

1 配向状態を作り出す相互作用

液晶相を形成する分子は細長いものや平板状のものなど、異方的な形状をしており、分子間相互作用に対しても、異方性が大きな影響を与えるのは想像しやすいことである。その異方性がどのように配向状態を安定化させるかについては、大きく、異方的な引力を考える道筋と、分子間の接触による進入禁止領域の存在を考える道筋がある。ここでは、定性的な議論として両者の基本的な考えを紹介する。

1.1 異方的分子間相互作用による液晶形成

多くの液晶分子には剛直なコア部分とフレキシブルなアルキル鎖部分がある。コア部分にはフェニル環などの芳香族環が含まれていることが多い。こうした分子の相互作用を考えると、フェニル環同士が平行になる方がフェニル環とアルキル鎖が接する場合や、フェニル環部分が平行ではない角度で重なる場合よりも分子間相互作用は強く、ポテンシャルエネルギーもより低く安定な状態であろうと想像できる。

実際のポテンシャルは分子間の引力なので、一つの分子に注目した場合に、周囲の分子との位置関係に依存する。コンピュータを使った分子動力学計算は、まさに個々の分子に影響を与える力を計算して分子の運動を定め、最終的に、その条件での安定状態を求める手法である。コンピュータなしでこの問題を扱う時には、2つの簡略化を行う必要がある。その簡略化が正当なものであるかは、簡略化して組み立てた理論が実際の現象をきちんと説明できるかによって判断される。

一つ目の簡略化は、周囲の分子の影響を平均として扱う事である。着目する分子に働く力は、その周囲の分子の位置と配向に依存する。当然、個々の分子に働く力はダイレクターからの角度が同じでも違う。しかし、個々の分子の状況をいちいち考えることは不可能なので、個々の分子に働く力は、ダイレクターからの角度と、オーダーパラメータにのみ依存すると近似する。これは、平均場近似と呼ばれる。

二つ目はポテンシャルの角度依存性に関する事で、ポテンシャルの角度依存をダイレクターと平行な方向で最小、垂直な方向で最大のなめらかな簡単な関数であると仮定する事である。例えば、 $\sin^2 \theta$ のようなポテンシャルを用いる。このような過程のもので、ダイレクターから θ 傾いた分子のエネルギーは、ダイレクター方向を向いた分子に比べて

$$\delta E = P_2 A \sin^2 \theta \quad (1)$$

だけ大きくなる。ここで A は適当な定数である。この式で注目することは、2次のオー

ダーパラメータ P_2 が含まれていることである。

P_2 項がなく、ポテンシャルが $A \sin^2 \theta$ の形で存在する場合には、 A の大きさと温度により、 $\theta = 0$ 方位を配向軸とした分布が定まる。温度が一定なら、配向の程度は A に依存し滑らかに変化する関数となる。

これに対して、 P_2 が含まれる場合には、不連続な配向変化が生じる。 P_2 がある有限値である状況から、 A を僅かに減少した状況を考えてみよう。 A の減少に伴い、配向の程度は低下するので、 P_2 も低下する。その結果、配向規制力も A の減少以上に低下し、さらなる P_2 の低下が生じる。正のフィードバック効果が生じている。出発点によっては、有限の P_2 で落ち着くが、臨界的な P_2 値の場合は、フィードバック効果により P_2 が 0 になるまで低下する。実際に不連続な変化が生じるかは計算により確認される。

A/kT を横軸に縦軸に P_2 を取ったグラフを示す。高温側では $P_2 = 0$ であったのが、ある温度で、 P_2 が有限値に転移し、降温にともない P_2 は上昇する。この傾向は実際の等方相-N 相の転移に合致するものである。

1.2 進入禁止領域の存在による液晶形成

ネマチック液晶の形成に関するもう一つの理論では分子が違いに入り込めなくなる進入禁止領域の存在を考える。通常の球形分子でも、二つの分子の距離がファンデルワールス半径の 2 倍を超えて接近することはない。分子同士が接触すれば斥力が働くからである。分子の形状が球から外れている場合には、分子同士の方向関係により最小接近距離は変化する。棒状の分子の場合、互いに平行なら、棒の直径程度までは近づけるが、互いに垂直だと棒の長さの半分程度までしか近づけなくなる*1。

大雑把に計算すると、2つの長さ L 、直径 D の円筒が同じ向きに並んでいる場合には、2つの円筒の重心は横方向には D まで、縦方向には L まで近づける。1番目の円筒の周囲で2番目の円筒の重心が入ることの出来ない空間（排除体積）の体積を求めると、

$$V_{//} = \pi D^2 2L \quad (2)$$

となる。2つの円筒のなす角が直角の場合には体積は

$$V_{\perp} \sim 2DL^2 \quad (3)$$

程度となる。より一般には $L \gg D$ の場合には

$$V = 2L^2 D |\sin \theta| \quad (4)$$

*1 振れ配列はとりあえず考えていない。

となる。

希薄な溶液中に棒状分子が存在しているような状況を考える。棒状分子同士には接触する時以外は相互作用はないものとする。分子は異方的なものなので、方位に関する自由度がある。分子の方位が揃うより、ランダムに分布する方がエントロピーは大きく、他に制限要因がなければ、分子の方位がランダムに分布するのが自由エネルギー最低である。

一方、分子の重心位置に関しては、円筒が平行に並ぶ方が排除体積が少ないため、分子の重心位置が存在出来る範囲（全容積-排除体積の和）は分子が平行に並んだ方が広がる。このため、重心位置の配置に関するエントロピー（パッキングエントロピー）は円筒が平行に並ぶ方が大きくなる。その程度は、円筒粒子長さ/直径比との濃度に依存する。濃度が高くなるほど、分子が円筒ではない場合の重心範囲が狭くなるため、ある程度以上の濃度で、配向エントロピーとパッキングエントロピーの逆転が起こる。ライオトロピック液晶に対する計算では、溶液中での棒状分子の体積分率 Φ が、 $\Phi \geq 4.5D/L$ で N 相、 $\Phi \leq 3.3D/L$ で等方液体となり、その間の分率では N 相と等方液体相が共存する*²。

異方的な引力による配向のモデルでは、温度変化により等方相から液晶相への転移が生じたが、配向エントロピーとパッキングエントロピーの競合による排除体積効果による転移では、温度の項は競合する 2 つの要因に対して同じ影響を与えるため、等方相状態から配向状態への転移に、原理的に温度依存性は生じない*³。

2 相転移

上記の無配向状態から配向状態の変化などのように、状況の変化により、物質の相が変化することを相転移 (phase transition) という*⁴。ここまでで紹介したように、液晶には多くの相が存在する。それ故、液晶研究においては多様な相転移が観察される。相転移は物性物理学の研究対象として伝統的に興味を持たれている現象である。

上述の 2 例ではいずれも、等方的な状態から不連続にある配向秩序を持った状態へと変化した。このように、変化が不連続で生じるものを 1 次転移という。それに対して、2 つの状態が連続的に変化していく 2 次転移も存在する。液晶相間の相転移や、転移に関わる前駆現象は液晶研究の一分野をなすものである。以下、転移に関する基礎的な知識を簡単

*² The physics of liquid crystals by P. G. De Gennes から

*³ 現実の系では分子のコンフォメーションの温度依存性を通して L/D が温度依存するために、温度依存が生じたりしても驚かない。

*⁴ 相転移は変化そのものに着目した表現である。変化後の構造に興味の中心がある場合には、相転移ではなく相変態という言葉が使われる。金属学における「マルテンサイト変態」といった用語がその例である。

にまとめる。

2.1 1次転移 (first-order transition)

1次転移は転移点において、エンタルピーやエントロピーなどの系の状態が不連続に変化する転移である。1次転移には潜熱があり、転移点で2つの相が共存する。また、準安定の過冷却、過加熱状態が出現することがある。相転移点を挟んだ2つの状態の自由エネルギーはエンタルピー (H) とエントロピー (S) を用いて

$$G_H = H_H - TS_H \quad (5)$$

$$G_L = H_L - TS_L \quad (6)$$

となる。ただし、 T は絶対温度である。転移点において、

$$G_H = G_L \quad (7)$$

なので、

$$H_H - TS_H = H_L - TS_L \quad (8)$$

である。転移点において自由エネルギーは等しいとしても、エンタルピーとエントロピーが2つの相でそれぞれに等しい必然はない。2つの相においてエンタルピーとエントロピーが異なっても、両者が相殺して自由エネルギーが等しくなればよい。これが1次転移の状況であり、系のエンタルピーとエントロピーは相転移点で不連続に変化する。

1次転移の典型例は水の沸騰と氷結である。エンタルピーの不連続性は転移にともなう潜熱 (latent heat) として観察される。沸騰でも、氷結でも大きな潜熱の出入りがある。潜熱があるため、一定の割合で系を冷却していくと転移点で系の温度降下は一時的に停止する。例えば、水を冷やしていくと過冷却が生じなければ、0度で氷になるが、最初に一部分が氷結し始め、水と氷の共存状態となる。その後、だんだんと氷の体積分率が増加し、最終的に全体が氷結すると、さらなる温度低下が始まる。

1次転移における2つの相の自由エネルギーの温度依存を図1に示す。横軸が温度で縦軸がエネルギーである。自由エネルギーは $H - TS$ のようにエンタルピーとエントロピーに温度がかかった項で形成される。相転移以外の温度ではエンタルピーに大きな変化がないとすると、2つの自由エネルギーの傾きはそれぞれの相のエントロピーに対応する。図から容易に理解できるように、高温側の相のエントロピーは常に低温側の相よりも

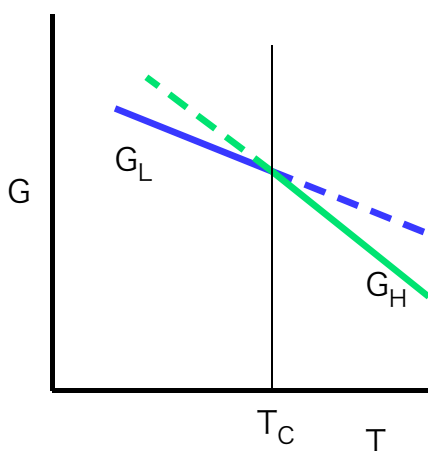


図 1: 1次転移の自由エネルギーの温度依存

大きい。

図で、2つの相の自由エネルギーが等しくなる温度が相転移点である。ただし、図では、それぞれの状態が相転移温度を超えたところまで破線で描かれている。これは、準安定状態 (metastable state) の存在を意味している。図では、準安定状態を示す破線は両方の相とも同様に存在している。しかし、水と氷の相転移を考えると、0 °C以下の過冷却水 (supercooled water) は容易に実現できるが、0 °Cより高温で平然と存在する氷を見たことがある人は、いないのではないかと思う。これは、世の中に存在する全ての氷が体積が無限大の完全な単結晶ではないためである。多結晶体 (polycrystal) を考えると、結晶粒界 (crystal grain boundary) は常に乱れた状態であり、そこには高温側の相の核となる状態が存在している。このため、熱力学的平衡温度以上では、その場所から高温相への転移が始まるので、準安定な過加熱状態は出現しない。対照的に、冷却時には、低温相の核 (crystal nuclei) が存在していないので、過冷却が生じる。結晶-液体転移では、過冷却方向にのみ準安定状態が出現するが、液体-気体転移では過加熱状態も出現する。準安定である過加熱状態が、何らかの刺激により安定状態に変化するとき生じるのが突沸 (bumping) である。

以前に示した P-T 相図では、気体と液体の相境界線には臨界点があり、それより高圧・高温側では両者の区別が付かない状態となっていた。液晶相についても 1次転移が臨界点を境に連続変化へとなる状況のから区別がつかない状況になる事例が存在する。ブルー相?は局所的にはらせん構造を持っているが、らせん構造は、ブルー相 I や?のような格子を組むことはなく、アモルファス状態になっている。アモルファス構造には短距離秩序し

か存在しない。アモルファス構造の短距離秩序よりらせん周期が短ければ、らせん構造は認識できるが、短距離秩序がらせん周期より短くなると、らせん構造は存在できなくなる。ブルー相[?]は昇温にともない、短距離秩序がらせん周期より短くなると等方相と区別がつかなくなる。

2.2 2次転移 (second-order transition)

1次転移に対して2次転移では転移にともなう潜熱はない。このため転移点で無限小の熱の出入りにより系は共存状態を経ることなく、一方からもう一方の相へと変化する。2次転移では過冷却や過加熱を伴うことはない。また、転移点近傍で大きな揺らぎが観察される。

2次転移では転移点で、高温側の相と低温側の相で自由エネルギーが等しい上に、エンタルピーやエントロピーの値も等しい。このような相転移を高次相転移 (higher-order transition) と呼ぶ。エンタルピーに変化がないので、この相転移では潜熱の出入りが無い。つまり、このような相転移においては、冷却や加熱時に転移点で物質の温度が一旦は一定になることなく連続的に変化する。図2に2次転移の自由エネルギーの温度依存性を示した。1次転移とは異なり転移点で2つの相の自由エネルギーは滑らかに接続する。エントロピーは連続に変化し、潜熱も存在しない。1次転移とは異なり、準安定状態の存在を示す破線も存在していない。

2次転移では転移点で2つの相の自由エネルギーは滑らかに接続するが、曲率が不連続に変化する。曲率は、自由エネルギーの2階微分で、物理的には比熱 (specific heat) 等に対応する。曲率が不連続に変化するのとは、転移点において比熱が不連続変化することを意味している。一般に自由エネルギーのn階の温度（または圧力）微分が初めて不連続に変化するか、発散する転移をn次相転移と呼ぶ。

連続転移が起こるためには、二つの状態が明確に区別出来、かつ連続的に変化できる必要がある。例として、正方形から長方形への転移を考えよう。正方形は4回回転対称性を持っているのに対して、長方形は2回回転対称性しかない。正方形から長方形への変形は1組の辺の長さのみを変化させればよいので、連続的な変化が可能である。つまり、辺の長さの変化量はいくらかでも小さくできる。しかし、極めて微小な変形があったとしても、実験的に確認は困難かもしれないが、系の対称性は不連続に変化しており、正方形であるのか長方形であるのかは原理的には問題なく決定できる。辺の長さの差を長い方の辺の長さで規格化した値を状態を示す量（オーダーパラメータ）とすると^{*5}、正方形では0で長

^{*5} このオーダーパラメータは、配向秩序を示す S_2 とは物理的な意味は異なる概念である。ただし、等方相

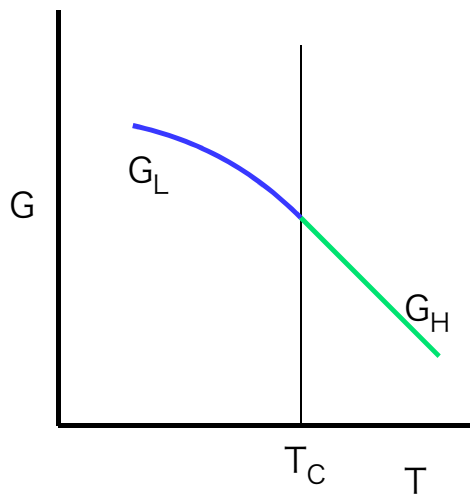


図 2: 2 次転移の自由エネルギーの温度依存

方形になると 0 より大きな値となる。連続転移が可能は場合には一方の相で 0 で、もう一方の相で 0 ではなくなるような、系の対称性と密接に関連したオーダーパラメータを定義できる*6。

連続変化のもう一つの例としてネマチック-スメクチック A 相転移を考えよう。N 相でも SmA 相でも配向ベクトルの方向は同じであるが、N 相では並進対称性 (translation symmetry) があるのに対して、SmA 相は周期構造故に並進対称性が破られている。この転移の場合は空間での密度の差をオーダーパラメータとする。N 相では密度は一様でオーダーパラメータは 0 である。SmA 相では密度の周期的な分布があり、オーダーパラメータは 0 ではなくなる。この転移においても、オーダーパラメータの値は 0 から有限の値に連続的に変化できる。そして、オーダーパラメータが 0 でなければ、どんなに小さな値だったとしても N 相ではなく SmA 相であり、実験的には周期的な回折スポットの出現により、その存在を確認できる*7

からネマチック相への転移を考える場合は、配向秩序のオーダーパラメータである S_2 が転移のオーダーパラメータにもなる。

*6 気体と液体の相転移は 1 次転移であるが、超臨界状態から臨界点を通して、相境界線の上を動く場合は、臨界状態の 1 相から臨界点を越すと 2 相共存となり、内部の密度差をオーダーパラメータとすれば、0 から連続的に有限値となり、2 次転移となる。臨界点近傍の高温側では密度の大きな揺らぎが生じる。このような連続転移は、層流と乱流の間でも発生する。

*7 この議論には微妙なところがある。現在では、屈曲型分子からなるネマチック相で、ネマチック相であるにもかかわらず、SmC 的な回折ピークが現れる場合があることが知られており、これは cybotactic N 相などと呼ばれている。この状態には、長距離の 1 次元周期構造は存在しておらず、回折実験で何を見ているのかも含めて謎の部分がある。

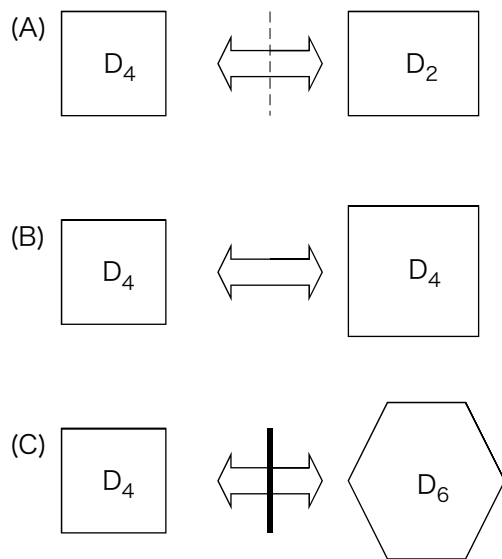


図 3: 正方形と長方形は対称性が変化するが連続的に移り変わる。正方形の大きさを連続変化する場合には、状態が変化したと判断できる特異的な点を定義できない。正方形から六角形には連続的に移り変れない。

2つの相の対称性に変化がない場合には、片方の相で0でもう一方の相で有限の値を持つオーダーパラメータを定義出来ない。例えば、液体と気体の相転移を考えると両相で並進・回転対称性は変化しておらず、これらの関連づけたオーダーパラメータを定義出来ない。通常は気体と液体の違いは密度（あるいは平均分子間距離）であるが、気体の密度は有限であり、密度変化だけからは、臨界状態の存在を考えれば、どちらの状態であるかを指定することは出来ない。それにも関わらず、液体と気体の間で相転移が確認できるのは、不連続な相転移が発生し、密度が不連続に変化するからである。つまり、系の対称性が同じ場合には不連続な相転移しか起こりえない。

また、2つの相の対称性が全く異なる場合も不連続な相転移しか出現しない。例えば、正方形の格子から六方格子の状態への相転移を考えてみよう。格子位置の無限小の変形により正方形を六角形にできないのは自明のことである。

2次転移点近傍では大きな揺らぎが生じると上に記したが、例えば、SmA相からSmC相へ2次転移する液晶系では、転移点近傍でチルト角 θ の揺らぎが大きくなり、また緩和周波数が低周波側にシフトすることが知られている*⁸。

*⁸ チルト角はSmA相では 0° でSmC相では0より大きな値となり、この転移のオーダーパラメータである。2次転移点近傍で大きな揺らぎを示すのは、転移のオーダーパラメータ変化に対して、微係数が0で

緩和周波数の低周波側シフトは Critical Slowing Down(臨界減速)と呼ばれ、2次転移に特徴的な現象である。緩和周波数の低下は復元力の減少により生じており、その運動を引き起す外場に対して大きな応答を示すことになる。例えば、常誘電体から強誘電体へと2次転移するチタン酸バリウムでは転移点近傍で大きな誘電率を示すことが知られている。

3 現象論 (phenomenological theory) と分子論 (molecular theory)

物質は原子や分子から成立っているため、物質の融解や液晶相の発現などを厳密に扱うためには、分子間の相互作用を取入れた理論が必要となる。このような理論を分子論と呼ぶ。上で定性的に扱った異方的引力による液晶の形成も、粗い議論であるが分子論に分類されるものである。この例からも分かるように、分子間の相互作用といっても、現実には、分子内の双極子など、ある程度のモデル化をした上で、平均的な相互作用の計算が行われるのが一般的である。それでも、モデル化を通して、ある液晶相が発現するのに、分子のどのような特性が重要であるかといった知見が得られる。

分子論とは対称的に、個々の分子の特性には着目せずに、液晶としての巨視的な物性値をもとに構築される理論もある。このような理論は現象論と呼ばれる。現象論からは、分子設計などに関する知見は得られないが、その一方で、個々の分子の特性からは離れた一般的な議論が行われるために、汎用性のある知見が得られる。センスの良い物理学者が現象論を使うと、ネマチック液晶化合物の等方相での磁場誘起複屈折の温度依存性が魔法のように導き出されたりする。以下、現象論の基本的な考え方を液晶の相転移を題材に説明する。

4 ネマチック液晶の相転移の現象論

等方相-ネマチック相間の転移を考える。液晶の配向秩序度 S_2 が等方相では0でネマチック相では1以下の有限な値となることから、 S_2 を相転移のオーダーパラメータとして用いることにする。等方相では $S_2 = 0$ であるが、外部電場が印加された状況下では分子はある程度配向するので、配向秩序は有限の値となる。しかし、電場を切れば配向秩序

ない物性値である。SmA から SmC への転移で層間隔は変化するが、 0° 近傍でチルト角が揺らいでも、 $d \cos \theta / d\theta$ は $\theta = 0$ で0であるので、層間隔は実質的に変化なく、揺らぎは実質的に存在しない。

はすぐに 0 へと戻ってしまう。自由エネルギーを S_2 で展開すれば、 $S_2 = 0$ で最小となる。逆に、ネマチック液晶では S_2 が有限の状態が実現しているので、自由エネルギーを S_2 で展開した場合には有限の値で自由エネルギーが最小となる曲線になる。温度の関数として S_2 の極小が 0 から有限へと移行する関数を考えれば、相転移を記述できそうである。自由エネルギーが S_2 で、どのように展開できるのかとか、どのような温度依存性を持つかは分からないが、相転移近傍では S_2 が 0 に近いことを考えると、冪級数 (べききゅうすう) 展開 (power series) して低次の項を使えば、何らかの有益な知見が得られそうである。

0 で最小のポテンシャルのためには S_2 の 2 乗項が必要である。 S_2 の 1 次の項が存在すると、最小は $S_2 = 0$ ではないところとなってしまう、等方的な状態とは相容れないので、1 次の項は存在しない。続いて 3 次の項を加えると、3 次の項の符号により、正か負の無限大でエネルギーが無限小になってしまう。それを阻止するためには、係数が正の 4 次の項を加える必要がある*⁹。転移点より高温では配向秩序は 0 で、転移点近傍でも、それほど大きな値ではないことを考えると、高次の項の寄与は小さくなっていくはずなので、とりあえず、4 次の項までで自由エネルギーを以下のように記述する。

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2} S^2 + \frac{C}{3} S^3 + \frac{D}{4} S^4 + \dots \quad (9)$$

となる。ここで、 $B(T)$ は温度依存性のある項で、この項の変化によりポテンシャル形状が変化する。通常は、温度に対して線形の $B(T) = \alpha(T - T^*)$ のような温度依存性を仮定する。 C は負の定数で D は正の定数である。 C を負値とするのは、 S の値が正の側に極小点があるためである。

転移にとって重要な 3 つの B の値を考えることができる。まず 1 点目は

$$\begin{aligned} C^2 - 4B(T)D &= 0 \\ B(T) &= C^2/4D \end{aligned} \quad (10)$$

になる $B(T)$ の値で、この時、自由エネルギーの曲線は図 4-2 のように、 $S_2 = 0$ で極小であると同時に、 $B(T) = C^2/4D$ で傾きが 0 となる。そして、 $B(T)$ がこの値より小さくなると、図 4-3 のように $S_2 = 0$ 以外の S_2 値に第 2 の極小の値が出て来る。つまり、有限の S_2 値の状態が準安定状態として存在するようになる。

*⁹ 相転移の現象論をすでに知っている人は 3 次の項を入れることに疑問を感じるだろうと思う。3 次の項は、2 次の配向秩序度が正負で物理的に異なった状態に対応しているために必要となる。そして、展開の 3 次の項が入ることにより、等方相 - ネマチック相相転移は必然的に 1 次相転移であることになる。実際、等方相 - ネマチック相転移は潜熱は小さいものの 1 次転移であることが知られている。

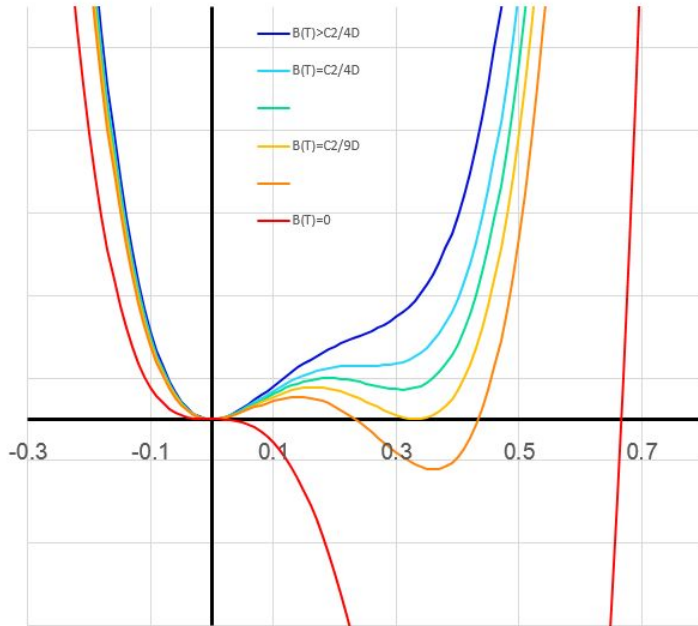


図 4: $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。高温側では $S_2 = 0$ が最小だが、ある温度以下で 2 箇所の極小が生じ、 S_2 が有限の位置のポテンシャルが最小へと変化していく。

2 番目の重要な点は、

$$C^2/9 - (4B(T)/2)(D/4) = 0$$

$$B(T) = 2C^2/9D \quad (11)$$

で、この時には $S_2 = 0$ と $S_2 = -2C/3D$ で自由エネルギーの値が等しくなる。定義上の相転移温度である。

3 番目の重要な点は、

$$\sqrt{C^2 - 4B(T)D} = -C$$

$$B(T) = 0 \quad (12)$$

となる点で、この温度までは存在していた $S_2 = 0$ のポテンシャルの極小が、完全に消失する温度である。つまり、この温度以下では $S_2 = 0$ の状態は、完全に不安定になる。

ポテンシャルがこのような変化を示す時に、温度変化に対して系がどのような応答をするのかを少し考えてみよう。熱力学的な転移温度は、二つの状態の自由エネルギーが等しくなったときである。しかし、この状態では 2 状態の間にポテンシャルバリアが存在する。このために、この状態から温度が低下しても、熱力学的な安定状態への変化が抑制されて、準安定状態が保持されることもある。これが、過冷却である。実際に、水を徐冷し

た場合に過冷却が生じるのはよく知られた事実である。では、過冷却に下限がないかという、少なくとも、この簡単なモデルからは、 $\sqrt{C^2 - 4B(T)D} = -C$ 以下では、準安定状態はもはやエネルギー極小ではないために、それ以上は状態を保つことが出来なくなる。過冷却温度には下限があることになる。

ここまでの話は単に自由エネルギーを4次の項まで展開して、温度とともにエネルギー最小となる2次の配向秩序度を計算しただけの話であるが、この単純な話から配向秩序の温度依存性についての議論が可能となる。等方相からネマチック相への転移の潜熱は小さい。このことは、2つの状態が比較的近いことを示唆している。実際、等方相 - ネマチック相相転移は、ほとんどヒステリシスは観察されず、また転移点近傍で、配向秩序度の揺らぎに起因する現象が見られるなど、2次転移点近傍に見られる挙動も見られる。後ほど改めてふれるが、このような1次転移を弱い1次転移と呼ぶことがある。

自由エネルギーの式より、自由エネルギーが極小となる配向秩序度の値は、

$$S = \frac{-c \pm \sqrt{C^2 - 4DB(T)}}{2D} \quad (13)$$

となる。 $C^2 < 4DB(T)$ となる温度領域では、配向秩序度は転移点からの温度差の平方根で変化することが期待できる。ただし、この時の温度 T は転移点からの温度差ではなく、仮想的な2次転移温度からの温度差となる。測定温度範囲で密度が一定であるとすれば、屈折率や誘電率の異方性は2次の配向秩序度と線形な関係があるので、異方性の温度依存性を測して、上記の関数でフィットすれば、配向秩序度が評価できる^{*10}。

5 SmA-SmC 相転移の現象論

SmA-SmC 相転移では転移点においてチルト角が0度から有限の角度へと変化するが、変化が連続な場合と不連続な場合がある。連続な場合には、チルト角は転移点からの温度差の平方根に比例して増加し、最終的には25度程度となる。それに対して不連続に変化する系では、転移点で、チルト角は一気に30度台の値となる。

連続転移する場合と不連続転移する場合で、何が異なっているのかについては、現象論は何も教えてくれない。単に現象に適合するように、パラメータを選択するだけである。それでも、転移に伴い生じる事については（特に2次転移の場合は）、思わぬ知見を与えてくれる。

*10 配向秩序度の章の伏線の回収

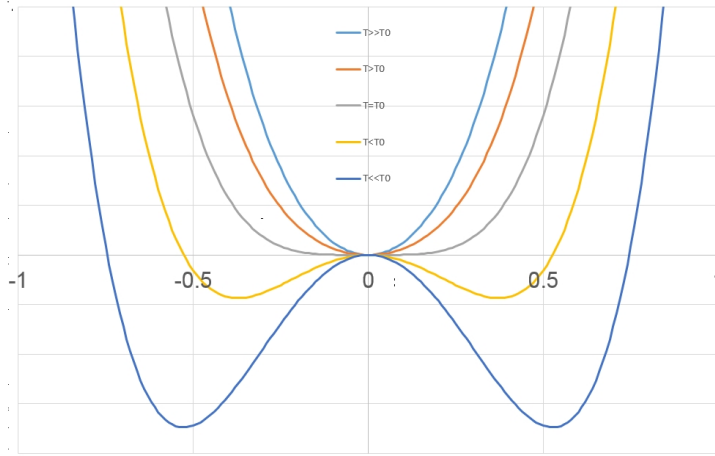


図 5: SmC の 2 次転移における $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。高温側では $S_2 = 0$ が最小だが、相転移温度でポテンシャルは平になり、それ以下の温度で $S_2 = 0$ は極大となる。

5.1 2 次転移

SmA 相は対称性が D_∞ であり、SmC 相の対称性は C_2 である。SmA から SmC への対称性の変化は円筒の上下を横にずらすことにより実現できる。ずれ変化は連続であるが、ずれが生じたとたんに対称性は変化する。2 次転移となる条件を満たしている。

SmA 相は分子が層法線方向を向いており、層法線からの傾きであるチルト角 θ は 0° である。SmC 相ではチルト角は 0° より大きな値となる。チルト角 θ は高温相では 0° 、低温相では 0 より大きな値であり、転移のオーダーパラメータとして使える。

等方相-ネマチック相転移と同様に、自由エネルギーをオーダーパラメータで展開する。等方相-ネマチック相転移では、転移のオーダーパラメータとして用いた S_2 が正負で物理的に異なる状況に対応するために、3 次の項が必要であったが、SmA-SmC 転移では転移のオーダーパラメータ θ の正負は倒れる向きに対応するもので、正負で物理的には等しい状況に対応している。このため SmA-SmC 転移では 3 次の項は展開には入らない。定数項を省略して、自由エネルギーは次式で書表わされる。

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2}\theta^2 + \frac{D}{4}\theta^4 + \dots \quad (14)$$

ただし、 $B(T) = a(T - T^*)$ で a は正の定数である。

温度 T が T^* 以上の場合には 2 乗項の係数は正であり、これより、 $\theta = 0$ の時に系の自由エネルギーは最小になる。一方温度 T が T^* 以下の場合には、自由エネルギーの最小値は

オーダーパラメータが

$$\theta = \pm \sqrt{\frac{a}{D}(T^* - T)} \quad (15)$$

の時となる。これより、 $T = T^*$ の時に θ は 0 で温度の低下にともない、チルト角は転移点からの温度差の平方根に比例して増加する。実際に、2 次転移を示す SmA-SmC 相の SmC 相におけるチルト角は、この式に合致する温度変化を示す (図 5)。

転移温度では、ポテンシャルは 4 次関数となる。エネルギー最小となるのはオーダーパラメータが 0 の地点であるが、傾きも曲率も 0 である。このため、僅かな熱エネルギーで、オーダーパラメータであるチルト角が大きく揺らぐ事ができる。

5.2 1 次転移

2 次転移する SmA-SmC の極角変化は上式と合致すると記したが、SmA-SmC 転移が 1 次転移となる場合もある。その時には極角 θ は 0 から不連続に有限な値へと変化する。1 次転移を現象論で扱う場合には、自由エネルギーの展開を 6 次まで行う必要がある。すなわち

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2}\theta^2 - \frac{D}{4}\theta^4 + \frac{F}{6}\theta^6 \quad (16)$$

$B(T) = a(T - T^*)$ で a は正の定数であるのは 2 次転移の場合と同様である。なお、4 次の項の係数は負となる。

転移温度より十分高温では、ポテンシャル曲線は素直に下に凸の曲線で $\theta = 0$ がエネルギー最小となる (図 6)。しかし、

$$a(T - T^*) = \frac{D^2}{4F} \quad (17)$$

で曲線に変曲点を生じ、それより低温では原点の他に 2 つの極小を持つ状態となる。原点以外の極小値は温度低下とともに小さくなり

$$a(T - T^*) = \frac{3D^2}{16F} \quad (18)$$

で原点の値と等しくなる。この温度が転移点となる。これ以下の温度では有限の θ の方が低エネルギーとなるが、2 つの極小の間にポテンシャル障壁があり、エネルギーの高い方も準安定状態として存在しうる。

転移点においても、それぞれのポテンシャルの底は、2 次関数で記述できる形状をしている。これは、1 次転移においては転移前駆現象として揺らぎが見られないことと対応し

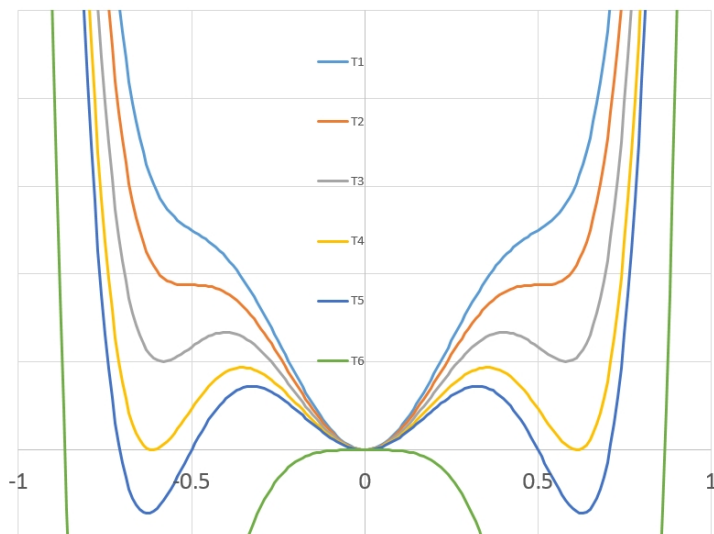


図 6: SmC の 1 次転移における $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。ネマチックの場合と同様に、準安定状態が出現する。オーダーパラメータが有限の極小の値はあまり温度依存性を示していない。実際、1 次転移する SmC のチルト角は 30 度台であり温度依存性を示さない。

ている。

6 現象論による外場効果の扱い (電傾効果)

現象論の応用の一つとして、SmA* - SmC*相転移に対する電場の効果を検討する。SmA*相において配向ベクトルは基板に平行な面内に (層は基板に垂直に) 配向しており、外場の印加や転移により層の構造変化はないものとする。電場と液晶分子の相互作用を考えると、極性相互作用と、誘電異方性による相互作用の 2 つが考えられる。前者は電場に比例し、後者は電場の二乗に比例する。ここでは、電場があまり大きくない状況に話を限定し、2 乗に比例する誘電異方性の項は無視する。SmA*における電場によるチルト角変化は電傾効果 (electroclinic effect) と呼ばれている。

電場下で、自由エネルギーは

$$F(\theta, T) = F_1 + \frac{B(T)}{2}\theta^2 + \frac{D}{4}\theta^4 - E\theta \quad (19)$$

となる。最後の項が電場による項で、電場によりエネルギーが低くなる方向に分子が傾くと考えているので、負の符号がかかっている。E は比例係数も含めた電場である。

θ の 1 次の項が入っているために、本来の転移温度以上でも θ が有限の値で自由エネル

ギーが最小になる。転移点より、それなりに高温側では、ポテンシャルの底は 2 次曲線になっていると考えて良いだろう。この場合は θ の 4 乗の項をとりあえず無視できる。すると、上の式の微分は $F' = B(T)\theta - E$ となり、これより、 $\theta = E/B(T)$ がエネルギー最小を与える θ となる。この式はキラル分子からなる SmA 相では、電場に比例したチルト角が生じ、そして、相転移点に近づくと、 $B(T)$ が 0 になるので、同じ電場でのチルト角が大きくなっていく。この式に従えば、転移点で $B(T)=0$ となるので、チルト角は発散してしまうが、もちろん、転移点より上という条件下で無視した θ の 4 乗項があるので、転移点でもチルト角が無限に発散することはない。

7 転移前駆現象

現象論で 2 次転移を扱う場合には、転移点でポテンシャルの 2 乗項が 0 となるために、ポテンシャル形状は 4 乗項のみで 0 点付近では曲率が 0 のカーブとなる。このことは、オーダーパラメータが変化してもエネルギー変化が殆ど生じない状況が出現していることを意味している。

もちろん、これは、実際の物の状況を一切考慮しない、数式の上の話であるのだけでも、実際にも 2 次転移の相転移点近傍では、オーダーパラメータの大きな揺らぎが観測される。高温側におけるオーダーパラメータの揺らぎにともなう事象は転移前駆現象 (pretransitional phenomenon) として知られている。

SmA*-SmC*転移点近傍では、上に示したように、大きな電傾効果が観測されるが、その元となるのは、チルト角の大きな揺らぎである。チルト角の揺らぎは SmA 相でも SmC*相内でも観察されるものであるが、転移点に向けてポテンシャルの 2 次項の係数が低下すると、復元力が低下するために揺らぎの周波数が低周波へとシフトしていく。このように転移点で緩和周波数 (relaxation frequency) が 0 へと向って低下する運動をソフトモードと呼ぶ。

自由エネルギーをオーダーパラメータで展開しただけで、このような振る舞いが予言できるというのは、なかなか驚くべきことである。しかも、この議論は、実際の物質の転移のメカニズムには一切踏み込んでおらず、一般性の高いものである。

転移前駆現象には、揺らぎの他に、転移後の相の特性が転移前の相の特性に影響を及ぼすものもある。具体的にはコレステリック液晶-SmA 液晶の 2 次転移近傍で見られる、らせん周期の急激な発散である。転移点に近づくとつれて、コレステリック液晶中に SmA 液晶の構造秩序が生じ始め、SmA 相の層構造故に、ツイストとベンドの弾性定数が大きく

なっていくことによっている^{*11}。このためコレステリック液晶の自発的なツイスト構造は維持出来なくなり、転移点に向けてらせん周期が発散していく。

この現象を利用したのが液晶温度計である。選択反射領域が紫外にあるコレステリック液晶は可視領域では無色に見える^{*12}。しかし、温度低下により SmA 相への転移が近づくと、急激なピッチの伸びが生じ、狭い温度範囲で選択反射が可視領域となる。つまり、特定の温度範囲で呈色する。混合液晶の混合比率の変化により SmA への転移温度が系統的に異なる液晶を用意すれば、それぞれ、異なる温度範囲で呈色し温度計となる。

8 弱い 1 次転移

1 次転移の転移点では、各々のポテンシャル極小の底は 2 次曲線で近似できる形状であるために、ソフトモードは存在しないし、転移前駆現象も原理的には発生しない。

しかし、2 つの極小の間の障壁が熱による擾乱よりも小さい程度であるような場合には、1 次転移においても、大きな揺らぎを含む転移前駆現象が見られる場合がある。このような転移は液晶業界では「弱い 1 次転移」と呼ばれている。

弱い 1 次転移の代表例は等方相-ネマチック相転移である。この転移は、ネマチックオーダーパラメータが正負で物理的に異なる状況に対応することから、現象論で扱くと 1 次転移となるし、実際にも 1 次転移となる。しかし、この転移に伴う潜熱は小さく、電傾効果と同じような現象が観察されることが知られている。

9 転移のエントロピー変化と液晶の状態

弱い一次転移に関して、等方相とネマチック相の 1 次転移における潜熱は小さいものであると記したが、相転移時の潜熱の大きさは、2 つの相の状態の違いを反映したもので、一方が既知の場合には、もう一方の状態を推測する判断材料の 1 つとなる^{*13}。

1 次転移では高温側の相のエントロピーが低温側の相より高いため、昇温過程において

^{*11} ツイストやバンドは液晶の配向ベクトルの空間変化のモードの名称。詳細は液晶の弾性のところを参照のこと。

^{*12} 選択反射は、コレステリック液晶のラセン周期を p 、平均屈折率を n とすると $\lambda = np$ を中心に生じる干渉による反射構造のこと。可視域では色調が見え、構造色の一例となる。詳細は別途説明予定

^{*13} 潜熱が状態の違いを反映すると記したけれども、2 つの相の状態の違いは、より正確にはエントロピーの違いであるの潜熱を転移温度で割った、エントロピー変化での比較の方が望ましいのであろうと思う。ただ、多くの場合、論文で示されるデータは DSC 等で測定された潜熱で、また、転移温度も絶対温度で、倍程度以下の違いであるため、おおざっぱな議論では潜熱をそのまま使っても、大きく誤ることはないだろうと思う。

は吸熱、降温過程においては発熱ピークとなる。実際の試料の測定を行っていると、昇温時に吸熱ピークが見られる場合もある。これは、吸熱ピーク前の状態が準安定相で、それが、その温度における安定相へと転移したものである。このような事が生じるのは、降温時に安定相への転移が行われずに、準安定相の過冷却状態が続いていたのが、昇温過程で破れたということになる^{*14}。

1次転移では、転移は転移後の相の構造を持つ微結晶（結晶核）が出現して、それが成長して進行する。微結晶と転移前の相の間の相境界には余計な界面エネルギーが存在するため、微結晶は界面エネルギーの不利に打勝たないと成長できない。等方相とネマチック相では、両者の界面は滑らかに接続できるようなもので、界面エネルギーも小さいと想像される。それ以外の潜熱の小さな状態間でも同様で、このような場合には過冷却は殆ど生じ無い。一方、液晶相から完全な結晶相への転移では結晶と液晶の間に明白に境界が存在し界面エネルギーの存在するために、核生成にはエネルギー障壁があり、過冷却が生じやすい。ただし、一旦核が形成されると、低温側の相は急激に成長する^{*15}。

昇温時には過加熱が見られることは少ない。これは、完全な単結晶で無い限りは結晶粒界や表面が存在し、これらの領域での周期性は低く、高温側の相に近い状態であるために、高温側の相の成長拠点となり得るためである。

上記のような理由で、液晶相で降温時にしか出現しない相はモノトロピック相として、通常は準安定相であると考えられている。ブルー相の中には降温時しか出現しないモノトロピック相のものもあるが、これらは、熱力学的には安定相であるが、昇温時にはコレステリック相中にブルー相の核を形成することが困難であるために、コレステリック相が過加熱状態の準安定相として存在し続けている場合もあると予想している。

10 相と相の混合

気体でも液体でも結晶でも、均一状態の物質を相と呼ぶ。異なる相が共存する場合には、両者の間には相境界 (phase boundary) が存在し、両者は混ざり合わない。液晶においても、この規則は守られていて、ネマチック相と SmA 相など異なる相を接触させると両者の間には相境界が出現する。

「異なる相が混ざらない」というのは常に成り立つ規則であり、対偶の「混ざり合うな

^{*14} これは微妙な説明だ。同じ準安定相だったら、降温時には安定状態に移行せずに昇温時に安定状態に移行する理由が説明出来ない。もうすこしややこしい組み合わせを考える必要があるような気がする。

^{*15} 結晶の成長が極めて異方的で、側面での成長が抑制されるもの（屈曲型分子の B4 相）では、核が生成後も急激な成長は生じ無いかもしれない。

ら同じ相である」という規則も常に成立する。しかし、水と油を思い出せばすぐに納得できるように、同じ相であっても互いに混ざらない場合もある。

相の混和性 (miscibility) に関する上記の規則は、液晶の混和試験の基礎となる。混和試験では、未知の液晶相と既知の液晶相を接触させて境界の有無を調べる。2つの相が境界なしに混合すれば、未知の液晶相は既知の液晶相と同一相である。2つの相の間に境界がある場合には、2つの相は異なるものであるか、同一であるが混合できないかの何れかである。最初とは異なる既知の液晶物質を用いて混和試験を繰り返すこともある。

11 相図

液晶の種類を説明した章の最初に、P-T 相図を示した。P-T 相図は物質の状態が圧力と温度でどのように変化するかを示したものである。液晶でも P-T 相図が作られることはあるが、液晶研究においては、複数の物質を混合する事が多く、2種類（以上）の物質を混合した場合に、組成と温度により、どのような相が出現するかの相図が作られることが多い。

純物質では、圧力が定まっている場合に、相転移は定まった温度で生じる。一方、2成分系では、相転移温度に幅が生じる。これはギブスの相律 (Gibbs' phase rule) から導かれることである。ギブスの相律は

$$F = C - P + 2 \quad (20)$$

という式で表現される。ここで F は (示強変数 (intensive variable)) の自由度^{*16}、 C は成分数、 P は同時に出現している相の数である。純物質では、 $C = 1$ であるので、一つの相内では $P = 1$ より、 $F = 2$ となる。これは、温度と圧力を任意に変えられることを示している。結晶と液体が共存している条件では $P = 2$ なので、 $F = 1$ となり、圧力を定めれば温度は任意にはとれなくなる。そして3重点では $P = 3$ なので $F = 0$ であり、さだまった温度と圧力の組み合わせとなる相図上の1点のみで3相共存が成立する。

2成分系では $C = 2$ となるので、2相共存状態 ($P = 2$) でも、 $F = 2$ であり、このため、温度と圧力を独立に選べる。つまり、図7に示すように共存領域 (coexistence) が有限の幅を持つようになる。相境界は1本の線ではなく、2本の線に分離する。濃度/温度相図において、2相共存は有限な温度幅で可能であり、高温側の高温相/ (高温相・低温相共存) 境界線と低温側の (高温相・低温相共存)/低温相境界線がある相図となる。

^{*16} 示強変数は物質質量に依存しないパラメータ。温度や圧力は示強変数である。示強変数と対をなす言葉が示量変数 (extensive variable) で、こちらは物質質量に比例するパラメータである。

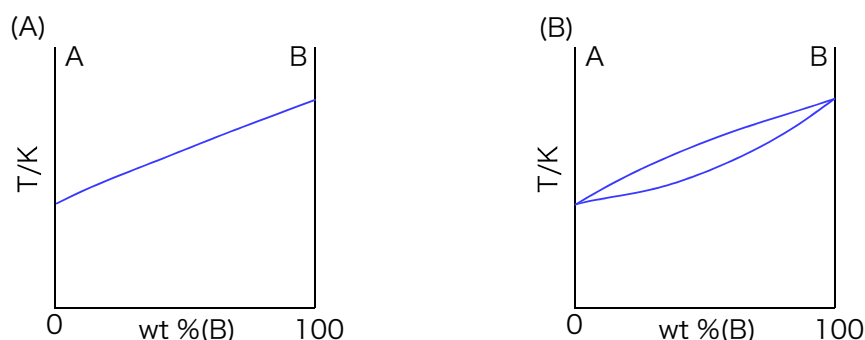


図 7: 混合系の相図。文献では (A) のように相境界が 1 本線で記されていることが多いが、厳密には、(B) のように 2 相の間には共存領域が存在し、相境界線は 2 本になっている。

ギブスの相律からは図 7(B) に見られるような共存域が幅をもつ相図となることが期待される。しかし、論文によっては図 7(A) のように幅のない 1 本線の相図である場合もある。1 本線相図となるのは共存域の幅が狭いためであるかもしれない。共存域に幅があるべき事は、あまり意識されていないように思えるが、意識しないことによる問題がないかは検討する必要があるように思っている。

ある温度域に渡って共存域が存在する場合に、高温により上側の相境界に到達した時点で出現する下側相の混合割合は、平均混合割合とは異なったものになる。また、上側相の組成も平均からずれるようになる。下側相と上側相の割合は天秤の原理に従って変化する。降温にともない、それぞれの相の組成と割合は連続して変化する。最終的には平均混合割合の下側相となるが、もし、共存領域で空間的に濃度分布が異なってしまうと、それが残存する可能性がある。

11.1 共晶混合物 (eutectic mixture)

図 7 ではどの組成からでも降温により等方相とネマチック相の 2 相共存域が出現した後、ネマチック相に転移するが、下側の相が結晶相の時などは図 9 のような相図も出現する。相境界線が 1 本しか見えないように見えるが、上から相境界線を越えると、ほぼ純粋な物質と高温側相に、天秤の原理の分率で分離する。相境界が 1 本なのではなく、幅広い共存域の存在を意味している。

一つの混合割合を除いては、2 相共存を経て下の相へと変化する。しかし、一つの混合割合では、純物質と同じように、温度幅を持たずに下の相へと転移する。この割合の混合

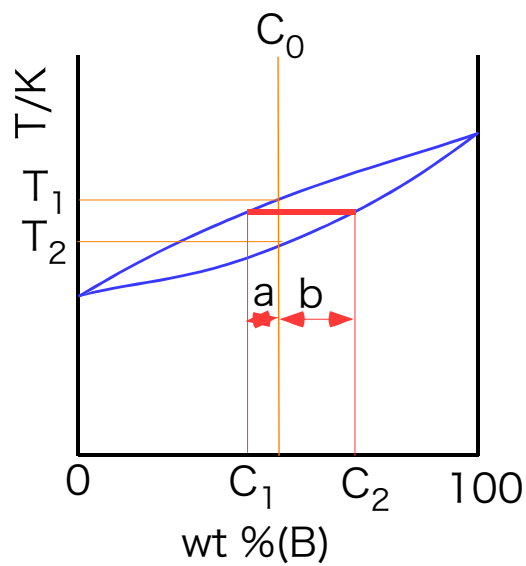


図 8: 相境界に幅がある場合の転移のようす。降温過程では T_1 で高温相と低温相の共存が始まり、 T_2 で低温相のみとなる。中間の温度域では高温相と低温相が共存するが、その時のそれぞれの相の混合割合と分率は天秤の原理で求められる。

物を共晶混合物と呼ぶ。

図は 2 成分混合系であるが 3 成分以上の混合系でも共晶となる混合割合は存在する。共晶状態では、特定の成分が析出したりすることなく、転移が生じる。例えば、E7 と呼ばれる混合液晶は 4 種類の異なる分子の共晶混合物である。

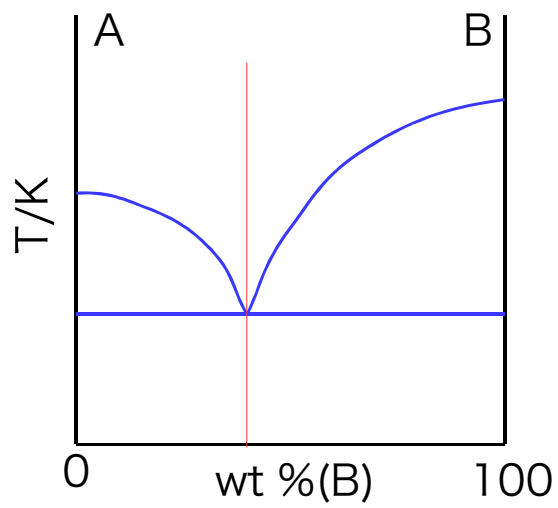


図 9: 共晶状態のある 2 成分混合系の相図。横軸は 2 成分の割合、縦軸は温度。