と書き表される²⁷。

4.3 結果

4.3.1 シミュレーションスナップショット

図 4.15 と図 4.16 に、ネマチック単分子膜とスメクチック C 単分子膜の緩和状態におけるシミュレーションのスナップショットを示す。

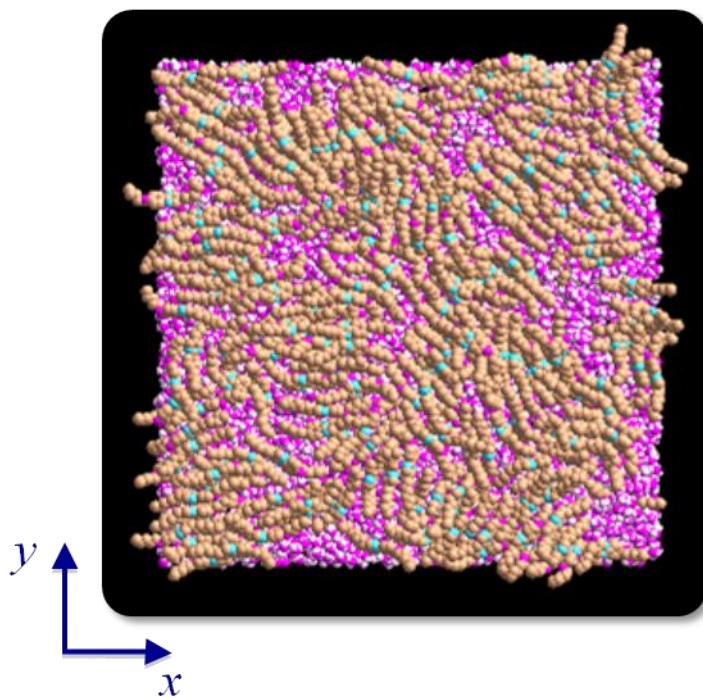


図 4.15 ネマチック単分子膜の緩和状態における
MD シミュレーションスナップショット

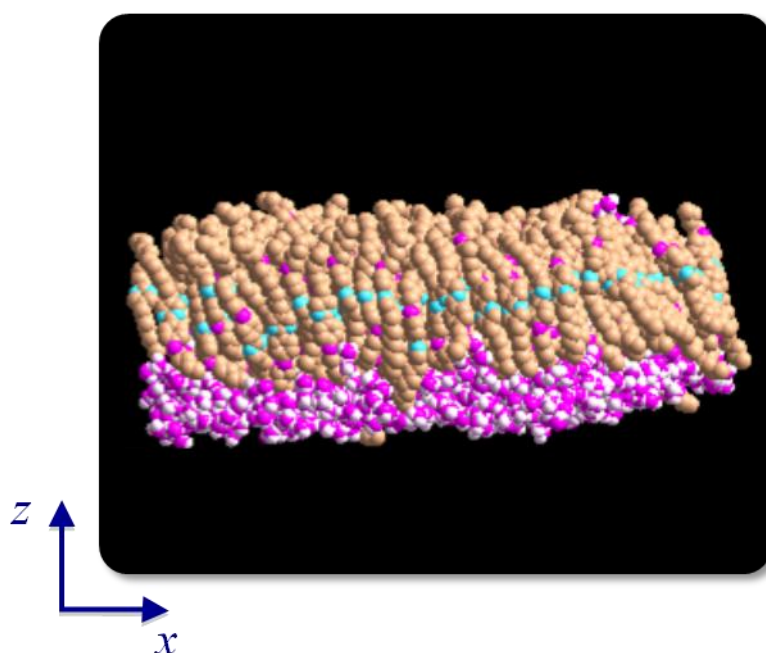


図 4.16 スメクチック C 単分子膜の緩和状態における
MD シミュレーションスナップショット

図 4.15 のスナップショットからは、ネマチック単分子膜では、局所的には分子の配向方向が揃っているように見受けられる。また図 4.16 から、スメクチック C 単分子膜では、全体として分子が一方向へと配向しているように見える。

4.3.2 解析結果 1

図 4.17 に、ネマチック単分子膜の二次元配向秩序パラメータの時間推移を求めたものを示した。また、スメクチック C 単分子膜については、面内の配向秩序度を調べる為に、 \mathbf{c} ダイレクターの配向秩序パラメータを求めた。その時間推移を図 4.18 に示す。

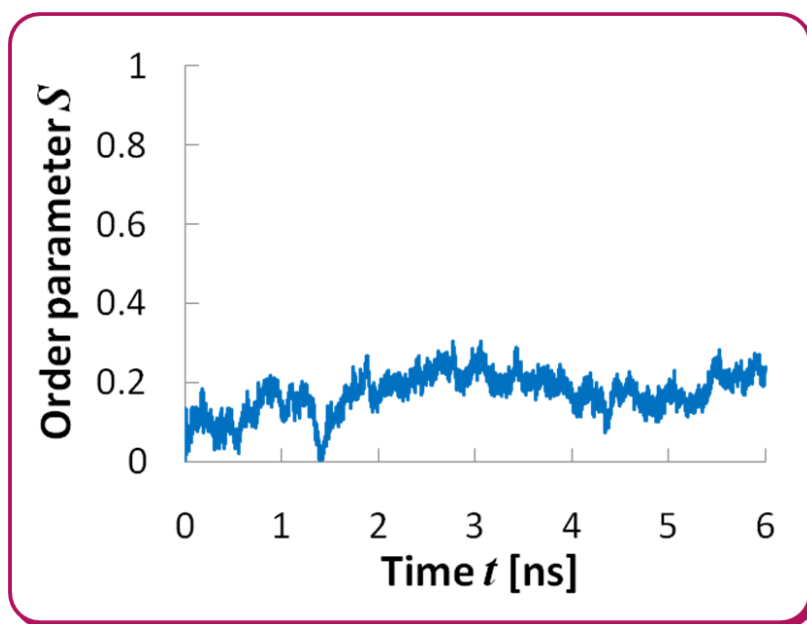


図 4.17 ネマチック単分子膜の配向秩序パラメータの時間推移

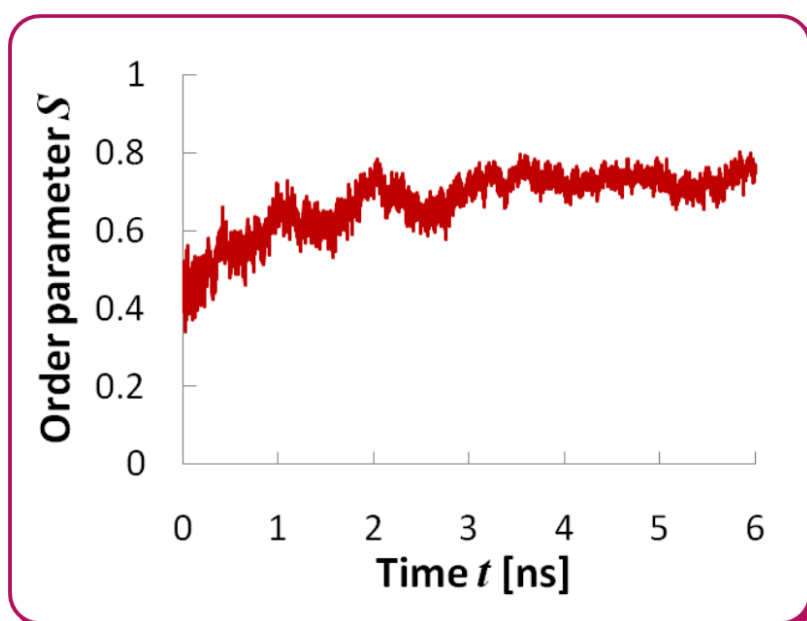


図 4.18 スメクチック C 単分子膜の c ダイレクターの配向秩序パラメータの時間推移

この時間推移の結果から、ネマチック、スメクチック C 単分子膜とも 4 ns 以降でパラメータの揺らぎが十分小さくなっており、系は緩和状態へ達したと言える。

各々の系において、系全体の面内配向秩序を調べる為に、緩和状態における平均値を求めた。

まず、ネマチック単分子膜では、系の大きさは 180 nm^2 程度であり、緩和状態の 0.5 ns ($5.5 \sim 6.0 \text{ ns}$) における平均面内配向秩序は 0.22 ± 0.02 となった。この値はバルクのネマチックの配向秩序と比較すると明らかに小さい。つまりネマチック単分子膜は、光学波長領域に比べて微小な領域においても、明らかな面内配向秩序があるとは言えない。

スメクチック C 単分子膜は系の大きさは 70 nm^2 程度で、緩和状態における 0.5 ns ($5.5 \sim 6.0 \text{ ns}$) の c ダイレクターの平均面内配向秩序は 0.74 ± 0.03 となった。これは、この系においては面内に配向秩序が存在する事を示す結果である。

4.3.3 解析結果 2

系が結晶化していない事確かめる為に、動径分布関数を両系について求めた。動径分布関数は、 $5.5 \sim 6.0 \text{ ns}$ の範囲で平均した。結果を以下の図 4.19 に示す。

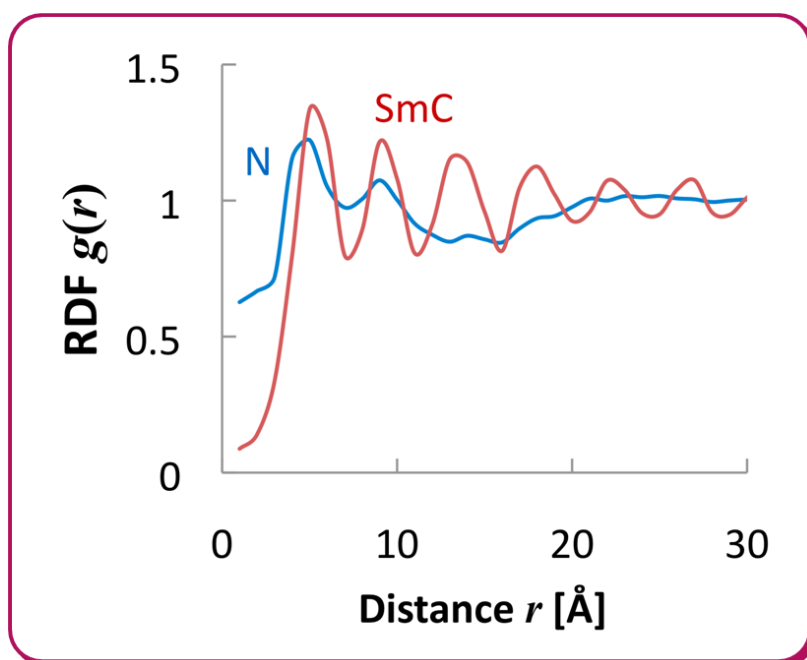


図 4.19 動径分布関数

上図のように、両系とも $g(r)$ は振動しながら $g(r) = 1$ へと収束しており、結晶の動径分布関数に特徴的な離散的なピークが見られない事から、どちらも結晶状態ではないと確認できた。また、スメクチック C 単分子膜の方が、ネマチック単分子膜と比較して、分子の疎密の間隔が短距離的かつ周期的である。

4.3.4 解析結果 3

系が結晶状態でない事は、前述の解析から確かめられたが、これだけで液晶状態というのは早計である。そこで、系の流動性を調べる為に平均二乗変位を求めた。ここで、ネマチック単分子膜、スメクチック C 単分子膜とも二次元系であり、層法線方向への拡散（分子の移動）はないので、層面内における変位を5.5 ~ 6.0 nsの範囲で計算した。

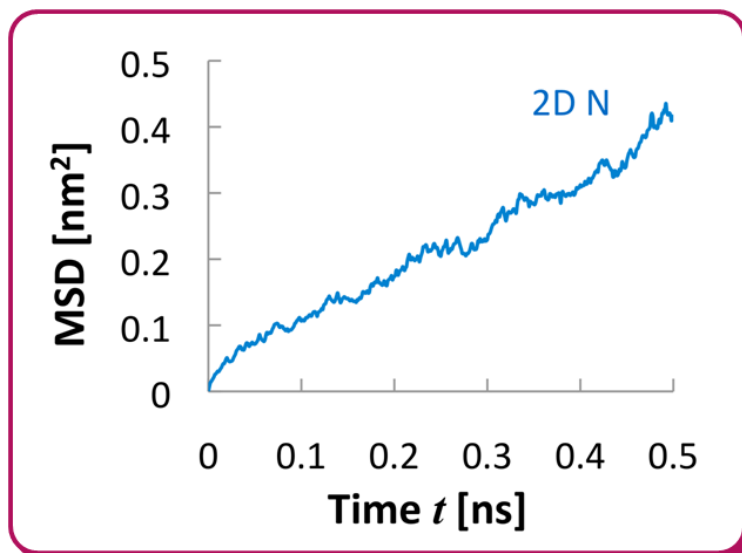


図 4.20 ネマチック単分子膜の平均二乗変位

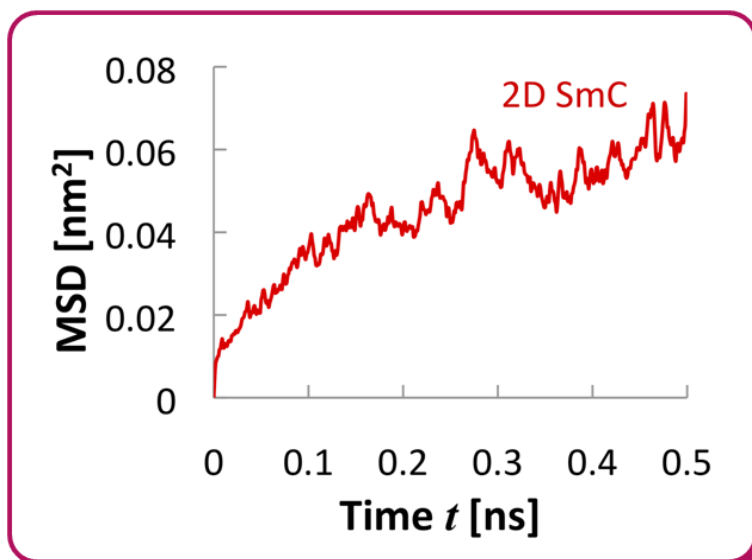


図 4.21 スメクチック C 単分子膜の平均二乗変位

ネマチック、スメクチック C 単分子膜共に、時間に依存した分子移動が見られているので、両系とも流動性を有しており、ガラス状態にはない事を確かめた。また、Einstein の式(4.1)から、それぞれの系の拡散係数を求めると、

$$\begin{array}{ll} \text{ネマチック単分子膜} & D_{2d} = 2.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \\ \text{スメクチック C 単分子膜} & D_{2d} = 4.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s} \end{array}$$

という値が得られた。ゆえに、ネマチック単分子膜における分子の並進方向への移動度は、スメクチック C 単分子膜よりも 1 桁程度大きい事が分かる。これは、一般的に予想できる結果であろう。スメクチック C 単分子膜の拡散係数は、生体膜に対する実験から得られた値 ($\approx 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)^{50,51}と同程度、また長鎖の両親媒性分子から構成されるラングミュア単分子膜における MD 計算によって算出された値 ($2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)とも良い一致を示している。

4.3.5 解析結果 4

前述の解析結果より、ネマチック、スメクチック C 単分子膜の両系共に、液体的な流動性を有しているが、液晶分子の面内配向秩序という点では大きな違いがある。この違いについて、より詳細な考察を行う為に、それぞれについて面内配向相関関数を求めた。面内配向相関関数を求めるにあたっては、 $\Delta r = 1 \text{ \AA}$ とした。

図 4.22 が、求めた面内配向相関関数（線形軸）である。ネマチック、スメクチック C 単分子膜共に、減衰関数となっている事が分かる。ここで、近似曲線を求めると、最も良いフィッティングを示したのが、べき関数であった。その事を確かめる為に、両対数軸の面内配向相関関数も求め（図 4.23）、フィッティングを行った。

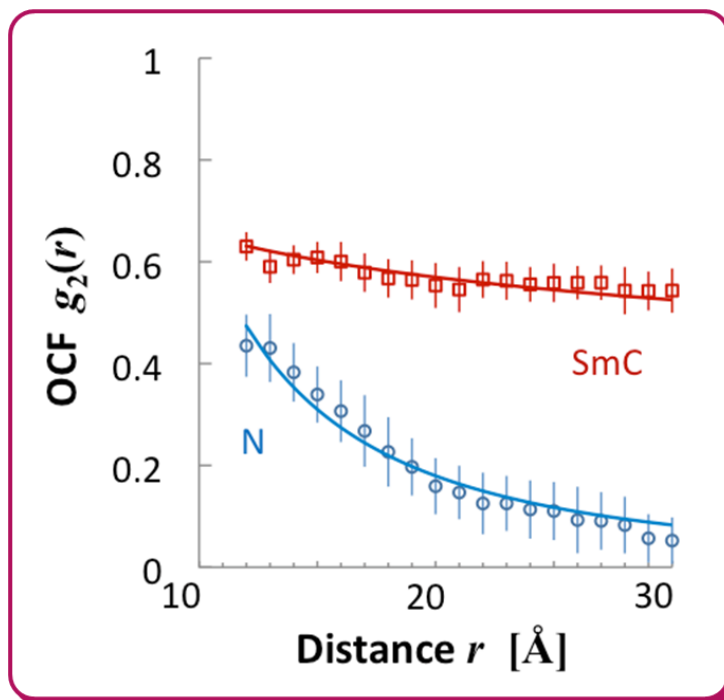


図 4.22 面内配向相関関数

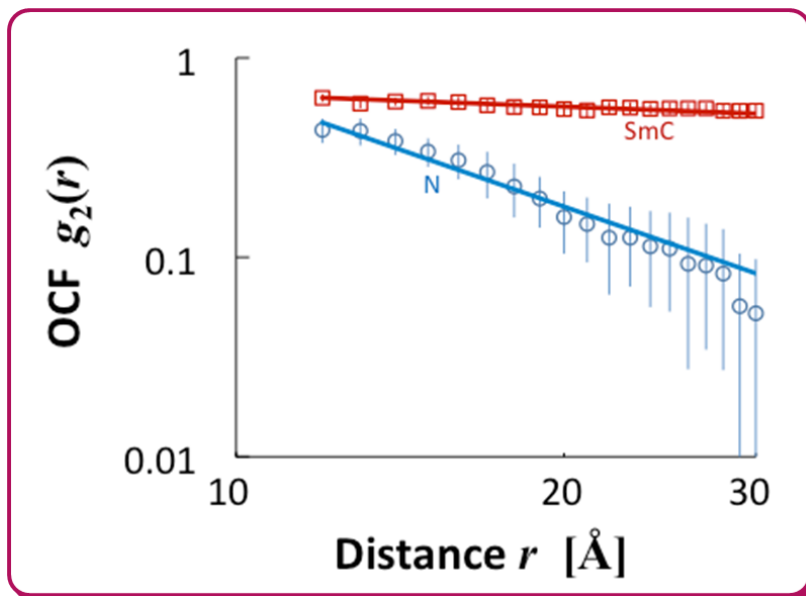


図 4.23 面内配向相関関数(両対数軸)

面内配向相関関数から、ネマチック、スメクチック C 単分子膜両系において、液晶分子の層内配向相関は距離のべき乗で減衰していく事が分かった。具体的に関数を求めると、

$$\begin{array}{ll} \text{ネマチック単分子膜} & g_2(r) \propto r^{-1.9} \\ \text{スメクチック C 単分子膜} & g_2(r) \propto r^{-0.2} \end{array}$$

となる。

4.4 考察

4.3.5 で求めた相関関数から、ネマチック単分子膜とスメクチック C 単分子膜の両系とも、液晶分子の面内配向は距離のべき乗で減衰する事を確認した。これは、良く知られている二次元系の相関関数と同様の傾向である。

一般的に、連続対称性を有する二次元系 (XY モデル、Heisenberg モデル) において、有限温度では長距離秩序は存在しない (Mermin-Wagner の定理)。これは、低温で、秩序パラメータの大きさが有限な値を取る場合でも成立する。

このような二次元系では、相関関数が有限温度領域において

$$C(\mathbf{r}) \propto r^{-\frac{1}{2\pi\beta J}} = r^{-\frac{k_\beta T}{2\pi J}}$$

となっていて、距離のべき乗で減衰し、その減衰係数は温度 T と分子間相互作用の強さ J の比となっている (付録 A 参照)。

また、二次元ネマチックの秩序パラメータ S_{2d} 、配向相関関数 $g_2(r)$ は、それぞれ連続体理論から、

$$\begin{aligned} S_{2d} &= \left(\frac{L}{l}\right)^{-\frac{k_\beta T}{\pi K}} \\ \therefore g_2(r) &= \left(\frac{r}{l}\right)^{-\frac{2k_\beta T}{\pi K}} \end{aligned}$$

と求まる。これらから $g_2(L) = S^2$ と分かる (付録 B 参照)。

前述の関係を用いて、解析した配向相関関数から光学波長領域での秩序パラメータを求めて、光学実験の結果との比較を行ってみる。その結果、ネマチック単分子膜では、半径 $1\ \mu\text{m}$ の円形領域での秩序パラメータはほぼ 0 となった。これは、この大きさの領域、光学波長領域では、ネマチック単分子膜には分子間に配向相関がない事を示唆している。偏光顕微鏡観察実験において、液晶分子が界面に寝たような単分子膜では、光学異方性が検知されないため、シミュレーション結果は光学実験の結果を裏付けるもので

ある。それに対し、スメクチック C 単分子膜の \mathbf{c} ダイレクターに関する秩序パラメータは、同様の領域において、0.40 程度と見積もられた。これは、偏光顕微鏡において光学異方性が観察されるのに十分な大きさの値と言える。実際に光学実験でスメクチック C 単分子膜を観察するとシュリーレン組織が見られ、分子が平均的に界面法線方向から傾いている事が確認される。ゆえに、シミュレーションと光学実験が良い一致を示していると言える。

二つの単分子膜において、光学波長領域での配向秩序の違いを生む出す要因は、配向相関関数 $g_2(r)$ の指数の差にある。式(4.2)より、シミュレーションでは両系とも同温である為、分子間相互作用 J の強さの違いに起因したものであると考えられる。ちなみに、単分子膜に連続体理論を適用すると式(4.5)のように書き換えられるので、 K の値に着目する。この K は、通常の Frank 弾性定数ではなく、平均分子間相互作用を表している二次元弾性定数である。4.3.5 のフィッティングで得られた配向相関関数の減衰係数から、それぞれの系について定数 K を算出すると以下のようなになる。

ネマチック単分子膜	$1.5 \times 10^{-21} \text{ N} \cdot \text{m}$
スメクチック C 単分子膜	$1.4 \times 10^{-20} \text{ N} \cdot \text{m}$

スメクチック C 単分子膜における K の値は、バルクにおけるスメクチック液晶の弾性定数 (10^{-11} N)^{52,53,54,55} に膜厚 ($\approx 2 \text{ nm}$) を掛け合わせたものと同程度となる。これは、スメクチック C 多層膜の弾性エネルギーが、各層の平均分子間相互作用を単純に積算したものである事を示唆している。スメクチック液晶では、層間の配向相関は層内と比較して非常に微小であるので、この結果は妥当であると言える。

しかしながらネマチック単分子膜では、 K の値はバルクのネマチック液晶の弾性定数から算出される値よりも小さい。 K の値が小さいのは、ネマチック単分子膜の分子密度がバルクのネマチック液晶、スメクチック C 単分子膜と比較して低いからと考えられる。液晶分子を剛体棒とし、1分子辺りに働く相互作用は隣接する分子との総接触面積に比例すると考えると、二次元ネマチック膜の K は、スメクチック C 単分子膜の $1/3$ 程度になると見積もられる。更に、ネマチック単分子膜の液晶分子は水面上に寝た状態となっているので、下層の水分子と接触しており、その分子双極子が打ち消されてしまっている。それゆえに、液晶分子間の相互作用は弱められ、 K を小さくしている。これらの結果は、光学異方性を有するネマチック単分子膜が実現しない事を意味している。

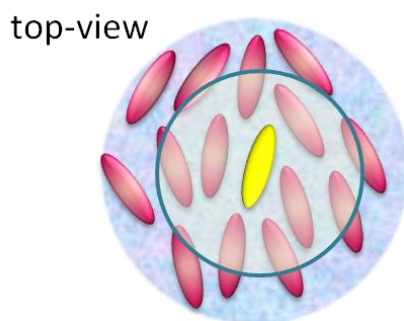


図 4.24 ネマチック単分子膜の分子密度

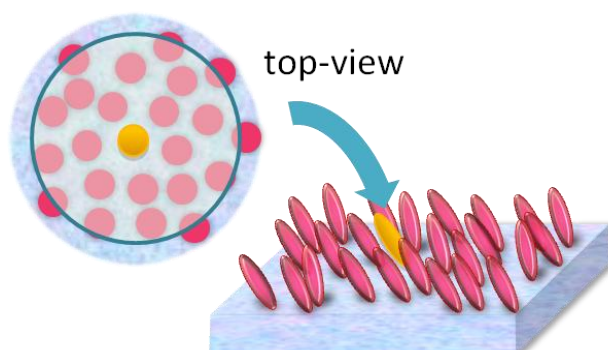


図 4.25 スメクチック C 単分子膜の分子密度

ところで本研究では、4.3.4 で述べたように、ネマチック、スメクチック C 単分子膜とも MSD が時間変化に対して 1 次で増加するとし、Einstein の関係に従って拡散係数を求めた。しかしながらスメクチック C 単分子膜では、MSD と時間変化が完全に線形である（正常拡散）とは言い切れない（図 4.21）。ガラス、コロイド、高分子溶液などの複雑系、更には生体内における情報伝達物質の移動において、正常拡散とは異なり一定の拡散係数ではなく、測定の時空間スケールによってその値が変化する異常拡散（anomalous diffusion）が起きる。生体膜と類似の構造のスメクチック C 単分子膜においても、この異常拡散が起きている可能性があり、この系の MSD をより詳細に解析する事で、異常拡散に関する新たな知見が得られるだろう。

4.5 付録 A

二次元系では、相関関数が有限温度領域においてどのような関数形になっているのかを示す。例として、二次元 XY モデルを用いる。まず、この系のハミルトニアンは、以下のように表される。

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \\ &\approx -Js^2 \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j) \\ &\approx \frac{J}{2}s^2 \sum_{\langle i,j \rangle} (\theta_i - \theta_j)^2 + C_0\end{aligned}$$

ここで連続体近似を考える事で、

$$\mathcal{H} = \frac{J}{2}s^2 \int d\mathbf{r} (\nabla\theta(\mathbf{r}))^2$$

が得られる。

相関関数 $C(\mathbf{r})$ は、

$$\begin{aligned}C(\mathbf{r}) &\propto \langle \exp\{i(\theta(\mathbf{r}) - \theta(0))\} \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \int d\theta(\mathbf{r}) \cdot \exp\{i(\theta(\mathbf{r}) - \theta(0))\} \cdot \exp(-\beta\mathcal{H}) \\ &\quad \left(Z = \int d\theta(\mathbf{r}) \cdot \exp(-\beta\mathcal{H}) \right)\end{aligned}$$

となり、 $i(\theta(\mathbf{r}) - \theta(0)) - \beta\mathcal{H}$ は、

$$\begin{aligned}&i(\theta(\mathbf{r}) - \theta(0)) - \beta\mathcal{H} \\ &= i \left\{ \int d\mathbf{r}' \cdot \theta(\mathbf{r}') \cdot \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \cdot \theta(\mathbf{r}') \cdot \delta(\mathbf{r}') \right\} - \beta \frac{J}{2} \int d\mathbf{r}' (\nabla'\theta(\mathbf{r}'))^2 \\ &= -\frac{J\beta}{2} \left[\int d\mathbf{r}' \left\{ (\nabla'\theta(\mathbf{r}'))^2 - \frac{2i}{\beta J} \theta(\mathbf{r}') \cdot (\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \delta(\mathbf{r}')) \right\} \right]\end{aligned}$$

である。ここで便宜的に、 Js^2 を J で置き換えた。

そして、

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{r}' \cdot \nabla' \theta(\mathbf{r}') \cdot \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \\
&= \int dy' \left[\theta(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial x'} (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right]_{x'=-\infty}^{\infty} + \int dx' \left[\theta(\mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial y'} (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right]_{y'=-\infty}^{\infty} \\
&\quad - \int d\mathbf{r}' \cdot \theta(\mathbf{r}') \cdot \nabla'^2 (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \\
&= - \int d\mathbf{r}' \cdot \theta(\mathbf{r}') \cdot \nabla'^2 (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \\
&= \int d\mathbf{r}' \cdot \theta(\mathbf{r}') \cdot (\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \delta(\mathbf{r}')) \quad (\nabla^2 g(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}))
\end{aligned}$$

を用いると、

$$\begin{aligned}
& i(\theta(\mathbf{r}) - \theta(0)) - \beta \mathcal{H} \\
&= -\frac{J\beta}{2} \left[\int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ (\nabla' \theta(\mathbf{r}'))^2 + \frac{2i}{\beta J} \nabla' \theta(\mathbf{r}') \cdot \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right\} \right] \\
&= -\frac{J\beta}{2} \int d\mathbf{r}' \cdot \left[\left\{ \nabla' \theta(\mathbf{r}') + \frac{i}{\beta J} \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right\}^2 + \frac{1}{(\beta J)^2} \left\{ \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right\}^2 \right] \\
&= -\frac{J\beta}{2} \int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ \nabla' \theta_1(\mathbf{r}') \right\}^2 - \frac{1}{2\beta J} \int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right\}^2
\end{aligned}$$

となるので、相関関数 $C(\mathbf{r})$ は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
C(\mathbf{r}) \propto \frac{1}{Z} \int d\theta_1(\mathbf{r}') \cdot \exp \left[-\frac{J\beta}{2} \int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ \nabla' \theta_1(\mathbf{r}') \right\}^2 \right] \\
\cdot \exp \left[-\frac{1}{2\beta J} \int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right\}^2 \right]
\end{aligned}$$

まず、

$$\int d\theta_1(\mathbf{r}') \cdot \exp \left[-\frac{J\beta}{2} \int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ \nabla' \theta_1(\mathbf{r}') \right\}^2 \right]$$

に関する積分は Z を与えるので、

$$C(\mathbf{r}) \propto \exp \left[-\frac{1}{2\beta J} \int d\mathbf{r}' \cdot \left\{ \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \right\}^2 \right]$$

となる。

次に、右辺の積分について考える。

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{r}' \{ \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \}^2 \\
&= \int d\mathbf{r}' \{ \nabla' g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla' g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - 2 \nabla' g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla' g(\mathbf{r}') + \nabla' g(\mathbf{r}') \cdot \nabla' g(\mathbf{r}') \} \\
&= \iint dy' dx' \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\}^2 - 2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}') \right\} + \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}') \right\}^2 \right. \\
&\quad \left. + \left\{ \frac{\partial}{\partial y'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\}^2 - 2 \left\{ \frac{\partial}{\partial y'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial y'} g(\mathbf{r}') \right\} + \left\{ \frac{\partial}{\partial y'} g(\mathbf{r}') \right\}^2 \right] \\
&\quad \iint dy' dx' \left[\left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\}^2 - 2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right\} \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}') \right\} + \left\{ \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}') \right\}^2 \right] \\
&= \int dy' \left[g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \right]_{x=-\infty}^{\infty} - \iint dy' dx' \cdot g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \frac{\partial^2}{\partial x'^2} g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \\
&\quad - 2 \int dy' \left[g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}') \right]_{x=-\infty}^{\infty} + 2 \iint dy' dx' \cdot g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \frac{\partial^2}{\partial x'^2} g(\mathbf{r}') \\
&\quad + \int dy' \left[g(\mathbf{r}') \cdot \frac{\partial}{\partial x'} g(\mathbf{r}') \right]_{x=-\infty}^{\infty} - \iint dy' dx' \cdot g(\mathbf{r}') \cdot \frac{\partial^2}{\partial x'^2} g(\mathbf{r}') \\
&\quad \int d\mathbf{r}' \{ \nabla' (g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - g(\mathbf{r}')) \}^2 \\
&= -2 \left[\int d\mathbf{r}' \cdot g(\mathbf{r}') \cdot \nabla'^2 g(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}' \cdot g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \nabla'^2 g(\mathbf{r}') \right] \\
&= -2 \left[\int d\mathbf{r}' \cdot g(\mathbf{r}') \cdot \delta(\mathbf{r}') - \int d\mathbf{r}' \cdot g(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \cdot \delta(\mathbf{r}') \right] \\
&= -2g(0) + 2g(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

ゆえに、二次元 XY モデルにおける相関関数は、

$$\begin{aligned}
C(\mathbf{r}) &\propto \exp \left[-\frac{1}{\beta J} \{-g(0) + g(\mathbf{r})\} \right] \\
&= \exp \left\{ -\frac{1}{\beta J} g(\mathbf{r}) \right\} \quad (g(0) = -\infty)
\end{aligned}$$

$$\boxed{\therefore C(\mathbf{r}) \propto r^{-\frac{1}{2\pi\beta J}} = r^{-\frac{k_B T}{2\pi J}}} \quad (4.2)$$

と表される。ここで、二次元における Green 関数は

$$g(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2\pi} \ln \frac{r}{r_0} + a$$

と近似的に書ける事を用いた。

4.6 付録 B

まず、二次元ネマチックの秩序パラメータを連続体理論から導出する。二次元ネマチックにおける自由エネルギー密度は

$$\begin{aligned} f_{2d} &= \frac{1}{2}K_1 \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}K_3 \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} \right)^2 \\ &= \frac{1}{2}K_1 \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2}K_3 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \end{aligned}$$

と表せる。一定数近似 ($K = K_1 = K_3$) を用いると、以下のようなになる。

$$f_{2d} = \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2$$

ここに、 $\theta(\mathbf{r})$ について Fourier 級数展開した

$$\theta(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \theta(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \quad (4.3)$$

を代入すると、

$$f_{2d} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2}Kq^2 |\theta(\mathbf{q})|^2$$

全体の自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \int f_{2d} d\mathbf{r} \\ &= L^2 \cdot \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2}Kq^2 |\theta(\mathbf{q})|^2 \\ &= A \cdot \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{2}Kq^2 |\theta(\mathbf{q})|^2 \end{aligned}$$

であり、表面積を $A = L^2$ とした。

ところで、エネルギー等分配則より、

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{2}AKq^2 |\theta(\mathbf{q})|^2 \right\rangle &= \frac{1}{2}k_{\beta}T \\ \langle |\theta(\mathbf{q})|^2 \rangle &= \frac{k_{\beta}T}{AKq^2} \end{aligned}$$

が得られる¹⁾。

式(4.3)から、 $\langle \theta^2(\mathbf{r}) \rangle$ は、

$$\begin{aligned}
\langle \theta^2(\mathbf{r}) \rangle &= \left\langle \left(\sum_{\mathbf{q}} \theta(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \right) \cdot \left(\sum_{\mathbf{q}} \theta(-\mathbf{q}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) \right) \right\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{q}} \langle |\theta(\mathbf{q})|^2 \rangle \\
&= \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_{\beta}T}{AKq^2} = \frac{A}{(2\pi)^2} \int \frac{k_{\beta}T}{AKq^2} d\mathbf{q} \quad \left(\because \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \cdot \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_{\beta}T}{AKq^2} = \int \frac{k_{\beta}T}{AKq^2} d\mathbf{q} \right) \\
&= \frac{k_{\beta}T}{(2\pi)^2 K} \iint \frac{q dq d\phi}{q^2} \quad (\because \mathbf{q} = (q \cos \phi, q \sin \phi)) = \frac{k_{\beta}T}{(2\pi)^2 K} \int \frac{dq}{q} \cdot 2\pi \\
&= \frac{k_{\beta}T}{2\pi K} [\ln q]_{q_{\min}}^{q_{\max}} \quad \left(q_{\max} = \frac{2\pi}{l} \quad q_{\min} = \frac{2\pi}{L} \right) \\
&= \frac{k_{\beta}T}{4\pi K} \ln \left(\frac{L}{l} \right)^2 \tag{4.4}
\end{aligned}$$

と書ける^{56,57,58}。Lは系の半径、lは分子長である。

$\theta(\mathbf{r})$ についての確率密度関数は、

$$p(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\theta^2(\mathbf{r})}{2\sigma^2}\right) \quad (\sigma^2 = \langle \theta^2(\mathbf{r}) \rangle)$$

と表される。

これらを踏まえると、二次元ネマチックの秩序パラメータ S_{2d} は、

$$\begin{aligned}
S_{2d} &= \langle 2 \cos^2 \theta(\mathbf{r}) - 1 \rangle \\
&= \langle \cos 2\theta(\mathbf{r}) \rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \cos 2\theta \cdot p(\theta) d\theta \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} \{ \exp(2i\theta) + \exp(-2i\theta) \} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\sigma^2}\right) d\theta \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(\theta - 2\sigma^2 i)^2}{2\sigma^2} - 2\sigma^2\right\} d\theta \right. \\
&\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(\theta + 2\sigma^2 i)^2}{2\sigma^2} - 2\sigma^2\right\} d\theta \right] \\
&= \frac{1}{2\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-2\sigma^2) \cdot 2\sqrt{\pi 2\sigma^2} \\
&= \exp(-2\sigma^2)
\end{aligned}$$

式(4.4)と $\sigma^2 = \langle \theta^2(\mathbf{r}) \rangle$ から、

$$\therefore S_{2d} = \left(\frac{L}{l}\right)^{-\frac{k_{\beta}T}{\pi K}}$$

が求まる。

次に、配向相関関数 $g_2(r)$ を求める。

まず、 $\sigma'^2 = \langle [\theta(\mathbf{r}_1) - \theta(\mathbf{r}_2)]^2 \rangle$ は、

$$\begin{aligned}
 & \langle [\theta(\mathbf{r}_1) - \theta(\mathbf{r}_2)]^2 \rangle \\
 &= \langle \theta^2(\mathbf{r}_1) + \theta^2(\mathbf{r}_2) - 2\theta(\mathbf{r}_1)\theta(\mathbf{r}_2) \rangle \\
 &= \langle \theta^2(\mathbf{r}_1) \rangle + \langle \theta^2(\mathbf{r}_2) \rangle \\
 &\quad - 2 \left\langle \left(\sum_{\mathbf{q}} \theta(\mathbf{q}) \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_1) \right) \cdot \left(\sum_{\mathbf{q}} \theta(-\mathbf{q}) \cdot \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}_2) \right) \right\rangle \\
 &= 2 \sum_{\mathbf{q}} \langle |\theta(\mathbf{q})|^2 \rangle - 2 \sum_{\mathbf{q}} \langle \theta(\mathbf{q}) \cdot \theta(-\mathbf{q}) \cdot \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\} \rangle \\
 &= 2 \sum_{\mathbf{q}} \langle |\theta(\mathbf{q})|^2 \rangle [1 - \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\}] \\
 &= \frac{2A}{(2\pi)^2} \int \frac{k_{\beta}T}{AKq^2} [1 - \exp\{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\}] d\mathbf{q} \approx \frac{k_{\beta}T}{\pi K} \ln \frac{r}{l}
 \end{aligned}$$

先程と同様に考えると、 $g_2(r) = \langle \cos[2\{\theta(\mathbf{r}_1) - \theta(\mathbf{r}_2)\}] \rangle$ は、

$$\begin{aligned}
 g_2(r) &= \int_{-\infty}^{\infty} \cos 2\delta \cdot p(\delta) d\delta \quad \left(\begin{array}{l} \delta = \theta(\mathbf{r}_1) - \theta(\mathbf{r}_2) \\ p(\delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma'} \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\sigma'^2}\right) \end{array} \right) \\
 &= \exp(-2\sigma'^2) \approx \left(\frac{r}{l}\right)^{-\frac{2k_{\beta}T}{\pi K}}
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\therefore g_2(r) = \left(\frac{r}{l}\right)^{-\frac{2k_{\beta}T}{\pi K}}} \quad (4.5)$$

となる。

第5章 二次元液晶の動的非平衡構造の解明 1

—物質透過によるキラル液晶膜の集団歳差の機構解明(孤立1分子)—

5.1 はじめに

キラル液晶1分子に多数の物質を一方向へ透過させるシミュレーションを行い、分子長軸周りに誘起される回転トルクを解析した。対照実験として、キラリティのないアキラル液晶分子についても同様のシミュレーションと解析を行い、キラリティの有無による誘起される回転トルクの差異を論じた。また、構造の異なるキラル液晶分子についてもシミュレーションと解析を実行した。更に、キラル液晶分子のポテンシャルマップの作成も行った。

5.2 研究内容

5.2.1 シミュレーションモデル・計算方法

まずこのシミュレーションにおいて用いたモデルについて述べる。

MD計算の対象とした液晶分子の分子構造を以下に示す。また、それらの分子の相系列を表5.1に載せる。

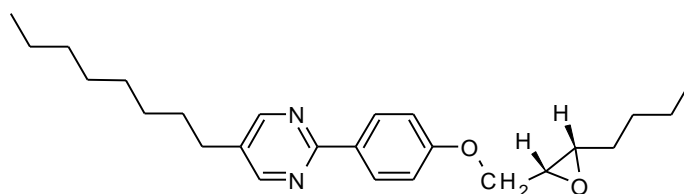


図 5.1 (2R)-2-[4-(5-octylpyrimidine-2-yl)phenyl-oxymethyl]-3-butyloxiran (OPOB)の分子構造

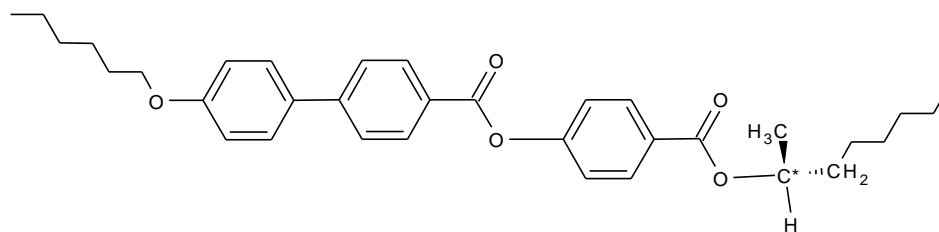


図 5.2 (S)-4-[(1-methylheptyloxy)carbonyl]phenyl-4'-octyloxy biphenyl-4'-carboxylate (MHPOBC)の分子構造

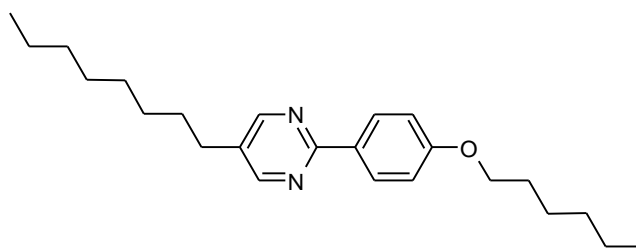


図 5.3 4'-hexyloxy-phenyl-2-(5-octyl)pyrimidine (P-608)の分子構造

表 5.1 計算対象とした液晶分子の相系列

分子名	相系列(°C)								
OPOB	Cr	5	SmC*	63	SmA*	74	N*	80	I
MHPOBC	Cr	66	SmC _A *	118	SmC _V *	119			
			SmC*	120	SmC _α *	122	SmA*	156 I	
P-608	Cr	27	SmC	47	SmA	58	N	66	I

図 5.1 と図 5.2 に示した液晶分子は、共にその分子構造内に不斉炭素原子を持っており、光学異性体である R 体・S 体の二種類の構造が存在する。そして、OPOB は、二つの不斉炭素原子に結合している水素原子が同方向に向いているものを用いた。また MHPOBC は、末端の光学活性鎖が分子軸に対して平行に連なっている配座 (trans 配座) と直角に屈曲した配座 (gauche 配座) という二種類の安定構造を取る為、各々についてシミュレーションを行った。

図 5.3 に示した P-608 は、キラル液晶分子である OPOB との対照計算の為に選択したアキラル液晶分子である。キラル部位を除けば OPOB と類似した分子構造である事が分かる。

本 MD シミュレーションにおいても、計算を実行する際に導入した分子モデリングは“detailed atomic model”である。不斉炭素原子に水素原子が結合しており、分子のキラリティ効果を取り込む為に、united atom 化は行っていない。液晶分子の各原子の電荷も、これまで同様に半経験的分子軌道計算プログラム MOPAC-PM5 を用いて求めた。ただし、MHPOBC はその分子構造についての研究が MOPAC-PM3 を用いて行われているので、この手法によって電荷を計算した。

液晶分子に流れを与える物質としては、アセトン・アンモニア・エタノール・水分子を選択した。液晶分子と同様に“detailed atomic model”を用いた。アセトン・アンモニア・エタノールに関しては、MOPAC-PM5 によって各原子の電荷を決定した。そして水では、前章でも用いた SPCE 剛体モデルを適用した。

液晶分子に適用したポテンシャル関数は、前章のシミュレーション同様に、分子内の結合相互作用として Drieding、分子間の非結合相互作用としては OPLS を選択した。

また、1-4 原子間相互作用のスケーリング係数も、van der Waals 相互作用では 0.5、Coulomb 相互作用では 0.125 と設定した。

流れ分子の水に対して設定したポテンシャル関数は、前章と同様である。

アセトン・アンモニア・エタノールでは、液晶分子と同様のポテンシャル関数を設定したが、1-4 結合間相互作用の係数 ($f_{ij} \cdot g_{ij}$) は以下のように与えた。

表 5.2 流れ分子に適用した 1-4 結合間相互作用の係数

分子名	f_{ij}	g_{ij}
アセトン	0.125	0.25
アンモニア	0.25	0.25
エタノール	0.25	0.25

また、長距離力の Coulomb 力は Ewald 法を用いて計算した。

系は、液晶分子 1 分子と多数の流れ分子から構成されている。

まず、 $(x, y, z) = (20.0 \text{ \AA}, 20.0 \text{ \AA}, 200.0 \text{ \AA})$ の直方体のセルに、重心位置を固定した液晶分子を配置する。そして、流れ分子で満たされた $(x, y, z) = (20.0 \text{ \AA}, 20.0 \text{ \AA}, 20.0 \text{ \AA})$ の立方体のセルを、前述したセルの上部に結合する。

流れ分子で満たされたセルについてだが、これは以下のようなシミュレーションによって作製した。分子数は、実験で分かっている密度を用いて算出した。

表 5.3 流れ分子セルの計算条件

アンサンブル	NTP
温度	298 K
圧力	1 atm
分子数	75 (アセトン) 192 (アンモニア) 84 (エタノール) 280 (水)
時間刻み幅	0.2 fs
計算時間	10 ps
カットオフ距離	10 \AA

各物質流における流れ分子の数は、上記のシミュレーションでの分子数と同数である。流れ分子の初期速度は、室温における Maxwell-Boltzmann 分布によって与えられ、一

z 方向へ働く外力を印加する事で物質流を作り出した。

① Simulation 1

キラル液晶分子である OPOB の R 体・S 体それぞれに、アセトン・アンモニア・エタノール・水分子の物質流を与えた。

液晶分子の配向角は、

$$\text{(R)-OPOB} : \phi = 0, \theta = 0, \psi = 0$$

$$\text{(S)-OPOB} : \phi = 0, \theta = \pi, \psi = 0$$

とした。シミュレーションは、以下のような条件で実行した。

表 5.4 Simulation 1 の計算条件

アンサンブル	NEV
時間刻み幅	0.2 fs
計算時間	2.8 ps (水) 2 ps (その他)
カットオフ距離	10 Å
印加外力 F_z	$-7.0 \times 10^{-28} \text{ gÅ/fs}^2$ (アセトン) $-4.0 \times 10^{-28} \text{ gÅ/fs}^2$ (アンモニア) $-7.0 \times 10^{-28} \text{ gÅ/fs}^2$ (エタノール) $-4.0 \times 10^{-28} \text{ gÅ/fs}^2$ (水)

シミュレーションは、各物質流について R 体・S 体それぞれで 100 回実行した。そして、出力ステップ毎に OPOB 分子の受ける回転トルクを解析した。解析方法については後述する。

② Simulation 2

OPOB 分子の頭尾を反転させて (配向角 $\theta' = \theta + \pi$)、水分子の物質流を与えた。基本的なシミュレーション条件は、Simulation 1 と同様に設定し、R 体・S 体各々について 100 回実行した。このシミュレーションによって、キラル液晶分子に Simulation 1 と逆方向の物質流を与えた際の回転方向が分かる。

③ Simulation 3

Simulation 1 の対照計算として、アキラル液晶分子を用いたシミュレーションを実

行した。具体的には、P-608（配向角： $\phi = 0, \theta = 0, \psi = 0$ ）に水分子の物質流を与えた。基本的なシミュレーションは、Simulation 1 と同様に設定し、100 回実行して解析を行った。

④ Simulation 4

キラル液晶分子 MHPOBC に水分子の物質流を与えた。MHPOBC は前述した ように gauche 配座と trans 配座の 2 種類の回転異性体を持ち、各々について R 体・S 体が存在する。全てに関して、シミュレーションを 50 回ずつ実行した。基本的な条件は Simulation 1 と同様であり、配向角は以下のように設定した。

$$\text{g-R-MHPOBC} : \phi = 0, \theta = 0, \psi = 0$$

$$\text{g-S-MHPOBC} : \phi = 0, \theta = \pi, \psi = 0$$

$$\text{tr-R-MHPOBC} : \phi = 0, \theta = 0, \psi = 0$$

$$\text{tr-S-MHPOBC} : \phi = 0, \theta = \pi, \psi = 0$$

5.3 解析方法

求めたい値は、液晶分子の分子長軸周りの回転トルクである。分子長軸は図 3.11 と同様に定義している。

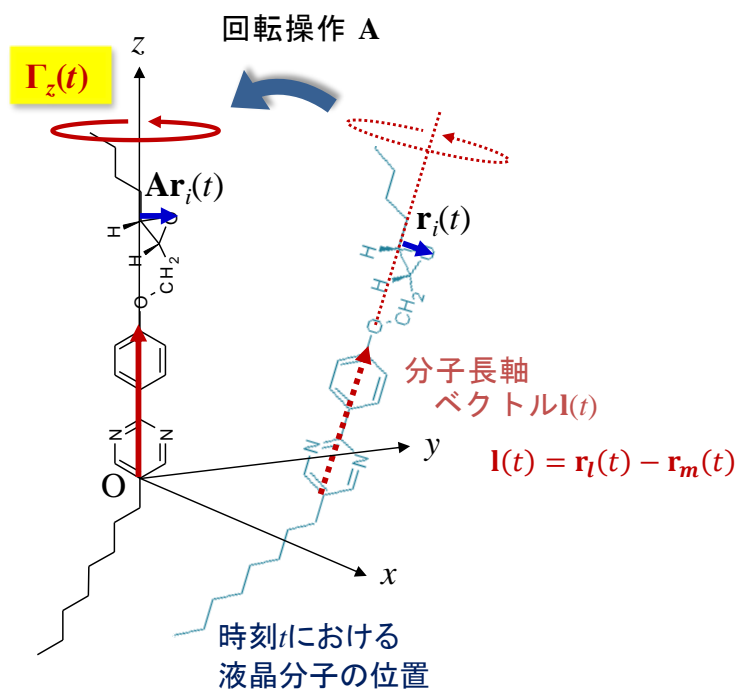


図 5.4 分子長軸と分子長軸周りの回転トルク

まず、時刻 t における原子 i の分子長軸周りの回転トルク $\Gamma_{zi}(t)$ を求める。解析を容易に行う為に、分子長軸が z 軸に重なるような回転操作を考える。そして、 z 軸周りの回転トルクを計算する事で、分子長軸周りの回転トルクを求める

前述の回転操作は、Eular 角¹¹を用いて以下のような行列で表わされる。一般的に、Eular 角による座標軸の回転は三回の回転操作を考えるが、本研究においては図 5.5 と図 5.6 の二回の回転操作で良い。

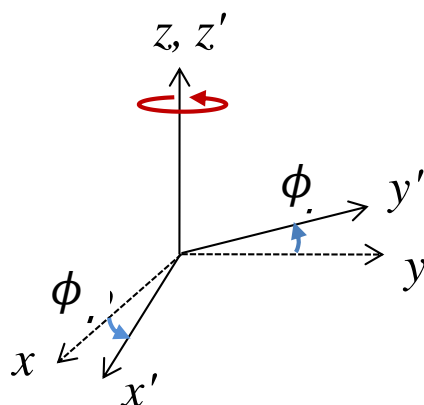


図 5.5 回転操作 1

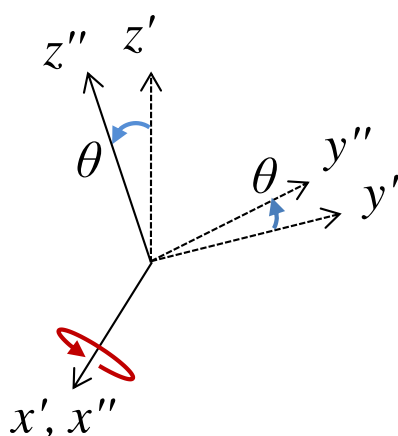


図 5.6 回転操作 2

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & \sin\theta \\ 0 & -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\cos\theta\sin\phi & \cos\theta\cos\phi & \sin\theta \\ \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix}$$

いま、分子長軸方向の単位ベクトルを $\mathbf{e}(t)$ とすると、 $\mathbf{e}(t)$ に回転操作を行えば z 軸方向の単位ベクトル $\mathbf{n}_z(t)$ となる事が条件なので、

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{e}(t) = \mathbf{n}_z(t)$$

$$\mathbf{e}(t) = \mathbf{A}^t \cdot \mathbf{n}_z(t) \quad (\because \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^t)$$

$$\begin{pmatrix} e_x \\ e_y \\ e_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta\sin\phi \\ -\sin\theta\cos\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

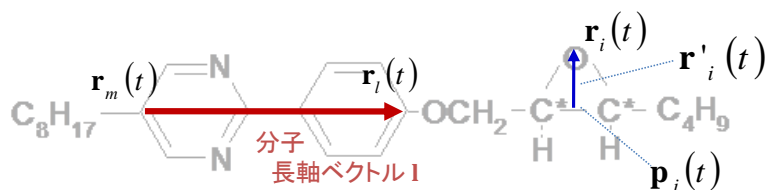
ゆえに、

$$\sin\phi = \frac{e_x}{\sqrt{1 - e_z^2}} \quad \cos\phi = -\frac{e_y}{\sqrt{1 - e_z^2}}$$

$$\sin\theta = \sqrt{1 - e_z^2} \quad \cos\theta = e_z$$

となる。

次に原子 i の位置ベクトルを $\mathbf{r}_i(t)$ とおいたとき、この原子から分子長軸方向へ下ろした垂線ベクトル $\mathbf{r}'_i(t)$ はどのように表わされるかを考えていく⁵⁹。図5.7に示したように、垂線ベクトル $\mathbf{r}'_i(t)$ の足の位置ベクトルを $\mathbf{p}_i(t)$ とする。

図 5.7 液晶分子の原子*i*の位置ベクトル $\mathbf{r}_i(t)$ と垂線ベクトル $\mathbf{r}'_i(t)$

このとき、定数 k を用いて $\mathbf{p}_i(t)$ は以下のように書ける。

$$\begin{aligned}\mathbf{p}_i(t) &= k\mathbf{r}_m(t) + (1-k)\mathbf{r}_l(t) \\ &= \mathbf{r}_l(t) - k\mathbf{l}(t)\end{aligned}$$

いま、 $[\mathbf{p}_i(t) - \mathbf{r}_m(t)] \perp \mathbf{r}'_i(t)$ なので、

$$\begin{aligned}[\mathbf{p}_i(t) - \mathbf{r}_m(t)] \cdot \mathbf{r}'_i(t) &= 0 \\ [\mathbf{r}_l(t) - k\mathbf{l}(t) - \mathbf{r}_m(t)] \cdot \mathbf{r}'_i(t) \\ &= (1-k)\mathbf{l}(t) \cdot \mathbf{r}'_i(t) \\ &= (1-k)\mathbf{l}(t) \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{p}_i(t)] \\ &= \mathbf{l}(t) \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_l(t) + k\mathbf{l}(t)] \quad (\because k \neq 1) \\ &= kl(t)^2 + (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_l(t)) \cdot \mathbf{l}(t) \\ &= 0 \\ k &= -\frac{(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_l(t)) \cdot \mathbf{l}(t)}{l(t)^2}\end{aligned}$$

そして、 $\mathbf{r}'_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{p}_i(t)$ より、

$$\mathbf{r}'_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_l(t) + \left[-\frac{(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_l(t)) \cdot \mathbf{l}(t)}{l(t)^2} \right] \mathbf{l}(t)$$

原子*i*の受ける力を $\mathbf{F}_i(t)$ として、原子*i*における*z*軸周りの回転トルクを求めると、

$$\begin{aligned}\mathbf{A}\mathbf{r}'_i(t) &= \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\cos\theta\sin\phi & \cos\theta\cos\phi & \sin\theta \\ \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} x'_i \cos\phi + y'_i \sin\phi \\ -x'_i \cos\theta\sin\phi + y'_i \cos\theta\cos\phi + z'_i \sin\theta \\ x'_i \sin\theta\sin\phi - y'_i \sin\theta\cos\phi + z'_i \cos\theta \end{pmatrix}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{AF}_i(t) &= \begin{pmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\cos\theta\sin\phi & \cos\theta\cos\phi & \sin\theta \\ \sin\theta\sin\phi & -\sin\theta\cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{xi} \\ F_{yi} \\ F_{zi} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} F_{xi} \cos\phi + F_{yi} \sin\phi \\ -F_{xi} \cos\theta\sin\phi + F_{yi} \cos\theta\cos\phi + F_{zi} \sin\theta \\ F_{xi} \sin\theta\sin\phi - F_{yi} \sin\theta\cos\phi + F_{zi} \cos\theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$N_{zi}(t) = [\mathbf{Ar}'_i(t) \times \mathbf{AF}_i(t)]_z$$

となる。

よって、時刻 t における液晶分子の分子長軸周りの回転トルク $\Gamma_z(t)$ は、次のように表わされる事になる。

$$\therefore N_z(t) = \sum_i [\mathbf{Ar}'_i(t) \times \mathbf{AF}_i(t)]_z \quad (5.1)$$

5.4 結果 Simulation 1

5.4.1 シミュレーションスナップショット

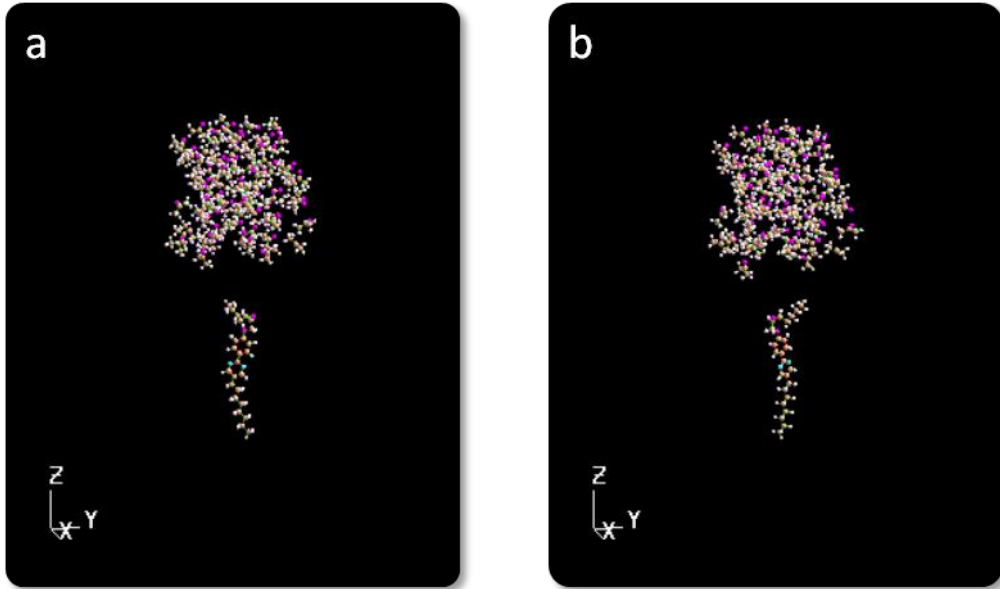


図 5.8 キラル液晶分子 OPOB にアセトンの物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

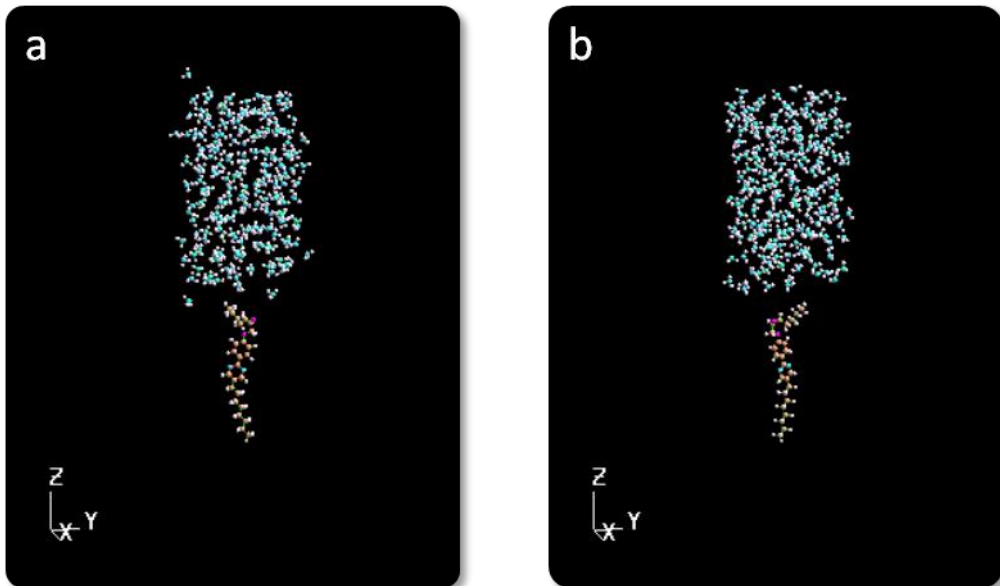


図 5.9 キラル液晶分子 OPOB にアンモニアの物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

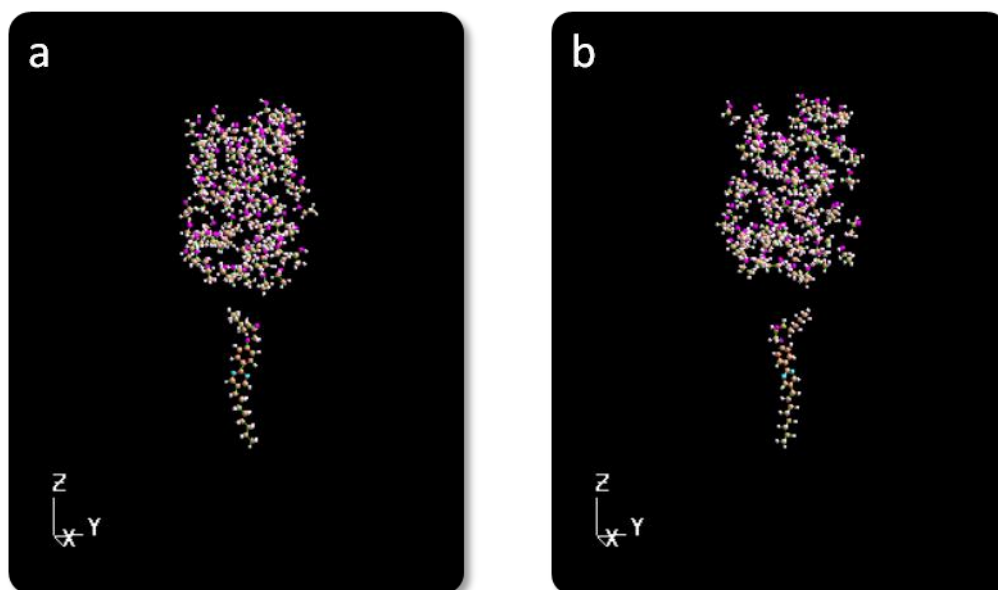


図 5.10 キラル液晶分子 OPOB にエタノールの物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

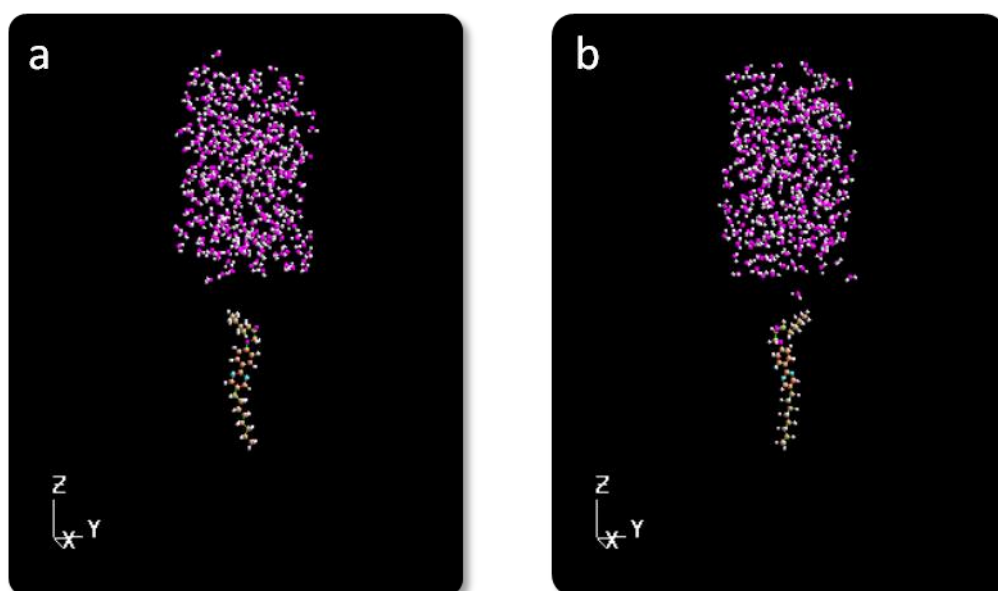


図 5.11 キラル液晶分子 OPOB に水の物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

5.4.2 解析結果

OPOB の R 体、S 体について、各流れ分子に対して 100 回計算を実行した。回転トルクの分布図は各シミュレーションにおける総計値（全流れ分子が液晶分子を通過するまでの間に液晶分子が受けた回転トルクの合計値 N_z ）をプロットしたものである。

$$N_z = \int N_z(t) = \int \left(\sum_i [\mathbf{Ar}'_i(t) \times \mathbf{AF}_i(t)]_z \right) dt$$

最初に流れ分子毎に、(R)-OPOB・(S)-OPOB が受けた回転トルクの分布図を以下に示す。また、それらの統計値⁶⁰を表 5.5 にまとめた。

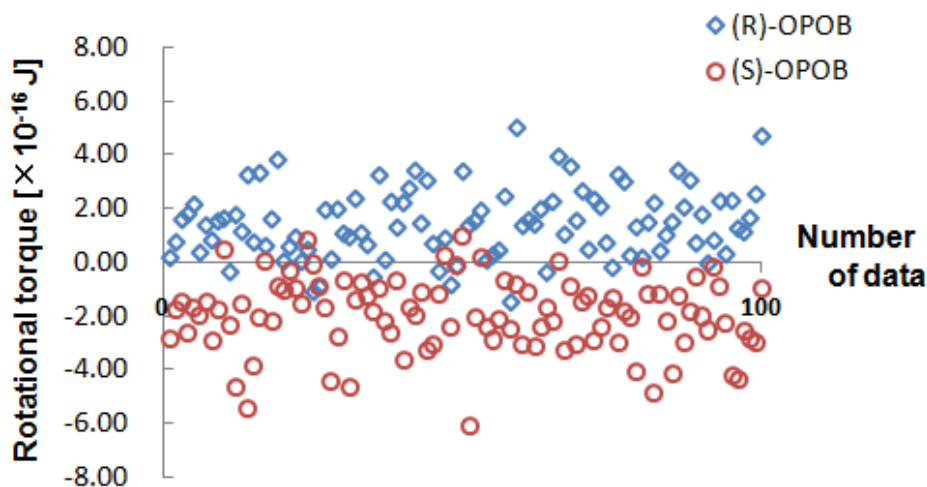


図 5.12 キラル液晶分子 OPOB が物質流から受けた回転トルクの分布図(アセトン)

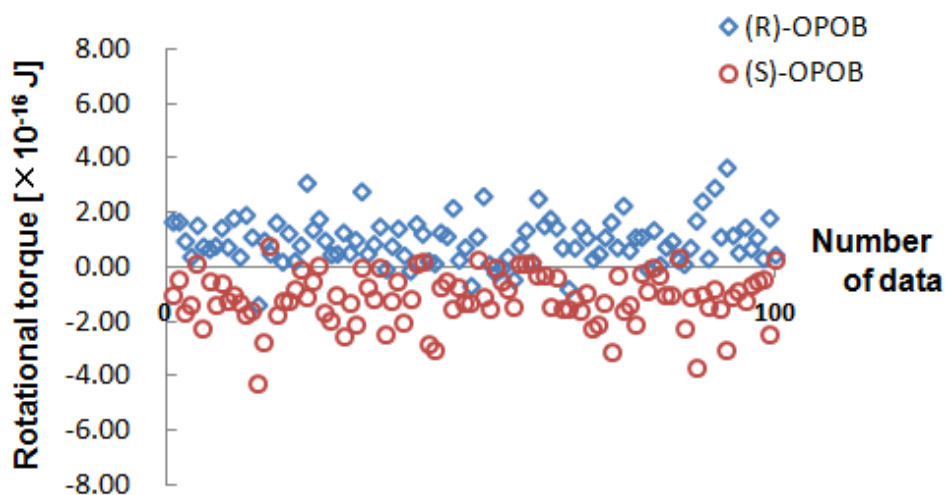


図 5.13 キラル液晶分子 OPOB が物質流から受けた回転トルクの分布図(アンモニア)

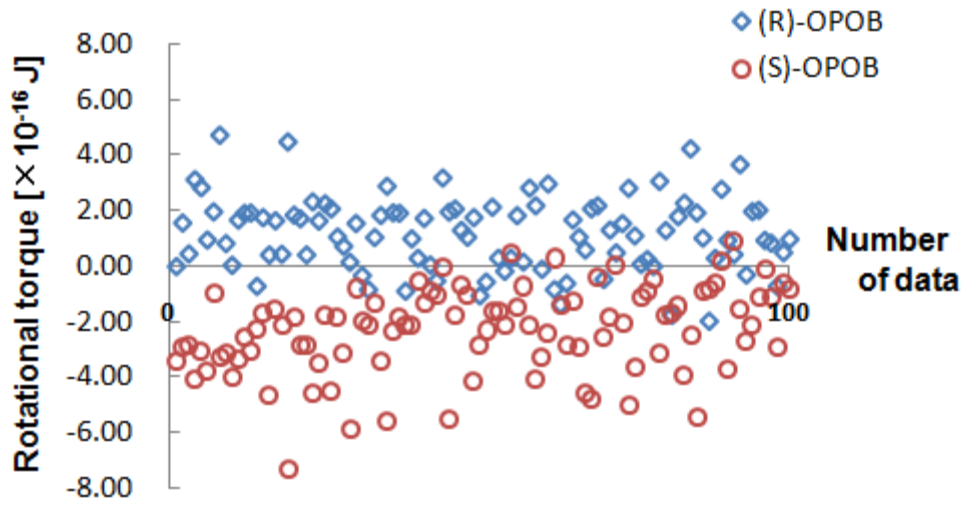


図 5.14 キラル液晶分子 OPOB が物質流から受けた
回転トルクの分布図(エタノール)

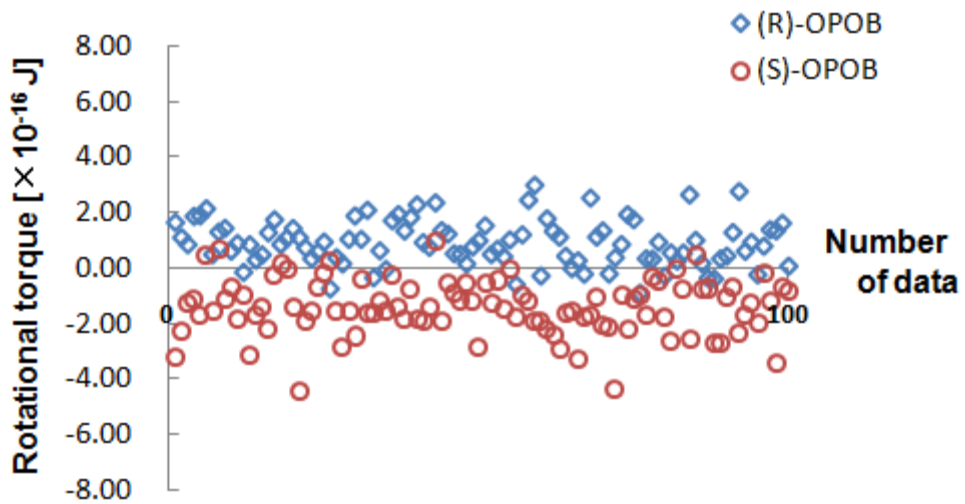


図 5.15 キラル液晶分子 OPOB が物質流から受けた
回転トルクの分布図(水)

表 5.5 キラル液晶分子 OPOB が物質流から受ける回転トルクの統計値

		acetone	ammonia	ethanol	water
(R)-OPOB	average	1.31×10^{-16}	9.45×10^{-17}	1.15×10^{-16}	9.03×10^{-17}
	std. err.	1.29×10^{-17}	8.38×10^{-18}	1.32×10^{-17}	8.14×10^{-18}
(S)-OPOB	average	-1.98×10^{-16}	-1.12×10^{-16}	-2.31×10^{-16}	-1.39×10^{-16}
	std. err.	1.36×10^{-17}	9.32×10^{-18}	1.54×10^{-17}	9.96×10^{-18}

*単位：J

上記の表をグラフにしたものが以下の図である。

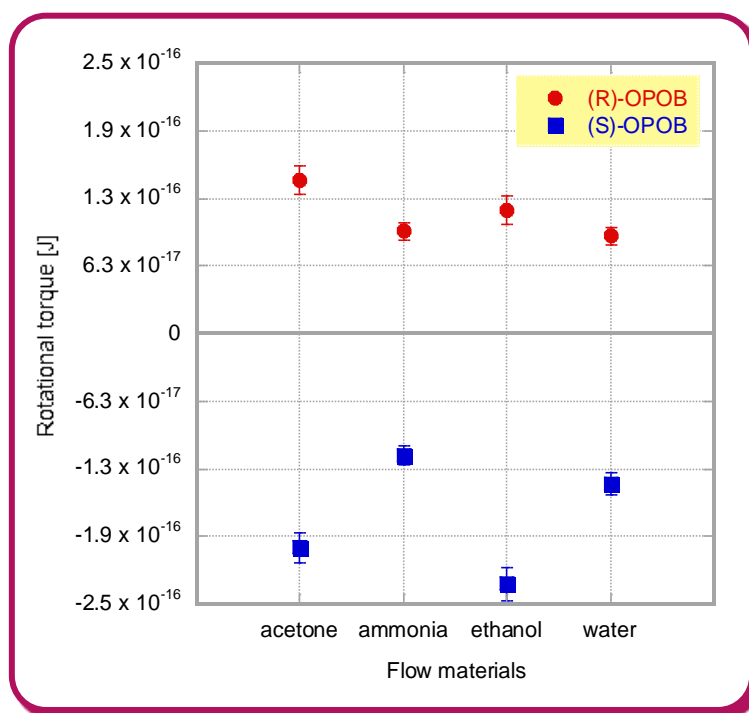


図 5.16 キラル液晶分子 OPOB が各流れ分子から受けた回転トルク

これらの解析結果から、全ての物質流において OPOB には有意な回転偏りが誘起された事は明確である。そして、R 体では物質流から受ける回転トルクは“+”の符号、S 体では“-”の符号となっている。つまり、R 体と S 体とでその回転偏りの方向は逆転している。

次に、キラル液晶分子の回転効率を物質流毎に比較する為、“流れ分子 1 分子”が液晶分子に与える回転トルクを求めた (図 5.17)。

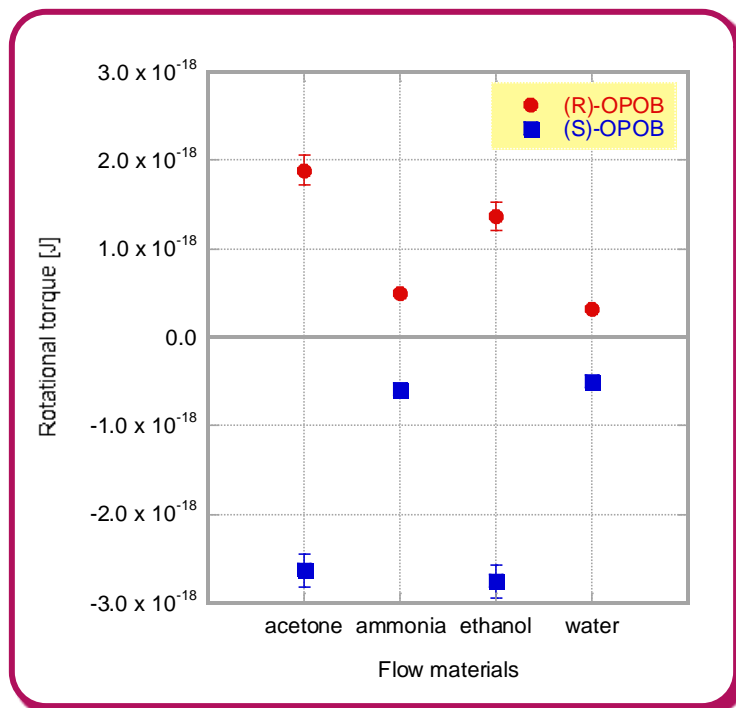


図 5.17 キラル液晶分子 OPOB が流れ分子 1 分子から受けた回転トルク

この解析より、アセトンとエタノールは、アンモニアと水と比較して、1 分子が透過した際にキラル液晶分子に与える回転トルクは大きいと分かる。

5.5 結果 Simulation 2

Simulation 2 は、液晶分子の頭尾を Simulation 1 とは反転させて物質流を与えたものである。この結果から、逆方向の物質流(水分子)を液晶分子に与えた際に、(R)-OPOB と(S)-OPOB の回転トルクがどのように変化するかを確認する事が出来る。図 5.18 は Simulation 1、図 5.19 a は Simulation 2 の模式図であり、共に液晶分子は図の上部から見て時計回りの回転をしているとする。図 5.19 a を、液晶分子について図 5.18 と同様の視点から見ると、図 5.19 b のように液晶分子の回転運動は反時計回り方向となる。つまり、Simulation 1 と Simulation 2 の結果で回転トルクの符号が一致するならば、物質流の反転によって回転トルクが逆転した事になる。

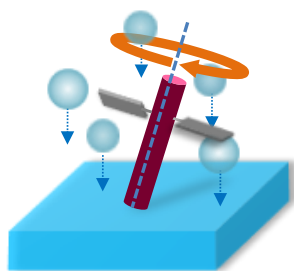


図 5.18 Simulation 1 の模式図

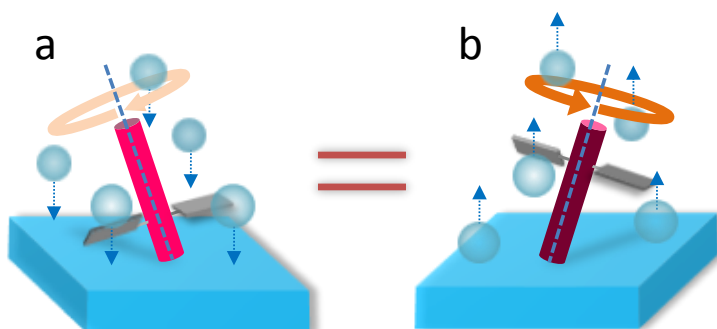


図 5.19 Simulation 2 の模式図

5.5.1 シミュレーションスナップショット

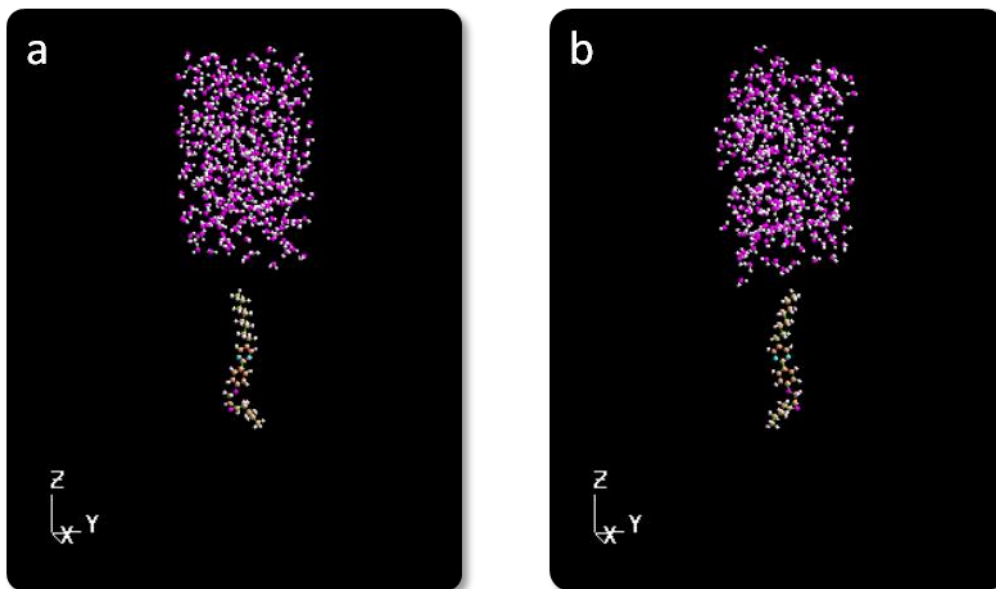


図 5.20 キラル液晶分子 OPOB に水の物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

5.5.2 解析結果

Simulation 2 で得られた、(R)-OPOB と(S)-OPOB の回転トルクの分布図を以下に示す。

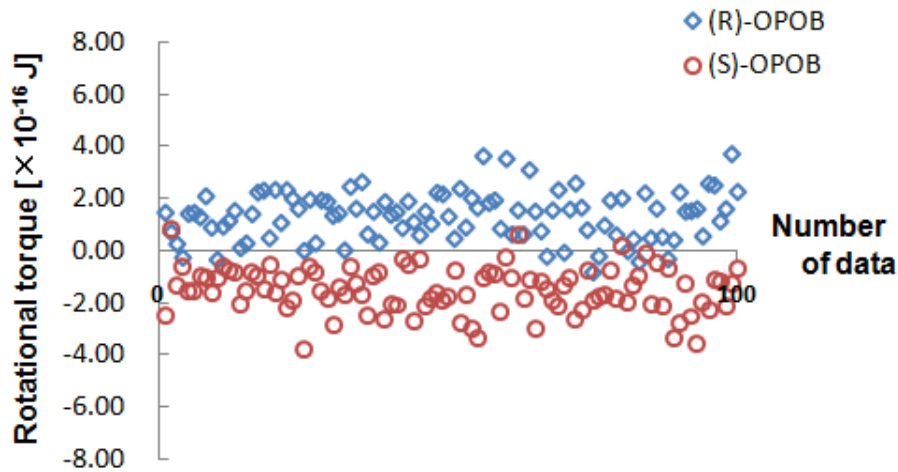


図 5.21 キラル液晶分子 OPOB が水の物質流から受けた回転トルクの分布図 (Simulation 2)

Simulation 1 との比較をし易くする為に得られた結果の符号を逆転させてデータ整理を行った。その結果を表 5.6 に示した。そして、“水分子 1 分子” から液晶分子が受ける回転トルクを算出し、比較したグラフが図 5.22 である。

表 5.6 物質流(水)の方向と液晶分子 OPOB の回転トルク

		-z direction	+z direction
(R)-OPOB	average	9.03×10^{-17}	-1.31×10^{-16}
	std. err.	8.14×10^{-18}	9.29×10^{-18}
(S)-OPOB	average	-1.39×10^{-16}	1.47×10^{-16}
	std. err.	9.96×10^{-18}	8.71×10^{-18}

*単位 : J

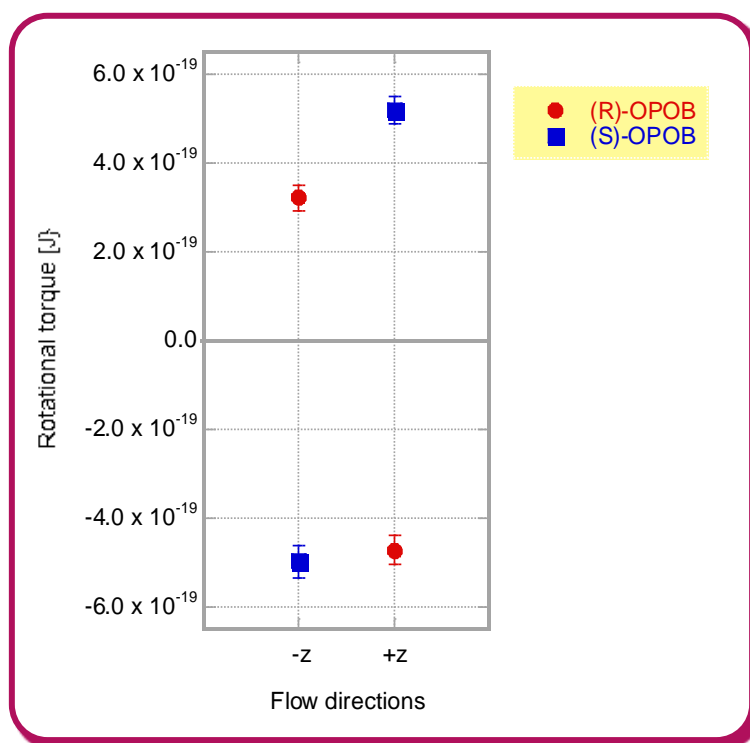


図 5.22 キラル液晶分子 OPOB が水 1 分子から受けた回転トルク

この結果から、物質流（水）の流動方向を反転させると、キラル液晶分子 OPOB に誘起される回転偏りの方向は、R 体・S 体共に逆転すると言える。また、その絶対値に着目すると、同程度になっている事も確認できる。

5.6 結果 Simulation 3

5.6.1 シミュレーションスナップショット

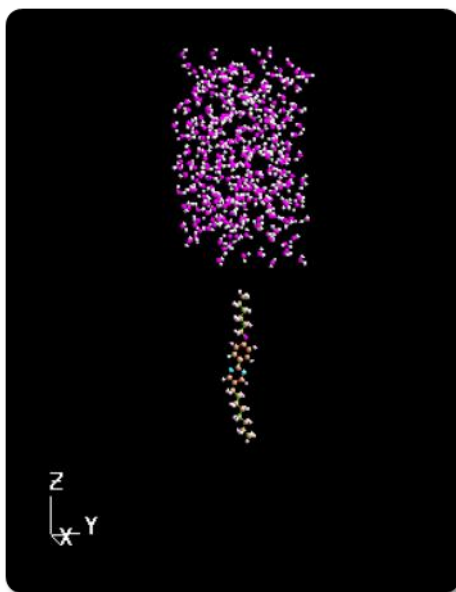


図 5.23 アキラル液晶分子 P-608 に水の物質流を与えたシミュレーションのスナップショット

5.6.2 解析結果

キラリティのないアキラル液晶分子 P-608 に水分子の物質流を与えたとき、P-608 が受ける回転トルクの分布図を以下に示す。ここで、キラリティの有無に起因する回転トルクの違いをみる為に、キラル液晶分子 OPOB の回転トルクも載せている。

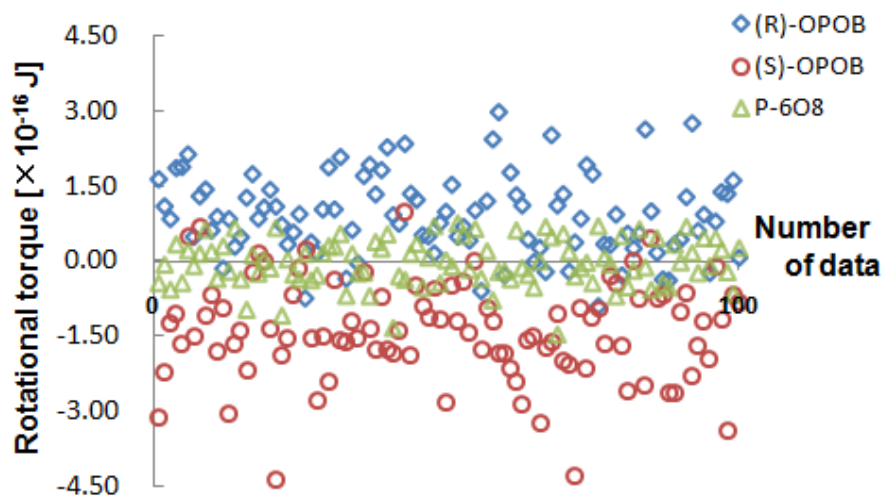


図 5.24 キラル液晶分子 OPOB、アキラル液晶分子 P-608 が水の物質流から受けた回転トルクの分布図

図 5.24 の分布図より、アキラル液晶分子 P-608 が水の物質流から誘起された回転トルクは 0 付近に分布しており、明確な回転偏りは見られない。各々の回転トルクの絶対値もキラル液晶分子 OPOB と比較して非常に小さい。

より詳細に検討する為に、に統計値をまとめた。
また、“流れ分子 1 分子”あたりから液晶分子が受ける回転トルクを換算し、グラフにするとようになる。

表 5.7 キラル液晶分子 OPOB とアキラル液晶分子 P-608 の
回転トルクの統計値

(R)-OPOB	average	9.03×10^{-17}
	std. err.	8.14×10^{-18}
(S)-OPOB	average	-1.39×10^{-16}
	std. err.	9.96×10^{-18}
P-608	average	-4.68×10^{-18}
	std. err.	4.70×10^{-18}

*単位 : J

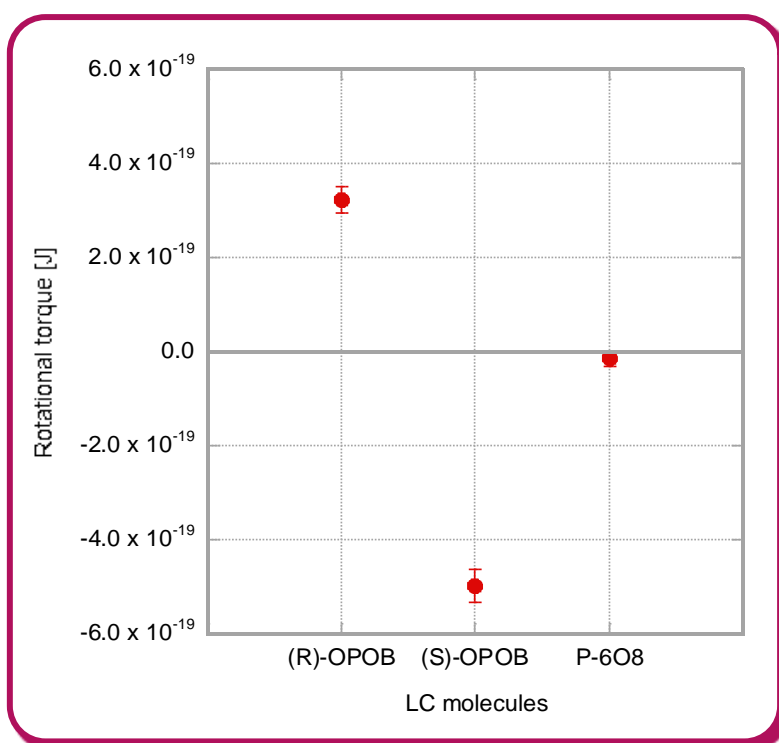


図 5.25 キラル液晶分子 OPOB とアキラル液晶分子 P-608 がそれぞれ
水 1 分子から受けた回転トルク

5.7 結果 Simulation 4

5.7.1 シミュレーションスナップショット

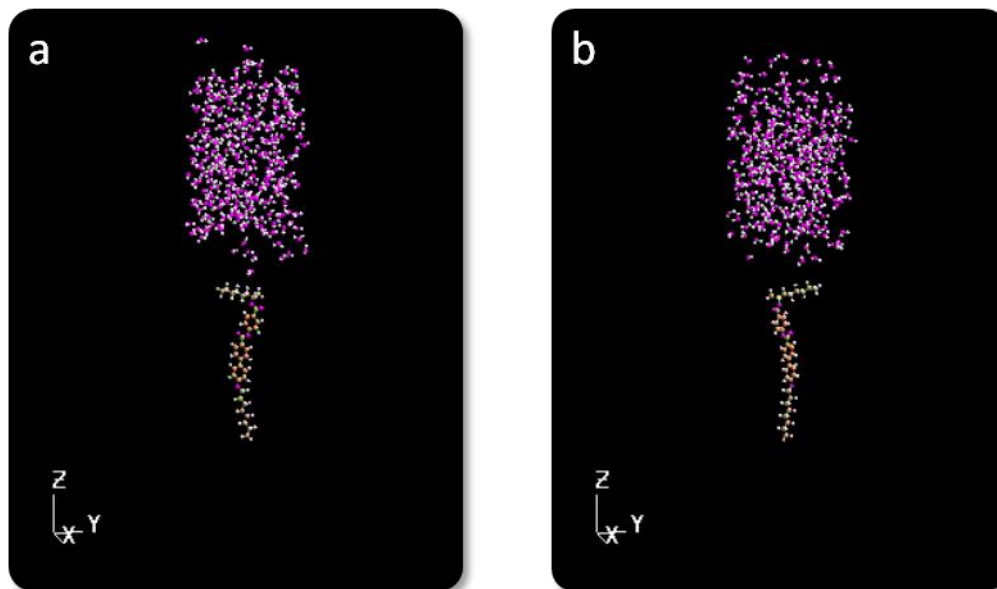


図 5.26 キラル液晶分 MHPOBC(*gauche* 配座)に水の物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

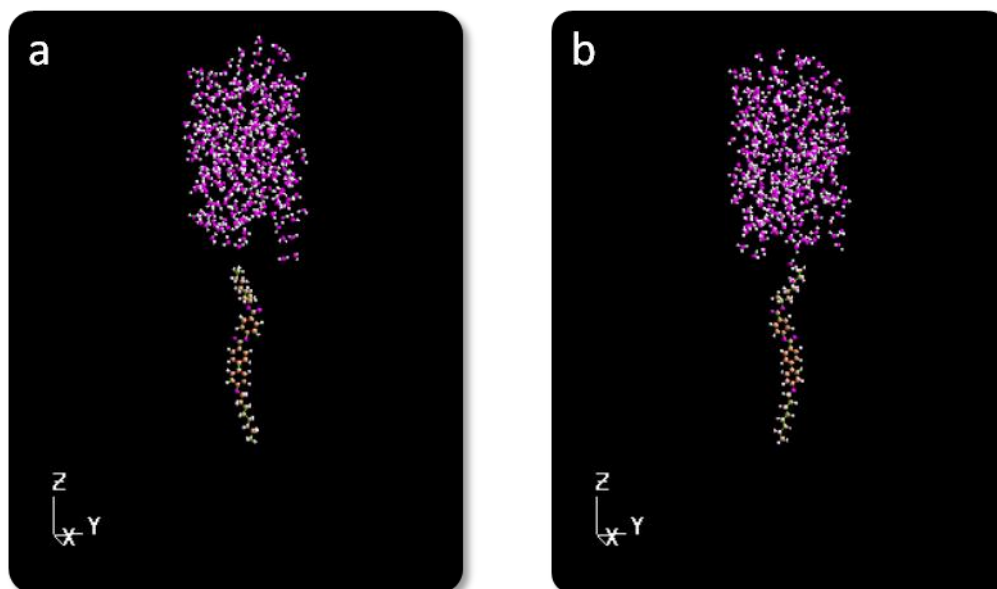


図 5.27 キラル液晶分 MHPOBC(*trans* 配座)に水の物質流を与えたシミュレーションのスナップショット(a:R 体、b:S 体)

5.7.2 解析結果

Simulation 1~3 で計算対象としたキラル液晶分子 OPOB とは異なるキラル液晶 MHPOBC に、水分子の物質流を与えた際に液晶分子に誘起される回転トルクを求めた。既に述べたように、MHPOBC は二種類の立体配座を取る為、各々について解析を行った。

まず、図 5.28 に g-MHPOBC (gauche 配座)、図 5.29 に tr-MHPOBC (trans 配座) の回転トルクの分布図を示す。

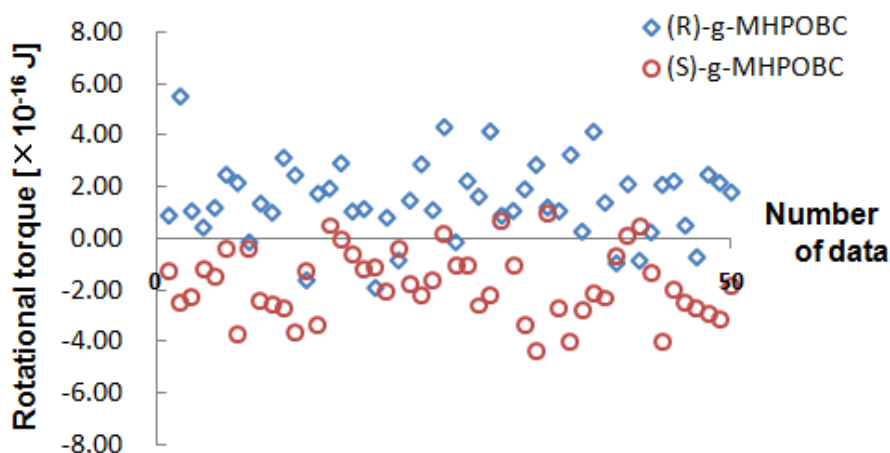


図 5.28 キラル液晶分子 g-MHPOBC が水の物質流から受けた回転トルクの分布図

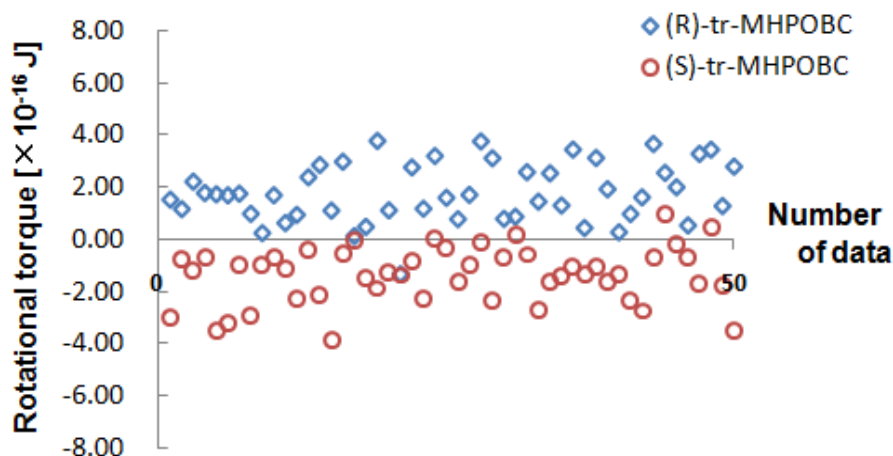


図 5.29 キラル液晶分子 tr-MHPOBC が水の物質流から受けた回転トルクの分布図

これらの分布図から、物質流（水）から受ける回転トルクは、g-MHPOBC・tr-MHPOBC 共に R 体では“+”に、S 体では“-”に分布している事が分かる。

二種類のキラル液晶分子 OPOB、MHPOBC について、シミュレーションで誘起された回転トルクの統計値（水 1 分子あたりの統計値ではない）を表 5.8 にまとめた。

表 5.8 キラル液晶分子 OPOB と MHPOBC が
水の物質流から受けた回転トルクの比較

(R)-OPOB	average	9.03×10^{-17}
	std. err.	8.14×10^{-18}
(S)-OPOB	average	-1.39×10^{-16}
	std. err.	9.96×10^{-18}
(R)-g-MHPOBC	average	1.46×10^{-16}
	std. err.	2.13×10^{-17}
(S)-g-MHPOBC	average	-1.76×10^{-16}
	std. err.	1.87×10^{-17}
(R)-tr-MHPOBC	average	1.77×10^{-16}
	std. err.	1.58×10^{-17}
(S)-tr-MHPOBC	average	-1.36×10^{-16}
	std. err.	1.53×10^{-17}

OPOB と同様に、R 体では回転トルクの符号は“+”であり、S 体では“-”となっており、MHPOBC においても有意な回転偏りが検出された。また、立体構造が *gauche* 配座か *trans* 配座であるかは、分子の回転偏りに大きな影響を与えないと考えられる。

5.8 補足実験

これまでのシミュレーション結果から、キラル液晶分子 1 分子に物質流を印加した際に、分子長軸周りの一方向回転偏りが見られる事は確認された。そしてキラル液晶分子とアキラル液晶分子との対照実験の結果から、その分子長軸回転偏りを誘起する最大の要因は分子のキラリティであると考察できる。そこで、これを裏付ける為に補足実験を行った。

具体的には、キラル液晶分子近傍の様々な格子点に流れ分子 1 分子を配置し、各点でのポテンシャルエネルギーを計算した。それを基にキラル液晶分子のポテンシャルマップを作成し、分子のどの部位において、流れ分子との分子間相互作用が最大になるかを解析した。

5.8.1 シミュレーションモデル・計算方法

計算対象としたキラル液晶分子は OPOB である (図 5.1、表 5.1 参照)。分子モデリングは detailed atomic model、各原子の電荷は MOPAC-PM5 を用いて決定した。

液晶分子との相互作用を計算する為に用いた分子は水である。分子モデリングは detailed atomic model で SPCE モデルを適用した。

ポテンシャル関数は、前述したシミュレーションと同様に設定した。

系は図 5.30 に示してあるように、OPOB 分子 (R 体又は S 体) 1 分子と水分子 1 分子から構成されている。

OPOB 分子は、 $(x, y, z) = (20.0 \text{ \AA}, 20.0 \text{ \AA}, 35.0 \text{ \AA})$ の直方体のセルの中心に配置する。液晶分子の配向角は、

$$\text{(R)-OPOB} : \phi = 0, \theta = 0, \psi = 0$$

$$\text{(S)-OPOB} : \phi = 0, \theta = \pi, \psi = 0$$

とした。そして、分子近傍の様々な格子点に水分子を置いたときのポテンシャルエネルギーを求めた。水分子を配置した格子点は以下のようなものである。

$$x\text{座標} : -8.0 \sim 7.0 \text{ \AA} (1\text{ \AA} \text{ 間隔})$$

$$y\text{座標} : -6.0 \sim 10.0 \text{ \AA} (1\text{ \AA} \text{ 間隔})$$

$$z\text{座標} : -7.0 \sim 10.5 \text{ \AA} (3.5\text{ \AA} \text{ 間隔})$$

シミュレーション条件は以下のように設定した。このシミュレーションでは三次元境界条件は適用していない。

表 5.9 補足実験の計算条件

アンサンブル	NTV
温度	298 K
時間刻み幅	0.2 fs
計算時間	20 fs

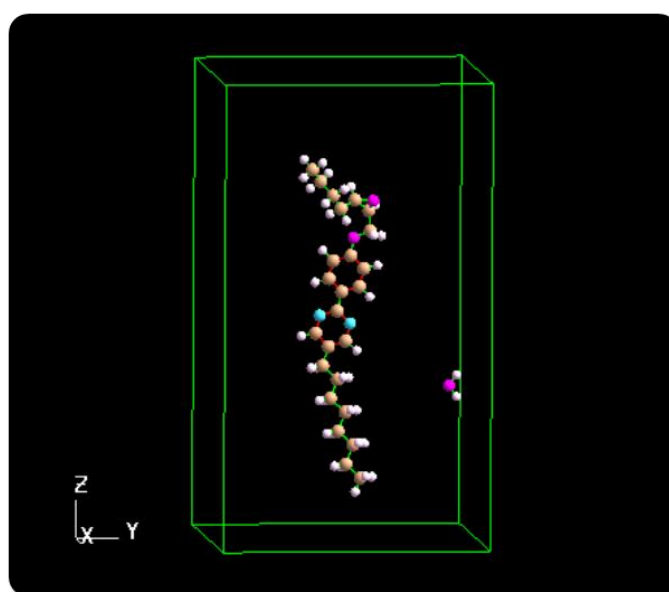


図 5.30 補足実験のシミュレーションモデル図

5.8.2 解析方法

各 z の値において、ポテンシャルマップを作成する。シミュレーションからは各面に対して、272 ($= 16 \times 17$) 個のポテンシャルエネルギーのデータが得られる。そして、それらのデータからポテンシャル 2D 等高線図、3D 等高線図の作成を行う。ちなみに、出力された計算ログからのデータ抽出については、独自に作成したプログラムを用いた。

2D 等高線図ではポテンシャルの高い領域の広さを明確にする為、便宜的に 1.00×10^{-24} J以上の値は全て 1.00×10^{-24} Jとした。

3D 等高線図を描画する際は、ポテンシャル勾配が非常に大きい為に z 軸は対数軸とした。

5.8.3 結果

各 z における、(R)-OPOB・(S)-OPOB それぞれのポテンシャル 2D 等高線図、3D 等高線図をに示す。

$[z = -7.0 \text{ \AA}]$

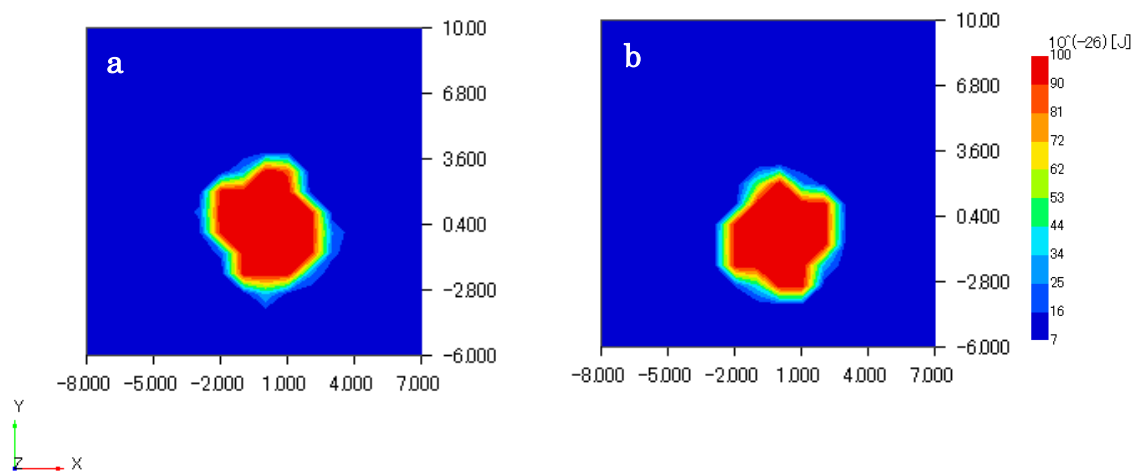


図 5.31 ポテンシャル 2D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

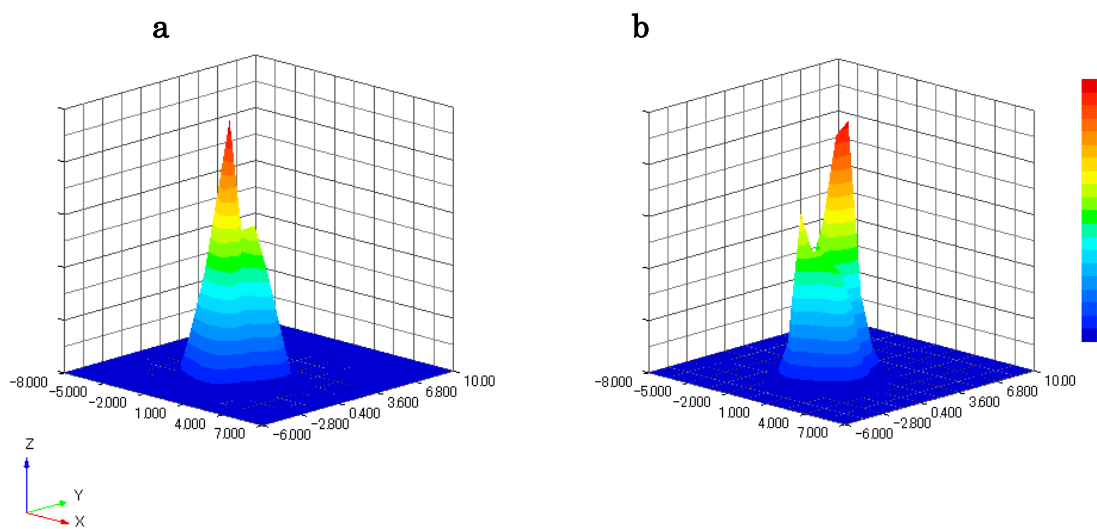


図 5.32 ポテンシャル 3D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

$[z = -3.5 \text{ \AA}]$

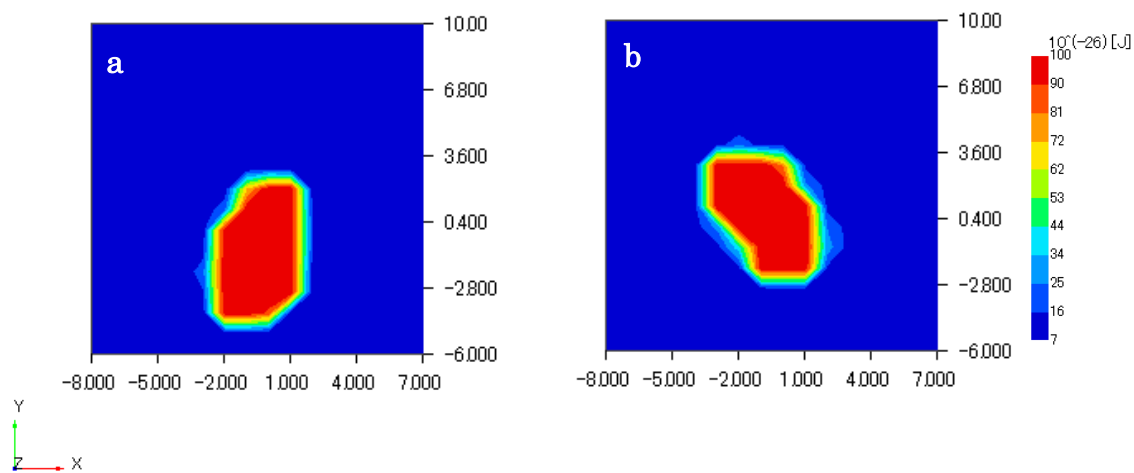


図 5.33 ポテンシャル 2D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

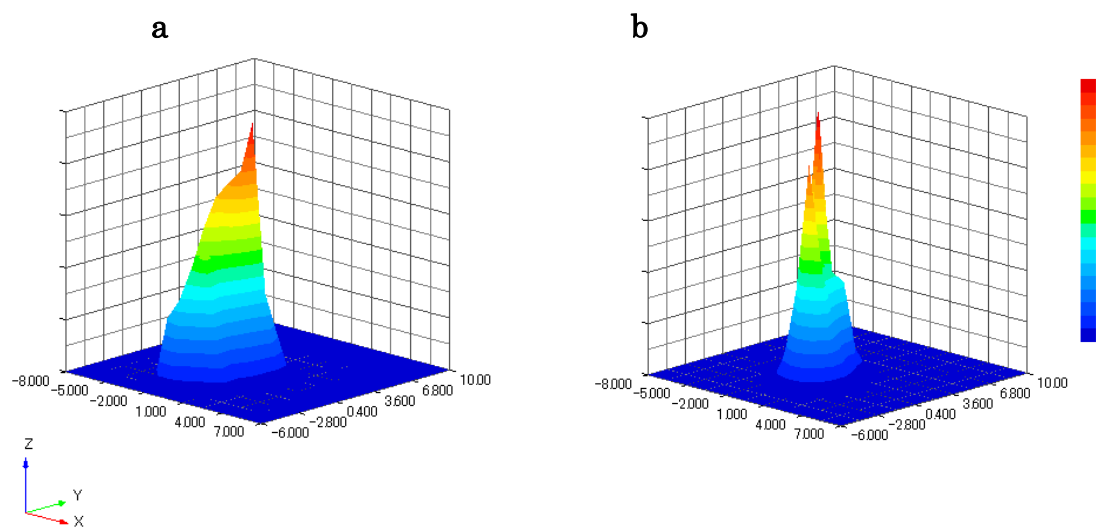


図 5.34 ポテンシャル 3D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

$[z = 0 \text{ \AA}]$

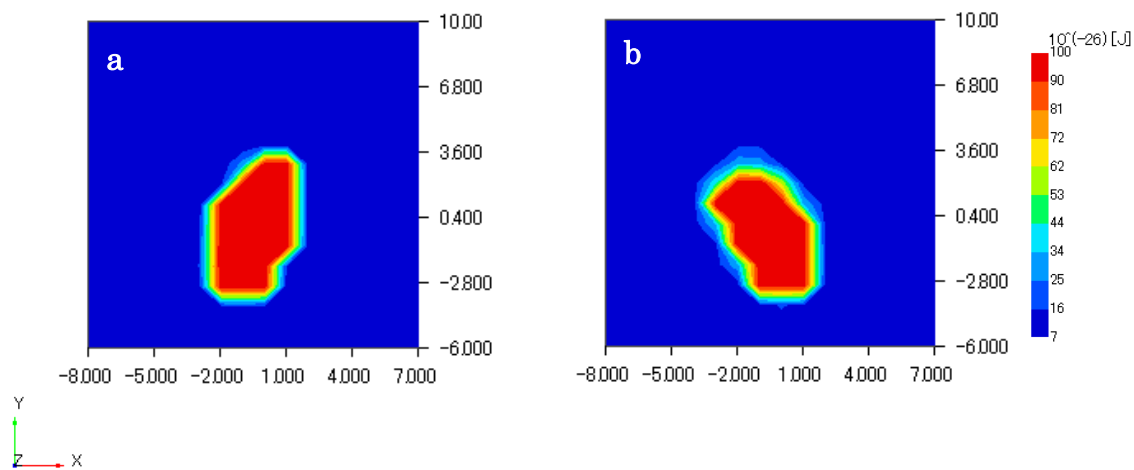


図 5.35 ポテンシャル 2D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

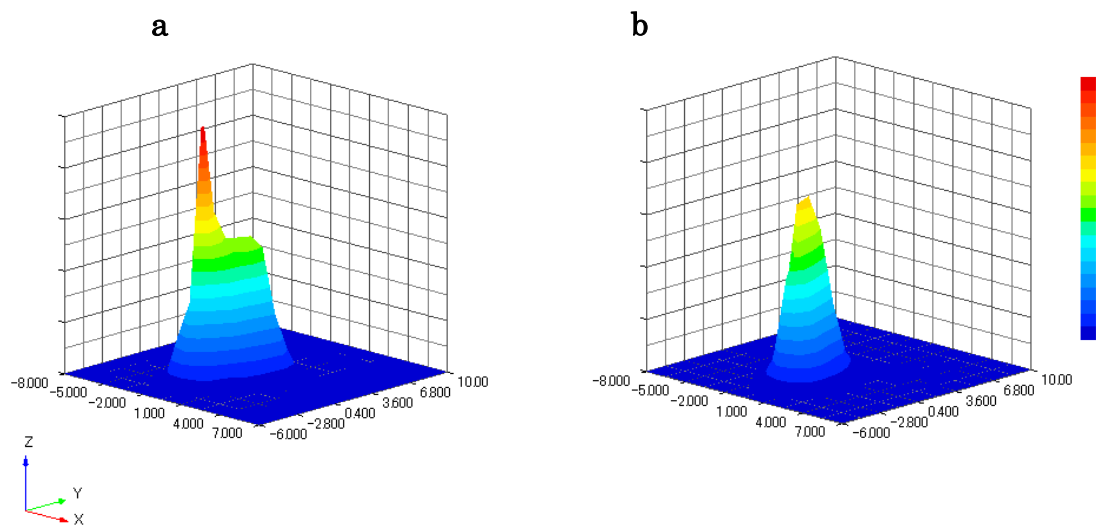


図 5.36 ポテンシャル 3D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

$[z = 3.5 \text{ \AA}]$

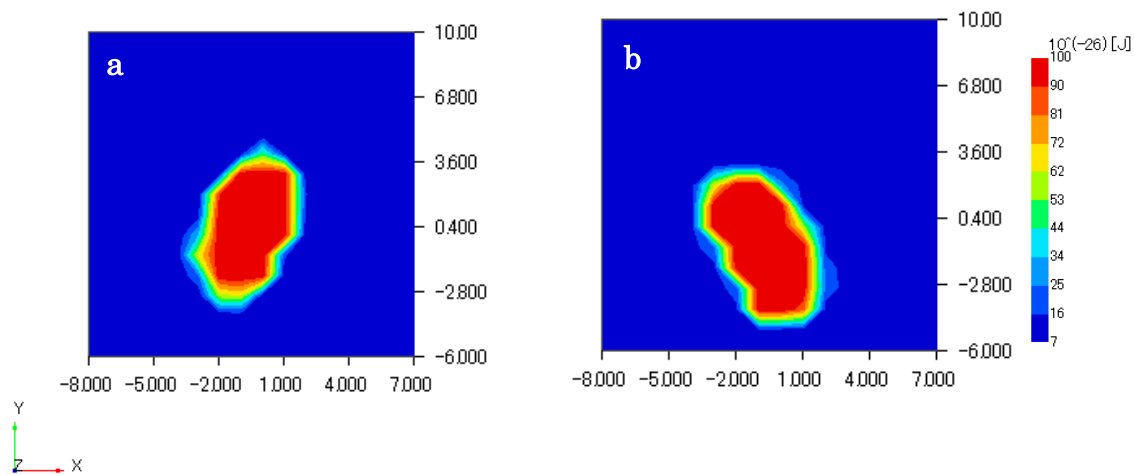


図 5.37 ポテンシャル 2D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

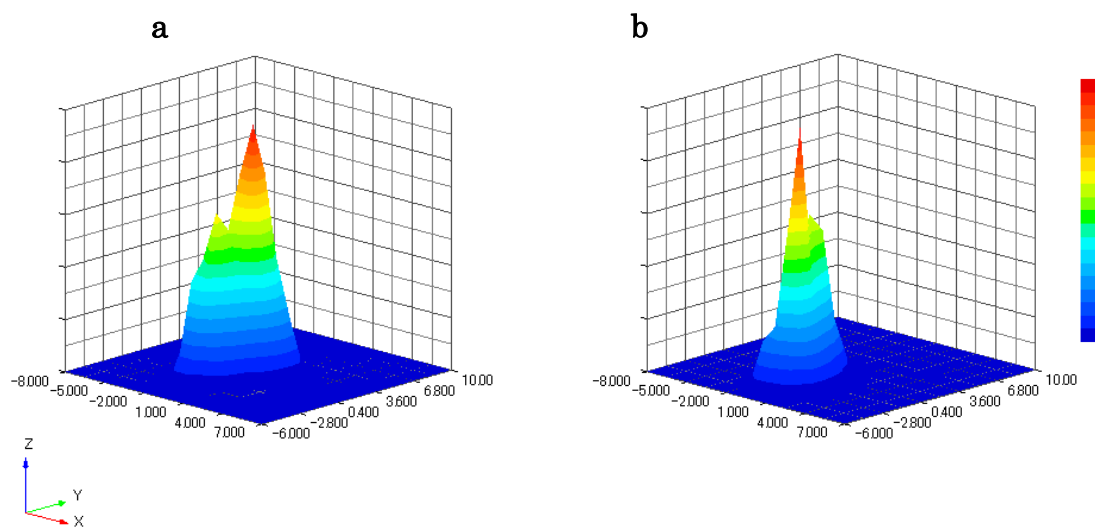


図 5.38 ポテンシャル 3D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

$[z = 7.0 \text{ \AA}]$

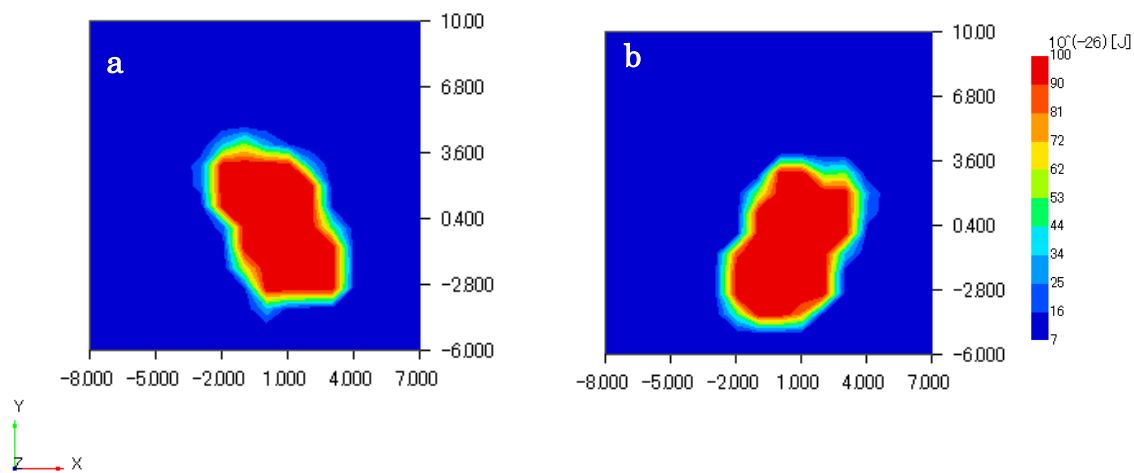


図 5.39 ポテンシャル 2D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

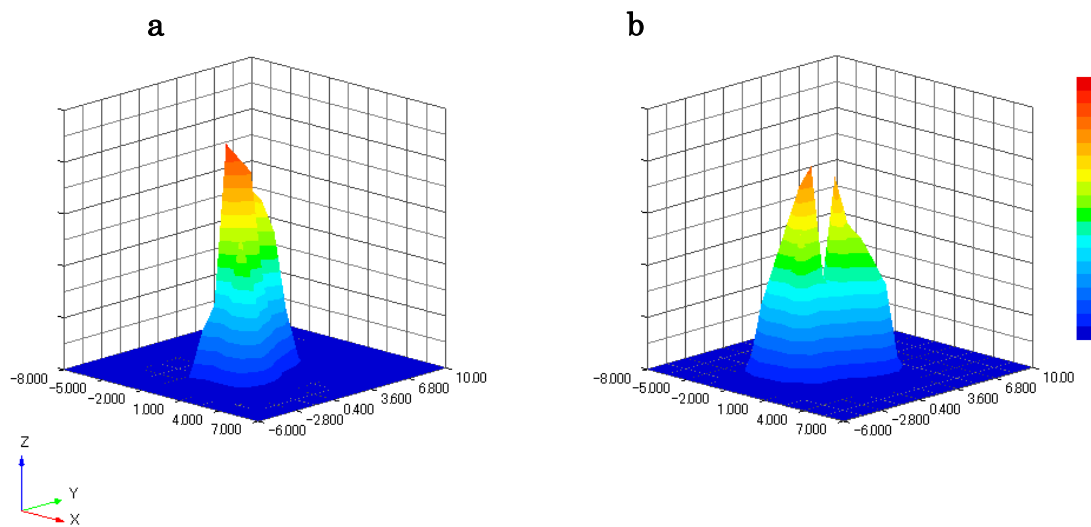


図 5.40 ポテンシャル 3D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

$[z = 10.0 \text{ \AA}]$

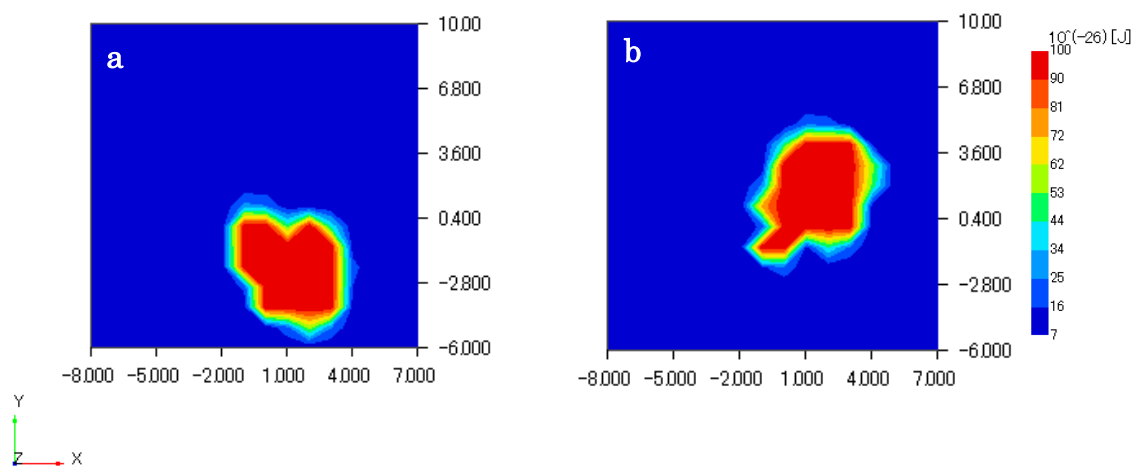


図 5.41 ポテンシャル 2D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

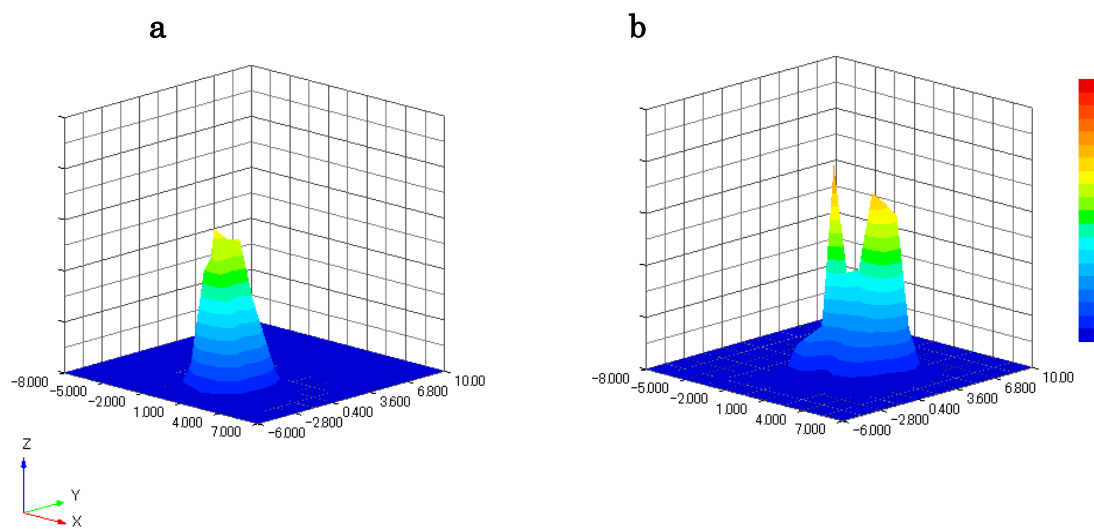


図 5.42 ポテンシャル 3D 等高線図 (a:R 体、b:S 体)

ポテンシャル 2D 等高線図を、OPOB の R 体、S 体の分子構造と組み合わせた図を次に示す。

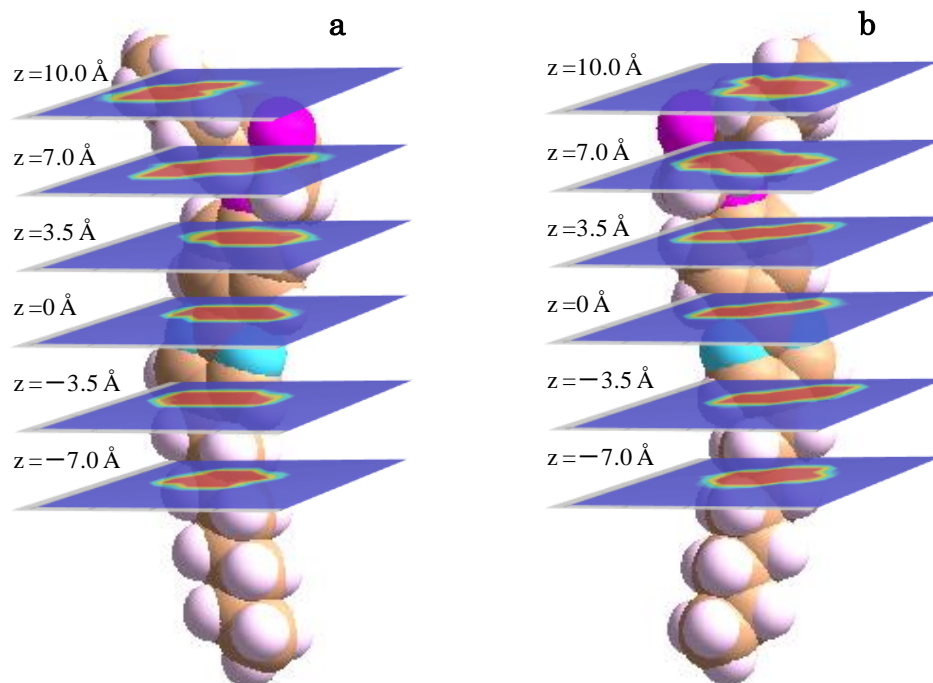


図 5.43 キラル液晶分子 OPOB の分子構造とポテンシャル 2D 等高線図
(a:R 体、b:S 体)

まず各 z の値におけるポテンシャル 2D 等高線図を比較すると、高ポテンシャル領域が最大なのは、R 体、S 体共に $z = 7.0 \text{ \AA}$ の時である (図 5.39)。つまり、この近傍では、広範囲に強い相互作用を及ぼすと言える。また 3D 等高線図を比較すると、 $z = 7.0 \text{ \AA}$ 付近ではポテンシャル勾配も大きい事も分かる。

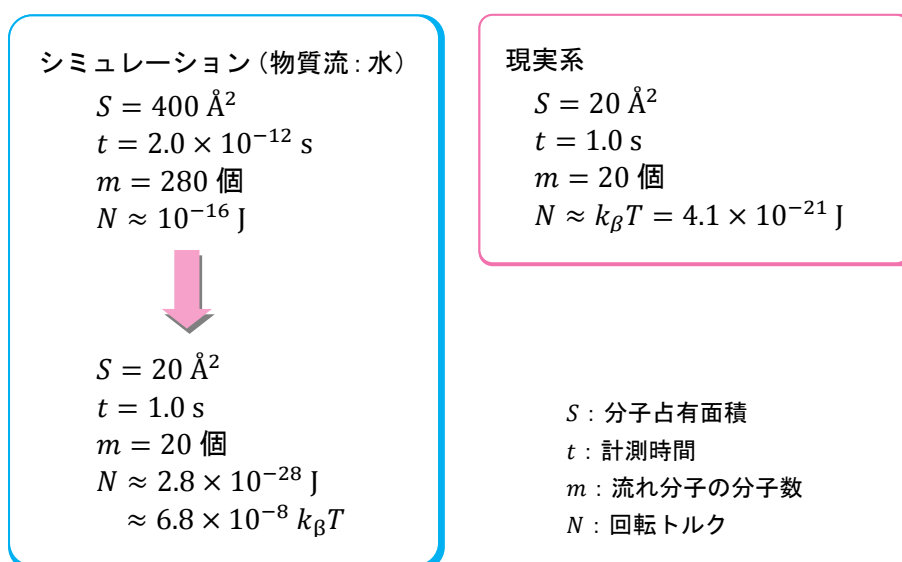
この $z = 7.0 \text{ \AA}$ は、図 5.43 に示されているように、キラル部位付近である。ゆえに、キラル部位付近においてキラル液晶分子 OPOB と水分子の分子間相互作用は最大となっている。

5.9 考察

物質流を 1 分子単独のキラル液晶分子 OPOB に与えると、物質流の種類に関係なく、分子長軸周りの有意な回転偏りが検出された (図 5.16)。また、キラリティ反転又は物質流の反転によって、キラル液晶分子の回転偏りの方向は逆転した (図 5.16 と図 5.22)。これは、光学実験で観察された結果と一致する。

キラリティの有無を除き、類似の構造をしている液晶分子 P-608 において対照実験の結果を比較すると、アキラル液晶分子では、物質流によって分子長軸周りの回転偏りが誘起される事はなかった (図 5.24 と図 5.25)。そして、キラル液晶分子のポテンシャルマップから、液晶分子と流れ分子間に働く分子間相互作用が最大となるのはキラル部位付近であると分かった。更にはこれらの結果から、キラリティの有無が回転偏りを決定する主要因となっていると言える。

ここで、本シミュレーションで得られた回転トルクを現実の実験系での値に換算する。本シミュレーションの設定では、 2.0×10^{-12} s 間で流れ分子 280 個が 400 \AA^2 の領域を通過するのに対して、現実系においては 1 s 間で流れ分子 20 個が 20 \AA^2 の領域を通過する。これを踏まえて、換算すると以下ようになる。



キラル液晶分子 1 分子単独で得られた回転トルクは、現実系での値に換算すれば熱揺らぎ ($k_B T$) と比較して非常に微小であり、打ち消される程度でしかない。しかし、実際の実験で観察されるスケール (マクロスケール) では熱揺らぎに打ち勝つ回転偏りが生じており、全体として集団一方向歳差運動をしている。この事から、液晶分子の分子数が増加すると、特有の分子間強調作用によって、単独では消失してしまう回転偏りが増幅され、最終的に熱揺らぎを超える程の大きさになると考察できる。

では、分子数増加と液晶分子の回転偏りの増幅にはどのような関係があるだろうか。この事を明らかにする為に、次の段階として液晶分子の分子数を増やした系でのシミュレーションを行った。

第6章 二次元液晶の動的非平衡構造の解明2

—物質透過によるキラル液晶膜の集団歳差の機構解明(単分子膜)—

6.1 はじめに

キラル液晶単分子膜に物質を膜透過させるシミュレーションを行い、その際に流れ分子から液晶分子が与えられる分子長軸周りの回転トルクを解析した。得られた回転トルクを孤立状態の時と比較し、その違いについて考察を行い、キラル液晶膜の集団歳差の起源について1つの見解を示した。

6.2 研究内容

本シミュレーションでは、初めにキラル液晶分子で構成される単分子膜を作製した(予備実験)。そして、予備実験のシミュレーションによって得られた単分子膜に物質流を与えて、単位流れ分子あたりの分子長軸周りの回転トルクを計算した。

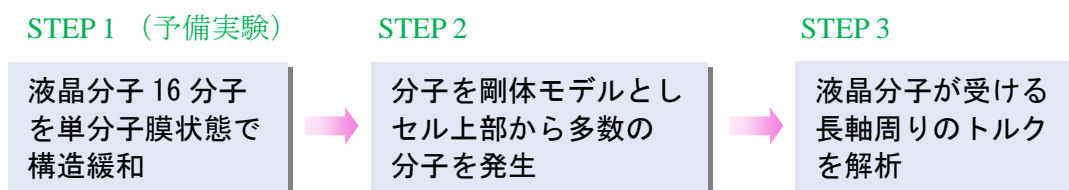


図 6.1 シミュレーションの実行手順

6.2.1 予備実験

① シミュレーションモデル・計算方法

計算対象とした液晶分子は、第5章と同様のキラル液晶分子 OPOB である。

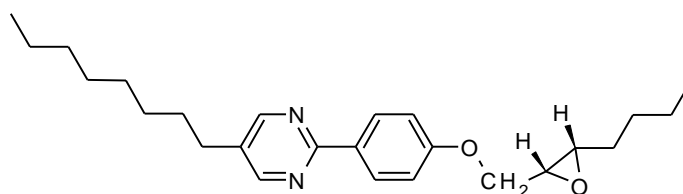


図 6.2 (2R)-2-[4-(5-octylpyrimidine-2-yl)phenyl-oxymethyl]-3-butyloxiran (OPOB)の分子構造

表 6.1 計算対象とした液晶分子の相系列

分子名	相系列(°C)								
OPOB	Cr	5	SmC*	63	SmA*	74	N*	80	I

OPOB の各原子の電荷は MOPAC-PM5 によって決定し、分子モデルとしては detailed atomic model を適用した。

系にはキラル液晶 OPOB が 16 分子ある。R 体、S 体の配向角は、

$$(R)\text{-OPOB} : \phi = 0, \theta = 0, \psi = 0$$

$$(S)\text{-OPOB} : \phi = 0, \theta = \pi, \psi = 0$$

と設定した。そして、OPOB 分子を（キラル部位が上部に向くように）向きを揃えて、 $(x, y, z) = (20.0 \text{ \AA}, 20.0 \text{ \AA}, 35.0 \text{ \AA})$ の直方体のセルに配置する。その際、分子の重心座標の z 座標は全て同値とし、分子末端原子が同一平面上となるように設定した。また、各分子の末端原子の質量を重くする事で (12000 g/mol)、分子の末端を固定した。

シミュレーション条件の詳細を以下に示す。

表 6.2 予備実験の計算条件

アンサンブル	NTV
温度	298 K
時間刻み幅	0.2 fs
計算時間	200 ps
カットオフ距離	10 \AA

液晶分子に適用したポテンシャル関数は、これまでのシミュレーション同様に、分子内の結合相互作用として Drieding、分子間の非結合相互作用としては OPLS を選択した。また、1-4 原子間相互作用のスケール係数も、van der Waals 相互作用では 0.5、Coulomb 相互作用では 0.125 と設定した。

長距離力である Coulomb 力は、Ewald 法を用いて計算した。

② シミュレーションスナップショット

(R)-OPOB、(S)-OPOB それぞれのシミュレーションにおいて、計算時間が 0.15 ns、0.17 ns の時のスナップショットをとに示す。内部エネルギーの時間変化のグラフより、

100 ps程度で系は緩和状態になっている事を確認した。

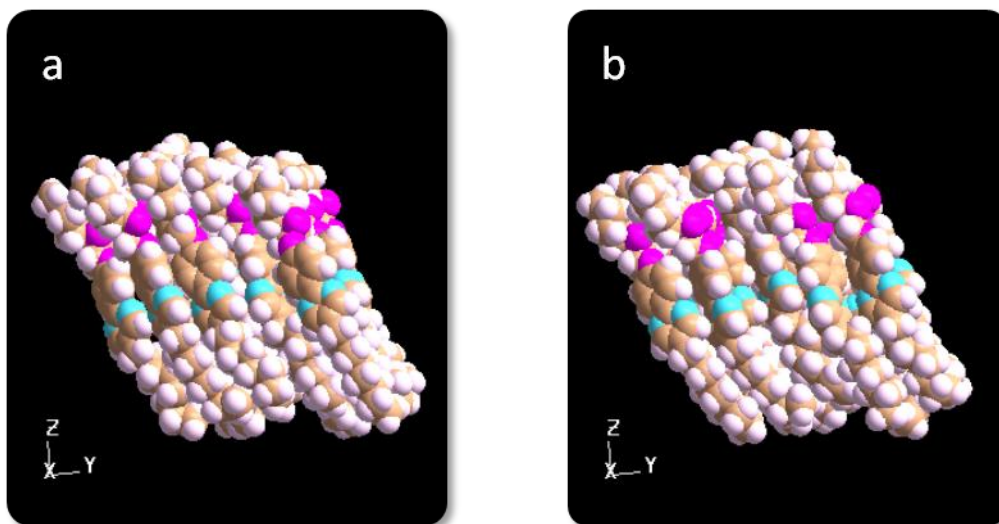


図 6.3 (R)-OPOB のスナップショット(a:0.15 ns、b:0.17 ns)

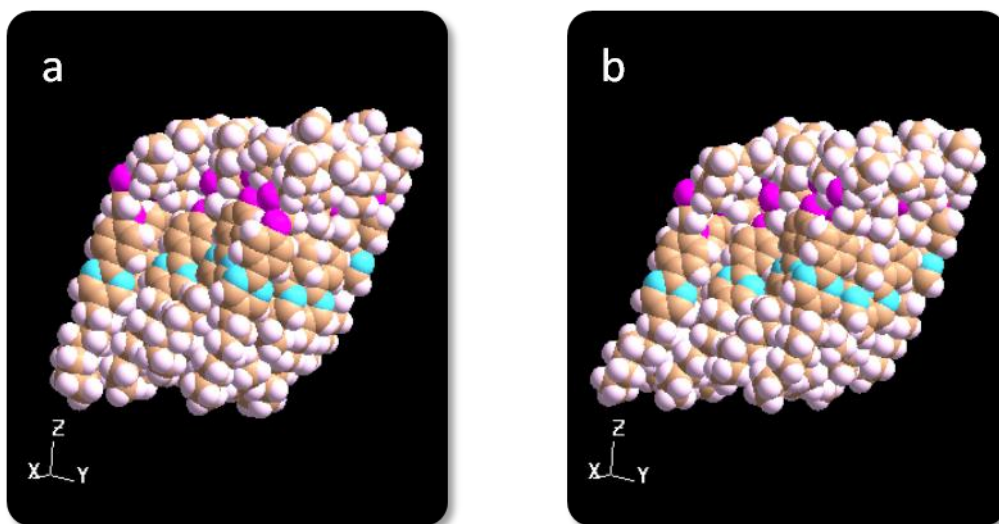


図 6.4 (S)-OPOB のスナップショット(a:0.15 ns、b:0.17 ns)

6.2.2 シミュレーションモデル・計算方法 —本シミュレーション—

予備実験で得られた単分子膜状態の液晶分子に、アセトン・アンモニア・エタノール・水の物質流をそれぞれ与えた。そして、液晶分子の単位分子あたりの分子長軸周りの回転トルクを計算した。

まず液晶分子の初期状態としては、予備実験で計算時間が 0.15 ns と 0.17 ns 時の 2 つの状態を用いた。このシミュレーションでは、液晶分子について分子内自由度を全て取り除いた剛体モデルを適用した為、各分子の分子構造は初期状態が保持される。そこで、異なった初期状態からシミュレーションを実行し、得られた解析結果を比較した。

本シミュレーションにおいて、前述したような液晶分子の内部自由度を全て取り除いた剛体モデルを用いたわけだが、この理由について述べる。本シミュレーションで求めたいものは、液晶分子の分子回転である。内部自由度をなくし分子全体を一つの剛体として扱う事で、分子は並進と回転の自由度のみを持つ為、求めたい分子回転運動の解析が容易になる。また、過度な流れ分子の透過に因る膜の崩壊を防ぐ事も可能であるので、このようなモデルを適用してシミュレーションを行った。

$(x, y, z) = (25.0 \text{ \AA}, 25.0 \text{ \AA}, 800.0 \text{ \AA})$ の直方体セルの上部（一辺 25.0 \AA の立方形部分）は流れ分子で満たされている。液晶分子の分子占有面積は、現実系 ($\approx 25 \text{ \AA}^2$) と比べて 1.5 倍程度広く設定し、流れ分子が膜を通過しやすいようにした。そして、予備実験同様に末端炭素原子の質量を重くする事で、分子の末端を固定した。

シミュレーション条件の詳細を以下に示す。

表 6.3 本シミュレーションの計算条件

アンサンブル	NEV
温度	298 K
時間刻み幅	0.2 fs
計算時間	9 ps
カットオフ距離	10 \AA
流れ分子の 分子数	40 (アセトン) 70 (アンモニア) 40 (エタノール) 100 (水)
印加外力 F_z	$-7.0 \times 10^{-28} \text{ g\AA/fs}^2$ (アセトン) $-4.0 \times 10^{-28} \text{ g\AA/fs}^2$ (アンモニア) $-7.0 \times 10^{-28} \text{ g\AA/fs}^2$ (エタノール) $-4.0 \times 10^{-28} \text{ g\AA/fs}^2$ (水)

原子、分子の初期速度は、室温における Maxwell-Boltzmann 分布によって与えた。

R 体・S 体各々、各物質流毎に 4 回シミュレーションを実行した（それぞれの初期状態について 2 回）。

液晶分子に適用したポテンシャル関数であるが、前述したように分子内自由度を全て取り除いたので結合相互作用にはポテンシャル関数を設定していない。そして、非結合相互作用には OPLS を適用した。非結合相互作用の関数形は、予備実験と同様である。

流れ分子である水は SPCE モデルを用いている為、分子内自由度はなく、分子内に関してポテンシャル関数は設定していない（剛体分子モデルとしている）。分子間ポテンシャルとしては SPCE ポテンシャルを適用した。

またアセトン・アンモニア・エタノールでは、前章同様のポテンシャル関数を設定し、1-4 結合間相互作用の係数 ($f_{ij} \cdot g_{ij}$) は以下のように与えた。

表 6.4 流れ分子に適用した 1-4 結合間相互作用の係数

分子名	f_{ij}	g_{ij}
アセトン	0.125	0.25
アンモニア	0.25	0.25
エタノール	0.25	0.25

6.3 解析方法

5.3 で述べたように、時刻 t における液晶分子 m の分子長軸周りの回転トルク $N_m(t)$ は、次のように表わされる。

$$N_m(t) = \sum_i [\mathbf{Ar}'_i(t) \times \mathbf{AF}_i(t)]_z$$

これから、時刻 t における液晶分子 1 分子あたりの回転トルク $\overline{N(t)}$ は、以下の式で表わされる。

$$\langle N(t) \rangle = \frac{1}{m} \sum_m N_m(t)$$

ここで求めたい値は、時間 t までに通過した流れ分子によって液晶分子 1 分子あたりが受ける回転トルクの総計値 N である。ゆえに、

$$\therefore N = \int_0^t \overline{N(t)} dt$$

と表される。

6.4 結果

6.4.1 シミュレーションスナップショット

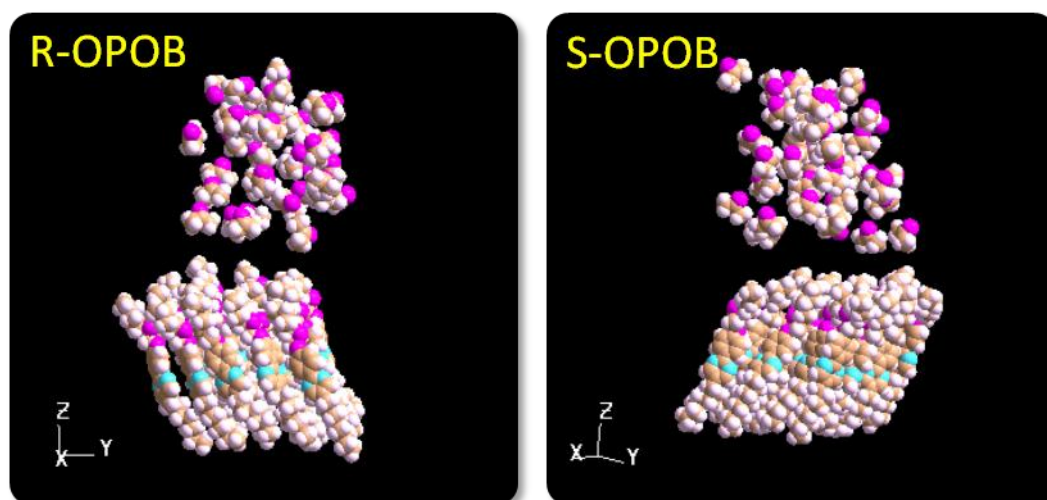


図 6.5 OPOB の単分子膜にアセトンの物質流を与えたシミュレーションのスナップショット

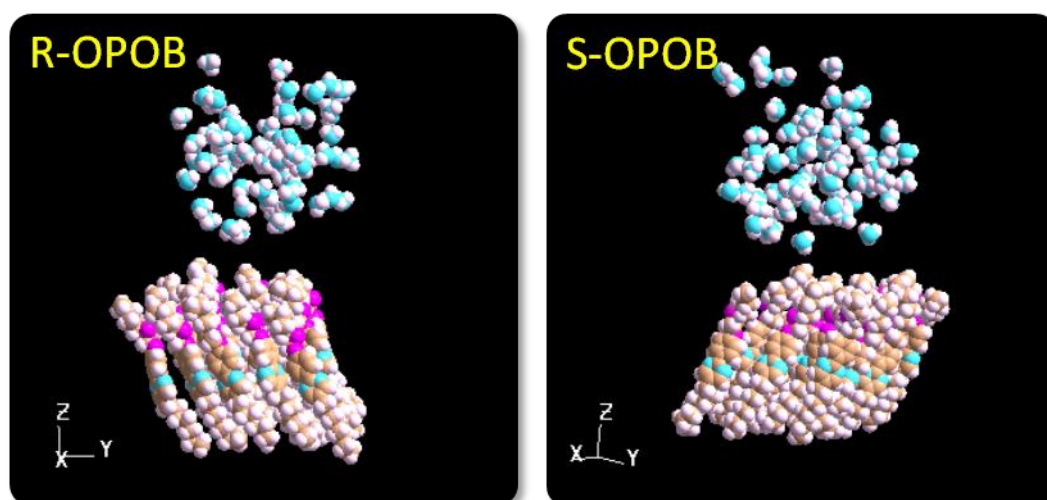


図 6.6 OPOB の単分子膜にアンモニアの物質流を与えたシミュレーションのスナップショット

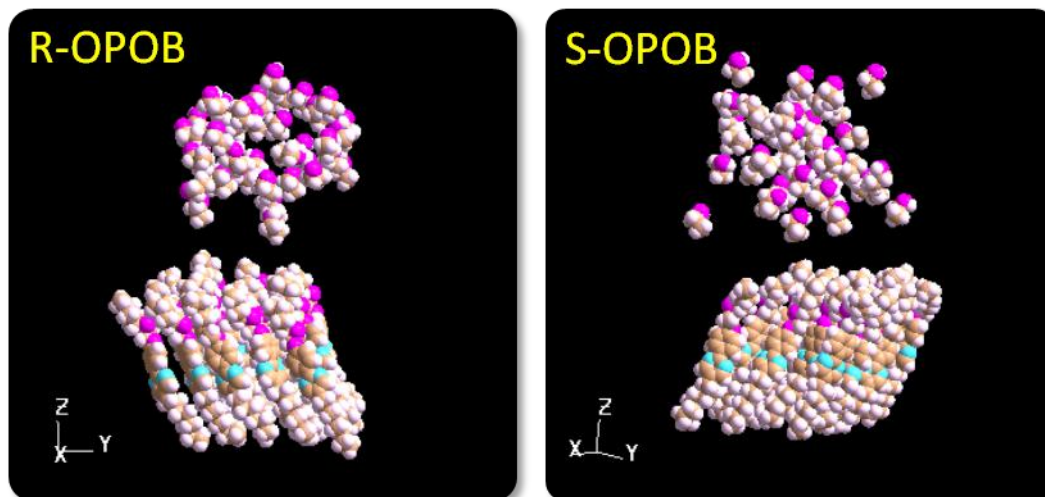


図 6.7 OPOB の単分子膜にエタノールの物質流を与えたシミュレーションのスナップショット

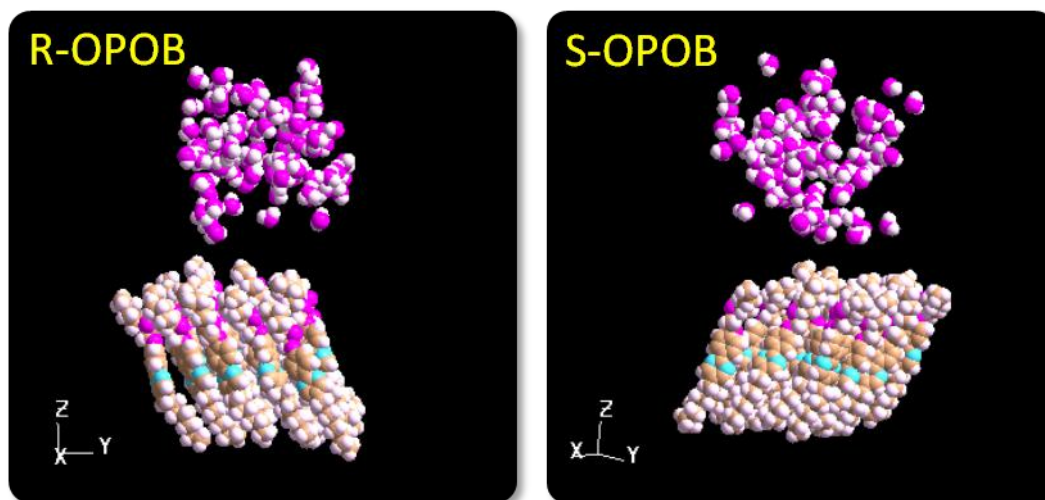


図 6.8 OPOB の単分子膜に水の物質流を与えたシミュレーションのスナップショット

次に、R 体・S 体それぞれで各物質流を与えた時、液晶分子 1 分子あたりが受ける回転トルクを示す。ここでの回転トルクは、7 ps (35001 steps) 間の総計値である。また、a0 と a1、b0 と b1 は各々液晶分子の初期構造が同じである。

表 6.5 (R)-OPOB(単分子膜状態)1分子が物資流から受ける回転トルクの統計値

	acetone	ammonia	ethanol	water
a0	4.00×10^{-16}	2.25×10^{-16}	5.01×10^{-16}	2.10×10^{-16}
a1	5.39×10^{-16}	1.53×10^{-16}	4.17×10^{-16}	1.90×10^{-16}
b0	4.40×10^{-16}	1.95×10^{-16}	2.65×10^{-16}	2.04×10^{-16}
b1	5.13×10^{-16}	1.90×10^{-16}	3.95×10^{-16}	1.81×10^{-16}
average	4.73×10^{-16}	1.91×10^{-16}	3.95×10^{-16}	1.96×10^{-16}
std. err.	3.21×10^{-17}	1.48×10^{-17}	4.88×10^{-17}	6.59×10^{-18}

*単位：J

表 6.6 (S)-OPOB(単分子膜状態)1分子が物資流から受ける回転トルクの統計値

	acetone	ammonia	ethanol	water
a0	-5.41×10^{-16}	-2.27×10^{-16}	-8.92×10^{-16}	-2.73×10^{-16}
a1	-7.80×10^{-16}	-2.58×10^{-16}	-5.59×10^{-16}	-2.34×10^{-16}
b0	-5.18×10^{-16}	-1.79×10^{-16}	-4.06×10^{-16}	-2.19×10^{-16}
b1	-6.74×10^{-16}	-1.39×10^{-16}	-4.02×10^{-16}	-2.33×10^{-16}
average	-6.28×10^{-16}	-2.01×10^{-16}	-5.65×10^{-16}	-2.40×10^{-16}
std. err.	6.12×10^{-17}	2.62×10^{-17}	1.15×10^{-16}	1.16×10^{-17}

*単位：J

本実験では、実行したシミュレーション毎に液晶膜を通過する流れ分子の分子数が異なる為、それぞれについてこの値を求めた（表 6.7 液晶膜を通過する流れ分子の分子数（7 ps））。物質流毎の回転効率の比較、そして液晶分子 1 分子単独での回転トルクとの比較を行う為に、表 6.5 と表 6.6 の値を『2 ps（10001 steps）間に、流れ分子 1 分子から受けた回転トルク』となるように換算した（表 6.8、表 6.9）。その結果をグラフにしたものが図 6.9 である。これらの結果から、どのような物質流を与えた時であっても、(R)-OPOB の回転トルクの符号は“+”であり、(S)-OPOB は“-”である事が確認された。

表 6.7 液晶膜を通過する流れ分子の分子数 (7 ps)

	acetone		ammonia		ethanol		water	
	R	S	R	S	R	S	R	S
a0	6	20	3	9	5	7	19	5
a1	7	3	7	7	5	3	12	9
b0	10	14	3	12	8	3	26	28
b1	5	11	13	31	7	11	17	17

*単位: 個

表 6.8 (R)-OPOB(単分子膜状態)1 分子が流れ分子 1 分子から
受ける回転トルク (2 ps) の統計値

	acetone	ammonia	ethanol	water
a0	1.90×10^{-17}	2.14×10^{-17}	2.86×10^{-17}	3.16×10^{-18}
a1	2.20×10^{-17}	6.24×10^{-18}	2.38×10^{-17}	4.52×10^{-18}
b0	1.26×10^{-17}	1.86×10^{-17}	9.46×10^{-18}	2.24×10^{-18}
b1	2.93×10^{-17}	4.18×10^{-18}	1.61×10^{-17}	3.04×10^{-18}
average	2.07×10^{-17}	1.26×10^{-17}	1.95×10^{-17}	3.24×10^{-18}
std. err.	3.47×10^{-18}	4.33×10^{-18}	4.22×10^{-18}	4.74×10^{-19}

*単位: J

表 6.9 (S)-OPOB(単分子膜状態)1 分子が流れ分子 1 分子から
受ける回転トルク (2 ps) の統計値

	acetone	ammonia	ethanol	water
a0	-7.73×10^{-18}	-7.21×10^{-18}	-3.64×10^{-17}	-1.56×10^{-17}
a1	-7.43×10^{-17}	-1.05×10^{-17}	-5.32×10^{-17}	-7.43×10^{-18}
b0	-1.06×10^{-17}	-4.26×10^{-18}	-3.87×10^{-17}	-2.23×10^{-18}
b1	-1.75×10^{-17}	-1.28×10^{-18}	-1.04×10^{-17}	-3.92×10^{-18}
average	-2.75×10^{-17}	-5.82×10^{-18}	-3.47×10^{-17}	-7.29×10^{-18}
std. err.	1.57×10^{-17}	1.98×10^{-18}	8.90×10^{-18}	2.97×10^{-18}

*単位: J

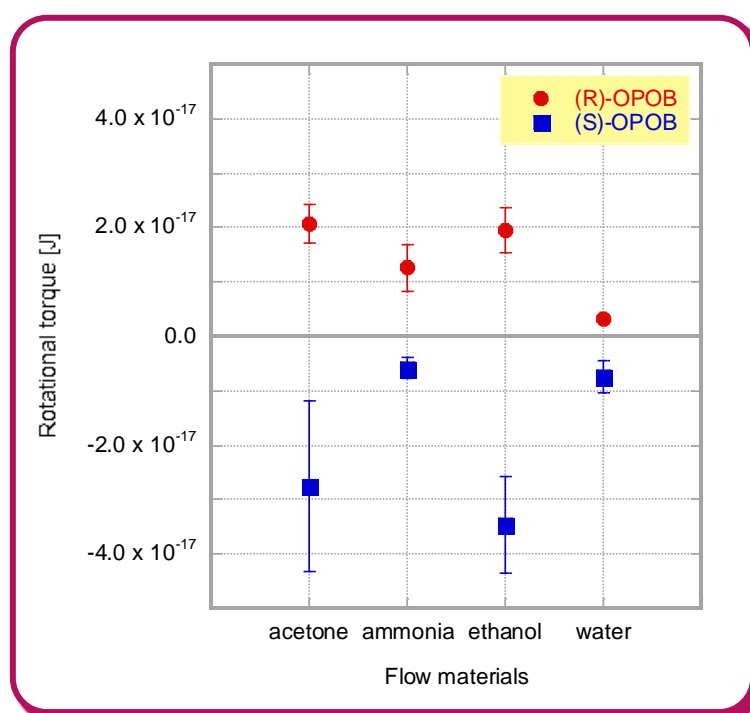


図 6.9 OPOB(単分子膜状態)1 分子が流れ分子 1 分子から受ける回転トルク(2 ps)

6.5 考察

キラル液晶単分子膜にどのような物質流を与えた時であっても、(R)-OPOB の回転トルクの符号は“+”であり、(S)-OPOB は“-”である。Langmuir 膜状態、つまり周辺に他の分子が存在する際も、単位分子あたりの分子長軸回転偏りは、1 分子単独の時と同様の傾向を示す。R 体と S 体とで回転トルクの絶対値を比較すると、アンモニアと水の物質流を与えた時では同程度の値になっている。しかしながら、アセトンとエタノールでは、好意的に見れば同程度の値とも言えなくはないが、S 体で得られた結果の誤差が大きく、比較し難い。今回の研究では時間的制約があり、十分なデータ数を得る事が出来なかった為に、このような大きな誤差が生じてしまった。

定性的には、物質流下における液晶分子 1 分子単独でのダイナミクスと Langmuir 膜状態におけるダイナミクスは同様であると示された。そこで次に、各々で液晶分子 1 分子あたりに誘起された回転トルクを比較する(ここでは、流れ分子 1 分子が与えた回転トルクの値を用いる)。

図 5.17、図 6.9 より、縦軸(回転トルク)のスケールを比較すると、前者は“ 10^{-18} ”であるのに対して、後者は“ 10^{-17} ”である。ゆえに、Langmuir 膜状態における 1 分

子の回転トルクは、1分子単独での回転トルクの10倍程度の大きさとなっている。これはつまり、液晶分子の分子間相互作用により1分子の回転偏りが増幅された事を意味している。

ところが10倍程度に増幅されただけでは、依然として回転トルク ($\approx 10^{-7}k_{\beta}T$) は熱揺らぎと比較して微小である。本シミュレーションでは、実際の実験での分子占有面積よりも広く設定しており、その為に熱揺らぎを超えるような回転トルクが得られなかったと考えられる。

今後、現実系により近い系においてシミュレーションを実行する事で、詳細に解析できるであろう。

第7章 結論

本研究では、液晶性単分子膜を対象として、その静的平衡構造・動的非平衡構造について、分子動力学 (MD) 計算を用いて解析を行ったものである。MD 計算には、光学実験では検出困難なマイクロな時空間スケールでの構造解析・運動追跡が可能という利点があり、これが本研究の目的の『マクロな物性と分子レベルのマイクロな構造との関係の解明』を目指す上で最適なツールである。

本研究は、大きく 3 つのテーマについて扱った。

第 1 のテーマでは、スメクチック液晶性単分子膜の配向構造について MD 計算を用いた解析を行った。対象は、棒状液晶分子が層法線と平行に配列したスメクチック A (SmA) 相と、層法線から分子が一定角度だけ傾いて配向したスメクチック C (SmC) 相である。既に光学実験では、スメクチック単分子膜は、同温のバルクの Sm 相を一層だけ取り出したものと同じ配向を実現する事が確認されている。この結果は、スメクチック液晶の層間の相関 (分子間相互作用) が弱い事を示唆しているが、それを裏付ける研究結果はなかった。そこで本研究では、分子形状と双極子モーメントの大きさの異なる液晶分子を系統的に 4 種類選択し、各々の分子の単分子膜について MD 計算を行い、界面法線方向からの分子ティルトが分子種毎にどのようになるかを解析した。バルクで SmA 相を取る液晶分子においては、単分子膜状態でも分子長軸は界面法線方向に平行になっていた。それに対し、バルクで SmC 相を取る液晶分子の単分子膜では、分子が平均的に一方向に傾いた構造を取った。これは光学実験で得られた結果と一致するものである。また、液晶分子の有する双極子モーメントの分子短軸方向成分が大きい程、分子ティルトが大きくなる事も明らかにした。ゆえに、本研究結果から、『スメクチック液晶において層間の分子間相関は相構造を決定する上で影響は少なく、層面内で完全に決まってしまう事』、『液晶分子の層法線方向からの傾きは分子双極子の短軸方向成分が主要因である事』を明確にした。

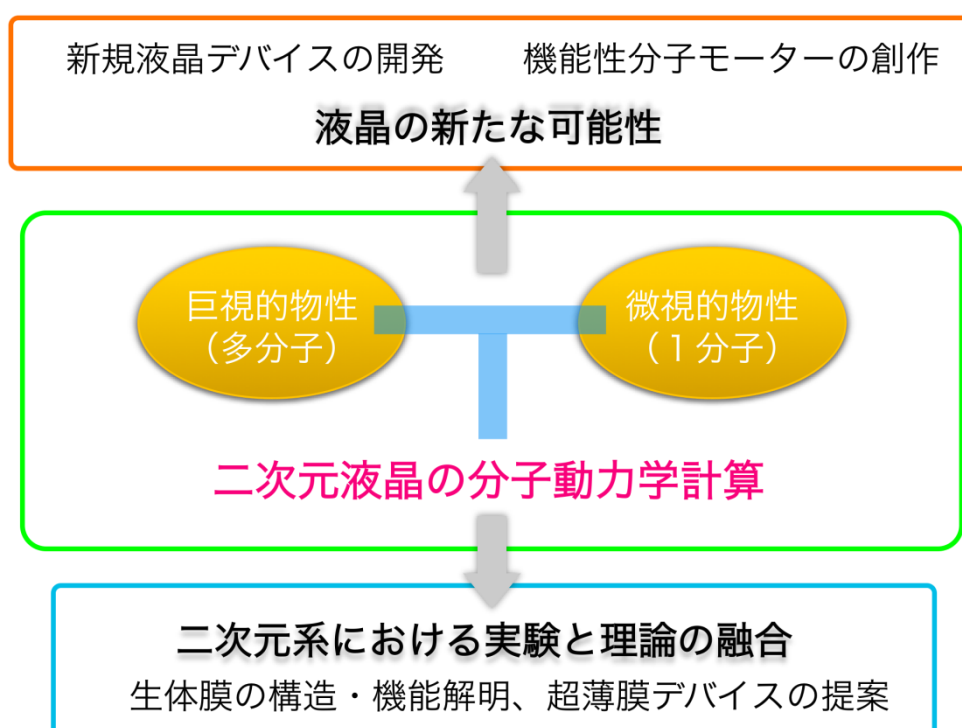
第 2 のテーマでは、棒状液晶分子が界面に平行に配列したネマチック単分子膜と、前述のスメクチック C 単分子膜について、配向相関の解析と比較を行い、類似点や相違点を論じた。光学実験において液晶特有の異方性を示すスメクチック C 単分子膜について数多くの存在が確かめられているが、ネマチック単分子膜は未だに見つかっていない。フェニルピリミジン系液晶は、十分広い水面に展開すると、分子密度が低い時は分子が界面に寝たような単分子膜を形成するが、光学異方性は検知されない。この偏光顕微鏡を用いた観察結果は、ネマチック単分子膜を理想的な二次元系と見なすと、二次元系での長距離配向相関の存在を否定する Mermin-Wagner の定理と一致するものである。しかし理論的には、スメクチック C 単分子膜もまた二次元系であり長距離配向相関を持たないはずである。この 2 種類の単分子膜の光学異方性の違いの要因を探るべく、

MD 計算で各々について配向相関関数を調べた。マクロな弾性論から、二次元液晶の配向相関は分子間相互作用の強さを含んだ係数 K を用いて $r^{-k_B T/\pi K}$ で表され、MD 計算から得られた両系の配向相関はこれと一致した。しかしながら、ネマチック単分子膜とスメクチック C 単分子膜とでは、べき乗の減衰指数が大きく異なり、スメクチック C 単分子膜が 0.2 であったのに対し、ネマチック単分子膜では 1.9 であった。更に、この結果を踏まえて、光学波長領域での秩序変数 S を見積もると、ネマチック単分子膜ではほぼ 0 となり、配向相関が消失するという結果になった。そしてスメクチック単分子膜では 0.4 で、配向相関がある事を示す値が得られた。これらは、光学実験を裏付ける結果である。減衰係数 $k_B T/\pi K$ は分子間相関の強さを示す K の逆数に比例するので、指数の違いは、ネマチック単分子膜における平均分子間相互作用がスメクチック C 単分子膜よりも弱い為と考えられる。分子間相互作用がネマチック単分子膜で弱い要因としては、『ネマチック単分子膜における隣接する液晶分子の分子密度は、スメクチック C 単分子膜と比較して1/3以下である事』、『下層部の水との相互作用によりフェニルピリミジン系液晶分子の双極子モーメントの減少』が挙げられる。

そして第3のテーマでは、二次元キラル液晶の非平衡ダイナミクスのミクロな機構解明に取り組んだ。鏡映対称性の破れたキラル液晶分子で構成されたスメクチック C 単分子膜に、水やアルコールの蒸気を透過させると、液晶分子が集団で一方向歳差運動する事が実験で確かめられている。この現象については、マクロな現象論として様々な理論の提案がされている。しかしながら、現象の起源をミクロな分子の回転偏りとするかについては未だ議論がある。この事を明らかにする為に、本課題に取り組んだ。まずは、孤立したキラル液晶1分子に多数の気体分子を衝突させた際、液晶分子に誘起される長軸周りの回転トルクを求めた。その結果、有意な回転トルクが検出され、1分子であっても物質透過をさせると回転偏りが誘起される事を明らかにした。また、回転トルクの符号は、液晶分子のキラリティ反転、又は物質流の方向反転により逆転する。キラリティのない液晶分子についても同様のシミュレーションと解析を行ったが、有意なトルクは得られなかった。分子キラリティが偏向回転の主な要因となっている事は、キラル液晶分子のポテンシャルマップを作成し、キラル部位付近でポテンシャルが最大という結果からも裏付けられる。そして、キラル液晶分子の単分子膜状態において、物質透過させた際の液晶分子に与えられる回転トルクについても解析をした。単分子膜状態でも液晶分子には有意な分子長軸周りの回転トルクが検出され、その大きさは孤立状態と比較して分子辺り1桁以上大きくなった。これは、液晶の分子間協調作用によって、各分子の回転偏りが増幅された為であると考えられる。よって、物質透過による液晶単分子膜の集団歳差運動のミクロな起源は1分子の回転偏りである事を裏付ける結果が得られ、更には液晶性による回転トルクの増幅作用も定量的に示した。

以上を纏めると、本研究は、MD 計算という手法を用いて、二次元液晶の静的・動的

構造を、ナノスケールからメソスケールにわたって定量的に明らかにしたものであり、分子集合体としての巨視的物性とマイクロな分子構造による微視的物性とを繋ぐ関係性を明確にする上で大変重要な役割を担っていると言える。つまり、用途に応じた液晶性を発現する分子設計を行う上で有用なツールであり、新規液晶デバイスの開発や機能性分子モーターの創成において不可欠な情報を我々に与えてくれる可能性を含んでいる。また別の側面から見れば、二次元系における実験と理論の融合の重要な手助けともなりうる。この二次元液晶のマイクロな静的・動的構造の解明が、ひいては代表的な二次元系である生体膜の構造・機能解明や、新規超薄膜デバイスの提案にも関わっていくと考えている。



参考文献

- ¹ P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* 2nd edition, Clarendon Press, Oxford (1993)
- ² 液晶便覧編集委員会, 液晶便覧, 丸善 (2000)
- ³ 竹添 秀男, 渡辺 順次, 液晶・高分子入門, 裳華房 (2004)
- ⁴ C. Tschierske, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **7**, 355 (2002)
- ⁵ G. Friedel, *Ann. Phys.*, **18**, 273 (1922)
- ⁶ L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000 (1980)
- ⁷ S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, S. Ramesha, and B. S. Srikanta, *Pramana-J. Phys.*, **27**, L713 (1986)
- ⁸ J. Malthete, L. Liebert, and A. M. Levelut, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **303**, 1073 (1986)
- ⁹ 岡野 光治, 小林 駿介, 液晶 基礎編, 培風館 (1985)
- ¹⁰ F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958)
- ¹¹ 岡崎 進, コンピュータ・シミュレーションの基礎, 化学同人 (2004)
- ¹² M. P. Allen, and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publications, Oxford, 1987)
- ¹³ S. Hess, in *Advances in the Computer Simulations of Liquid Crystals*, edited by P. Pasini and C. Zannoni (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000)
- ¹⁴ D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed. (Academic Press, New York, 2002)
- ¹⁵ M. Pasenkiewicz-Gierula, T. Rog, K. Kitamura, and A. Kusumi, *Biophys. J.*, **78**, 1376 (2000)
- ¹⁶ R. R. Johnson, A. T. C. Johnson, and M. L. Klein, *Nano Lett.*, **8**, 69 (2008)
- ¹⁷ B. Z. Shang, Z. Wang, and R. G. Larson, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 2888 (2008)
- ¹⁸ Y. Tabe, T. Yamamoto, I. Nishiyama, K. M. Aoki, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12089 (2002)
- ¹⁹ W. H. de Jeu, *J. Phys. (Paris)*, **38**, 1265 (1977)
- ²⁰ R. Shashidhar, B. R. Ratna, G. Geetha Nair, S. Krihsna Prasad, Ch. Bahr, and G. Heppke, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 547 (1988)
- ²¹ J. W. Goodby, in *Handbook of Liquid Crystals*, edited by D. Demus (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), vol. 2A, Chap. 5.
- ²² J. Chen and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. A*, **14**, 1202 (1976)
- ²³ C. C. Huang and J. M. Viner, *Phys. Rev. A*, **25**, 3385 (1982)
- ²⁴ W. L. McMillan, *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971)
- ²⁵ W. L. McMillan, *Phys. Rev. A*, **8**, 1921 (1973)
- ²⁶ A. S. Govind and N. V. Madhusudana, *Eur. Phys. J. E.*, **9**, 107 (2002)
- ²⁷ P. G de Gennes, *Symp. Faraday Soc.*, **5**, 16 (1971)
- ²⁸ Y. Tabe, I. Nishiyama, M. Yoneya, K. M. Aoki, and H. Yokoyama, in *Proceedings of the 2001 Japan Liquid Crystal Conference* (Japanese Liquid Crystal Society, Saitama, Sep. 25-27, 2001), p. 183.
- ²⁹ N. D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.*, **17**, 1133 (1966)
- ³⁰ D. Frenkel and R. Eppenga, *Phys. Rev. A*, **31**, 1776 (1985)

- ³¹ M. A. Bates and D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **112**, 10034 (2000)
- ³² Y. Tabe and H. Yokoyama, *Nature Materials*, **2**, 806 (2003)
- ³³ O. Lehmann, *Ann. Physik.*, **4**, 649 (1900)
- ³⁴ F. M. Lesile, *Proc. Roy. Soc.*, **A307**, 359 (1968)
- ³⁵ J. J. P. Stewart, *MOPAC 2002 Manual Fujitsu Ltd.* (2004)
- ³⁶ M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977)
- ³⁷ M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4907 (1977)
- ³⁸ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985)
- ³⁹ J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989)
- ⁴⁰ J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 221 (1989)
- ⁴¹ 石崎 奏, 学士論文, 早稲田大学 (2008)
- ⁴² W. L. Jorgensen, J. D. Madura, and C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984)
- ⁴³ W. L. Jorgensen and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657 (1988)
- ⁴⁴ W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225 (1996)
- ⁴⁵ M. J. Cook and M. R. Wilson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **357**, 149 (2001)
- ⁴⁶ D. L. Cheung, S. J. Clark, and M. R. Wilson, *Phys. Rev. E.*, **65**, 051709 (2002)
- ⁴⁷ E. Lindahl, B. Hess, and D. V. D. Spoel, *J. Mol. Model.*, **7**, 306 (2001)
- ⁴⁸ M. Yoneya, K. M. Aoki, Y. Tabe, and H. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **413**, 161 (2004)
- ⁴⁹ H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987)
- ⁵⁰ R. Peters and K. Beck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **80**, 7183 (1983)
- ⁵¹ M. B. Forstner, J. Kas, and D. Martin, *Langmuir*, **17**, 567 (2001)
- ⁵² C. Rosenblatt, R. Pindak, and N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1220 (1979)
- ⁵³ S. B. Dierker and R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1002 (1987)
- ⁵⁴ Y. Galerne, I. Poinot, and D. Schaegeis, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 222 (1997)
- ⁵⁵ C. V. Brown, P. E. Dunn, and J. C. Jones, *Eur. J. Appl. Math.*, **8**, 281 (1997)
- ⁵⁶ 折原 宏, 液晶の物理, 内田老鶴圃 (2004)
- ⁵⁷ G. ストローブル 著, 田口 健, 深尾 浩次 共訳, 凝縮系物理学, シュプリンガー・ジャパン (2006)
- ⁵⁸ S.A. サフラン 著, 好村 滋行 訳, コロイド物理学 吉岡書店 (2001)
- ⁵⁹ 渡辺 豪, 学士論文, 早稲田大学 (2006)
- ⁶⁰ A.R. リーチ 著, 江崎 俊之 訳, 分子モデリング概説, 地人書館 (2004)

- 謝 辞 -

私が博士論文研究を無事成し遂げる事は、多辺由佳先生のご協力なしにははまず有り得ませんでした。本当に6年の間、様々な局面において進言をして頂きました。自分一人では決して打破できない状況もありましたが、常に親身になって相談にのって下さり、その度に先生の学生思いの優しさに触れる事が出来ました。最後の最後までご苦労ばかりかけてしまい、大変申し訳なく思っていると同時に、感謝の気持ちで一杯です。この場を借りて、再度厚く御礼申し上げます。

そして今回、私個人の為に副査を務めて下さった相澤洋二先生、高野光則先生、ご多忙にも関わらず快く引き受けて下さり、ありがとうございます。お二方の公聴会でのコメント、論文に対するご助言は、今後の糧にさせて頂きたいと思えます。

また、ケント大学の横山浩先生、産業技術総合研究所の米谷慎博士、福田順一博士、東邦大学の青木圭子先生、先生を通してのご助言、或いは直接ご指導して頂き、大変感謝しております。

多辺研究室の一期生である奥村祐一君、店橋惇平君、手塚達也君には、仲間として友人として学部、修士課程において支えてもらいました。最後の3年間は一人研究室に残り、研究を進めていく状況ではありましたが、それでも彼らとの関わりが非常に励みになり、元気づけられた事も多々ありました。

研究室の MD シミュレーショングループの歴代メンバーの石崎奏君、服部穰君、加藤伸征君、そして現在のメンバーの斎藤純一君には、研究のサポートをしてもらい、大変感謝しています。

更には、現研究室メンバーの関一義君、野口順也君、川崎真太郎君、山根隆弘君、杉澤進也君、高橋宏明君、加えて卒業生の皆さんには研究室生活の中で色々と協力して頂きました。どうもありがとうございます。

最後になりましたが、両親・家族の協力なしに、このような恵まれた環境の中で思う存分研究に没頭する事はできませんでした。心から感謝の意を示すと同時に、これからも精一杯努力し精進していく事を約束します。

多くの人達に支えてもらって、6年間の研究の成果を論文として書き上げられた事の幸せを心に留め、感謝の気持ちを忘れずにいる為、ここに謝辞という形で言葉にして記しました。

- 研究業績 -

論文

1. Go Watanabe, Jun-ichi Saito, Nobuyuki Kato, and Yuka Tabe
“Orientational correlations in two-dimensional liquid crystals
studied by molecular dynamics simulation”
The Journal of Chemical Physics, **134**, 5, 054513 (2011)
2. Go Watanabe, Sou Ishizaki, and Yuka Tabe
“Collective Precession of Chiral Liquid Crystals under Transmembrane Mass Flow”
in *Proceedings of the 5th 21st Century COE Symposium*,
edited by S. Ishiwata and Y. Matsunaga (World Scientific, Singapore, 2008),
pp. 138 – 146.
3. Go Watanabe and Yuka Tabe
“Tilted and Non-tilted Liquid Crystalline Langmuir Monolayers:
Analogy to Bulk Smectic Phases”
Journal of the Physical Society of Japan, **76**, 9, 094602 (2007)

学会発表

1. Go Watanabe, Junichi Saito, and Yuka Tabe
“A Study of Two-dimensional Nematics by Molecular Dynamics Simulation”
23rd International Liquid Crystals Conference, Krakow (July 2010) (Oral Presentation)
2. 渡辺 豪、斎藤 純一、多辺 由佳
『分子動力学を用いた二次元液晶の構造解明』
2010年 日本液晶学会討論会、福岡（2010年9月）（口頭発表）
3. 渡辺 豪、斎藤 純一、多辺 由佳
『分子動力学による二次元ネマチック発現に関する考察』
2009年 日本液晶学会討論会、東京（2009年9月）（口頭発表）

4. Go Watanabe and Yuka Tabe

“Microscopic Non-equilibrium Dynamics of Two-dimensional Liquid Crystals
–Toward Liquid Crystalline Molecular Motors–”

10th APRU Doctoral Students Conference, Kyoto (July 2009) (Oral Presentation)

5. Hiroshi Yokoyama, Makoto Yoneya, Go Watanabe, and Yuka Tabe

“Collective molecular motor using liquid crystallinity:
exploration into the molecular origin”

5th International Symposium: Engineering of Chemical Complexity, Berlin (May 2008)
(Oral Presentation)

6. Go Watanabe and Yuka Tabe

“Molecular Dynamics of Chiral Liquid Crystals under Transmembrane Mass Flow”

22nd International Liquid Crystal Conference, Jeju (July 2008) (Poster Presentation)

7. 渡辺 豪

『分子動力学を用いたLehmann効果のマイクロダイナミクス解明』

非平衡ソフトマター物理学の創成 第2回若手勉強会、東京 (2008年8月)

8. 渡辺 豪、多辺 由佳

『分子動力学を用いたLehmann効果のマイクロダイナミクス解明』

2008年 日本液晶学会討論会、京都 (2008年9月) (口頭発表)

9. 渡辺 豪、多辺 由佳

『液晶性Langmuir膜のテイルト相における分子動力学』

非平衡ソフトマター物理学の創成 第1回シンポジウム、東京 (2007年3月)

10. Go Watanabe, Sou Ishizaki, and Yuka Tabe

“Collective Precession of Chiral Liquid Crystals under Transmembrane Mass Flow”

21st Century COE Program The Fifth COE Symposium, Tokyo (Sep. 2007)

優秀ポスター賞受賞

11. 渡辺 豪、奥村 祐一、石崎 奏、上田 賢、多辺 由佳

『流れ場によるキラル液晶の歳差運動』

2007年 日本液晶学会討論会、東京 (2007年9月)