

液晶は配向異方性のある中間相であり、液晶の巨視的な異方性は、個々の分子の異方性と、集団としての平均的な配向を反映した物となっている。

ネマチック液晶では、個々の分子の分子長軸は平均的には配向ベクトル（ダイレクタ）方向に揃っている。しかし、配向の程度は完全な状態からほど遠いことが知られている。そしてまた、配向の程度には温度異存性があり、等方相からネマチック相に転移した直後は低く、降温にともない配向の程度が向上することが知られている。配向度の温度変化にともない、ネマチック液晶の屈折率異方性も低温側ほど大きくなる。分子の平均的な配向度は科学的ばかりでなく応用的にも重要な事柄である。

ネマチック液晶は円筒対称性なので、配向分布 (orientational distribution) は、方位角 (azimuthal angle) ϕ 周りには均一で、極角 (polar angle) θ のみの関数である。非極性なネマチック液晶では $\theta = 0^\circ$ と 180° は物理的に等価であり、配向分布は $\theta = 90^\circ$ に対して対称である。

実際の配向分布については、ダイレクタ方向に対して極角 θ だけ傾いたときのポテンシャルが分れば、立体角 (solid angle) あたりの割合がボルツマン分布 (Boltzmann distribution) に従っているはずである。

$$f(\theta) = \frac{e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}}}{\int \int 2\pi \sin\theta e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}} d\theta d\phi} \quad (1)$$

ここで、 $2\pi \sin\theta$ の項は、角度 θ 部位の球面の円周長である。この式は立体角あたりの分布を考えている。極角 θ 毎の分布を考える場合には、ある極角を取り得る場合の数は $2\pi \sin\theta$ に比例するので、分子にもこの項がはいる。この項を入れると $\theta = 0^\circ$ での値が 0 となってしまいが、これは北極（南極）点は数学的には面積を持たない点であるためである。

ポテンシャルを素直に $\theta = 0^\circ$ で最小で $\theta = 90^\circ$ で最大になるような余弦関数の 2 乗であるとする、立体角あたりの分布と、極角に対する角度分布は大雑把には図 1 のようになる。

実際のネマチック液晶でも、この分布のようにダイレクター方向に近いところに極大があり、赤道方位での分布は少なくなっているだろうと考えられているが、残念ながら極角の関数としてのポテンシャルがどのような式で書下せるのかは理論的にも実験的にも明らかではない。分子動力学計算をすれば、ダイレクター方向に対する分子長軸の分布を求める事ができるので、その分布から逆に、設定されたパラメータの場合のポテンシャルの形状を導くことはできる。しかし、得られたポテンシャルは、その計算結果に対してのみ当

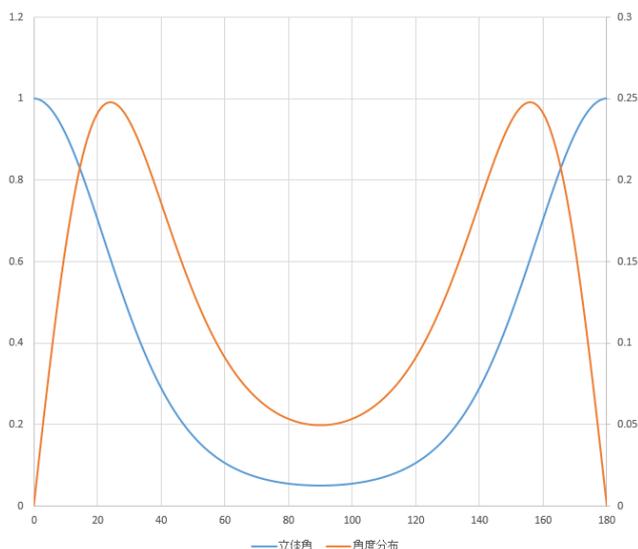


図 1: 立体角および極角分布プロット

てはまるもので、決して一般的な物ではない。

完全な配向分布を知ることはできないが、実用的な意味での配向分布は評価可能である。上に記したように巨視的な異方性は、分子の異方性と配向分布により定まっている。分子の異方性と巨視的な異方性を配向分布の関数として結びつけることができれば、その関数により配向分布を評価することは可能である。そこで、分子の磁気異方性と巨視的な磁気異方性が配向分布により、どのように結びつけられるのかを考えることにしよう*¹。

1 磁気異方性

個々の分子の分子長軸方向の磁気分極率 (magnetic polarizability) を χ_l 、短軸方向の磁気分極率を χ_t とする。磁場がダイレクター方向にかけられている時にダイレクターに対して θ 度だけ傾いている分子を考える。この時、分子長軸と短軸方向に誘起される磁気

*¹ 誘電異方性や屈折率異方性のように、実用的な異方性ではなく、磁気異方性という計測も通常は行われていないような異方性で議論するのが不思議に思われる方もいるかもしれない。これは、通常の物質の誘電率が 1 より遙かに大きいものに対して、非磁性物質の透磁率がほぼ 1 であるためである。透磁率が 1 だと、分子にかかる磁場は外部磁場と等しいとすることができる。一方、電場に関しては、外部電場に加えて、周囲の分子で誘起された電場も印加されてしまうため、実電場がどうなるのかは簡単には議論できなくなる。しかも、分子に異方性があるため、周囲の分子の影響は配向の程度にも依存してしまう。このため、分子の異方性と巨視的な異方性を配向秩序で結びつけようとする議論では磁気異方性が使われる。

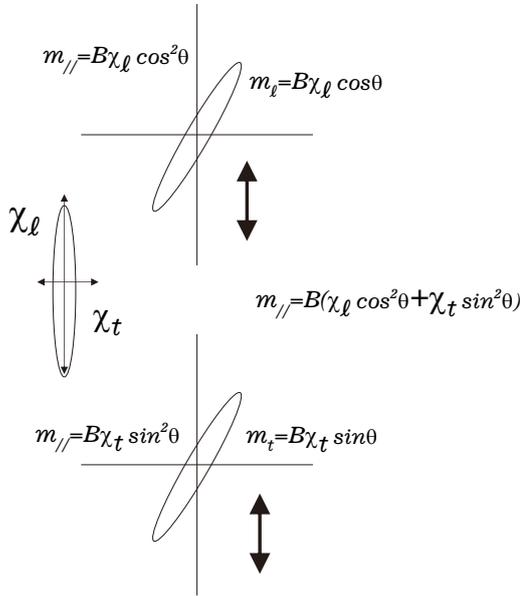


図 2: 配向ベクトル方向と垂直方向に誘起される磁化成分

双極子 (magunetic dipole) は図 2 に示されるように

$$\begin{aligned} m_l &= \mu_0^{-1} \chi_l B \cos \theta \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \sin \theta \end{aligned} \quad (2)$$

である。そして、これらの誘起されたダイレクター方向の平均的な磁化成分は

$$M_{//} = \langle m_{//} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_l \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \sin^2 \theta \rangle) B \quad (3)$$

となる。

ここで、分子が多数個あり、 θ にも分布があることを考え、 $\langle \rangle$ で挟んで平均を表すことにしている。配向ベクトル方向の巨視的な磁化率 (magunetic suseptibility) は

$$\langle \chi \rangle_{//} = (\chi_l \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \sin^2 \theta \rangle) \quad (4)$$

となり、正弦関数 (sin function) か余弦関数 (cosine function) の 2 乗平均に結びつけられる。

続いて配向ベクトルに垂直方向の磁化率を考える。配向を乱さない程度の弱い磁場が垂直方向に印加された状況を考える。分子長軸が磁場方向に傾いている場合と、磁場と垂直

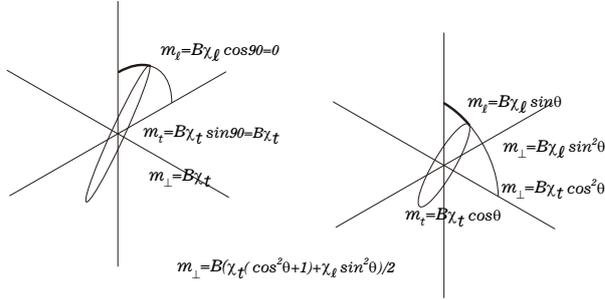


図 3: 配向ベクトルに垂直方向の磁化

方向に傾いている場合とで応答が異なる。磁場方向に傾いている場合、磁場により分子に誘起される磁化は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} m_l &= \mu_0^{-1} \chi_l B \sin \theta \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \cos \theta \end{aligned} \quad (5)$$

である。これにより誘起される巨視的 (macroscopic) な成分は

$$M_{\perp} = \langle m_{\perp} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle) B \quad (6)$$

分子が磁化方向に垂直に傾いている場合には、磁場と分子長軸は直交しているので、磁場により分子に誘起される磁化は

$$\begin{aligned} m_l &= 0 \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \end{aligned} \quad (7)$$

であり誘起される巨視的な成分は

$$M_{\perp} = \langle m_{\perp} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_t) B \quad (8)$$

である。磁場に平行に傾いた成分と垂直に傾いた成分は同じ重さで寄与するので、最終的な磁化は

$$M_{\perp} = \mu_0^{-1} ((\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle) / 2 + \chi_t / 2) B \quad (9)$$

であり

$$\langle \chi \rangle_{\perp} = (\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle) / 2 + \chi_t / 2 \quad (10)$$

となる。こちらも、巨視的な磁化は微視的な感受率と、正弦関数か余弦関数の 2 乗平均を通して結びつけられる。

配向が完全な場合には $\theta = 0$ であることを考えると、式を余弦関数にまとめた方が見通しがよくなりそうである。式を整理すれば、微視的な感受率と巨視的な異方性を $\langle \cos^2 \theta \rangle$ によって結びつけられるし、逆に、分子の磁気感受率の異方性が分っている場合には、巨視的な磁気異方性の測定により $\langle \cos^2 \theta \rangle$ が求められる。この結果は配向分布関数の展開項に、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ のみが入っている項があれば、微視的な異方性と巨視的な異方性の関係について、見通しのよい扱いができることを示している。

2 ルジャンドル多項式

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ は分子長軸の平均的な配向と磁気異方性を結びつけるものではあるが、それ自体は液晶の平均的な配向を表す指標としてふさわしくない。完全に無配向の状態では、配向の程度を示す指数は 0 になるべきだが、無配向状態で $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ であり 0 ではない。

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ を含み、無配向状態で 0 となる関数に 2 次のルジャンドル多項式 (Legendre polynomial) がある。ルジャンドル多項式は直交関数系であり、今の目的に適した関数系である*2。以下に、ルジャンドル多項式の最初の 9 つを示す。

$$\begin{aligned}
 S_0 &= 1 \\
 S_1 &= \langle \cos \theta \rangle \\
 S_2 &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \\
 S_3 &= \frac{1}{2} \langle 5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta \rangle \\
 S_4 &= \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 \rangle \\
 S_5 &= \frac{1}{8} \langle 63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta \rangle \\
 S_6 &= \frac{1}{16} \langle 231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5 \rangle \\
 S_7 &= \frac{1}{16} \langle 429 \cos^7 \theta - 693 \cos^5 \theta + 315 \cos^3 \theta - 35 \cos \theta \rangle \\
 S_8 &= \frac{1}{128} \langle 6435 \cos^8 \theta - 12012 \cos^6 \theta + 6930 \cos^4 \theta - 1260 \cos^2 \theta + 35 \rangle \quad (11)
 \end{aligned}$$

式中のブラケット記号 ($\langle \rangle$) は分布の平均を意味している。 S_n を n 次の配向秩序度と呼ぶ。 S_0 を除いて、ランダム配向で 0、完全配向では 1 となる。 $\theta = 90^\circ$ に対して奇数次の

*2 ルジャンドル多項式の変数は x で定義域は -1 から 1 の範囲である。以下の式では変数が $\cos \theta$ で、定義域が 0° から 180° となっている。

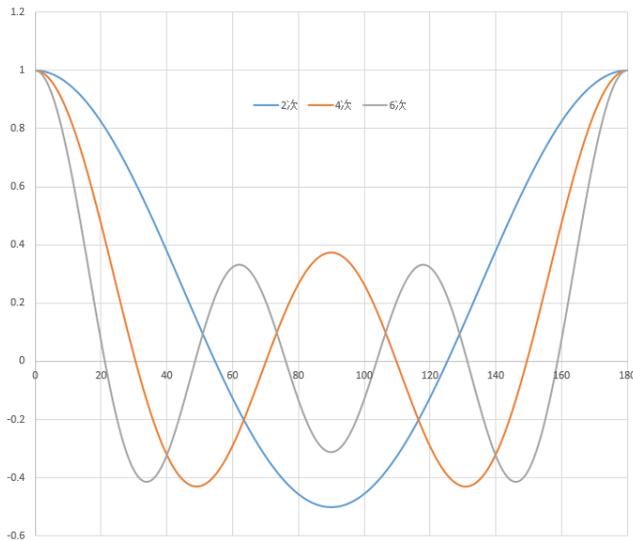


図 4: 2、4、6 次のルジャンドル多項式

ものは奇関数、偶数次のものは偶関数である。通常のネマチック液晶では $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ であるので、奇数次の配向秩序度は 0 である。従って、実用的に意味がある最初の配向秩序度は 2 次となる。図 4 に、偶数次の最初の 3 つのルジャンドル多項式をプロットした。

図から分るように、高次の項になるにつれて、細かい凸凹に関わる要素となる。配向ベクトルとそれと垂直方向の差に関する異方性に対しては 2 次の項が最も関わっていることが直感できる。

2 次の配向秩序度 S_2 を使って分子の磁気感受率と巨視的な磁化異方性の関係を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} \langle \chi \rangle_{//} &= \frac{1}{3} (\chi_l (2S_2 + 1) + \chi_t (2 - 2S_2)) \\ \langle \chi \rangle_{\perp} &= \frac{1}{3} (\chi_l (1 - S_2) + \chi_t (2 + S_2)) \end{aligned} \quad (12)$$

両者より

$$\begin{aligned} \langle \Delta \chi \rangle &= \langle \chi \rangle_{//} - \langle \chi \rangle_{\perp} \\ &= \frac{1}{3} \{ (2\chi_l S_2 + \chi_l + 2\chi_t - 2\chi_t S_2) - (\chi_l - \chi_l S_2 + 2\chi_t + \chi_t S_2) \} \\ &= (\chi_l - \chi_t) S_2 \end{aligned} \quad (13)$$

である。磁化異方性は、分子の磁化異方性に 2 次の配向秩序度をかけたものとなる。

n 次の配向秩序度は、任意の配向分布状態をルジャンドル関数を使って展開した場合の

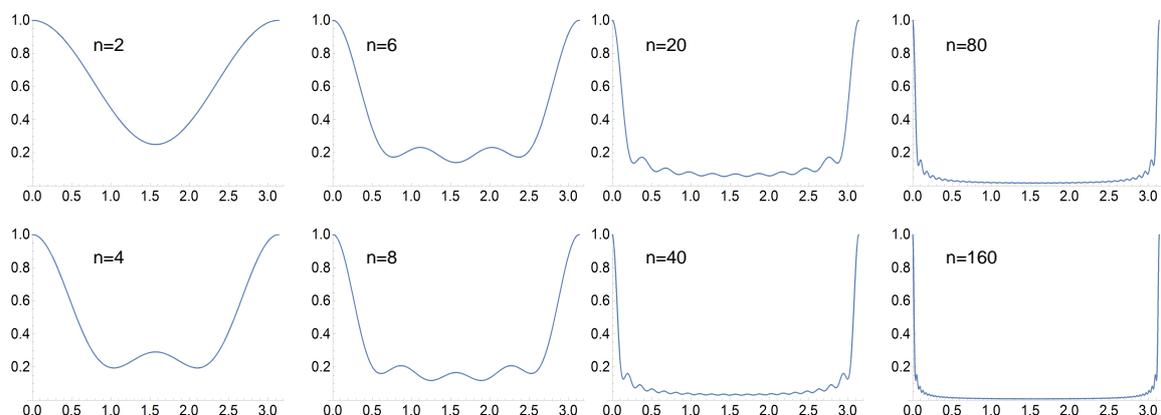


図 5: 展開項をふやしたときの完全配向の再現の変化

n 次の項の係数である。配向が完全な場合には、全ての次数の配向秩序度が 1 になる。すなわち完全配向状態をルジャンドル関数の和で表現するためには、全ての項の係数を等しく規格化して足し合わせる必要が生じる。これは、デルタ関数のフーリエ変換では、全ての波数の波が等しく含まれているのと同じような事象である。図 5 にルジャンドル多項式を足し併せて完全配向を再現する様子を示す。展開項をふやすほど両極に集中した分布となる*3。

3 2 次のオーダーパラメータ

2 次のオーダーパラメータ S_2 は上に述べたように、完全配向の場合には $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ より $S_2 = 1$ となる。ランダムの場合には $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ なので $S_2 = 0$ となる。軸に対して 90 度の面内配向の場合には $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0$ より、 $S_2 = -1/2$ となる。マイナスがつくのは軸に対して 90 度方向が優勢である場合である。90 度方向に配向した場合の配向秩序度の絶対値が 1 ではなく 1/2 となるのは、分子長軸が、配向主軸に対して垂直な面内では配向方向はランダムで、垂直平面内で一つの軸方向で見ると平均して 1/2 の配向度となるためである。

ネマチック液晶の 2 次のオーダーパラメータは等方相との転移点付近で 0.4 程度。転移点より十分に低温では 0.7 程度まで大きくなる。どのような温度依存性を示すかについて

*3 配向分布をルジャンドル多項式の和とするのは、直交関数展開 (orthogonal function expansion) の 1 つの手法である。素性の分からない関数を直交関数展開して、扱いやすくする代表例は、フーリエ展開 (Fourier expansion) だろうと思う。他にも、いろいろな直交関数展開の基底となる関数系が知られている。

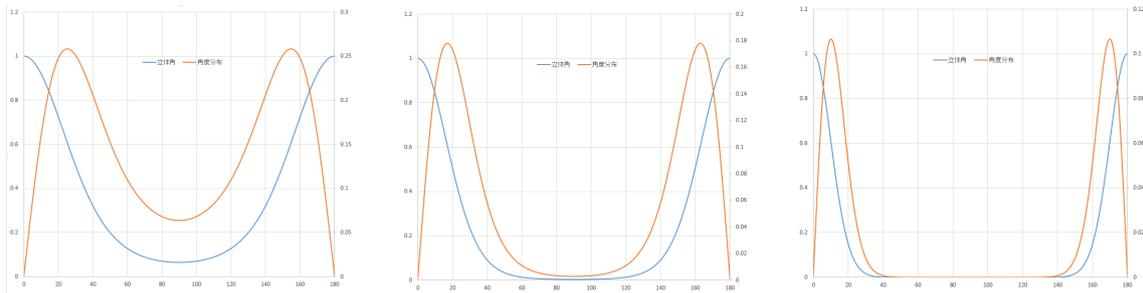


図 6: 配向秩序度が 0.4、0.7、0.9 の配向分布の様子。ポテンシャルは $\sin^2 \theta$ を仮定。

は、現象論的な理論による予想がなされており、それについては章を改めて説明する。図 6 に配向秩序度が 0.4、0.7、0.9 の場合の配向分布の様子を示す。ネマチック相における配向分布が完全配向からは遠いものであることが見て取れる。SmA 液晶のオーダーパラメータは 0.7 程度でネマチック相に比べると大きな値であり、また温度依存も少ない。

3.1 マジックアングル

S_2 が 1 になるのは完全配向の場合だけであるが、 S_2 が 0 になったからと言って無配向状態とは限らない。 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ の場合には S_2 は 0 となる。この状況はおよそ $\theta = 54.7$ 度で発生する。軸に対して分子が 54.7 度の円錐状に配向している場合には、2 次のオーダーパラメータは 0 になり、光学的異方性など S_2 に比例する異方性も見かけ上は消失する。この角度をマジックアングルと言う*4。この状態が液体のように配向秩序がない状態からほど遠いことは言うまでもない。ネマチック液晶においてマジックアングルが問題になることは、まずないと思うが、分子長軸が層法線に対して傾いたスメクチック相や、ディスコチックカラムナー相ではマジックアングルの効果が生じることがある。なお、図 1 で分るようにマジックアングルとなる角度は配向秩序度の次数により異なり、4 次の配向秩序度は $\theta = 54.7$ 度では 0 にはならないので、これを評価すればランダム配向であるかの判断は可能である。4 次の配向秩序度は、偏光ラマン測定で評価できる。

*4 最近になって発見されたバンド-ツイストネマチック相では分子が螺旋状の配置をしているため、異方性が低く配向秩序度は低く見積られる。しかし、微視的な配向秩序度は、測定されている値よりは高いものであるはずだ。

4 屈折率誘電率異方性とオーダーパラメータ

誘電率や屈折率などの巨視的に重要な性質も磁化率の異方性とは異なり、厳密にはないが $\langle \cos^2 \theta \rangle$ に比例することが知られている。de Jeu の教科書には、誘電率異方性、および屈折率異方性と 2 次の配向秩序度を結びつける関係式として ρ を物質の密度として

$$\begin{aligned}\delta\epsilon &\propto \rho S_2 \\ \delta n &\propto \sqrt{\rho} S_2\end{aligned}\tag{14}$$

という式が紹介されている。 ρ が一定の条件したでも、この式から 2 次のオーダーパラメータを求めるためには、完全配向時の誘電率や屈折率の異方性が分かっている必要がある。残念ながら、液晶は完全配向状態とはならないので、これらの値を実験的に直接求めることはできない。しかし、 S_2 の温度依存性に関する理論を用いて、 δn の温度依存性より理論の温度依存性に関わるパラメータを求めて S_2 を評価することができる^{*5}。

複屈折量はディスプレイの特性にも影響を与える因子であり、市販の液晶ディスプレイでは、クリアリングポイントが室温より十分高い液晶を用いて室温近傍での複屈折変化を小さくしている。

5 吸収異方性と 2 次のオーダーパラメータ

分子長軸方向に遷移双極子モーメントを持つ吸収に関しては、吸収強度の異方性 D と S_2 の間に以下の関係式が成立する。

$$\begin{aligned}S_2 &= \frac{D - 1}{D + 2} \\ D &= \frac{Abs_{//}}{Abs_{\perp}}\end{aligned}\tag{15}$$

ここで、 $Abs_{//}$ と Abs_{\perp} はダイレクター方向と、それに垂直方向の吸光度である。上記の式は遷移双極子モーメントが分子長軸方向であることを前提としている。遷移双極子モーメントが分子長軸方向にないような構造の分子に対しては適用に注意が必要である。

^{*5} 温度依存性の理論については、相転移の章を参照のこと。

6 テンソルオーダーパラメータ

S_2 により配向の程度は表現できるが、 S_2 には配向主軸の方向に関する情報は一切含まれていないので、それだけでは液晶の（近似的な）配向状態を完全に指定できない。配向ベクトル \mathbf{n} と組み合わせる必要がある。逆に言えば、配向ベクトルの方向が定まっていなると S_2 を求められない。実験的には、配向処理や測定時に印加された外場により配向ベクトルの方向は定まるので、それより単純に S_2 だけで配向を議論できる。しかし、分子動力学計算の結果を調べるときなどは配向ベクトルの方向は定まっておらず、 S_2 の値を定めるために配向ベクトル方向の決定が必要となる。

このような場合には、より一般的に、 \mathbf{n} と S の両方の情報を含んだような表記法を用いることが行われる。それにより、スカラー量である S で配向の程度を示すことは出来なくなるが、配向ベクトルの方向を考慮することなく S_2 を定めることが出来る。

そのための一歩として、ある配向状態の時に、X 軸、Y 軸、Z 軸方向の 2 次のオーダーパラメータを計算することを考えてみよう。簡単のために完全配向とし、まず、配向主軸が Z 軸方向にある場合を考える。この時 $S_z = 1$ 、 $S_x = S_y = -1/2$ となる。この数値の組合せから、配向主軸は X、Y 軸と垂直で Z 軸に水平な方向にあり、配向程度は完全であることが分かる。これら 3 つの数字の組合せで、 \mathbf{n} を導入することなく主軸方向に関する情報も提供出来ているのである。

この結果は 3 つの軸方向に対するオーダーパラメータを記述すれば、特に \mathbf{n} を明示的に指定することなく、 \mathbf{n} と S_2 を示せる可能性を示している。それに味をしめて、違う場合を扱ってみよう。上と同様に完全配向を考えて、 \mathbf{n} の軸が xy 面内で x 軸と y 軸の間にある場合を考えてみる。この時、それぞれの軸から見たオーダーパラメータの値は $S_z = -1/2$ 、 $S_x = S_y = 1/4$ となる。この結果は、 \mathbf{n} が xy 面にあり、x 軸と y 軸から 45 度の方向にあることを示してはいるが、それが、x 軸から +45 度なのか、- 45 度なのかは、判断がつかない。と言うわけで、3 つの軸からの S_2 の値のみでは \mathbf{n} の方向を一意的には指定できない。ところで、それぞれの軸での S_2 とは軸に対する $\cos \theta$ の 2 乗平均である。このような 2 次の項としては、例えば、X 軸に対する $\cos \theta$ の平均に Y 軸に対する $\cos \theta$ 平均を掛け合わせたものなども考えられるはずである。つまり、3 つの軸方向に関する値を 3×3 の行列（テンソル）に拡張することが考えられる。

$\langle \cos \theta_z \rangle = 0$ より、この項がかかった部分は 0 になる。 $\cos \theta$ の平均が 0 であるということは、配向主軸がこの軸と垂直な方向にあることを示している。それ故、2 乗平均の場合のように、定数を加減する必要はない。一方、配向主軸が X 軸と Y 軸の間にある場

合は、 $\langle \cos \theta_x \rangle = 1/\sqrt{2}$ 、 $\langle \cos \theta_y \rangle = 1/\sqrt{2}$ より、両方を掛け合わせたものは $1/2$ になる。よって、 3×3 の行列は

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (16)$$

$\cos \theta_x$ 、 $\cos \theta_y$ の値は主軸が第 1 象限にあるのか、第 2 象限にあるのかで変化し、積は第 1・第 3 象限の場合はプラス、第 2・第 4 象限の場合はマイナスとなる。それゆえ、この手法により S_2 と \mathbf{n} を 3×3 の行列により併せて表記出来る。このような S_2 と \mathbf{n} の表記法をテンソルオーダーパラメータという。

数学的に、テンソルオーダーパラメータは適当な回転変換により対角成分のみ非 0 の行列に転換できる。また、 $S_z + S_y + S_x = 0$ という関係が成立している。一般性を求める理論ではテンソルオーダーパラメータを用いることがある。しかし、実際の実験的研究の場では通常の S_2 と \mathbf{n} の組み合わせを用いることが普通である。

7 奇数次のオーダーパラメータ

配向ベクトル方向に極性が発現する極性ネマチック液晶では奇数次の配向秩序度も 0 とはならない。従って、意味のある最低次のオーダーパラメータは 1 次のものとなる。1 次のオーダーパラメータに比例する量は極性関連だが測定方法は、それほどは定っていない。原理的には自発分極や非線形光学効果の測定となるが、完全配向の値が分らないとオーダーパラメータを算出できない。

8 2次元分布のオーダーパラメータ

ラビングした基板表面での分子の配向分布を考える場合には、分子長軸は基板と平行にあり面内での異方性のみが問題となる。この場合には、配向分布の展開にルジャンドル多項式を用いることはできない。

例えば、ラビングと光配向の軸方向を垂直方向に設定して液晶の配向変化を検討する実験などの場合、初期の配向方向を配向軸にとった場合、それと垂直方向に配向が変化した場合には、3 次元的には配向軸が 90 度回転したことに対応しており、オーダーパラメータの値として $-1/2$ ではなく、 -1 としないと物理的におかしいことになる。

分子の配向が 2 次元面内に制限されているのなら、2 次のオーダーパラメータは $S_{2(2D)} = 2\langle \cos^2 \theta - 1 \rangle$ となる。マジックアングルは 45 度となる。SmC 相などの薄セル

で表面の影響により分子の配向が分子が基板に平行になる2方向に制限されている時や、ラビングや偏光照射による表面配向を議論するときについては、2次元のオーダーパラメータを使うべきである。