

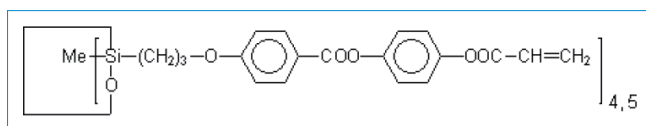
## メソゲン側鎖を含む環状シロキサンについての 液晶挙動の予測

ワッカーケミー社（ドイツ、ミュンヘン）とBIOVIAの科学者たちは、ネマチック液晶相を形成する凝固側鎖を持つ環状シロキサン分子の傾向予測と、各相における分子の大きさと形状の決定に、分子動力学シミュレーションを適用しました。

環状シロキサンを使用した液晶は、それに光学的性質があるためにこの数年間研究が行われてきました。側鎖構造を変えることにより、透明な膜に対する光の反射率を制御することができます。これらの材料は、情報ストレージ、非線形光学材料などの分野で応用が有望視されており、また、塗料の代替品としての用途も見込まれています[1]。ネマチック液晶構造状態が、ある特定の温度で熱力学的に有利であるかどうかを予測する能力は、これらの用途において非常に関心をそそるものです。液態および液晶状態における分子の大きさと形状に関する知識も、興味深い点です。

ワッカーケミー社とBIOVIAの科学者たちは、液晶相挙動を示すと思われるエーテルエステル側鎖を含む8つのシロキサン分子のアモルファスセル構造に、分子動力学を応用しました。分子間相互作用のシミュレーションを行うために、これらの分子の等方性液晶相およびネマチック液晶相の原子モデルは、周期的境界条件を含むBIOVIAのAmorphous Cell モジュールを用いて構築されました。分子動力学シミュレーションは、COMPASS の力場を用いてBIOVIAのDiscover シミュレーションパッケージで行いました。各構造の凝集エネルギー密度、溶解度パラメータおよび分子楕円体の大きさは、液態およびネマチック液晶状態において測定しました。これらのシミュレーション結果から、研究を行った8つのシロキサンのうち3つが、ネマチック液晶挙動を示すことが認められ、このことは実験によって確認されています[2]。

研究を行った環状シロキサンは以下の式から成り、線状モノマーおよびトリマー構造についても研究を行ないました：



非晶質およびネマチック状態のモデルを構築するにあたっては、シロキサン環に関する様々な側鎖の配向性が含まれていました。それらの側鎖は、シロキサン環面の対辺に交互に存在するか、あるいはシロキサン環の1辺にすべて存在するか、あるいはそれらの配置が混ざり合っているかのいずれかで配置されています。5反復単位構造の非晶質状態およびネマチック液晶状態のモデルが図1に示されています。

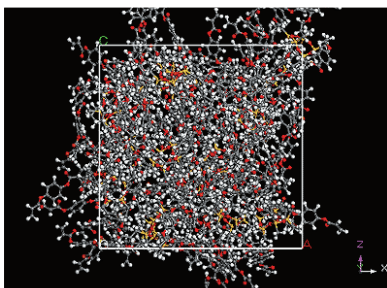


図1 100°Cで70psの定圧定温分子動力学シミュレーションを行った後の芳香族エーテルエステル側鎖を持つ環状5反復単位シロキサン構造のAmorphous Cellモデル。

一番上の画像は、非晶質液態物質のモデルで、一番下の画像はネマチック液晶相のモデルです。ネマチック配列方向は水平軸に沿った方向です。

## Organization

Wacker Chemie

## Products

BIOVIA Materials Studio Amorphous Cell

BIOVIA Materials Studio Discover

BIOVIA Materials Studio COMPASS

いくつかの非晶質状態およびネマチック状態のモデルについて、各相の相対的な安定性を評価するために2つの異なる温度で分子動力学シミュレーションを行いました。このシミュレーションは、各構造についての凝集エネルギー密度を計算して行います。凝集エネルギー密度にモル体積を掛けることにより、各構造のモルエンタルピーが決定します。等方性液態とネマチック状態でのモルエンタルピーの差は、この2つの状態における相対的な安定性の判断基準となります。表1にこれらの値を示します。

環状五量体の場合、ネマチック状態は60°Cでの3 アップおよびオクト立体配置で、それぞれ18.06 および31.64 kJ mol<sup>-1</sup> だけさらに安定しています。100°Cでは、エネルギー差が17.60 および10.79 kJ mol<sup>-1</sup> でした。これらの結果から、60°Cと100°Cでは、環状5反復単位シロキサンおよび4反復単位シロキサンの両者についてネマチック状態がより安定であることが分かり、このことは両者共実験結果と一致しています。環状五量体および線形トリマー分子では、100°Cでのモルエンタルピーの差はさらに低くなりました。この温度では、非晶質状態およびネマチック状態はほぼ同じエネルギーです。実験上、この両方の線形分子は共に100°Cで等方になり、シミュレーション結果と一致します。環状五量体構造の場合、エンタルピーの差が低いということは、エンタルピーの差がモルエンタルピー値の標準偏差内であるので、平均化する際にさらに多くの構造を考慮すること、あるいは、より長い分子動力学シミュレーションをする必要があることを示唆している可能性がある。

Molecule	Temperature/°C	Molar Enthalpy Difference (nematic - isotropic)/ kJ mol <sup>-1</sup>
linear monomer	60	2.21
	100	7.26
linear trimer	60	5.34
	100	0.10
five-mer	60	4.79
	100	1.74
five-3up	60	18.06
	100	17.60
five-oct	60	31.64
	100	10.79
four-mer	60	29.27
	100	28.10
four-2up	60	0.43
	100	-5.83
four-oct	60	5.34
	100	0.10

表1 2つの異なる温度における、いくつかの非晶質およびネマチック状態モデルの等方性液態とネマチック状態間のモルエンタルピーの差。「オクト」はタコ、すなわちすべての側鎖が環の同じ側に向いて配置されていることを意味します。

さまざまな溶媒に対する値を比較して、どの溶媒がそれらのシロキサン物質に最もよく混和するかを予測するために、各構造の溶解度パラメータを計算しました。表2 はそれらの結果を示しています。線形トリマーに比べ、線形モノマー構造の溶解度パラメータの値が高いのは、モノマーが含むシロキサン基が少ないことが原因です。シロキサンは無極性であり、側鎖中に位置するエステル基よりも低い溶解度パラメータを持っています。そしてモノマー構造には単一-Si-O-Si 単位しかないので、結果として線形トリマー構造より溶解度が高くなるのです。この研究から得られた溶解度パラメータの計算値は、トルエン値の18.2 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> とよく一致しており、これらの物質の網状組織の優れた膨張剤になることがわかりました。類似した溶解度パラメータを持つ物質は、一般に混和可能です。一般溶液理論を適用することにより、2 つの物質の混合エンタルピーは、それらの溶解度パラメータの差の2 乗に比例します。従って、原子モデリングから計算した溶解度パラメータは、どのタイプの分子が、任意の構造に最もよく混和するかを予測するために利用することができます。

Molecule	Structure	Temperature/°C	Solubility parameter (J cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>
linear mono	isotropic	60	19.69 ± 0.22
	nematic	60	19.78 ± 0.19
linear trimer	isotropic	60	18.10 ± 0.22
	nematic	60	18.35 ± 0.23
five-mer	isotropic	60	18.06 ± 0.10
	nematic	60	18.24 ± 0.28
five-3up	isotropic	60	17.78 ± 0.23
	nematic	60	18.15 ± 0.09
five-oct	isotropic	60	16.53 ± 0.21
	nematic	60	17.17 ± 0.05
four-mer	isotropic	60	18.27 ± 0.20
	nematic	60	18.86 ± 0.01
four-2up	isotropic	60	18.45 ± 0.15
	nematic	60	18.47 ± 0.09
four-oct	isotropic	60	17.29 ± 0.16
	nematic	60	17.58 ± 0.14

表2 各構造の溶解度パラメータ

それらの分子の大きさと形状を調べるために、各構造について平均化した分子楕円体を測定しました。これは、弾性形状テンソル、S (a, b) を計算して求めます。弾性形状テンソルは以下の式から求められます：

$$S(a,b) = \sum_i [x(a,i) * x(b,i)]$$

ここで、合計にはその分子内のすべての原子、l および空間において3 方向に1~3までの範囲にある指数 (a, b) が取り込まれています。原子 (i) の座標はx (a, i) です。このテンソルは原子座標から計算されるもので、この対称なテンソルの固有値は3 つの楕円軸の長さを表しています。この軸の長さを計算すると、ファン・デル・ワールス表面がこの楕円体上に重ね合わせられ、軸の長さが増加してそれらの原子の実際の体積を包含します。単一分子の分子楕円体を示しているネマチック状態の4 反復環状シロキサン構造が表2 に示されています。

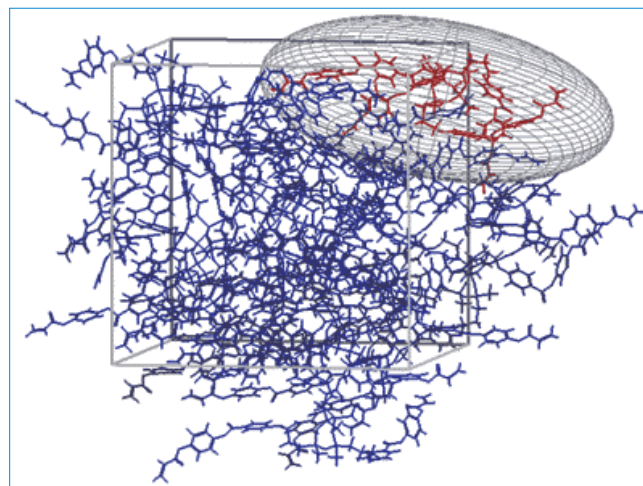


図2 1 つの分子に対して示された分子楕円体を用いた70 ps の分子動力学の後に環状四量体分子のネマチックセルの画像(赤色)

分子楕円体の軸長値から、5 および4 反復単位環状構造が平らな楕円体を示していることが認められていますが、一方線形分子は、より高いアスペクト比を持つ、さらに狭い楕円体で表されます。分子楕円体の長さを比較することにより、環状構造がわずかにさらに球形であることがわかります。等方状態において60°Cでの環状五量体は、平均直径が12.8 ± 6.4Å であるが、線形モノマーは平均直径が10.3 ± 8.3 Å です。線形モノマー構造は、環状分子ほど球形ではないので、分子の軸を平均化した場合、標準偏差が大きくなります。シロキサン環の同じ側にすべての側鎖を持つ分子 (五量体-オクトおよび四量体-オクト) の長軸はずっと短いことがわかりました。側鎖は環の片側にしか伸びないので、これは予想できます。

これによってこれらの分子の形状がさらに球形に近づきます。楕円体の軸長から、平均楕円体体積が求められます。楕円体体積はメソゲン配置によって異なることが分かっています。4反復単位構造および5反復単位構造については、共に交互メソゲン構成が、環の同じ側に隣接するメソゲンを持つもの (五量体-3 アップおよび四量体-2 アップ) よりもさらに体積が大きくなっています。環の片側にすべてのメソゲンを持つ構造 (五量体-オクトおよび四量体-オクト) の体積が最も小さくなります。5 反復単位構造については、60°Cでのネマチック状態における平均楕円体の体積は、交互メソゲン配置、3 アップ-2 ダウンおよび片側に全メソゲンがある構造それぞれについて7432、6649 および4757Å<sup>3</sup> です。

## 結論

分子動力学シミュレーションは、環状シロキサンの中間相挙動、溶解度および分子形状の特性を得るために効果的に用いられました。

## 参考文献

1. T. J. Bunning and F.-H. Kreuzer, 'Cyclosiloxane-based Liquid Crystalline Materials', TRIP vol. 3, No. 10, Elsevier Science Ltd., October 1995.
2. N. Reynolds, F.-H. Kreuzer, and J. E. H. Koehler, 'Liquid Crystals Containing Siloxane Groups - A Molecular Dynamics Study and Comparison to Experiment', submitted to Liquid Crystals, 2002.