

1 ネマチック液晶の弾性

ネマチック液晶は液体と同じような流動性を有しているため、ネマチック液晶を入れた容器の形状を変化しても元の形状に戻ろうとする復元力は働かない。ネマチック液晶にはヤング率 (Young's modulus) や剛性率 (torsion or shear modulus) などで示される固体の弾性は存在しない。ネマチック液晶も、体積変化に対しては復元力を示し、体積弾性率 (volume elasticity modulus) を持つが、それは流体にも一般的な性質でありネマチック液晶に特徴的な物ではない*¹。

ネマチック液晶は分子長軸の平均配向方向がそろった流体であることは、平均配向方向がそろった状態がエネルギー的に最安定であることを示している。界面や外場の影響により平均配向方向に空間分布が生じると、エネルギー的に最安定ではなくなるので、配向方向の空間分布を解消する力が発生する。これは、方向性のない通常の液体には存在しない弾性効果である*²。実際、基板となるガラス界面に界面では分子が常に基板に垂直に配向するように処理をしたセルに液晶を注入すれば、配向ベクトルが基板に垂直な均一配向状態となる。ここで、外場印加により、セル中央部の液晶の向きを変化させた後に、外場を除去すると液晶は自発的に元の垂直配向状態へと復帰する*³。

ネマチック液晶の弾性を考える前段として、通常の固体の弾性率について復習をしておこう。固体の弾性率は応力テンソル (stress tensor) と歪テンソル (strain tensor) を仲介する存在である。応力テンソルは 3×3 の 2 階のテンソルで要素数は 9。歪テンソルも同様に 3×3 の 2 階のテンソルで要素数は 9 である。両者を結びつけるテンソルは要素数は 81 個の 4 階弾性率テンソル (elastic modulus tensor) となる。ただし、すべての要素が独立なわけではなく、実際の要素数は系の対称性に依存し、より少ない数となる。固体の変形の弾性定数は、力と歪みを結びつけるもので、弾性定数の単位は応力と歪の単位より定まる。応力は単位面積あたりの力なので、単位は P (Pascal)、歪は無次元の量であり、弾性定数の単位も P である。

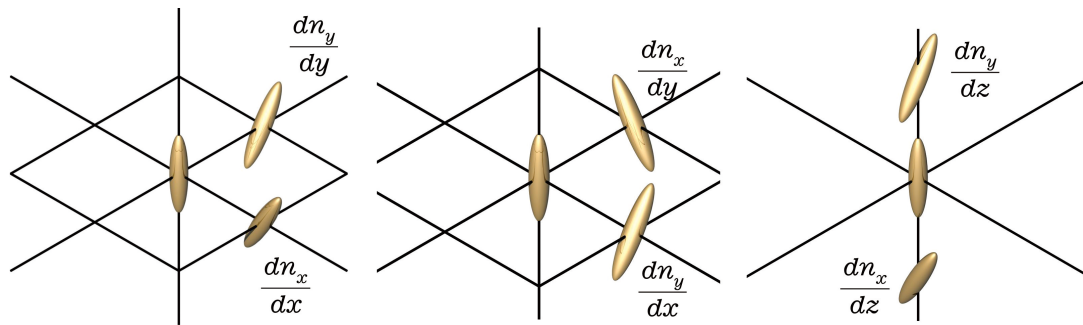


図 1: ダイレクターの変形モード

2 ダイレクターの変形モード

固体の弾性定数は力と位置の変化を結びつけるものであるが、ネマチック液晶の弾性は配向ベクトルの方位変化に対する復元力なので、弾性定数は応力ではなく、トルクと配向ベクトルの変化を結びつけるものとなる。

今、図 1 のように z 軸方向を向いた分子を考える。近傍にある分子の向きにはは図に示すようなバリエーションがある。一つ目は x 軸方向への移動で x 方向に傾くもので、これはスプレイ (splay) と呼ばれている。 x 軸方向への移動で分子が y 方向に傾く変形が捩れで、ツイスト (twist) と呼ばれている。 y 軸方向の移動に対しても、スプレイとツイストの 2 種類の変形が考えられる。これら 2 つの変形は xy 面内でのものだが、これらに対して z 軸方向の移動で分子が x 軸方向に傾く変形が考えられ、これはバンド (bend) と呼ばれている。 z 軸方向の移動で分子が y 軸方向に傾く変形もバンドであり、 x 軸方向に傾く物とは独立な変形となる。

3 種類の変形モードに、それぞれ独立な 2 方向があるので、合計 6 つの独立な変形モードがある。それぞれに対して、フックの法則のように、方向変位と復元力としてのトルクを結びつける式が作れるが、液晶の弾性理論 (elastic theory) では、変位とトルクを結びつけるのではなく、変位と弾性エネルギーを結びつける定式化が行われている*4。バネの変位の式と弾性エネルギーの式の間を思い出せば、力表記はエネルギー表記と等価であ

*1 ネマチック液晶に異方性があっても、静水圧は等方的であるので、異方的な体積圧縮弾性率が観察されることはない。

*2 S_2 など配向の秩序度の変化に対する復元力も存在するはずだが、通常は、 S_2 は不変として扱われる。

*3 変形過程で欠陥線ができてしまうと、それが残ることは有りうる。

*4 正確には弾性エネルギーではなく単位体積当たりの弾性エネルギーである「弾性エネルギー密度」とを結びつけている。

ることは理解できると思う。液晶の弾性定数は小さいため、局所的には小さな変形でも少し離れた領域ではダイレクターの方向が変化する。例えば図 1 の左は原点付近ではダイレクターは z 軸方向にあり、スプレイ変形であるが x 軸方向に進むにつれてダイレクターは傾き、あるところでは z 軸方向になってしまう。この時、 dn_x/dx の変形はスプレイではなくベンドになってしまっている*5。トルクと力の関係で弾性定数を扱うには、局所毎のダイレクター方位 (座標軸方位) を考えて、その上でベクトルがらみの記述をしなければならない。それに対してエネルギーはスカラー量で座標系によらず定義できるので、より扱いやすい。

配向ベクトルの成分を $n(n_x, n_y, n_z)$ と表記すると、原点付近の微小な変形は

$$\begin{aligned} n_x &= a_1\delta x + a_2\delta y + a_3\delta z \\ n_y &= a_4\delta x + a_5\delta y + a_6\delta z \\ n_z &= 1 \end{aligned} \quad (1)$$

と表記できる。ここで、 δx 等は原点からの移動距離である。 $n_z = 1$ であるのは、微小な傾きに対して、 z 軸への射影は長さを変えないためである。座標位置の移動方向と、ダイレクターの倒れる方向の関係を考えると、 a_1 はスプレイ、 a_2 はツイスト、 a_3 はベンド、 a_4 はツイスト、 a_5 はスプレイ、 a_6 はベンドを示す項となる。

3 ネマチック液晶の弾性自由エネルギー密度

ここで導入された移動距離と傾きを結びつける係数 a_i を使って弾性自由エネルギー密度は以下のように与えられる。

$$f_d = \sum_{i=1}^6 K_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 K_{ij} a_i a_j \quad (2)$$

自由エネルギー密度の単位は $Jm^{-3} = Nm^{-2}$ であり、 a_i の次元は m^{-1} であるので、 K_i の単位は Nm^{-1} 、 K_{ij} の単位は N である。

右辺第 1 項は変形に対する 1 次の項である。これらの項の係数が 0 でない場合には液晶の配向は空間的に一様ではなく、それぞれの変形モードに対応した自発的な変形が生じる。たとえば、 $K_2 \neq 0$ である場合を考えてみよう。この時 K_2 の正負に応じて掌性の定まったねじれ構造が出現する。

右辺の 2 番目の項には、 $K_{22}\alpha_2^2/2$ といった項の他に、 $K_{12}\alpha_1\alpha_2/2$ といった項もふくま

*5 中間ではスプレイとベンドが混ざった変形で、ダイレクターが傾くにつれベンド要素が強くなる

れている。しかし、通常のネマチック液晶は配向ベクトル分布は空間的に均一で1軸性で非極性（円筒対称）なので、この対称性による制限により弾性定数の多くは0となる。

系が円筒対称性なら、 z 軸回りの任意の角度の回転で物理的な状況は変わらない。例えば z 軸回りに 90° 回転した状況を考えて、 x 軸と y 軸は入れ替るので、 x 軸方向に対するスプレイの広がり変形の弾性定数は y 軸方向の広がり弾性定数値と等しくなければならない。すなわち $k_{11} = k_{55}$ である。きちんと計算すれば、これ以外の弾性定数についても、それぞれの値が等しくなることや、値が0であるべき事が導かれる。

詳細な計算については、まっとうな教科書を見てもらう事として*6、ここでは、1次の項がどのような条件下で消滅するかに注意を払っておきたい。まず一番目の知見は系が鏡映面を持っていると、 $K_2 (= -K_4) = 0$ となることである*7。 K_2 が有限だと自発的な捩れが生じるので、 $K_2 = 0$ という結果は、不斉構造を持っていない分子や、ラセミ体ではコレステリック液晶のような自発的なツイストねじれ構造は発現しないことを意味している。二番目の知見は、系が非極性なら $K_1 (= K_5) = 0$ および $K_3 (= K_6) = 0$ であることである。普通のネマチック液晶は巨視的に非極性なので、自発的なスプレイやバンドは生じない*8。また、系が1軸性なら $K_3 (= K_6) = 0$ である*9。

対称性の要請から0となる係数を省いて行くと、最終的に非極性で、鏡映面を持つネマチック液晶の弾性エネルギー密度は次の式にまとめられる。

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(a_1+a_5)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(a_2-a_4)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(a_3^2+a_6^2) - (K_{22}+K_{24})(a_1a_5-a_2a_4) \quad (3)$$

ここで、 K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} はスプレイ、ツイスト、バンドの弾性定数である。最後の K_{24} を含む項は図2に示すような、変形である。 K_{24} を含む項は、ガウスの定理より面積分に書換えられるので、液晶のバルクの弾性定数ではなく、界面由来のものであるので、自由エネルギー密度の表式から外す*10。最終的な自由エネルギー密度の式は、 a_1 を $\partial n_x / \partial x$

*6 日本語だと「液晶とディスプレイ応用の基礎」吉野勝美、尾崎雅則、コロナ社がきちんと扱っている。

*7 $K_2 = -K_4$ は鏡映面ではなく、 z 軸回りの 90° での等価性から出ている。以下の自発バンドとツイストに関して同様。

*8 自発バンドに関しては、系が1軸性である場合には、 z 軸回りの 180° 回転で物理的に等しいことから導かれるので、極性ネマチック液晶でも1軸性なら自発スプレイは生じて、自発バンドは存在しない。

*9 $K_3 (= K_6) \neq 0$ であるためには、系が2軸性で配向ベクトルに垂直な方向に極性がある必要がある。

*10 この説明で納得してもらえれば良いのだけれども、この論理には少しばかり気になることがある。ガウスの定理は数学的なもので、考えている物理現象の起源が表面に由来するのか、バルクに由来するのかについては、何も語っていない。 K_{24} を含む項の扱いは物理的な問題であり、その起源を考えずに表面積分として処理できるのかは必ずしも自明ではないように思われる。上の式はフランクが提案したもので、その後エリクソンが K_{24} のない式を提案している。エリクソンの論文をざっくり眺めると、論文の動機としては、液晶の弾性定数として K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} などの測定例はあるにも関わらず、 K_{24} の測定例が

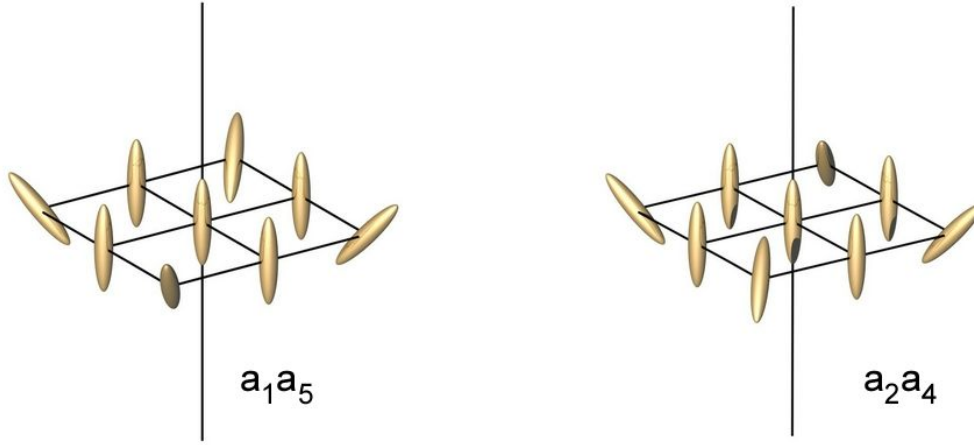


図 2: a_1a_5 および a_2a_4 の変形

のように微分の形式に戻してまとめると

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}\left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{33}\left\{\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2\right\} \quad (4)$$

となる。1 項目がスプレイ、2 項目がツイスト、3 項目がベンドの項である。この表式は座標をあらわに含んでいる。ダイレクター方位の変化は分子レベルのスケールの局所的には僅かなものであるが、後で述べるように弾性定数は小さく、巨視的なスケールでは、ダイレクター方位は大きく変化する。このため、弾性エネルギー密度の式も、座標系によらない表記法で示されるのが一般的である。z 軸の射影成分は微小変形に対して近似的に不変であり、 $\partial n_z/\partial z = 0$ であることから

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \quad (5)$$

という関係式が成立する。同様に、 $\partial n_z/\partial x = \partial n_z/\partial y = 0$ とおけるので、

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{n} &= \left(\frac{\partial n_z}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial z}\right) i_x + \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} - \frac{\partial n_z}{\partial x}\right) i_y + \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y}\right) i_z \\ &= -\frac{\partial n_y}{\partial z} i_x + \frac{\partial n_x}{\partial z} i_y + \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y}\right) i_z \end{aligned} \quad (6)$$

ないことに疑問を感じて考察を開始し、エリクソンは、表面エネルギーの項も含めて方程式をたて、その結果として K_{24} 項を含むフランクと同じ形の式に到達し、 K_{24} の項に関しては、表面の配向に由来することから、本質的に表面項であり、それが、ガウスの定理により体積積分としても記述できるので、フランクの式に紛れ込んでいるといった議論を行っている。これからすると、説明としては、「ガウスの定理から表面積分になるので考慮から外す」のではなく、「本来表面由来の項だけでも、ガウスの定理から体積積分でも書いてしまうために紛れ込んだ項なので考慮から外す」という方がよさそうである。

という関係が成立する。ダイレクターは z 軸方向なので $n(x, y, z) = (0, 0, 1)$ であることより

$$\begin{aligned}\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} &= \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \\ \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} &= -\frac{\partial n_y}{\partial z} i_y - \frac{\partial n_x}{\partial z} i_x\end{aligned}\tag{7}$$

となり、 $\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}$ ベクトルの長さの 2 乗は三平方の定理より、それぞれの成分の 2 乗の和に等しいことを考えると。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 &= (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ \left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2 &= (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\end{aligned}\tag{8}$$

であり、最終的に自由エネルギー密度の式は

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\tag{9}$$

となる。これが液晶業界でおなじみのフランクの弾性エネルギーの式である。なお、 K_{11} を K_1 という具合に省略して記述する場合もある。フランクの式とともに出てくる場合は、 K_1 と記されていても、1 次の項である K_1 ではない。

この式が配向ダイレクター方位の空間変形に伴うエネルギー密度の一般的な式であるが、ここで改めて、この式は非極性で 1 軸性のネマチック液晶に限ったものであることを強調しておく。それ以外の対称性を持つ液晶相では上記の 3 種以外の弾性定数も存在する。

4 1 次の弾性定数が有限値となる場合の自発変形

近年、ツイスト-バンドネマチック相や、強誘電ネマチック相など、配向ベクトルが均一配向ではない状態がエネルギー的に最安定と考えられるような相が見いだされている。これらの系では、通常のネマチック相では 0 である 1 次の弾性定数が 0 以外の値となっていることが想像できる。そこで、それぞれの 1 次の弾性定数が 0 でないための条件と、その場合にどのような自発変形が生じうるのかを簡単にまとめておこう。

4.1 $K_2 \neq 0$

液晶を構成する分子が不斉炭素を持ちラセミ体ではないなら、系は鏡面を持たなくなる。この場合には $K_2 = 0$ の制限がなくなる。このため K_2 の符号により左右どちらかのねじれ構造が発生する。1 次の項だけ考えればねじれ構造はきつければきついほどエネルギーが低下するが、幸いに2 次の弾性項があり、この項はねじれにともないエネルギーの上昇を引き起こす。1 次の項と2 次の項では、変形が大きくなれば、2 次の項の影響の方が必ず大きくなるので、ねじれ構造は、ある有限値で平衡状態となる。この場合は、平衡状態でのラセンの波数を q_0 とおいて弾性エネルギーの式は、

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (10)$$

となる。先にもふれたように、不斉炭素の導入により、ブルー相が発現する場合もあり、その場合のエネルギーは弾性変形だけでなく、欠陥によるエネルギーも考慮に入れなければならない。

アキラルな分子からなる系が自発的なキラル分晶を起こして巨視的なねじれ構造を引き起こすかは、分子間の相互作用の有無によるだろうと思う。屈曲型分子の SmC 的な構造 (B2 相) で見られるレイヤーキラリティー状態では層構造を介しての分子間相互作用があるので、アキラルな分子からなる TGB 的な状態が出現しても驚かない。もちろん、この場合は分晶区画によりねじれ方向はランダムとなるはずである。

4.2 $K_1 \neq 0$

ネマチック液晶で配向ベクトルに平行な方向に極性が発現したなら、その系では K_1 が 0 ではない有限値となっているはずである。 K_1 により自発的なスプレイ変形が引き起こされるので、極性の発現と同時に何らかの変調構造の出現も期待できる。微視的なイメージでは、個々の液晶分子は頭と尻尾の部分の太さが異なっており、非極性の液晶相では頭尾が同数ランダムに分布しているために、太さの違いは相殺して液晶相として円筒対象となるが、極性状態の場合には頭と尾の方向がそろっているため、太さの違いを相殺できずにスプレイ状変形が生じると理解できる。この考えが正しければ、変調構造の度合いは分子構造に大きく依存し、たとえば、高分子液晶のように、同じ構造が繰り返していて、分子全体として頭尾がはっきりしないようなものでは、極性配置をしても、変調は実質的には生じないであろうと予想できる。知る限りで、極性高分子液晶と言われている系で変調構造は報告されていないように思う。

4.3 $K_3 \neq 0$

K_3 が0でなくなるための条件は局所的に2軸性で、極性があることである。通常のネマチック液晶が1軸性であることを考えると、この条件を満たされることないものである。しかしながら、分子によっては、ネマチック相内に、低温側に存在するスメクチック相のサイボタクティッククラスターが発生することがあることが知られており*¹¹、それがSmC構造のものならなら、クラスター内では局所的に2軸構造が出現していることになる。そして、隣接層間で方位角方向が揺らぎにより異なると、フレクソエレクトリック効果による分極が発生し、 K_3 が0でなくなる条件が満たされることになる。その結果自発ベンド構造が生じうるのだが、ベンド変形のみでは空間を欠陥なく均一に充填することはできない。しかし、ベンドとツイストを組み合わせると、1次元のヘリカル構造を形成できる。配向ベクトルの方向だけみれば、この構造はSmC*構造と同じで、空間を均一に充填できる。ただし、分子に不斉炭素が含まれていないなら、ヘリカル構造の掌性は決定できない。右らせんと左らせんが等確率で生じることになる。

21世紀になって、ツイスト-ベンドネマチック相という、巨視的なダイレクター方向に対して、ローカルにはダイレクターは傾いてラセン構造をしている状態が見出された。この相の成因についての議論をフォローはしていないが*¹²、自発的なベンドが関わっている可能性を考えている。

ツイスト-ベンドネマチック相以外に0でない K_3 が関わってそのような現象にネマチック-SmC転移時に発生するトランジションバーがある。これは、転移過程でネマチックの配向が自発的な変形を引き起こしており、低温側にSmC相があることを考えると、自発ベンド変形が否定できないと思っている。

トランジションバーではSmCの出現にともない、層構造が安定してしまうが、もしベンドのねじれが強い場合には、TGB相のように層構造がねじれる可能性が考えられる。妄想をたくましくするなら、ねじれた相によりキュービック構造ができる場合があっても驚かない。

*¹¹ サイボタクティッククラスターは安定なものではなく、転移前駆現象としてネマチック相内に出現する揺らいだ構造である。

*¹² フォローをしていないからというべきかもしれない。

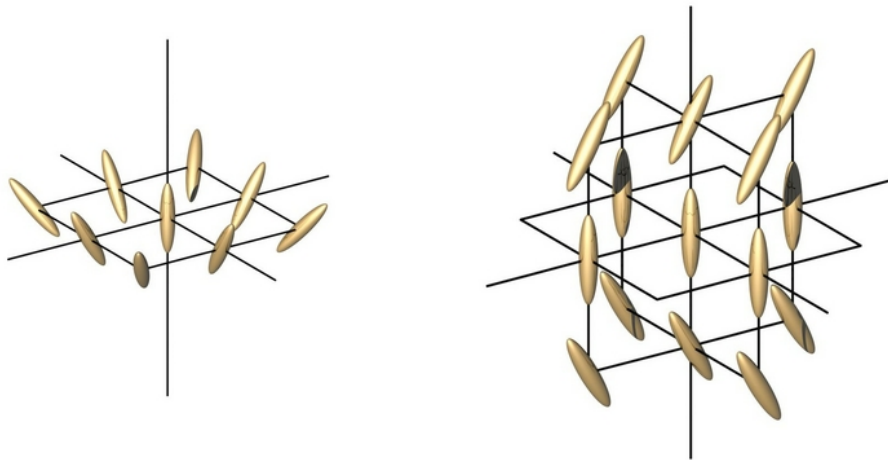


図 3: スプレイとベンドの変形

5 弾性定数の大きさ

スプレイ、ツイスト、ベンドの弾性定数の大きさは、通常の固体の弾性率に比べると著しく小さい（これは何故だ？）。この小さな弾性率故に、液晶は比較的弱い電場により容易に配向軸方向を変化させる。しかし、一方で、弾性率の小ささは電場 OFF 時の初期状態への復帰速度が速くないことを意味している。

6 変形と極性のカップリング

図 3 に xy 面内で均等にスプレイ変形が生じた状態と、 z 軸方向に均一にベンドが生じた状態を示した。これまで、何回か記してきたように、均一に配向したネマチック液晶の対称性は $D_{\infty h}$ である。これに対して、スプレイ変形の状態では、無限回回転の回転中心は残っているものの、無限回回転軸に垂直な 2 回回転軸と鏡映面はなくなっており、系の対称性は C_{∞} となっている。ベンドの場合は、 z 軸周りには、1 回転しないと元に戻らなくなるので、対称性は完全に失われている。一方、ベンドの傾き方向を含む面は鏡映面として残っている。また、鏡映面と xy 面の接する線は 2 回回転軸となっており、系の対称性は C_{2v} となる。

個々の分子は図 4 に示すように、円筒ではない形状をしており、それぞれ、図のように単純化して考えることが出来る。

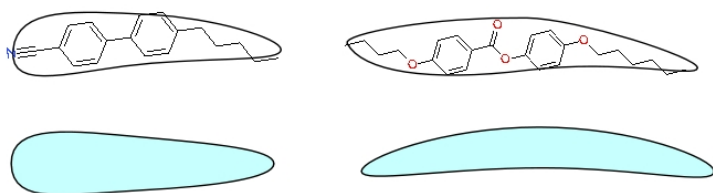


図 4: 個々の分子の形状

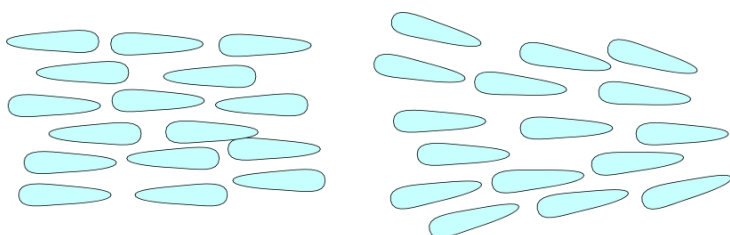


図 5: スプレイ変形による頭尻バランスの変化

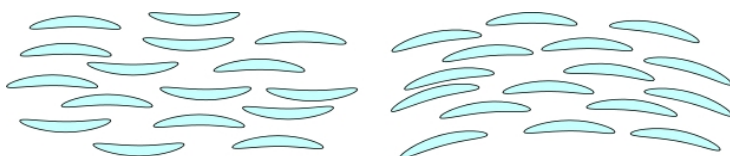


図 6: ベンド変形による出っ張った方向のバランスの変化

均一に配向している状態では、これらの分子は頭と尻尾や膨らんだ方向がランダムに分布しているが、たとえば、スプレイ変形下では、頭と尻尾の割合が変化することが想像出来る。また、ベンド変形でも、同様に、出っ張った方向の分布に偏りが生じる。

スプレイとベンドの変形により生じた対称性は何れも極性を示しうるものになっている。つまり、スプレイとベンドの変形に伴って、分極が生じるのである。これは結晶における圧電効果と類似の現象である。圧電効果では変位に比例した分極が発生する。それに対して液晶の場合は配向変化に比例した分極が発生する。このため、この効果は撓電(とうでん)効果(フレクソエレクトリック効果:flexoelectric effect)と呼ばれている。ツイスト変形に関しては、変形により生じる対称性は直交する2回回転軸を有しており分極は生じない。

圧電効果の逆効果として電場により結晶が歪む電歪効果があるのと同様に、フレクソエレクトリック効果に対しても、外部電場により配向分布が生じる逆フレクソエレクトリック効果がある。

フレクソエレクトリックの微視的な機構は、個々の分子の対称性の低さに求めることができる。個々の分子の対称性は C_1 程度であり、分子には頭と尻尾がある。 $D_{\infty h}$ の対称性を持つネマチック液晶においては、頭の方は確率的に等価に存在している。つまり、分子の頭がどちらを向いていようと自由エネルギーに違いはない。しかし、スプレイ変形により系の対称性が C_{∞} に低下した場合には分子の頭の方により自由エネルギーに違いが生じる。もし、頭の方が断面積が大きいなら、広がった側に頭がいる方が自由エネルギーは低くなると期待できる。それ故、スプレイ変形状態では配向ベクトルの 180 度回転対称性は破れており、 $\mathbf{n} \neq -\mathbf{n}$ なのである。個々の分子が長軸方向に分極を持っていれば、巨視的な分極が発現するのである。

バンドに関しても同様な議論が可能である。通常のネマチック液晶においては、分子の長軸回りの自由エネルギーは平均としては角度依存性を持たない。しかし、バンド変形の間では分子が完全な棒状でなければ（特定の方向に出っ張りがあれば）、長軸回りの回転にはバイアスがかかり、結果として巨視的な分極が出現する。

7 外場による配向変化

液晶状態は誘電率や磁化の異方性を持っているため、外部電場や磁場に応答する。液晶の外場応答に関して重要なことは、液晶分子が配向した状態であるために外場は分子集合体としての液晶に作用しているのであり、決して個々の分子が外場に応答しているのではない事である。

個々の分子が外場に応答しているなら、液晶状態ではない普通の液体と同じ話になってしまう。確かに、等方液体でも外場により、配向は引越されるが、その配向の程度は非常に小さい。実際、極性を持っている液晶分子でも通常に印加できる電場の範囲では殆ど配向しない。例えば、5CB 分子の永久双極子は 5D 程度である。これに @ 程度の外部電場を印加した場合に永久双極子が電場方向と逆方向を向いた時のエネルギー差は @ である。これは室温の熱エネルギーに比較して遙かに小さい。液晶相をとる分子でも等方相液体状態では、外場に殆ど応答しない*¹³。

分子 1 個に対する外場の影響は上に記したように小さなものであるが、配向した分子集合体では分子の持つ異方性にアボガドロ数に近い数値がかけ合わされ、その結果として外場によるエネルギー利得は熱エネルギーより大きくなる。

*¹³ 液晶相との境界付近の温度では通常の液体に比べて遙かに大きな応答を示すようになる。相転移に関する部分を参照のこと。

7.1 初期配向に対して 90° 方向の外場に対する応答の概要

液晶の外場に対する応答として、ダイレクター方向の誘電率の方が垂直方向より大きな液晶がダイレクター方向をセル界面に平行に一方向に揃えた状態にセル厚方向の電場を印加した場合を眺めてみよう*14。この時、電場が弱い時には配向変化がなく、電場が閾値を超えると配向変化がはじまる。配向変化の前後で同じ液晶相だが、配向変化に着目して、均一状態と不均一配向（系全体としての対称性が低下している）間の転移として、フレデリクス転移と呼ばれている。

フレデリクス転移の実験を行うには、セルをクロスニコル下において、印加電場をかけながら、透過光量変化を測定すればよい。閾電場までは光量変化はなく、閾電場後はセル厚にもよるが周期的な光量変化が観察され、最終的には暗状態に落ち着く。

詳細は後でゆっくり議論するとして*15、ここでは、電場が弱いと配向変化が生じないで、閾値をもって変化がはじまるかを簡単に説明する。液晶の誘電異方性の程度を $\Delta\epsilon$ として、外場 F によるエネルギー変化 ΔE は次の式で与えられる。

$$\Delta E = F\Delta\epsilon \cos^2 \theta = F\Delta\epsilon \frac{\cos 2\theta + 1}{2} \quad (11)$$

ただし、 θ は水平面からの角度である。 $\theta = 0^\circ$ 付近でエネルギーを θ で展開すると最低次の項は 2 乗項となる。一方、セル界面で水平配向を保ったまま内部が垂直方向に変化すると配向分布が生じ歪みエネルギーが発生する。歪みエネルギーの正確な値は配向分布にも依存するが、変形初期では単純に変形の 2 乗に比例すると考えて良いだろう。変形はもちろん θ に比例した量となる。つまり、配向変化にともなう誘電エネルギーの低下と歪みエネルギーの上昇はどちらも θ の 2 乗に比例している。このため、電場が弱ければ誘電エネルギーの利得は歪みエネルギー以下となり変形は生じない。そして閾値以上では誘電エネルギーの利得の方が大きいので変形が進行する。この話では閾値以上で変形が制限なく進行してしまうが、それは、高次の項や変形挙動の詳細を無視しているためで、実際には閾電場から連続して変形が増加することが知られている。

*14 業界用語を使うと、「誘電異方性が正の液晶のホモジニアス配向セル」と表現できる。

*15 当面、ゆっくり議論はしないだろうと思う。