

第 1 章

中間相としての液晶

1.1 圧力 - 温度相図と臨界点

常温で液体の水を加熱すると 100°C で沸騰し水蒸気となり、冷却すると 0°C で凍結し結晶(氷)となる*¹。常温で気体の窒素ガスも冷却すると -195.8°C で液化し、 -209.86°C で結晶化する。常温で固体の金も加熱により 1064°C で液化し、 2857°C で沸騰する*²。これらの物質は融点や沸点は異なるものの、高温側で気体、低温側で結晶、中間のある温度範囲で液体となる*³*⁴。物質の中には二酸化炭素のように結晶から液体状態を経ずに直接気化するものもある。結晶から気体への直接変化を昇華 (sublimation) と呼ぶ*⁵。しかし、5.11 気圧以上では、二酸化炭素も結晶から液体を経て気体へと変化する*⁶。

横軸に温度、縦軸に圧力をとり、各々の温度と圧力での物質の状態を示した図を圧力-温度 (PT) 相図 (phase diagram)(図 1.1) と言う。PT 相図で個々の領域を分ける線を相境界 (phase boundary)、3 本の相境界線が交わる点を三重点 (triple point) と呼ぶ。三重

*¹ ここでは過加熱 (superheating) や過冷却 (supercooling) といった準安定状態 (metastable state) は考えていない。実際には、きれいな水を冷却していくと、零度以下まで水の状態を保つ。突沸は過加熱した液体が一気に沸騰する現象である。

*² 常温で固体と記したが、正確には多結晶である。

*³ 世の中には固体を加熱しても溶解せずに分解したり化学構造変化する物質もある。しかし、化学構造が変化しなければ多くの物質は、低温側で結晶、昇温により液体を経て気体と変化する。

*⁴ 日常的な感覚で、固体とされるものには、結晶と、非晶質 (アモルファス) がある。ここでは話を結晶に限り、非晶は扱わない。

*⁵ 気体から直接結晶となる逆のプロセスも昇華と呼ばれていた。近年になって逆プロセスは凝華と呼ぶようになっている (英語ではそのまま sublimation らしいけれども)。凝華は特に deposition と呼ぶこともあるらしい (deposition は個人的には蒸着プロセスなどのような人為的な場合を思わせる言葉だと感じている)。多くの物質で使われるのは溶解 (fusion, melting) - 凝固 (solidification)、蒸発 (evaporation, vaporization) - 凝結 (condensation)。

*⁶ 二酸化炭素ボンベには液化二酸化炭素が充填されている。ボンベ内では液体の二酸化炭素と気体の二酸化炭素が共存しており、液体部分が下にたまっている。二酸化炭素ボンベには 2 つの種類があり、一方は中身を上から取り出すため気体が出て来る。もう一方は下から取り出すため液体が出て来る。

点においてのみ、気体・液体・結晶の3相は共存する*7。

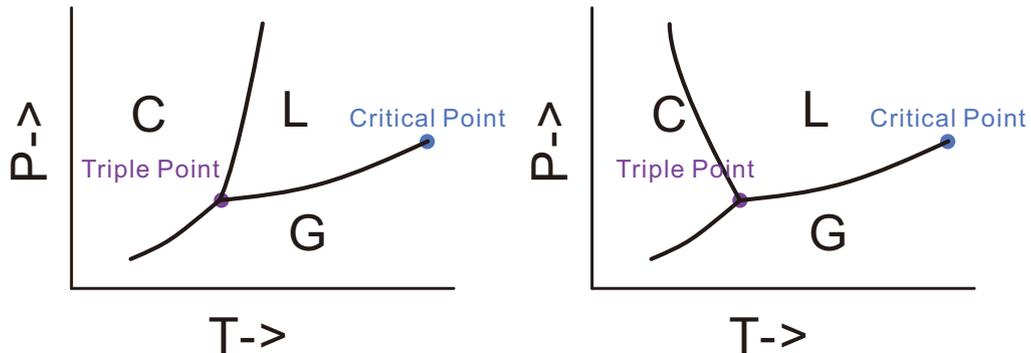


図 1.1: PT 相図。左は通常物質の、右は水のもの。液 - 固線の傾きが違っている。

相境界線の傾きは、相境界線の両側の2相の密度の大小により決まる。低温側の相がより高密度ならば相境界線は正の傾きを持つ。高温側の相が高密度なら傾きは負となる。気体は液体と結晶より密度が低いので、気体 - 液体相境界線と気体 - 結晶相境界線は正の傾きを持つ。液体と結晶では、多くの場合は液体の方が低密度なので相境界は正の傾きとなる。数少ない例外は水で、結晶 - 液体相境界線は負の傾きである。

ある物質について、その物質の三重点の圧力より高圧の領域では、昇温過程で結晶は液体を経て気体となる。そして、三重点より低圧領域では、液体相は存在しないので、昇温により結晶は気体へと直接変化する。大気圧が物質の三重点より低圧か高圧かが水と二酸化炭素の違いをもたらしている*8。

気体と液体の相境界線は三重点で始まり、ある圧力と温度で終端となる。境界線の終端を臨界点 (critical point)、その時の温度と圧力を臨界温度、臨界圧力と呼ぶ。臨界点より高温では気体を圧縮しても液化することなく密度は連続的に増加する。

臨界点の存在は気体と液体の区別を困難にする。臨界点以下の圧力で、液体を状態1から状態2へ等圧力下で加熱すると (図 1.2 パス1)、相境界線で液体は沸騰し気体となる。相境界線を越える時には、蒸発熱 (heat of vaporization) が必要で加熱を続けていても、液体が残っている限り温度は一定に保たれる。液体と気体の密度は異なっており界面が存在するので、区別は容易である。

状態1から状態2への別のパスを考える (図 1.2 パス2)。まず、温度を保ったまま昇圧する。液体は圧縮弾性率 (modulus of compressive elasticity) が高いので体積変化は僅かである。臨界圧力を超えたら、圧力を保ったまま昇温する。体積は温度上昇にともない

*7 相は均一な物質の状態のこと。液体でも水と油の混合液のように界面があり、分離しているものは2相である。

*8 水の三重点は 273.16K、0.006 気圧、二酸化炭素の三重点は 216.8K、5.11 気圧である。

連続的に増加する。昇温過程で不連続変化 (沸騰) は生じない*9。この状態から、温度を保ったまま、状態2の圧力まで減圧する。すると、体積はさらに膨張する。最後に圧力を保ったまま、状態2の温度まで降温する。すると体積は収縮して一定の密度に落ち着く。

相境界を横切る最初のプロセスでは、不連続変化があり液体から気体への変化が生じたことが認識できる。しかし、2番目のプロセスには不連続変化はなく、観察者は液体から気体への変化を明確には感知できない。

通常は液体と気体は密度が大きく異なっている。また液体と気体は均一に混合せず、界面が生じる。このため、両者が共存する場合には、両者は容易に区別できる。しかし、片方しか存在しない (2相の界面が存在しない) 場合に、両者の区別は困難となる状況もある。窒素は常温常圧下では密度が水に比べてはるかに小さい典型的な気体であるが、常温で圧力を上げていくと、密度は連続して上昇し高圧力下では、水と同程度の密度となる*10。しかし、密度が水と同程度だからといって、液体と言ってよいわけではない*11。

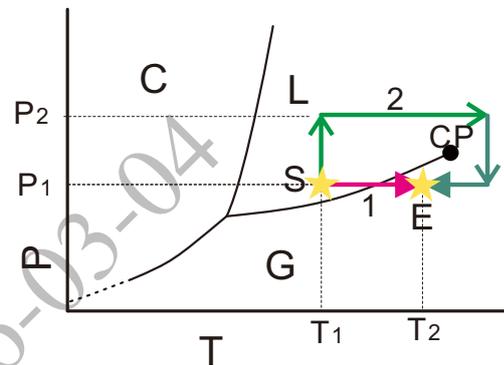


図 1.2: 相境界線をまたいでの液体 - 気体相転移と臨界点を迂回しての液体 - 気体の状態変化。

液体と結晶の相境界線には、臨界点は存在せず、境界線どこまでも続いていると考えられている。それは、液体と結晶の秩序性が異なっているからである*12。

1.1.1 相転移

物質が温度や圧力の変化により結晶から液体、液体から気体へと相境界線を跨いで状態を変える現象を相転移と言う。日常的に目にする機会の多い相転移は結晶から液体への融解やその逆過程の凝固、液体から気体への沸騰と逆過程の凝縮がある。これらの相転移では、転移点をはさんで体積の不連続変化があり、潜熱の吸収や放出がある。また、過冷却が観察されることも多い。このような転移は1次転移と分類されている。日常的に目にする機会はないのだけれども、転移点において潜熱の吸収や放出がなく、体積変化も生じな

*9 圧力、温度ともに臨界点より大きな流体を超臨界流体 (supercritical fluid) と呼ぶ。

*10 窒素の臨界温度は 100 K である。

*11 平均分子間距離や密度を考えると、連続的に変化するので、どこで線を引くかは恣意的になる。

*12 2次元系の計算機シミュレーションで液体-結晶の相境界に臨界点が出現するという論文が存在している。吸着水などで現象が実験的に確認されているかは未確認。

い転移もあり、2次転移と分類されている。

1.2 結晶における2種類の長距離秩序と融解過程

1.2.1 2種類の長距離秩序

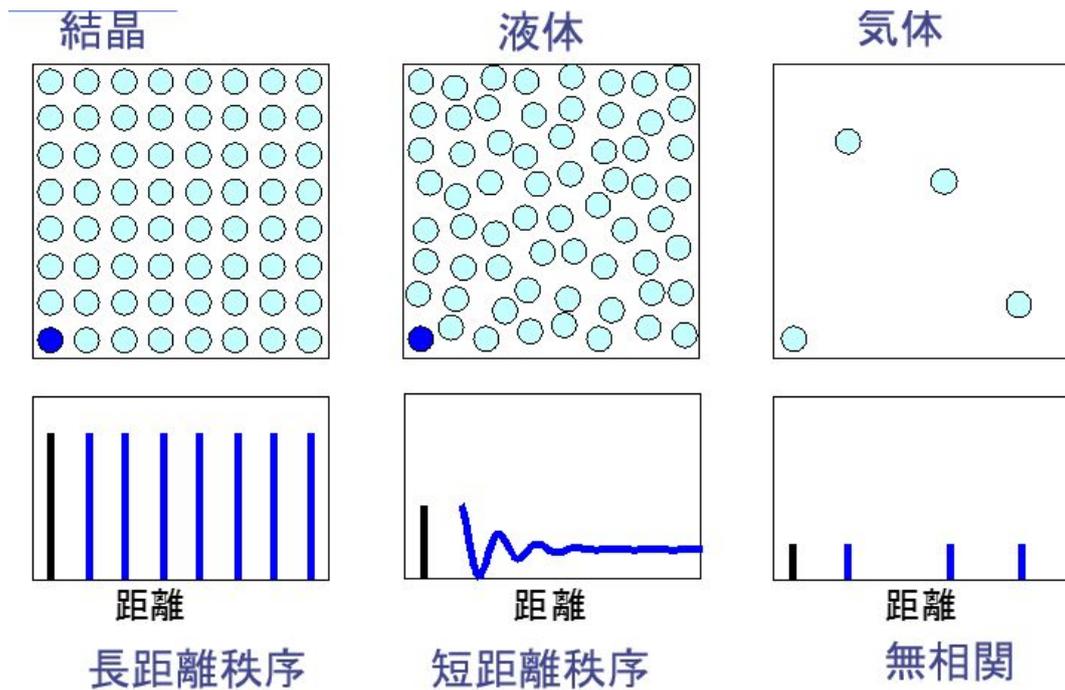


図 1.3: 結晶、液体、気体における粒子位置の秩序度の距離依存性。図は結晶と気体では、存在する粒子の位置を水平軸に投影したものを1次元的にプロットしている。液体では、基準となる粒子から距離 R の円周上にある粒子の平均的な数を水平軸方向にプロットしている。

ある粒子（原子あるいは分子）からの距離と、その距離に他の粒子が存在する確率を考える（図 1.3）、気体では着目粒子に対する他の粒子の位置はランダムであり規則性はない。液体では、粒子同士はファンデアワールス半径以下には近づけないため、着目した粒子の周辺には他の粒子が存在しない領域がある。その外側でファンデアワールス半径程度離れたところに他の粒子を見つける確率が高い領域がある。それより離れると、粒子密度が低い領域と高い領域が交互に出現する。しかし、この振動構造は着目粒子からの距離が大きくなると、振幅は小さくなり、平均密度の値へ収束する。このような構造を短距離秩序（short-range order）と呼ぶ。気体には短距離秩序がないが、気体を圧縮すると徐々に短距離秩序が形成されていく。しかし、短距離秩序の有無を区別する明確な基準は存在しない。

気体や液体とは異なり、結晶では遠方まで周期的なピークを持つ構造が続く。結晶には気体や液体には存在しなかった長距離秩序 (long-range order) がある。もちろん現実の結晶は有限のサイズであり、種々の欠陥も存在するので、周期構造が無限遠方まで続くことはないが、結晶の秩序は液体や気体とは明確に異なっている。両者の違いは回折実験により区別できる。

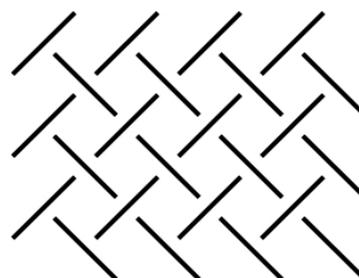


図 1.4: 異形状粒子の結晶。重心位置に加え粒子の方向も長距離秩序を持っている。

重心位置の秩序 (positional order) に加えて、異方性のある粒子からなる結晶では粒子の方向 (orientational order) にも長距離秩序が存在する。ベンゼンのような平べったい分子を考えよう (図 1.4)。単位格子中で等価な位置にいる分子の方向は特定の方向に制限される。このような結晶が融解して液体になるときは、重心位置秩序と方向秩序が同時に失われる。

1.2.2 3 種類の間相

多くの物質では、結晶から液体への融解で重心位置と方向の長距離秩序が同時に消滅する。しかし、重心位置秩序と方向秩序の融解温度が同じであることは熱力学的な要請ではない*13。多くの物質では 2 つの秩序は同じ温度で消失するが、2 つの秩序の消失温度が異なる物質もあり、研究者の興味を引いてきた。

2 つの秩序の消失温度が異なる物質では、結晶からの溶融過程で、重心位置か方向の長距離秩序の一方のみが失われた状態が現れる。この状態は完全な結晶や完全な液体の間に存在する中間相 (mesophase) である。失われた秩序が何であるかにより、様々な特性の中間相となる。歴史的には、柔粘性結晶、Rotator 相、液晶という 3 種類の間相の研究がほぼ独立に行われてきた。

柔粘性結晶

方向秩序の融解温度が位置秩序の融解温度よりも低い系では、結晶と液体の間に、重心位置の長距離秩序を残したまま方向の長距離秩序が失われた状態が出現する。この状態では粒子間の相互作用が弱く、構造はわずかな外力により塑性変形するため柔粘性結晶 (plastic crystals) と名づけられた (図 1.5)*14。

*13 熱力学的に不可能なことは、試みるまでもなく諦めるしかない。永久機関が代表的な例であり、熱力学的に不可能な物は、その詳細を調べることなく否定してよい。

*14 P.J.Timmermans, J. Chim. Phys., 35, 331 (1938): 未入手、Timmermans 本人による引用文献のない Historical Review は Timmermans J.Phys. Chem. Solids 18, pp. 1-8(1961)

柔粘性結晶相となる物質は、構造が球形に近いものが多い。球形分子といえば、現在ならフラーレンが筆頭に上げられるけれども、それ以外にも数多くの分子が柔粘性結晶相を取ることが知られている。結晶相から柔粘性結晶相への固相間相転移では大きなエントロピー変化が生じる。その一方で、柔粘性結晶から液体への融解エントロピーは小さく、経験則として $21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以下となる^{*15}。柔粘性結晶相は光学的には等方性で、対称性の高い立方晶か六方晶の晶系となる。分子間の相互作用が弱いので、蒸気圧は高く3重点温度も高くなる。また、分子間相互作用が弱いために、空格子点のような欠陥のエネルギー損失が大きくなるため欠陥数が多く、欠陥を介しての自己拡散も大きくなる。近年ではイオン性の柔粘性結晶も見いだされており、高い拡散係数を生かした電荷輸送材料への応用可能性から注目されている。

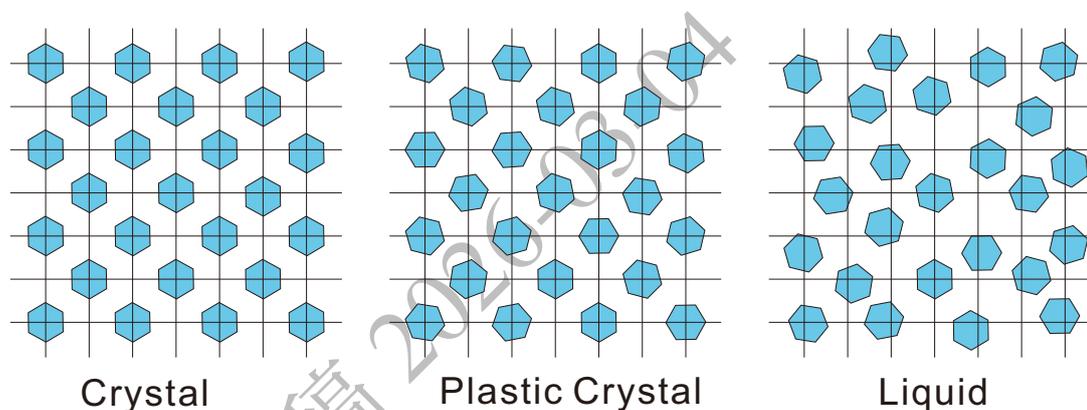


図 1.5: 低温では粒子の重心位置と方向に秩序があるが、温度が上昇すると重心位置は保ったまま分子がその場で回転運動を始める。その結果、方向性に関する長距離秩序が消滅した状態が出現する。さらに温度が高くなると重心位置の秩序も失われて完全な液体になる。

Rotator 相

直鎖アルカンは液体からの凝固過程で1回目の転移により可塑性の高い固体となり、体積収縮を伴う2回目の転移を経て、より固い状態へと2段階固化する。直鎖アルカンは球状からはほど遠い分子であるが、第1段の転移で生じる可塑性の高い結晶では、分子は3次元的な秩序構造を持つが、分子長軸回りの回転の自由度は残っており、長軸周りの方向秩序が存在しない異方性柔粘結晶とも言える状態であることが分かり^{*16}、Rotator 相と名づけられ研究されている。Rotator 相は層構造を持ち、層内のパッキングや層に対す

^{*15} $21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と言われると半端な数値という印象もあるが、もともとの言明は $5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。

^{*16} 歴史的には柔粘性結晶の提唱より Rotator 相の提唱が先であった。最初の論文は、Müller A, Proc. R. Soc. London Ser A 138 514-30 (1932).

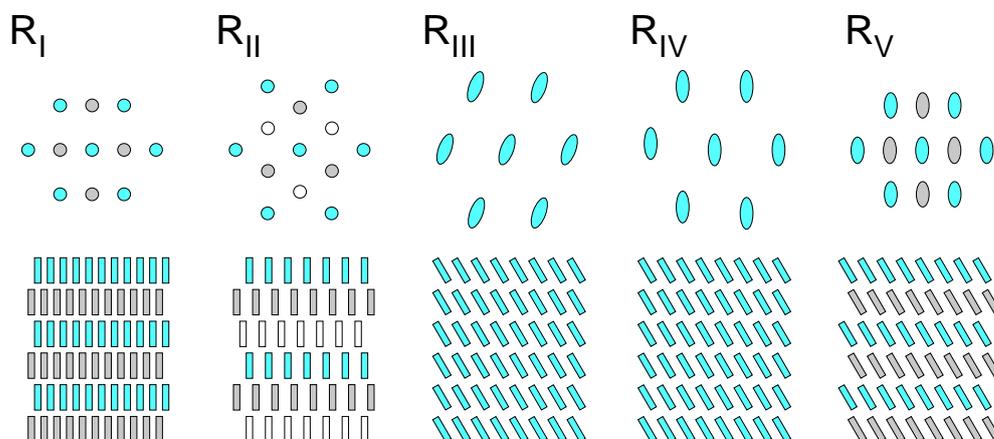


図 1.6: 5 種類の Rotator 相。

る分子の傾きの違いから R_I から R_V の 5 種類に分類されている^{*17}。それぞれの Rotator 相の層内および層間の分子配置を図 1.6 に示した。

R_I 相は、面心直方格子構造で分子長軸は層法線方向を向いている。層間では分子は 2 種類の配置を交互にとる 2 層周期構造である。

R_{II} 相は面内では分子は六方配置をしており、分子長軸は層法線方向を向いている。単一分子からなる R_{II} 相では層の積み重なりは 3 層周期で菱面体結晶構造をとる。鎖長の異なるアルカンが混合した系で発現する R_{II} 相では 2 層周期構造となる場合がある^{*18}。

R_{III} 相は三斜晶系構造をとり分子は層法線に対して傾いている。傾き方向は最隣接に近い方向だが、ずれがある。図は六方配置に描いてしまっているが、六方配置からの小さな歪みがある。層の重なりは単層周期である^{*19}。

R_{IV} 相は単斜晶系構造をとり分子は層法線に対して傾いている。傾き方向は第 2 隣接方向。図は六方配置に描いてしまっているが、六方配置からの小さな歪みがある。層の重なりは単層周期である^{*20}。

*17 直鎖アルカンの Rotator 相についてのレビューによる: D. Cholakova and N. Denkov, *Advances in Colloid and Interface Science* 260 PP.7-42(2019). および P. K. Mukherjee, *Physics Reports* 588, P1-54(2015)

*18 後述するように、液晶として分類されていた SmB 相に類似した構造である。

*19 リン脂質二重膜に見られる $L_{\beta L}$ 相に類似した構造。

*20 後述するように、液晶として分類されていた SmG 相と、リン脂質二重膜に見られる $L_{\beta F}$ 相に類似した構造である。

R_V 相は R_I 相と同様に層内で面心直方格子構造だが、分子長軸が第 2 隣接分子方向に傾いている。層間構造は 2 層周期となっている。

5 種類の Rotator 相があるが、直鎖アルカンがすべての Rotator 相をとるわけではなく、アルキル鎖長や炭素数の偶奇により、液体から、一つまたは複数の Rotator 相を経て、最終的な結晶へと移っていく。図 1.7 に炭素数が 21 から 33 のアルカンがどのような経路で液体から結晶へ転移するかの図を示した。

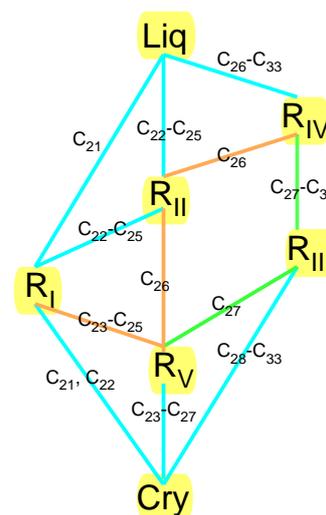


図 1.7: Rotator 相間の転移。水色は 1 次、黄緑は 2 次転移、橙は転移の次数未確定。

液晶相

重心位置の長距離秩序が方向の長距離秩序より低温で失われる系では、分子の方向が揃っているが、格子点には固定されておらず、通常の液体のように、空間を自由に動き回る状態が出現する (図 1.8)。液体の流動性を持つにも関わらず、誘電率等の物性が水晶などの結晶のような異方性を示す。それ故、液体と結晶の特徴を兼ね備えたものとして、液晶 (liquid crystal) と呼ばれる。液晶の発見は 3 種類の間相の中では最も早く、19 世紀末の 1888 年にオーストリアの Reinitzer がコレステロールの分子式を検討する過程で、コレステロール誘導体が 2 段階の融解を起こすことに気が付いたのが最初とされている^{*21}。1 段目と 2 段目の融解の間状態は流動性を有するにもかかわらず白濁し、呈色する。翌年には、Lehmann により Reinitzer の見出した中間相は、流動性と複屈折性を兼ね備えた状態であることが示された。

コレステロールは生体由来の物質であり当初は不純物によるコロイド状態ではないかとの疑念も出されたが、その後に完全に化学合成された棒状分子でも液晶状態が確認され、液晶という概念は確立していった。

1.3 液晶の分類

液晶性を示す棒状化合物数の増加にともない、流れる結晶とは異なる流動性はないがペースト状の中間相が見いだされるようになった。顕微鏡観察や X 線回折から、ペースト状の中間相は層構造をしていることが解明され、それも液晶に分類された。液晶の種類が

^{*21} F. Reinitzer, Monatshefte für Chemie, 9, 421-441(1888)、この論文の英訳が: Liq. Cryst. 5, 7-18(1989)

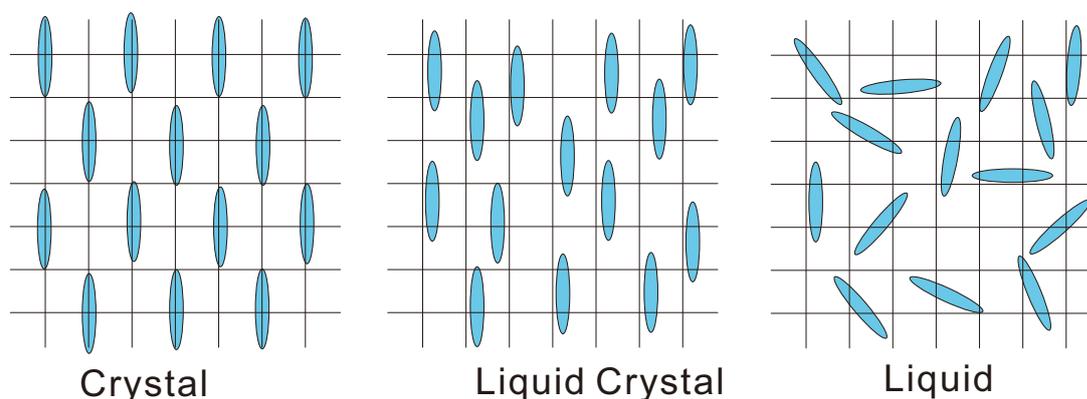


図 1.8: 粒子が細長い場合には、結晶状態からの昇温により、分子の方向性を保ったまま重心秩序がまず消失する。これは方向性をもった液体状態で液晶の一種である。さらに温度が上昇すると方向性の秩序も失われて普通の液体となる。

増えると特徴ごとに呼び分ける必要が生じるわけで、流れる結晶はネマチック液晶 (N 液晶)(nematic liquid crystal, N 相と表記されることもある)^{*22*23}、流動性のない層状の相はスメクチック液晶 (Sm 液晶)(smectic liquid crystal, Sm 相)^{*24}と 1920 年代に Friedel により命名された^{*25*26}。

液晶研究は長らく棒状分子を中心に発展したが、1970 年代に円盤状分子が液晶状態をとることが認知され^{*27}、さらには 2 次元周期構造を取ることが明らかになった。その後も屈曲型分子など、非棒状分子の形成する液晶相が見いだされ、研究が行われている。

以上のように、現在では様々な形状の分子による多くの異なった液晶相の存在が知られ研究が行われている。以下、いくつかの視点による液晶の分類を示したのちに、個々の相の副分類についての説明を行う。

^{*22} ネマチックというのギリシャ語で「糸・糸状のもの」($\nu\eta\mu\alpha = \text{nema} = \text{thread}$) という意味である。特に表面処理していないガラス板の間に N 液晶を入れて顕微鏡観察すると、糸状のものが見られる。これは液晶中の線欠陥で N 液晶に特徴的なものである。

^{*23} Nematic 液晶の日本語表記としては、現在の音韻規則からはネマティックでもよいのだが、術語として導入された時点での表記はネマチックであり、この表記が伝統的に使われてきてあるので、ここでもネマチックと表記する。スメクチック等も同様。

^{*24} スメクチックという用語はギリシア語の石けん ($\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha = \text{smegma} = \text{soap}$) による

^{*25} G Friedel Annales de Physique Vol.18, 273-474(1922) 部分英訳が"CRYSTALS THAT FLOW" (T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, Taylor & Francis) に収められている。

^{*26} Friedel は当時知られていた液晶相をネマチック液晶とスメクチック液晶にコレステリック液晶を加えた 3 つに分類した。コレステリック液晶は熱力学的観点からはネマチック液晶であるので、ここでは外している。

^{*27} Chandra

1.3.1 重心位置の周期性による分類

液晶相の中で、重心位置がランダムで周期性がない相がネマチック相である。そして、1次元の重心位置の周期性、別の言い方をすると層構造を持つものがスメクチック相である。スメクチック相の中には、層内で重心位置の周期性を持つものもあり、それらの相もスメクチック液晶と呼ばれていた。しかし、層構造と層内構造が組み合わさると、3次元の重心位置周期性があることになる。2001年のIUPACと国際液晶学会による勧告によれば、それらは液晶ではなく結晶として扱われるものとされている*28。勧告では「液晶は「長距離の方向秩序を持ち、部分的（2次元以下）の長距離位置秩序を持つか、まったく位置秩序をもたない中間相」とされており、2次元周期構造しかもたない構造はコラムナー液晶 (Columnar) として液晶に分類されている。

IUPAC 勧告で結晶とされた相は物理的な特徴が Rotator 相と類似している。両者が異なる名称で呼ばれているのは、それぞれの状態の研究グループが独立していたためであろうかと思う。両者とも異方的柔粘性結晶に分類される状態である。両者の対応については、スメクチック液晶の副分類で取り上げる。

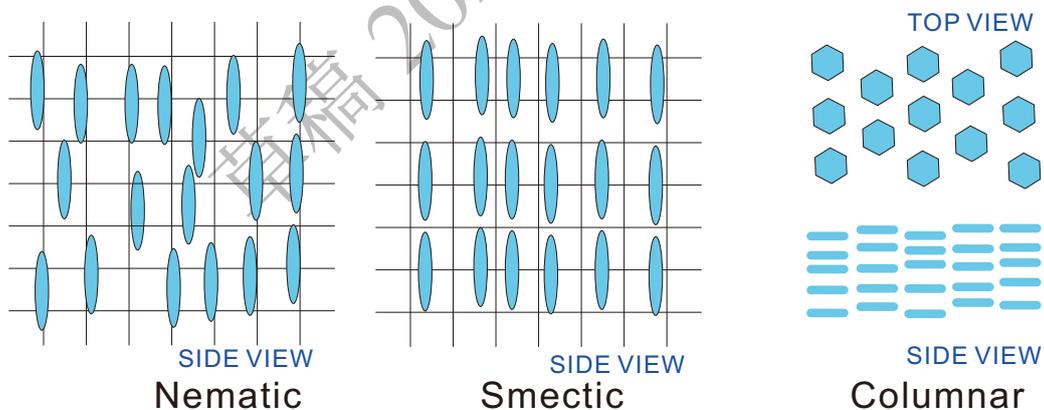


図 1.9: 重心位置による液晶の分類

1.3.2 液晶の出現過程による分類

加熱融解の過程ではなく、溶質を溶媒に溶解するとき、ある濃度範囲で液晶状態となる場合もある。溶液系の液晶相をライオトロピック（もしくはリオトロピック）液晶

*28 "DEFINITIONS OF BASIC TERMS RELATING TO LOW-MOLAR-MASS AND POLYMER LIQUID CRYSTALS" M. Barón, Pure Appl. Chem 73 pp.845-895(2001)

(lyotropic liquid crystal) と呼ぶ。それに対して加熱融解の過程で生じる液晶相をサーモトロピック液晶 (thermotropic liquid crystal) と呼ぶ (図 1.10)。ライオトロピックかつサーモトロピックなものについては amphitropic compound と呼ばれている。

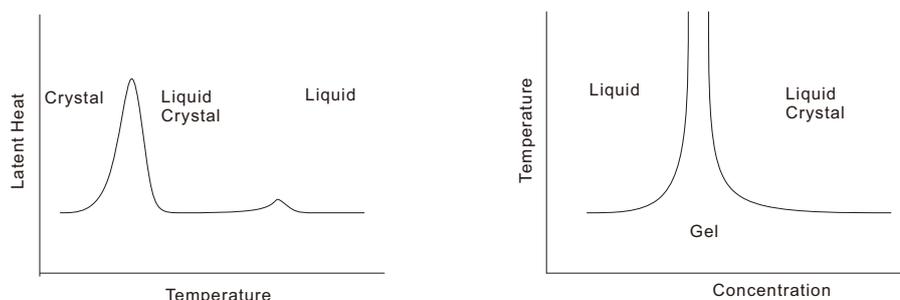


図 1.10: サーモトロピック液晶 (ある温度域で出現) とライオトロピック液晶 (ある濃度域で出現)

1.3.3 安定相と準安定相の分類

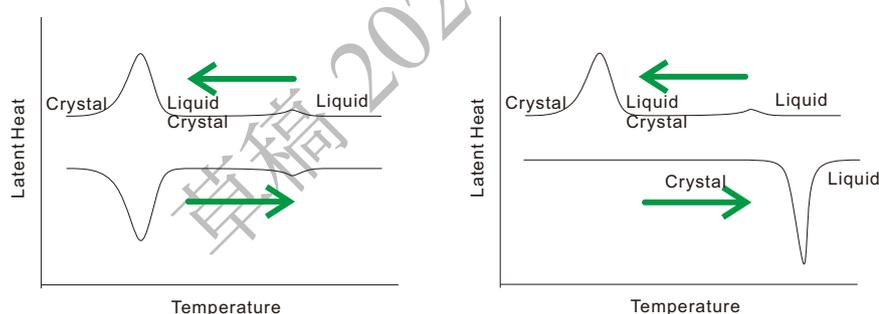


図 1.11: エナンチオトロピックとモノトロピック

サーモトロピック液晶の中には、降温過程でしか出現しない状態もある。このような相は基本的には、その温度域で準安定状態 (metastable) でしかない。これに対して昇温過程でも同じ温度帯で出現する液晶相は熱力学的な安定な相である。降温過程でしか存在しない状態をモノトロピック液晶 (monotropic liquid crystal)、昇温過程でも存在する相をエナンチオトロピック液晶 (enantiotropic liquid crystal) と呼ぶ (図 1.11)。

液晶相と安定相の局所的な分子配置が大きく異なる場合には、安定相の核が出現しにくく昇温時の転移温度よりかなり低温まで準安定な液晶状態を保つ^{*29}。しかし、一度安定相の核が出現してしまうと、安定相が急速に成長して準安定なモノトロピック相は消滅す

^{*29} 混合系では、それぞれの成分の単結晶が分離して成長しにくいので、単成分より準安定相がより安定に存在する傾向があると考えられる。

る。降温過程で準安定相が保持される場合もある。このような場合に昇温時に準安定相から安定相に転移して熱分析では昇温にも関わらず発熱ピークが出現することがある^{*30}。

1.3.4 分子の形状による分類

液晶分子には複雑な形状をしているものもあるが、大きく棒状と円盤状に分類されてきた。棒状分子は、液晶が見いだされてからのなじみの形状であり、棒状を示す特別な名称は存在していなかったが、円盤状の液晶が見いだされたのちに、棒状の液晶に対してカラミチック液晶 (calamitic liquid crystals) という用語が提唱され、必要な場合には用いられるようになっていく。円盤状の分子からなる液晶相は分子の形状からディスコチック液晶 (discotic liquid crystal) と呼ばれている。円板状の分子がネマチックとなる場合にはディスコチックネマチック (N_D) (discotic nematic)、Col相となる場合は、ディスコチックカラムナー相 (discotic columnar liquid crystal) と呼ばれることもある。

液晶分子には複雑な形状をしているものもあるが、大きく棒状と円盤状に分類されてきた。棒状分子は、液晶が見いだされてからのなじみの形状であり、棒状を示す特別な名称は存在していなかったが、円盤状の液晶が見いだされたのちに、棒状の液晶に対してカラミチック液晶 (calamitic liquid crystals) という用語が提唱され、必要な場合には用いられるようになっていく。円盤状の分子からなる液晶相は分子の形状からディスコチック液晶 (discotic liquid crystal) と呼ばれている。円板状の分子がネマチックとなる場合にはディスコチックネマ

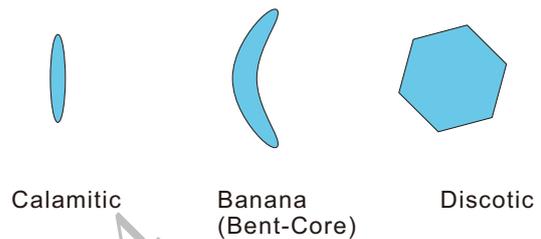


図 1.12: 分子の形状による分類

液晶相は分子の形状からディスコチック液晶 (discotic liquid crystal) と呼ばれている。円板状の分子がネマチックとなる場合にはディスコチックネマチック (N_D) (discotic nematic)、Col相となる場合は、ディスコチックカラムナー相 (discotic columnar liquid crystal) と呼ばれることもある。

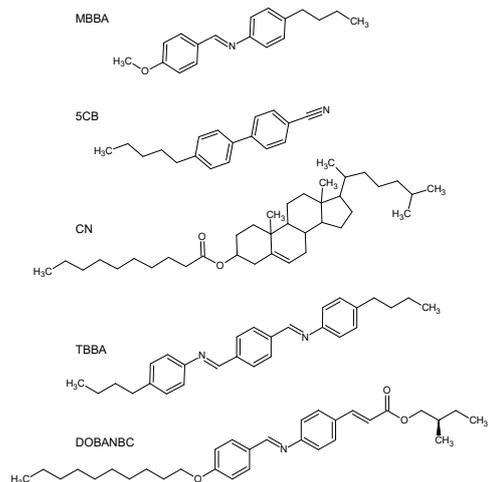


図 1.13: 液晶相を取る棒状分子

^{*30} 潜熱を伴う転移では高温側の相が低温側の相よりエントロピーが大きな状態であり、昇温では吸熱、降温で発熱ピークが出現するはずなのである。昇温で発熱ピークが出現するためには、自由エネルギーの大きな状態 (準安定相) から小さな状態 (安定相または、別の準安定相) への変化が必要。

チック (N_D) (discotic nematic)、Col 相となる場合は、ディスコチックカラムナー相 (discotic columnar liquid crystal) と呼ばれることもある。

図 1.12 では分子の形状を抽象化して描いたが、実際の液晶分子は剛直なコア部と柔軟なアルキル鎖の組み合わせになっている。図 1.13 の MBBA ではベンゼン環の間にシッフ塩を挟んだ部分がコアで^{*31}、5CB ではジフェニルとシアノ基部分がコアで^{*32}、そこに炭素数が 4 と 5 のアルキル鎖が繋がっている。CN(Cholesteryl Nonanoate) はコレステロール部分がコアで両側にアルキル鎖がついている。TBBA はコア部分のフェニル環が一つ多く、MBBA よりも高温領域まで液晶状態を保っている^{*33}。最後の DOBAMBC は MBBA と同じコア部を持ち両側にアルキル鎖が伸びた構造をしている。初めて合成された強誘電性を示す分子である。

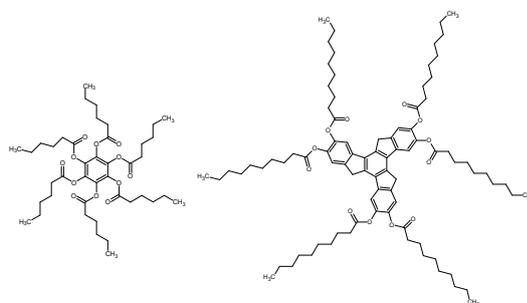


図 1.14: 液晶相を取る円盤状分子

液晶分子は棒状と円盤状の分類されると記したが、それらの一部で特に名称のあるものや、分類の中間にあるような分子もある。例えば図 1.16A は polycatenary mesogen は^{*34}、棒状のコア部分に複数のアルコキシ鎖が繋がった構造で^{*35}、2 次元的な構造を取る。また、B と C は棒状分子の一種だが、swallow tail と呼ばれている。D はコア部分から横方向にも鎖が伸びているタイプ。E は剛直部分がフレキシブルな部分でつながった dimer(2 量体) 分子。合成化学者は新しい分子を作るのが商売なので、これ以外にも、様々な名称の液晶分子が提唱されている。

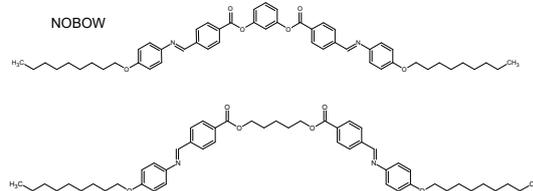


図 1.15: 液晶相を取る屈曲型分子

*31 シッフ塩とは-CH=N-結合部分のこと。加水分解しやすい結合で、日本の多湿環境下では劣化して転移温度がみるみる低下していく。

*32 ベンゼン環が 2 つ繋がった部分。図ではベンゼン環が同一平面にあるように見えるが、ベンゼンの水素原子同士の反発のため、二つのベンゼン環は互いに傾いた配置になっている。

*33 ディスプレイ以前の液晶研究の一つの潮流は液晶性の高い分子の合成で、いかに高温まで液晶状態を保つ分子を作り出すかが目的であったらしい。このため、室温程度で液晶になり、昇温で等方相となってしまうような分子には目が向けられていなかった。

*34 複数の鎖を持つ化合物の名称

*35 炭素鎖が直接繋がっているとアルキル鎖で、酸素を介して繋がっているのがアルコキシ鎖。

1.3.5 高分子液晶

液晶相を取る分子の大きさには制限はない。低分子の液晶もあれば高分子の液晶もある。高分子液晶も、基本的には低分子液晶と同じであるが、高分子に特有の事象として、主鎖型と側鎖型の分類がある。主鎖型高分子液晶は、高分子鎖が液晶状態を取るもので、剛直な主鎖構造のアラミド繊維や、主鎖自体はフレキシブルだが水素結合により剛直なヘリックス構造となるポリアミノ酸誘導体などがある。人工高分子ではないが、タバコモザイクウイルスも溶液中で液晶となることが知られている。側鎖型高分子液晶は、柔軟な主鎖に、低分子液晶類似の側鎖が化学結合した構造で、側鎖部分が液晶状態となる。主鎖型高分子液晶では、N相が発現するのが普通であるが、側鎖型ではN相に加えてSm相も発現する。

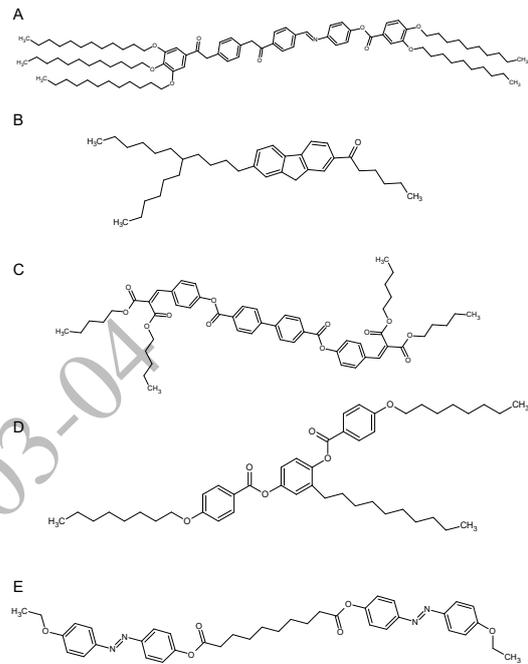


図 1.16: そのほかのいくつかの形状分子

主鎖型も側鎖型も高分子であるので、ガラス転移を示すものが多く、液晶状態からガラス転移すれば液晶状態の分子配向がそのまま固定される。位相差膜などに応用されている。

液晶の配向状態を固定する手法としては、重合性液晶の活用も行われている。これは、二重結合などの反応性のある基を持った低分子液晶で、低分子の液晶状態で、ある配向状態としたのちに、化学反応により高分子化する。重合後には構造は固定されて、液晶性は示さない。

1.4 棒状分子のネマチック液晶

N相は、異方性分子が重心位置の長距離秩序はなく方向のみの長距離秩序を保った状態である^{*36}。実験事実として、ほぼすべてのネマチック相は非極性で光学的1軸性である。

^{*36} 長距離の重心秩序は存在しないが、短距離スメクチック構造がバルクのネマチック中には存在することがあり、X線回折でも層構造に対応する幅のあるピークが出現することがある。こうした構造はサイボタク

分子が巨視的に揃っている方向を現すのに配向ベクトル (director) \mathbf{n} を導入する^{*37}。系として非極性であることを反映して N 液晶のダイレクターは通常のベクトル \vec{n} のような方向を示す「→」をつけずに \mathbf{n} と表記する。ダイレクターは分子長軸の平均配向方向になる。

N 相は非極性で光学的 1 軸性であると記したが、それは、あくまで経験的な事実であり普通でない N 相も見いだされている。以下、現在認知されている N 相を紹介する。

1.4.1 普通のネマチック液晶

図 1.17 にある温度範囲で N 相となる棒状分子 (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl、通称 5 CB) を示す。5CB は、ビフェニル基の一方にアルキル鎖、反対側にシアノ基を持つ非対称構造の極性分子である。2つのフェニル環は平面に近い構造となる^{*38}。この分子がシアノ基とビフェニルの平均平面方向を揃えて並んだら、屈折率は分子長軸方向、分子長軸に垂直な面内でビフェニル面に平行と垂直な 3 つの方向で屈折率が異なる巨視的な極性を持つ構造になる^{*39}。

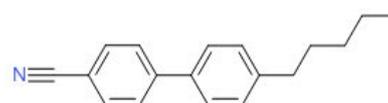


図 1.17: 5CB、相系列; 結晶-24 °C-N 相-35.3 °C-液体

図 1.17 にある温度範囲で N 相となる棒状分子 (4-Cyano-4'-pentylbiphenyl、通称 5 CB) を示す。5CB は、ビフェニル基の一方にアルキル鎖、反対側にシアノ基を持つ非対称構造の極性分子である。2つのフェニル環は平面に近い構造となる^{*40}。この分子がシアノ基とビフェニルの平均平面方向を揃えて並んだら、屈折率は分子長軸方向、分子長軸に垂直な面内でビフェニル面に平行と垂直な 3 つの方向で屈折率が異なる巨視的な極性を持つ構造になる^{*41}。しかし、実際の 5CB の

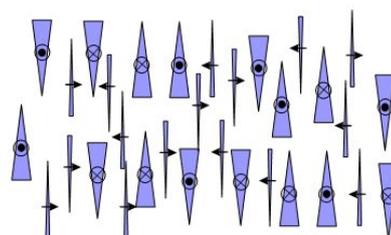


図 1.18: N 相での分子の配置。この図ではダイレクター軸周りに 4 つの角度しかないが、実際には 360 度ランダムに分布している。

チック (cybotactic) グループと呼ばれている。短距離 Sm 秩序は固定したものではなく時間変動している。

^{*37} 配向ベクトルとは呼ばずに、英語の名称をそのまま使うことも多い。その時には発音として「ダイレクター」派と「ディレクター」派がいる

^{*38} 隣接するフェニル環の水素原子の反撥により平面状にはならない。

^{*39} このように 3 つの軸方向で屈折率が異なる状態は光学的 2 軸性 (optically biaxial) 物質と呼ばれる。詳細は、異方物体の光学の章を参照のこと。

^{*40} 隣接するフェニル環の水素原子の反撥により平面状にはならない。

^{*41} このように 3 つの軸方向で屈折率が異なる状態は光学的 2 軸性 (optically biaxial) 物質と呼ばれる。詳

N 相は、非極性 (non-polar/apolar) で、屈折率はダイレクターに平行な方向と垂直な方向では異なるが、垂直面内には異方性がない*42。液晶が発見されて以来、ほとんどすべての N 相は 5CB と同様に非極性でダイレクターに垂直な面内には異方性がない。普通の N 相は円筒対称性 ($D_{\infty h}$) を持っている*43。

極性分子単体の対称性は C_1 であり、それからなる系が円筒対称性を持つためには、ダイレクター方向には分子長軸方向の方向長距離秩序があるものの、分子単体の極性やダイレクターに垂直な面内での方向に関しては長距離秩序が存在せず N 相では極性が逆向きの分子が同数程度存在すること、ダイレクター回りで分子の方向はランダムに分布することが必要である*44。

ビフェニル面の配向がダイレクターに垂直な面内で均一であるなら、ダイレクター軸回りのポテンシャルエネルギーは角度による凸凹はなく一定値であることになる。ポテンシャルが一定なら回転する分子運動を阻害する障壁はない。このため、N 相や後述する SmA 相では分子が長軸回りに自由回転 (free rotation) していると言われることがある。しかし、ポテンシャルが一定であるのは統計平均、すなわち、多数の分子に対する平均か、1 分子に対する長時間平均であり、ある瞬間に一つの分子が感じているポテンシャルは激しい凸凹を持っているはずで*45、分子はじたばたするような動き (libration) をしている描像の方が現実在即している。もし、分子がコマのように他の分子に阻害されることなく自由回転をしているなら、遠赤外線領域の回転吸収スペクトルが一連の線スペクトルとして観察できるはずだが、そのような測定結果のある論文を見たことはない。libration しているなら、この吸収構造はブロードな吸収帯となる。極性液体では遠赤外領域に分子の回転に関する強い吸収 (Polay 吸収) があることが知られており、液晶でも短軸方向に双極子を持っている分子では長軸回りの回転による吸収が存在するはずである*46。

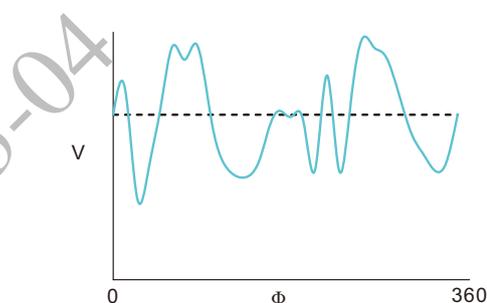


図 1.19: 分子長軸回りのポテンシャル。破線は平均値で、実線はある瞬間のスナップショットのイメージ。

細は、異方物体の光学の章を参照のこと。

*42 一つの軸方向のみ屈折率が異なり、それに垂直な面内方向では屈折率が等しい物質を光学的 1 軸性 (optically uniaxial) 物質と呼ぶ。

*43 記号 $D_{\infty h}$ は分子の対称性を示すシェーンフリース記号 (Schönflies notation)。章末で簡単に紹介している。

*44 短軸方向に異方性がないことから、ビフェニル面が直交する 2 つの方向のみに偏っているといった可能性も否定は出来ない。しかし、これは非常に考えにくい状況なので、ここでは無視している

*45 隣接分子の動きはお互いに影響するので、配向軸周りの分子の向きには短距離秩序がある。

*46 THz 領域での観察を試みたことがあるけれども、測定できなかった。もうすこし低周波であるような気がしている。このピークは分子の会合状態や層構造での変化が期待できるので、液晶研究の新たな手法と

1.4.2 極性ネマチック相

近年、分子の永久双極子が巨視的に揃った極性 N 液晶が発見された。極性 N 液晶は、光学的には 1 軸性で、ダイレクターは分子長軸の平均配向方向で、ダイレクター方向に極性が発現する (図 1.20)。系の対称性は通常のネマチック相の $D_{\infty h}$ から $C_{\infty v}$ に低下している。極性ネマチック相では $\vec{n} \neq -\vec{n}$ である。極性ネマチック相のダイレクターは \mathbf{n} ではなく、 \vec{n} と表記されるべきであろう。巨視的な極性の存在はダイレクターに垂直な軸に対して分子の頭尾分布が非対称であることを意味する。分子の頭と尾で太さが異なるなら、非対称分布により配向は均一ではなく、広がり変形が生じているはずである*47。また、 $D_{\infty h}$ には存在しているダイレクターに垂直な 2 回回転軸が $C_{\infty v}$ には存在しない。このため、通常のネマチック相中では許容な欠陥が極性ネマチック相中では存在出来なくなる*48。

1.4.3 2 軸性ネマチック相

分子の平面性が高く分子間の相互作用が強ければ分子長軸方向だけではなく、長軸と垂直な方向にも長距離秩序が出現する可能性がある (図 1.20)。秩序が生じると系の対称性は $D_{\infty h}$ から D_{2h} に低下する。この対称性の系は 2 軸性 N 液晶と呼ばれ、長年に渡って存在可能性が追求されていたが、近年になって高分子液晶で欠陥の様相から 2 軸性ネマチックになっているのではないかという指摘がされたものがある。また、屈曲型分子で 2 軸性を主張する論文もあったが、確立された状態ではないと思う。2 軸性ネマチックは N_b のように表記する。

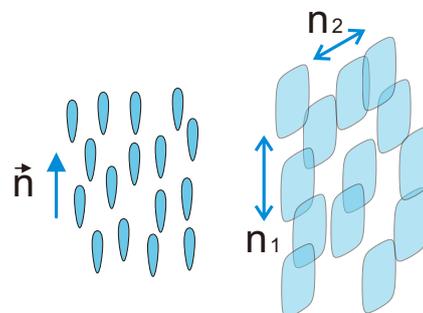


図 1.20: 極性・2 軸性ネマチック

なる可能性がある。

*47 液晶の変形モードを使うと「自発的スプレイ」が生じているはずである。液晶の変形と合わせて改めて取り上げる予定である。

*48 通常のネマチック相には存在できる π 転傾が極性ネマチック相では存在出来なくなる。ただ、極性が強くない場合には、 π 転傾が存在できるという計算もあるようである。こちらも液晶の欠陥と合わせて改めて取り上げる予定である。

1.4.4 ツイスト-ベンドネマチック相

降温にともない液晶分子の配向程度は向上するので、異方性も増加する。ところが、降温過程である温度で光学的異方性が不連続に低下する現象が見いだされ、低温側の N 相では分子長軸がダイレクターから 30° 程度傾き、傾き方向が分子長に近い $10\sim$ 数 10 nm 周期でらせんを描いている^{*49}。通常の N 相とは異なった状態で、ツイスト-ベンドネマチック N_{TB} と命名された^{*50*51}。この構造は不斉炭素を持たない分子でも生じ、右巻きと左巻きのらせんの領域が等しい割合で存在する^{*52}。らせん構造は、液晶のツイストとベンドとよばれる変形モードの組み合わせになっている^{*53}。

1.4.5 カイラルネマチック相

N 相を構成する分子に不斉炭素が含まれている場合には鏡映面は消滅し、通常の N 相の対称性も $D_{\infty h}$ から D_{∞} へと低下する。この、一見ささいな対称性の低下は液晶の巨視的な見た目に大きな違いを引き起こす。

まず、系のなかのある一つの分子と、そこを通る D_{∞} 軸に着目する。分子が鏡映面を持ち、回転軸に垂直な鏡映面が存在している限りは、軸の周辺分子は鏡映面に垂直な方向を向いている必要があり結果的に注目している分子と同じ方向を向くことになる。しかし、分子に鏡映面がなく、回転軸に垂直な鏡映面も存在しなくなると、 D_{∞} 軸

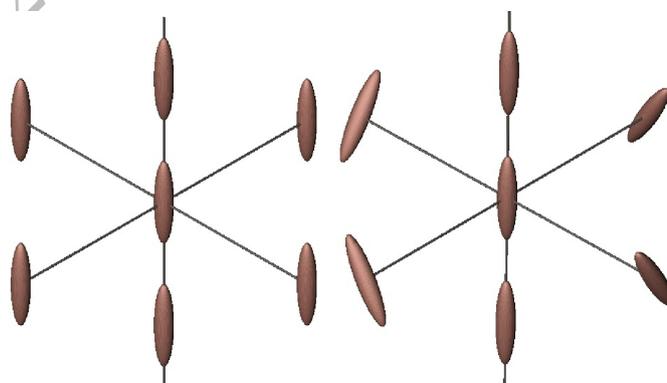


図 1.21: 注目している軸回りの分子配向

を保ったままで軸回りの分子が軸に平行な方向から傾く変形が可能となる。具体的には軸から軸外の分子へ垂線を引き、そして、軸からの距離に比例した角度だけ垂線を軸として同一方向に回転しても注目している軸は D_{∞} 軸であり続ける (図 1.21)。

^{*49} らせん周期が光の波長より十分に短いために、光はらせん構造を感知できず、光学的には 1 軸性である。1

^{*50} この構造をとる分子は 20 世紀には発見されていたけれども、通常の N 相としてしか認識されていなかった。

^{*51} 傾いたらせん構造はダイレクターだけ見れば後述する SmC_α 相に類似しているが層構造が存在しない点が根本的に異なっている。

^{*52} 不斉炭素がある場合にらせんの掌性が定まるかはきちんと調べていない。要調査

^{*53} ツイストとベンド変形モードについては後ろの弾性エネルギーの章を参照のこと。

ここで、分子が軸からの距離に比例して回転することに根拠がないと感じられるかもしれない。しかし、分子が掌性を持っている場合には分子間のポテンシャルに非対角項が存在し、隣接する分子間には僅かかもしれないが、ねじれ構造を作る力が作用する。比例定数の値は定かではないが、軸からの距離に比例した回転角というのは無理のない仮定である*54。

ここまでの話では1本の回転軸とその軸上にある分子を特別視していた。しかし、実際の系において特定の場所の分子を特別視する理由はない。図 1.21 において軸からある距離だけ離れて横倒しになった分子に改めて注目すると、この分子を軸とした場合にも最初の話と同様に軸からの距離に応じた相対的な分子方向の回転が生じるべきであろう。試みに、図 1.22 に最初の軸による分子の回転と、2番目に注目した分子回りによる分子の回転を重ねて表記した。図から明らかな

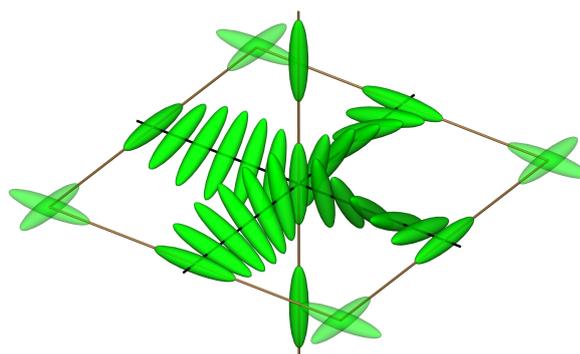


図 1.22: 最初の軸による分子の回転と 2 番目に着目した分子回りの分子の回転の重ね書き

ように空間の同じ場所で分子の方向が異なってしまふ。特別な軸を仮定した議論はこの点で破綻している。掌性を持つ分子から構成される実際の液晶では、破綻を2つの方法により回避している。それぞれの方法の結果生じた構造は異なったもので、別の相となる。

一つの方法は特別な軸の存在を諦めて、もう少し慎ましい回転で満足するものである。具体的には先に述べた軸に関して x 方向では分子の回転は行ふが Y 方向はまったく回転しないで分子の方向は不変に保っておく。これは、分子のねじれを作り出す相互作用からすれば譲歩であるが、こうすると巨視的に矛盾することなく X 軸回りに配向ベクトルの方向が連続的に回っていく構造を作ることができる。この状態は N 相の変形であるが、配向ベクトルのねじれ構造により特徴ある光学的性質が発現し、見た目も N 相とは異なる。この液晶相はコレステロールの誘導体において最初に発見された。 N 相との見た目などの違いから、コレステロール誘導体によるものなのでコレステリック液晶 (Ch) と名付けられた。コレステリック液晶という名称ではあるが、コレステロールの誘導体でなくても、不斉炭素のある化合物や不斉炭素のある化合物を混合した液晶でも、この状態を作り出すことができる。コレステリック液晶は、同じ化学組成を持つラセミ体の N 相と自由に混合できる。このことは、コレステリック液晶とネマチック液晶は熱力学的には同一

*54 液晶の弾性定数を議論するとき、自発的なねじれを引き起こす項が系に鏡映面がある場合には 0 となるが、鏡映面がなければ 0 でなくてよいとの議論をする。

の相であることを意味する。現在では熱力学的には N 液晶でしかないことからカイラル（キラル）ネマチック相 N^* と呼ばれることが多い^{*55}。

X 軸回りにねじれ構造が生じた結果、 N^* 液晶の対称性は D_2 に低下する。それ故に、厳密には個々の分子の長軸回りの D_∞ 回転対称性は D_2 となっているはずである。つまり厳密には N^* 液晶の対称性は局所的にも D_2 であり、系（ねじれ構造とは別に）は 2 軸性を持つことになる。実際にはらせんの周期は分子サイズに比べて遙かに大きく、局所的な 2 軸性の程度は無視できるほど弱い。 N^* 相でも局所的には 1 軸性の系として扱って問題ない。

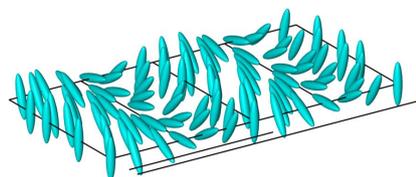


図 1.23: N^* 相

コレステリック相のらせん周期構造は擬似的な層構造とり、擬似的な層の折り返しで生じる欠陥などは Sm 相の欠陥と類似したものとなる。またらせん周期が顕微鏡の分解能より短い場合に観察される組織は SmA 液晶と類似したものとなる。

1.4.6 ブルー相

2 番目の方法は分子のねじれ力を優先して分子配向に生じる矛盾を欠陥により解消するものである。その結果、欠陥が 3 次元的に入り組んだ構造体が出現する。偏光顕微鏡下で初期に観察されたこの構造体が青色に見えたことからブルー相と呼ばれている。欠陥線の周期構造の形態により 3 種類のブルー相がある。ブルー相 I と II は欠陥が規則正しく格子構造となっているもので、ブルー相 III は欠陥の規則性がない非晶状態のものである。ブルー相が出現するためには分子のねじれ力が強く、欠陥などに伴うエネルギーの不利益が小さいことが必要である。ねじれ力は分子に固有の性質であるが欠陥に伴うエネルギーには温度依存性があり、通常の液体からコレステリック相への転移点近傍で小さくなるので、ブルー相はコレステリック相の高温側で等方相の直下に観察される。

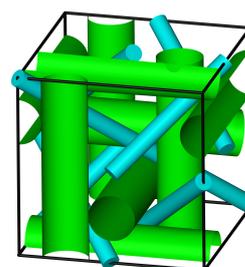


図 1.24: ブルー相 I

^{*55} 記号*はキラルな系であることを示すのに用いられる。

偏光顕微鏡下でブルー相 I と II は明確な境界をもつドメインとして出現するが、ブルー相 III は全体に青く霞んだような見え方をする。ブルー相 III と等方相との相境界には臨界点がある。ブルー相のらせん周期が極限まで短くなりランダムに配置した状態は、等方相と区別が付かない。

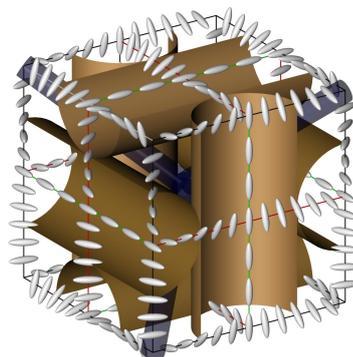


図 1.25: ブルー相 II

1.4.7 その他のネマチック液晶

現在までに存在が確認されているネマチック系液晶は上述した普通のネマチック相、極性ネマチック相、2軸性ネマチック相、ツイスト-バンドネマチック相、キラルネマチック相のみである。これら以外に存在の可能性が考えられる系として C_{2v} 、 C_1 が考えられる。これらはいずれも2軸性極性N液晶となる。 C_{2v} 系に関しては、高分子である程度平面性を有するものの中から将来的に発見される可能性があると思う。一方、分子長軸に垂直な方向でも極性が存在する C_1 系に関しては、その方向で極性をそろえる相互作用が現状では指摘されておらず偶発的に発見される以外には見いだされることはないかもしれない。いずれにせよ、発見は困難であると予想している。

D_{2h} 以外に D_{3h} や D_{4h} 系の存在は可能であろうか。合成化学者は常に予想外のものを作り出すことに使命を感じているので、あるいは将来的にはこれらの巨視的な対称性を有する分子が合成されてしまうかもしれない。しかし、そのためには分子単体が非常に強い3回回転対称性や4回回転対称性を持つようにしなければならず、通常の棒状液晶では困難であるように思える。また、そのような系が出来ても、巨視的な光学的性質は $D_{\infty h}$ 系と変わらないので確認は困難であろう。

1.5 スメクチック液晶

スメクチック相は層構造を持つ液晶の総称で層内秩序や層法線に対する分子の傾きなどにより副分類されている。それぞれの状態は、発見順に SmA、SmB、SmC……などのように続くアルファベットで区分されている。論文中で未同定の Sm 相に対しては SmX といった表記がされることもある。

Sm 相は層内の配置により4つのクラスに分けられる(図 1.26)。図の左側の2 D-Liquid は層内の分子配置にいかなる長距離秩序もない状態で層内は2次元液体である。一つ右の Hexatic 列は層内で分子は六方配置をしており、この配置に関しては長距離秩序がある一方、分子の重心位置には長距離秩序がない状態である。その隣の Plastics

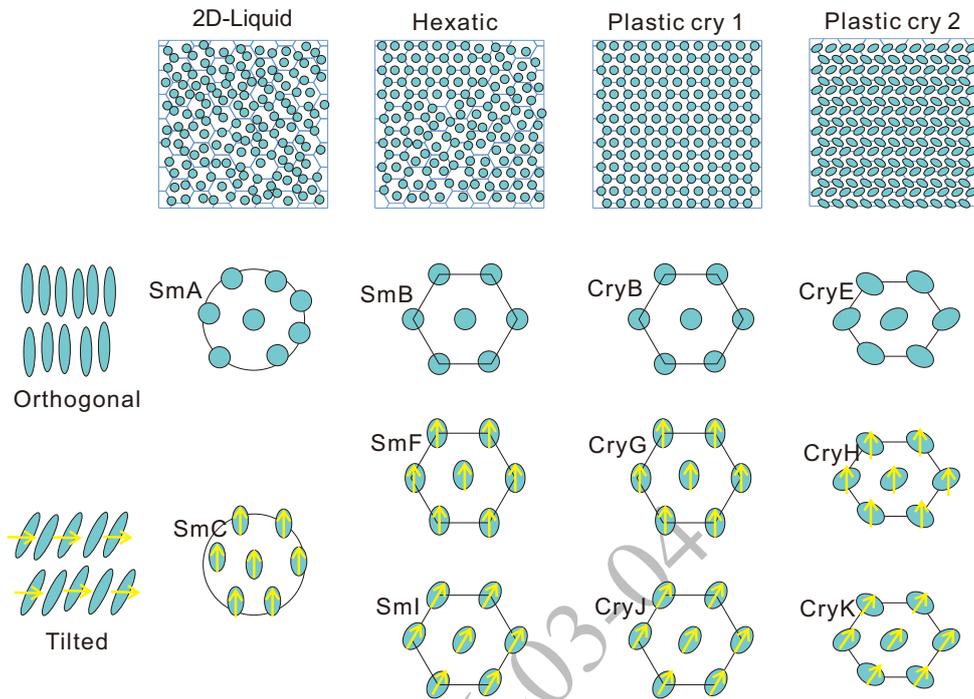


図 1.26: 様々な Sm 液晶相

Creysteel 1(PC1) は層内にも 2次元の六方格子があり六方格子の方向と分子の重心位置の両者とも長距離秩序がある状態である。一番右の PC2 も層内の格子方向と重心位置に長距離秩序を持つ相で、PC1 との違いは格子が六方ではなく直方格子であることである。

それぞれのクラスに分子長軸が層法線方向の相と、層法線方向から傾いた相がある。層内に格子がある相では格子に対する傾き方向の違いにより、複数の傾いた相が存在する。多様な Sm 相が存在するが、Sm 相となる物質がすべての Sm 相をとるわけではない。

1.5.1 2次元液体相

層内に秩序がなく、1次元結晶-2次元液体である Sm 相は Sm 相中で一番高温側に出現する。Sm 相の中ではもっとも秩序性が低く液体に近いので低次の Sm 相と呼ばれる。これらの相の X線回折は層間隔に対応する回折ピークを示す一方で、層内の秩序については液体と同様のハローとなる。

8CB や 8OCB など標準的な SmA 試料として用いられてきた分子では、X線回折では層間隔に対応する 1次の回折ピークは明瞭に観測されるが、2次以上の高次回折ピークはほとんど観測されない。このことは、これらの SmA 相においては 1次元周期構造は、通

常の結晶のような δ 関数的なものではなく、三角関数的な分布になっていることを意味している。一方、同じ SmA 相でも P5OAB の場合には高次のピークも観察されており、SmA 相の層構造にもバリエーションがある*⁵⁶。

Sm 相は 1 次元周期構造を持っているため、たとえ、構造が通常の結晶にくらべてルーズなものでも、N 相とはことなり流動性はなく、通常の固体と同様に周期方向の応力に対して弾性を示す。

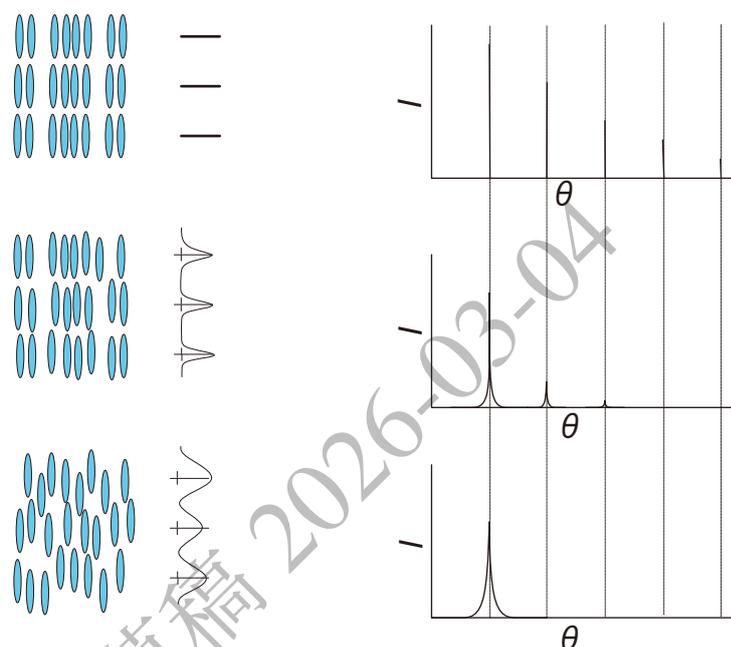


図 1.27: Sm の層構造と X 線回折。X 線の回折パターンと層構造の関係。完全な周期構造があれば、高次の回折スポットの観察される。しかし、低次の Sm 液晶では実験的には 1 次の回折のみ観察される分子群が存在しこれらの系では、分子の重心は図のようにほぼ三角関数の分布になっているとされている。低次の Sm でも 2 次以上の回折スポットを示すものもある。

*⁵⁶ Y. Yamamura, T. Murakoshi, M. Hishida and K. Saito, Examination of molecular packing in orthogonal smectic liquid crystal phases: a guide for molecular design of functional smectic phases, Phys. Chem . Chem. Phys, 19, P25518(2017). この論文によると、nCB や nOCB 系は 1 次の回折しか出てこないらしいので、この話は、そのあたりの液晶が主な実験対象になっていた時代に言い出された話なのかもしれない。1 次の回折しか出さない分子と 2 次以上の回折も出る分子では、末端アルキル鎖の炭素数を変えた時の層間隔変化が異なるそうで、1 次の回折しか出さないものは、アルキル鎖の炭素数を一つ増やすと層間隔が 1.9Å 増加するのに対して、2 次以上の回折を出すものは 1.4Å しか増加しない。高次のピークが出る SmA 相と出ない SmA 相は相溶するのか興味深い。誰かやっていないかなあ。

SmA 相

分子長軸が層に垂直で面内の分子配置には長距離秩序が存在しない液晶が SmA 相である。通常の SmA 相の対称性は $D_{\infty h}$ であり系は光学的に 1 軸性を示す。SmA 相の層構造に関しては複数のタイプがあることが知られている。実験的には分子鎖長より層間隔がかなり長い場合や短い場合もある。これらの状態は何らかの会合により生じている。また、SmA 相の間で層間隔が異なる状態の間を転移する物質もあり、層間隔の異なる状態は異なった相であるとされている。以下、SmA 相の副分類について紹介する。

■SmA₁、SmA₂、SmA_d

相 強い極性基を持つ分子では、液晶相において分子が会合状態になることがあり、会合の結果として、X 線により計測される層間隔が分子長より長くなることもある。周期が分子長の 2 倍程度の場合、分子の会合により 2 層周期の構造となっていると考えられている。このような SmA 相は SmA₂ と命名されている。

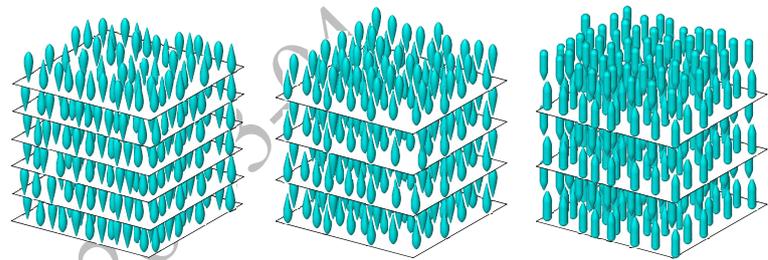


図 1.28: SmA₁、SmA₂、SmA_d 相

層間隔が 1 分子長より長く、2 分子長よりも短いものもあり、そのような場合でもペアリングしたダイマー的な構造を作っているものがある。このような系は SmA_d と表記される。

層間隔が 1 分子長より長く、2 分子長よりも短いものもあり、そのような場合でもペアリングしたダイマー的な構造を作っているものがある。このような系は SmA_d と表記される。

分子の会合状態は温度により変化するため、これらの分子でも温度域によっては、普通の単層周期の構造となる場合もある。この時には各相の中で分子の頭尾はランダムに分布していると考えられている。この状態は通常の SmA 相であるが、温度変化により SmA₂ などに变化する系では、それらと区別するために、SmA₁ と表記される。

同様の会合構造を持つ SmC 相も存在し SmC₂、SmC_d と表記される。また、SmB 相や CryE 相でもこのような構造の存在が知られている。

■modulated Sm 相 Sm 相の中には層構造による 1 次元周期だけでなく、それよりは長周期の 2 次元周期を示すものもある。このような状態は Sm \tilde{A} 、Sm \tilde{C} のように表記される。(図準備中)

■intercalated Sm 相 分子長の半分程度の層間隔を示す Sm 相で、ダイマー分子からなる液晶系で見られる。SmA_c のように表記する。

■de Vries SmA 分子が層法線方向を向いている SmA 相から法線方向から傾いた SmC 相に転移する時、平均分子長が転移前後で変化していないなら、転移により傾き角が大きくなると、分子長軸の層法線方向への射影成分が減少するので、層間隔は減少する^{*57}。しかし、物質によっては SmA 相から SmC

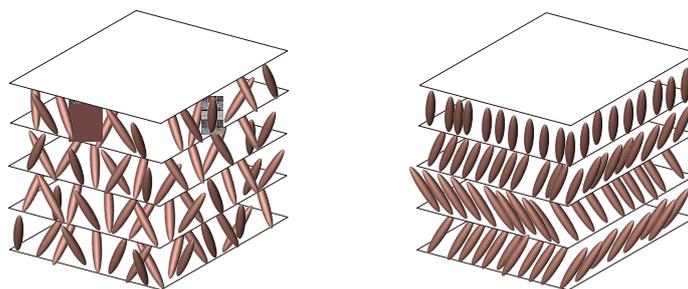


図 1.29: 2つのタイプの de Vries SmA 提唱されている。いずれも分子は層法線から傾き (1) 層内で傾き方向がランダムか (2) 層間で傾き方向がランダムになっている。

相への転移時に層間隔の減少が見られないかわずかである。転移時のこのような挙動の機構として de Vries は 2つのモデルを提唱した (要文献情報)。いずれのモデルでも SmA 相において分子長軸は層法線に対して、すでに有限角度傾いている。一つ目のモデルでは一つの層内で傾き方向がランダムなため、巨視的には光学 1 軸性を示す。SmC 相への転移時には、傾き角は変わらずに、ランダムだった分子の傾き方向が揃って、SmC 相になる^{*58}。二つ目のモデルでは、一つの層内では傾き方向は均一であるが、層間で傾き方向がランダムであるため巨視的には 1 軸性を示す^{*59}。SmC 相への転移では、傾き角は変わらないまま層毎にランダムだった傾き方向が一方向に揃う。

SmC 相

層内重心秩序が液体的で、分子の長軸方向が層法線に対して傾いており、傾き方向に層内、層間で長距離秩序がある系が SmC 相である。傾き方向に長距離秩序があるので、分子の層面への射影にも長距離秩序がある。 n 配向ベクトルが層法線から傾いた層では n の層面への射影を面内配向ベクトル (\vec{e}) として定義される。

SmC 相の傾き角の大きさと温度依存性には 2つのタイプがある。一つは SmA 相から降温によって連続的、あるいはほぼ連続に SmC に相転移する系で、傾き角は相転移後に 0° からほぼ $(T_c - T)^{1/2}$ の依存性で増加する。傾き角の最大値は 30° 程度以下であることが多い。もう一つは上の相から不連続に SmC 相に転移する場合で、転移点直下から傾き角は $30 \sim 45^\circ$ 程度の大きさを示し、温度依存性があまり見られない。

SmC 相では分子長軸回りの円筒対称性は失われている。一方、 $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ の対称性は保

*57 層間隔の減少量から傾き角を見積もることが普通に行われている。

*58 このモデルでは、一つの層内 (=2次元面内) での相転移が生じていることになる。面白いアイデアアイデアであるけれども、一つの層内で傾き方向がランダムだと分子のパッキング率がかなり低くなり、転移に伴って、かなりの体積収縮が生じるだろうと思うが、それは熱分析等も含めて観察されていない気がする。

*59 層間隔 (分子長) は光の波長に比べて十分短いため、光は複数の層を平均した誘電率を感じる。

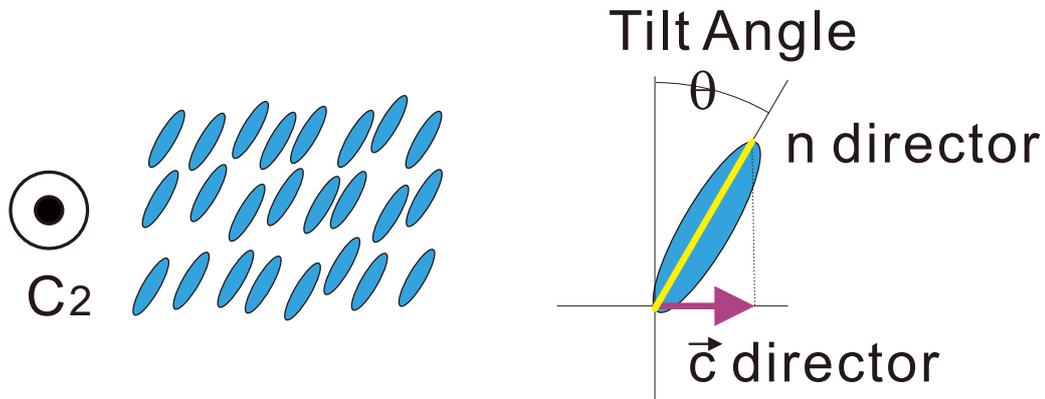


図 1.30: SmC

たれている。SmC 相の対称性は C_{2h} で、2 回回転軸は分子の中心を通り、傾き面に垂直な方向にある。2 回回転軸に垂直な鏡面を持っており、SmC 相は非極性である。対称性から SmC 相は光学的 2 軸性物質である。分子の長軸回りのポテンシャルがチルト方向とそれに垂直な面で異なっているため、分子長軸方向から眺めると、屈折率は円筒状の均一な分布から楕円状に歪んだ分布となる。ただし、多くの場合は、この歪みの程度は小さく長軸方向に光軸を持つ光学的 1 軸性物質として扱うことができる。

SmC 相では分子の傾き方向は層を通して一定である。しかし、1990 年代にキラルな化合物で分子の傾き方向が層間で逆向きになる 2 層周期構造が見いだされた^{*60}。この発見は複数のグループにより行われ、SmC_A 相や SmO 相と命名されたが、現在では SmC_A 相が一般的となっている。当初はこの配列はキラル化合物に特有のものと考えられていたが、その後、不斉炭素を持たない化合物でも、2 層周期構造が生じることがわかった。不斉炭素を持つ系では、3 層周期以上の構造も見いだされている^{*61}。アキラルな化合物の SmC_A 相は SmC 相とは異なり、光学的に 2 軸性となり、2 本ブラシの欠陥パターンが観察される^{*62}。

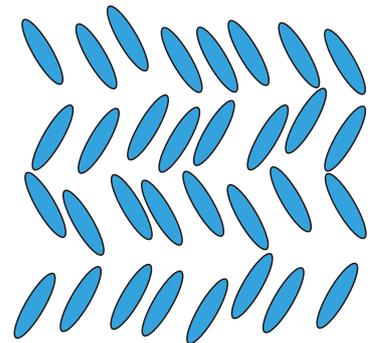


図 1.31: SmC_A

^{*60} A.D.L. Chandani et al 1989 Jpn. J. Appl. Phys. 28 L1261, Ewa Gorecka et al 1990 Jpn. J. Appl. Phys. 29 131

^{*61} 不斉炭素を持つ構造の部分で改めて紹介する。

^{*62} この欠陥構造については欠陥を扱う章で扱う。

1.5.2 ボンドオーダー相

2次元液体相の低温側に出現することがあるのがボンドオーダー相である。この相では層内で分子は六方晶となっている。六方晶の方向には超 ky 利秩序があるが、分子の重心位置に関しては長距離秩序は存在しない。図 1.32 に、この相の模式図を示した。局所的には完璧な六方晶の配置になっている。しかし、所々に六方晶が崩れて一つの格子点の回りに5つしか格子点がないところと、7つの格子点があるところがペアで存在している。これらの欠陥がペアで存在するために、六方晶の方向（ボンドオーダー）は変化がないが、格子点の位置には、ずれが生じる。この相と2次元液体相と比較すると、重心位置の長距離秩序に着目する限りは、両者には程度の違いしかない。しかし、この中間相は分子の並びの方向性に長距離秩序を持っている（図 1.32）このため X 線回折では広がってはいるが6回回転対称の回折を示す。

ボンドオーダー相では5角形格子と7角形格子がペアで存在しているが、これらが分離すると、その間では、格子の配向方向が変化する。欠陥ペアの解離により、この状態から2次元液体相への転移が進行する。この転移はKT転移と呼ばれている^{*63}。ボンドオーダーのある相はヘキサチック相とも呼ばれている。SmX という表記が正式なものであるが、HexX とか SmX_{Hex} という表記も見られる。

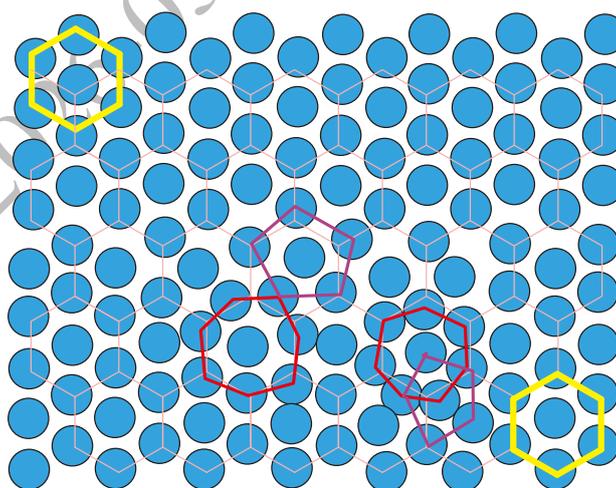


図 1.32: ボンドオーダー相。格子方位には長距離秩序があるが、重心位置の長距離秩序は失われている。六方格子の中に5角形と7角形が隣接するペアがあり、方位は保ったまま重心位置を乱している。

SmB

分子が層法線方向に平行なボンドオーダー相が SmB 相である。歴史的には、SmB という名称はボンドオーダー相だけでなく、3次元の重心位置長距離秩序がある相にも使われていた。現在では3次元の重心位置長距離秩序がある相は CryB と呼ぶことが推奨さ

^{*63} SmC 相は2次元液体相だが、局所的には6回回転対称配置をしており、ボンドオーダー相とは転移を経ずに連続的に変化していく場合がある。対称性に変化がないので、転移を起こすなら1次転移となる。

れている。しかし、両者の区別は偏光顕微鏡による組織観察だけでは困難であることもあり、現在でも SmB 相という名称は 2 つの異なる相に対して用いられている場合がある。

SmI、SmF 相

分子長軸が層法線から傾いたヘキサチック相には SmI と SmF 相がある。SmI では分子は最隣接方向に傾いており、SmF では第 2 隣接方向に傾いている^{*64}。SmC_A のように傾き方向が 1 層ごとに反転する SmI_A 相もある。

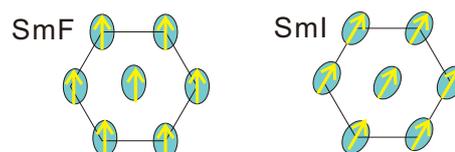


図 1.33: SmI 相と SmF 相

1.5.3 Plastic Crystal 1

歴史的に Sm 相として研究されてきた系の中には、X 線回折で結晶と同様の 3 次元周期構造を示すものがある。これらの相は IUPAC の規約により、現在では液晶ではなく結晶とされている。このため、SmB ではなく CryB という表記が推奨されている。これらの相の完全な結晶との違いは、分子長軸回りの回転運動が許されていることで、名称は異なっているが、Rotator 相と同様に異方性のある柔粘性結晶として理解できる。ポンドオーダー相と同様に層構造に対する分子の傾きと、格子に対する傾き方向による副分類がある。

CryB 相

分子長軸が層法線方向を向いているのが CryB 相である。構造としては R_{II} 相に類似している。単分子種の R_{II} 相は 3 層周期構造となるが、CryB 相は ABAB の 2 層周期構造が多いが ABCABC の 3 層構造をとるものも、AAA の単層構造のものもある。

CryJ、CryG 相

分子長軸が層法線方向から傾いているのが CryJ、CryG 相である。CryJ では分子は最隣接分子方向に傾いており、CryG では第 2 隣接方向

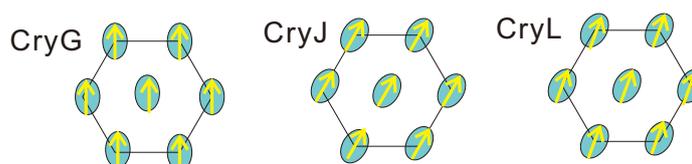


図 1.34: CryG 相、CryJ 相、CryL 相

^{*64} 本によっては、このほかに SmL として平行でも垂直でもない方向に傾いている相を上げているものがある。

に傾いている。CryG 構造は R_{IV} 相に類似している。Rotator 相では分子の傾きに伴い六方格子が歪むとされており、CryJ 相や CryG 相でもわずかな歪は生じているようだが、あまり気にされている様子はない。 R_{III} は分子の傾き方向が最隣接でも第 2 隣接でもない方向とされているが、同様の構造の液晶相も存在し SmL と表記されることもある^{*65}。

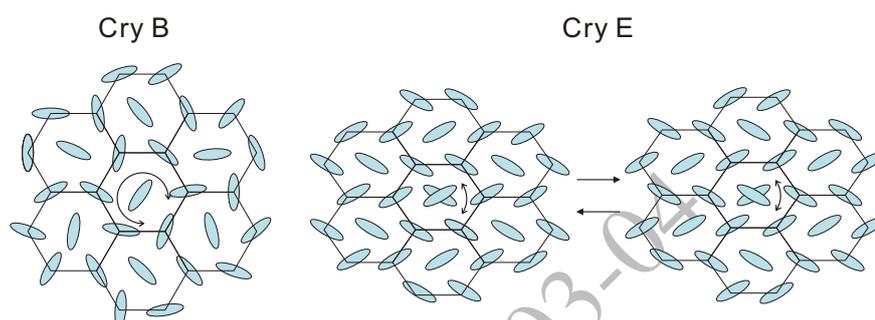


図 1.35: 異方性柔粘性結晶 I (左) と II (右)。異方性柔粘性結晶 I は六方晶。低温側に出現する異方性柔粘性結晶 II では、結晶構造は六方稠密からはずれ、分子の回転対称性も低下する。

1.5.4 Plastic Crystal 2

六方対称の Plastic Crystal 1 と、完全な結晶の間には、もう一つの状態がある。温度が低下して、分子の異方的形状が回転運動にうち勝つようになると、分子の平均形状は円筒から押しつぶされ、分子のパッキングも六方格子から直方格子に変形する (図 1.35)。それに伴い、分子平面が安定化する方向も 2 通りに制限される。この 2 通りの配向はエネルギー的に等価で縮退している。分子はこれら 2 つの領域をパタパタと運動する。この状態は方向が完全に固定した通常の結晶とは異なっており中間相に分類される。

Rotator 相でも直方格子の R_I 相と R_V 相が知られているが、そちらでは格子変形に伴う分子の回転運動の抑制は、検討されていない印象がある。この違いは、Rotator 相となる直鎖アルカンは平面構造部分を持たないのに対して液晶分子はベンゼン環のような平面部分を有していることにより引き起こされているのではないかと思う。

^{*65} SmL は CryB の別称としても使われたことがある気がする。Sm 液晶の名称は混沌としたところがある。

CryE 相

分子長軸が層法線方向を向いているのが CryE 相である。格子の構造は R_I 相と類似しているが、 R_I 相とは異なり分子は矢筈型のパッキングをしている。CryE 相で高い易動度を示す液晶性有機半導体が発見されている。

CryK、CryH 相

分子長軸が層法線方向から傾いているのが CryK、CryH 相である。CryK では分子は最隣接分子方向に傾いており、CryH では第 2 隣接方向に傾いている。CryH に類似するのは R_V 相である。CryK に対応する Rotator 相は報告されていない。

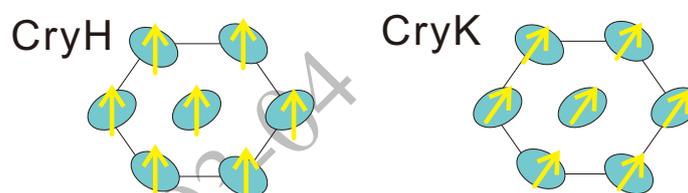


図 1.36: CryK 相、CryH 相

2D-1D 系結晶相

層内構造に対応する X 線回折を生じる Sm 相については、異方的柔粘性結晶とは異なるモデルも提案されていた^{*66}。そのモデルでは、層内では完全に 2 次元結晶として存在している（従って、分子長軸回りの回転は凍結している）が、層間の相互作用が弱く、層間方向では分子の重心位置に相関がない。1970 年代初頭には、どちらのモデルが現実に即しているのかの結論は出ていなかった。両者では、X 線回折に違いが生じる（柔粘性結晶はピーク+裾構造になるのに対して、2D-1D 系ではピークが存在しない）ことは理解されており、その後、棒状分子の Sm 相に関しては柔粘性結晶であることが確立したようである。なお、ディスコチック液晶に関しては 2D-1D 構造の存在が主張されている。

1.5.5 キュービック相

Sm 液晶を紹介した図の中には SmA から SmL までのアルファベットが使われているにもかかわらず、SmD という文字はなかった。歴史的には SmD 相と呼ばれた状態が存在していたのであるが、その相は現在はキュービック (Cubic) 相と呼ばれ、Sm 相とは

^{*66} Some Remarks on the Polymorphism of Smectics, P. G. De Gennes Mol. Cryst Liq. Cryst, Vol. 21, PP. 49(1973)

別物として扱われている。この相は X 線回折で 3 次元周期のスポットを示すことから 3 次元周期秩序があることが確認され IUPAC の規約では液晶とは呼べなくなった。キュービック相は光学的に等方的に見える。異方的な分子から構成されているにも拘わらず、この系は立方対称性を持っている。

キュービック相はサーモトロピック液晶で発見されたものだが、ライオトロピック液晶にも立方対称性を示すものがある。そちらは頭尾非対称な分子がミセルを形成し、ミセルが立方晶で配列して立方対称性が発現する。ライオトロピック液晶の立方対称構造との類推からは、分子がミセル状の集合体を形成し、それが集合している構造を想像したくなるのだが、キュービック相を形成する分子は頭尾対称性が高いものや、分子が 2 量体を形成しており、完全に頭尾対象であるものなど、ミセル状の集合体を形成するとは思えない形状をしている。最近の研究によりキュービック相では、分子がねじれたパッキングをしていることが明らかになっている。捩れの成因については分子両末端のアルキル鎖の熱運動により、分子形状が鼓のようになり、隣接分子とねじれて配置するためという説が提唱されている^{*67}。

キュービック相は SmA と SmC 相の間か、SmC 相の低温側に出現する。いずれにせよ、N 相より低温側で SmB といったヘキサチック相よりは高温側である。キュービック相が 3 次元的な秩序を持っていることを考えると、この場所は SmD 相の出現位置としては高温側過ぎるような気もする。3 次元構造により低下したエントロピーはアルキル鎖の乱れで上昇していると指摘されている（参考文献）。この推測は SmD 相の体積が SmA、SmC 相よりも大きいこと、X 線の回折ピークが短めにでる（多分）ことより支持される。

キュービック相の一種にスポンジ相として知られるものがある。この相は局所的にはキュービック相的な構造をとっているものの大局的にはコア構造の並進対称性をもたないアモルファス的な状態である。この構造は欠陥格子が結晶構造をとれずに、アモルファス的に固まった物と理解でき、グラファイト系カーボンに見られるガラス状態と類似の層構造である。もっとも、ガラス状カーボンは、炭素間の結合が強いため、一度状態が形成されると、もはや結晶性カーボンへと変化することはないが、スポンジ相の結合は弱いため、温度や濃度変化によりキュービック相への転移が可能である。（でも、でも、逆にキュービック相からスポンジ相への変化にともない、スポンジ相は出現するのだろうか。するとしたら、この議論は崩壊していることになる）

^{*67} この論文をきちんと理解してはいないのだけれど、Cub 相をとる物質の中には Cub 相の上に SmA 相があるものがあり、より分子運動が激しい状態で SmA 相をとれる分子が熱運動の低下で SmA 相を取れなくなる理由を思いつかないので、他の可能性も考えた方がよい気がしている。

1.5.6 Sm 相への不斉構造の導入

SmA 相

N 液晶への不斉構造の導入で示したように、液晶分子に不斉構造を導入すると分子間にねじれ力が発現する。一方、SmA 相は層構造の捻れは層間隔の変調を引き起こし、大きな弾性エネルギーの不利を引き起こすために通常は抑圧されている。このため、不斉構造のある分子の SmA* 相でも、見た目はアキラルな SmA 相と区別がつかないことが普通である。

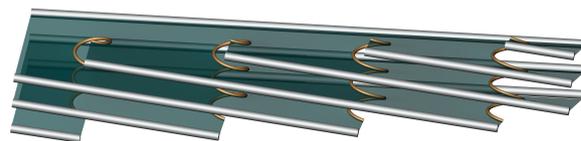


図 1.37: らせん転位格子による層の傾き

しかし、捻れ力が十分に強く、層構造が強固ではない場合には、層構造の変調が生じる。この場合、分子はコレステリック液晶と同様に、1次元の軸方向に回転していく。ただし、連続的な回転ではなく、平坦な層構造が周期的にねじれるように食いちがって離散的に回転する構造となる。食いちがい部分には、図 1.37 に示すようにらせん転位が一定の格子状に存在する。このような状態はツイストグレインバウンダリー (TGB; Twist Grain Boundary) 相と呼ばれている。

SmC 相

SmC 相においても、層構造の保持力より捻れ力が強い場合には、層が捻れた TGB 相となる場合がある。しかし、それは SmA の TGB 相が、あまりポピュラーな存在ではないのと同様に、普通の SmC 相に比べれば、比較的例外的な事象である。

SmA 相では、分子長軸が層法線方向に向いているので、層の変形が起こらない限りは配向ベクトルの方向も変化しない。これに対して、SmC 相では、分子長軸が層法線方向に対して傾いている。このため、層を変形させなくても、配向ベクトルや C 配向ベクトルの方向の変化が生じる。

アキラルな SmC 相では、層間で分子の傾き方向は同一であるが、分子に不斉炭素が含まれていると、N 相の時と同様に、捻れ力が発生する。その結果として、隣接層間で、傾き方向がわずかに変化する。層間での傾き方向変化は、同じ方向に働くので、この効果は巨視的には N* 相と同様の螺旋構造を作り出す。これがキラル SmC 相である。不斉構造を含む系はアスタリスクをつけることが一般的におこなわれており、この相は SmC* 相と表記されることが多い。

SmC 相の対称性は C_{2h} であるが、分子がキラルなら、鏡映面は存在しないから、SmC* 相の対称性は C_2 になる。C は回転軸に垂直な 2 回軸を持っていないので、回転軸が極性

軸となる。SmC相では C_2 軸は分子の傾き面に垂直方向にあり、SmC*相ではこの方向に分極を生じる*68。

しかし、SmC*相には傾き方向は螺旋を描いており、傾き方向に垂直な分極も螺旋構造となり、螺線1周期を平均すれば、巨視的な分極は0になる。しかし、SmC*相に層に平行に電場を印加すると、分極と電場の作用により螺線はほどけて、分子は電場に垂直な面内に同一の傾き方向で配置する。そして、電場の符号を反転すると、傾き方向も反転する。このことは、螺線構造とは独立に分極が生じていること、分極の方向が電場により反転することを示している。それ故、SmC*相は強誘電性液晶と呼ばれている*69。

SmC*副次相

SmC*相はN液晶より早い応答速度を示すことから、ディスプレイ材料として注目され、多くの分子が開発された。それらの分子の中には普通のSmC*相ではないものが見いだされ、SmC*副次相として研究が進展された*70。

■SmC α *相 SmC*相の高温側で、螺旋ピッチが非常に短い状態が出現することがある。これが単にSmC*相のピッチの短い状態か別の状態かであるかについてもいろいろな考え方があったが、現在ではSmC*相とは別のショートピッチの螺旋を持つ状態SmC α *相であると認識されている。また、この温度領域に6層周期の構造が出現することが確かめられている。

歴史的にはSmC α *相の低温側に出現する強誘電状態をSmC β *と称されたが、後に、これはSmC*であることが判明したために使われなくなった。

■SmC $_A^*$ 相 SmC*相は大型ディスプレイへの応用が期待されたために、一時期は多くの企業により研究されていた*71。その過程で多くの新規分子が合成されたが、その中に、通常のSmC*相とは挙動が異なるものが見いだされるようになった。そして発見されたものが反強誘電性SmC $_A^*$ 相である。SmC $_A^*$ 相の構造はSmC $_A$ 相と同じで、ただし、不斉構造を持っているために、一つの層に着目すれば巨視的な極性を持っている。しかし、隣接層は逆の極性を持っているために巨視的には非極性になる。極性の相殺は、2層単位で生じ

*68 もちろん、対称性の議論からは分極の大きさには制限はなく、限りなく0である場合も含まれる。

*69 SmC*相は理論的に極性構造となることが予想され、予想に基づいて合成され、極性挙動を示すことが実験的に確認された (Ferroelectric liquid crystals, R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki et P. Keller, J. Physique Lett. 36, 69-71 (1975))。最初の予想は撓電効果 (フレクソエレクトリック効果) を元にしたものであるが、SmC*相の極性は、螺線構造が存在しない混合物でも発現する。

*70 一般的には強誘電性のSmC*と反強誘電性のSmC $_A^*$ 相の間に出現するものを副次相と呼んでいると思う。

*71 残念ながらアクティブマトリクス駆動ネマチックディスプレイの急激な発達により、市場での地位を確保出来なかった

ており、SmC*相における螺旋構造による分極の相殺とは異なっている。電場の印加により SmC*相では局所構造は変わらずに、螺旋にひずみが生じ、最終的に螺旋がほどける。それに対して、SmC_A*相では螺旋の変形の他に、隣接層で逆方向に傾いていた分子が、ある電場で一次転移で分子が同じ方向に傾く SmC*相に転移する。転移後は強誘電構造になる。一層毎に反転する構造は不斉構造を含まない分子系でも生じ、SmC_A相と呼ばれている。SmC_Aは常誘電性相である。

■3層周期、4層周期構造

反強誘電性液晶の発見に続いて、SmC*相と SmC_A*相の間に、実験的にもう一つの反強誘電層と、フェリ誘電相の2種類の液晶相が発見された。これらは、4層周期、3層周期の構造を持っている。SmC_A*相とは異なり、これら3層周期より長い周期をもつ相はキラルな系でしか見いだされていない。これらの構造のモデルとして、「クロックモデル」と「イジングモデル」が提出された。クロックモデルはn層周期構造は1層毎に1/n回転した周期構造を考えるモデルで、イジン

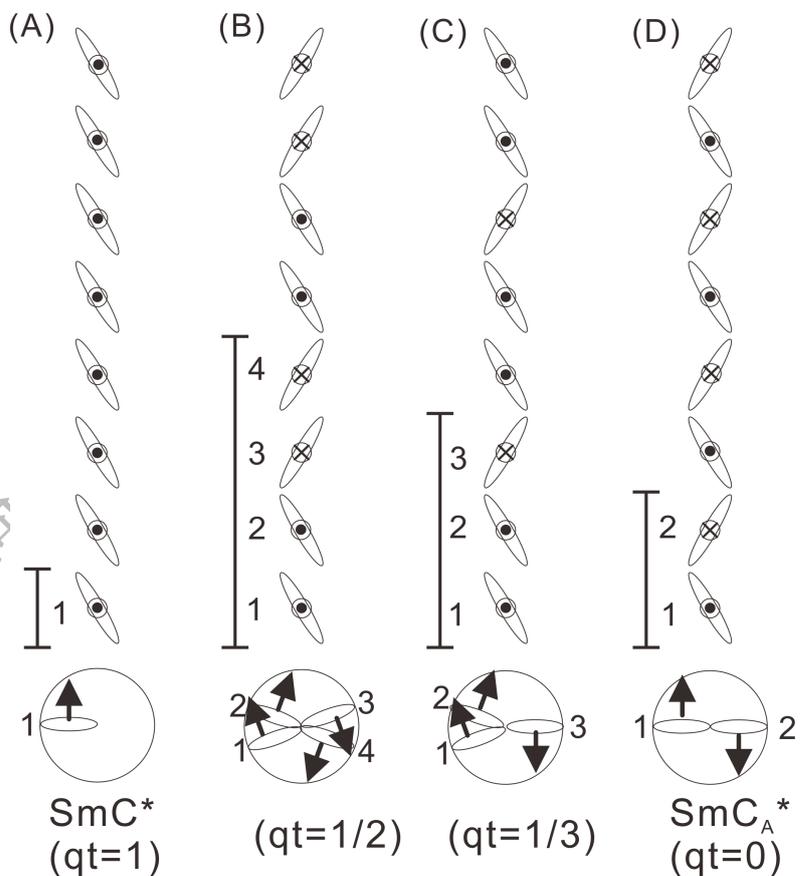


図 1.38: SmC 相副次相

グモデルは、傾き方向は0°と180°の面内で、ただし、両者に傾く周期が変化していくとするものである。図 1.38 にイジングモデルに従った3層、4層周期構造を示す^{*72}。

周期構造に対する直接的な検証は重元素を入れた分子を使った共鳴 X 線測定により行われ、クロックモデルが正しいとする論文が提出された。それに対して、コノスコープ画像の実測とシミュレーションを合わせた研究により、クロックモデルは光学的には妥当でなく、イジングモデルが歪んだものが現状に近いとの提案がなされた。この指摘に対して

^{*72} クロックモデルでは3層周期がフェリ誘電性で4層周期が反強誘電性であることをどうやって説明していたのだろうか？

クロックモデル側も、完全な $1/n$ 回転では現象の説明が不可能であることを認識して、クロックモデルに歪みを取り入れたとするモデルを提唱している。

理論面からは、3層周期以上の構造を説明する試みがなされた。SmC のように同じ方向に傾く状態や SmC_A のように層毎に傾き方向が反転する構造を理論的に扱うには、隣接層の傾き方向を考えればよい。3層構造は隣接層間の相互作用だけでは説明出来ず、それに、一層跳ばした先との相互作用を考える必要が生じる。さらに4層ではもう一層先との相互作用を取り入れる必要が生じるのだが、Sm 液晶のようにソフトな系で、そのような長距離相互作用は考えにくく、多くの支持は得られなかった。

3層、4層周期に対して一つの答を与えたのは、スロベニアの Cepic による現象論で、3層、4層構造の存在は理論的には示されている。ただし、現象論では、導入した相互作用の物理的意味には不明瞭さがある。その後、ロシアの Emelyanenko と Osipov により分子論的な理論が提案された。かれらは Cepic が導入した相互作用について、層の上下での傾き方向が異なる場合に分子の傾き面内で生じる分極によるという物理的意味を与え、これに離散フレクソエレクトリック効果という名称を与えた。この分極と、キラル SmC 相に存在する、傾き方向に垂直方向の面内分極との相互作用により最低エネルギー構造が定まる。Emelyanenko らは、この2つの相互作用を取り入れて、10層 Sm 層において、温度や極性に関するパラメータを変えながらエネルギー最小構造を計算した結果、実験的に確認されている3層、4層周期以外の長周期構造の存在も提案した。

液晶物質により、すべてのキラル SmC* 相が出現する訳ではないが、すべての相が出現する場合には、高温側から SmC* 相、4層周期の反強誘電相、3層周期のフェリ誘電相、2層周期の反強誘電相 (SmC_A*) の順番になる。SmC* と SmC_A* については、ほぼすべての研究者の間で名称は一致しているが、3層周期と4層周期の相の呼び方は、幾つかの流儀がある。発見グループは当初は4層周期を AF 相、3層周期を SmC_γ* と呼んでいた*73。これに対して、SmC_{F11}*、SmC_{F12}* や SmC_{d4}*、SmC_{d3}* という呼び名もある。

いずれの呼び方も、温度変化に応じて系統性のない名称となっている。これに対して、サフィックスが系統的に変化するような名称として、qt 数を使う方法が提唱されている。qt 数とは、1周期の層数を分母に、周期中で、隣接する層が同じ方向に傾いている数を分子にする手法である。この定義に従うと SmC* は SmC_{qt=1}*、SmC_A* は SmC_{qt=0}*、4層周期構造は SmC_{qt=1/2}*、3層周期は SmC_{qt=1/3}* となり、高温側から低温側に向けて、qt は単調減少となる。

73 SmC_γ の名称は SmC_β* の低温側に出現する極性構造であることから命名された。

SmQ 相

要記述*74

1.6 N-Sm 相の出現順

ここまでで、数多くの Sm 相が出てきた。全体の概略を改めて示す (図 1.26)。

Sm 相の高温側には N 相も屢々存在する。液晶の出現順は、一般的に次のようになることが知られている。

Iso-N-SmA-SmC-SmB-SmI-SmF-CryB-CryJ-CryG-CryE-CryK-CryH… (多分)

もちろん、これは、それぞれの相が出現した場合の順序であり、全ての物質においてこれら全ての液晶相が出現するわけではない。

1.6.1 リエントラントネマチック液晶

N 液晶は液晶の中で通常の液体に一番近い相であり、他の液晶相より高温側に出現する。しかし化合物の中には、N 相から低温側のスメクチック液晶に移った後、さらなる降温により再び N 相が出現するものがある。低温側に再び出現する N 液晶はリエントラントネマチック相と呼ばれている。この現象は、分子が低温で 2 量体化し、実効的な分子形状が変化することにより引き起こされている。

1.6.2 結晶相への転移

多くの液晶相は結晶相の転移にともない、偏光顕微鏡下での組織が大きく変化する。結晶は液晶とは無関係にある場所で成長を開始し、そのまま視野全体を覆っていく。液晶状態では、かなり固い Cry 相のようなものでも、ドメイン境界に曲線領域が存在するなど、どこか柔らかい印象を抱かせるのに対して、結晶相は直線的な結晶粒界を持ち、見るからに異なっている場合や、繊維状のモヤモヤが成長するなど液晶とは違った印象を与えることが多い。液晶相の中で SmE 相は、組織を変えることなく結晶相に移るとの報告もある。SmE 相はフリップフロップの自由度を残すのみの状態であり、Sm 液晶の中では結晶に最も近い存在で、結晶転移時の体積収縮が少ないのが寄与していると考えられる。

*74 H. Lu, X. Zeng, G. Ungar, C. Dressel, and C. Tshierske, The solution of the puzzle of Smectic-Q: The phase structure and the origin of spontaneous chirality, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57 P2835(2018).

1.6.3 薄膜での相図

1.7 屈曲型分子からなる液晶相

屈曲型分子からなる液晶相は B1~B7 と命名されている。これらの命名は認識された順番によるもので、Sm 相の A から始まる命名と同様に、科学的な系統性は存在しない。また、B1 や B2 などには副次構造が存在している。これらの相の中には層構造を取る物も多く、それらは Sm 液晶の一種として理解可能である。ただし屈曲した形状故に、長軸回りの回転の障害度は大きく、性質はかなり異なったものとなる。以下、これらの相について簡単な紹介を行う。

1.7.1 屈曲分子の N 相

屈曲分子では分子長軸回りの異方性が大きいいため、棒状分子に比べると 2 軸性の程度が高い。このため屈曲分子による 2 軸性 N 液晶の探究が行われたが、知る限りで確認されたものはない。

1.7.2 屈曲型分子の SmA 相

屈曲型分子からなる SmA 相の中には外部電場により棒状分子からなる SmA 相では見られないような大きな応答を示すものがある。電場により SHG も活性となるので*75、これは屈曲型分子の方向が揃っていく過程であると考えられている。一方、このような挙動を示す SmA 相が棒状分子の SmA 相と混合する可能性があるらしい*76。混和が確認された状態については、いかに大きな電場応答を示そうとも、電場を印加していない状態では SmA 相であると判断すべきである*77。

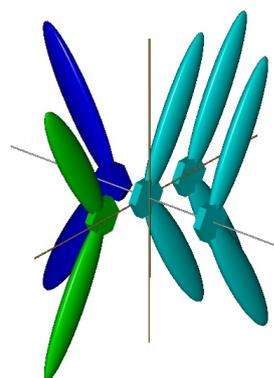


図 1.39: 屈曲型分子からなる SmA の層内パッキング。

*75 SHG: 光第 2 高調波発生。光の波長程度以上の領域で極性のある透明媒質を光が通過するとき、極性による電場の偏りとのカップリングで入射光の倍周波数の光が発生する現象。弱い相互作用なので、測定には強力なパルスレーザーが必要。

*76 誰かに聞いたのだけれど、論文未確認。

*77 逆に言えば、電場をかけていくとどこかで SmA 相と混和しなくなる可能性がある。それは結構面白い話だと思う。

1.7.3 屈曲型分子の SmC 相

屈曲型分子からなる SmC 類似構造は B2 相と呼ばれている。屈曲型分子は分子自体が平坦な形状をしているために、分子長軸回りの回転が強く阻害されると考えられる。傾き方向に対して屈曲型分子「 \langle 」の折れ曲がり方を横に向ける^{*78}。一つの層内では折れ曲がり方向が揃っているようで、極性構造であるとされている。

図 1.41 に示すように、傾いた分子の「 \langle 」の字が傾き面と垂直になると、傾き面が鏡映面ではなくなり、鏡像とは重ならない。分子自体は不斉炭素を含まずにアキラルだとしても、層構造とのカップリングにより掌性が出現する。これはレイヤーキラリティと呼ばれている^{*79}。

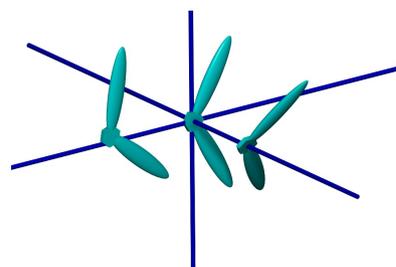


図 1.40: 屈曲型分子の SmC 相。2 種類の傾き方を考えることができる。

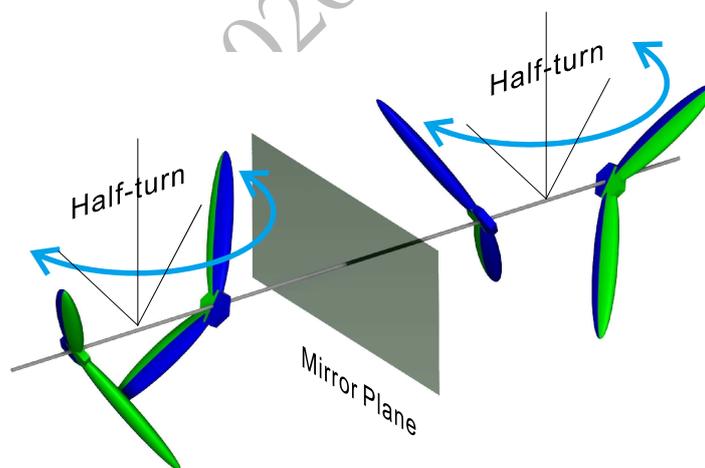


図 1.41: 一つの層内の掌性の発生

^{*78} 傾き面内に \langle が向いていると、層の両側での傾き角が異なってしまいます。そのような場合も原理的には禁止されていないだろうけれども、傾き角が等しい方が自然に感じる。

^{*79} 掌性が層構造とのカップリングで生じていることには注意されたい。屈曲型分子が屈曲部でねじれ構造をしているために、「コンフォメーションキラリティ」が存在するという主張もあるが、私の認識の範囲で、コンフォメーションキラリティが単独で相互作用をしてマクロな領域に広がる機構（長距離相互作用）は存在しない。キラリティのある系に混合した場合にキラリティの強さに影響を与える可能性までは否定しないが、層構造や結晶としてのパッキングとの相互作用なしに、分子単体のキララルなコンフォメーションがマクロな領域に広がっているとは考えにくい。

棒状分子からなる SmC 相の時に触れたように、チルト方向は隣接する層間で同一の場合もあれば、 180° 反転する場合もある。また屈曲型分子の場合には傾き方向が同じでも、2つの層間で \langle の方向が $\langle\langle$ と \langle の組み合わせがあり、合計で 4 種類の組み合わせが存在する。

これら 4 つの B2 のうち、(a) と (b) のパターンは 2 つの相の間で \langle の方向が同じで極性である。一方、(c) と (d) は \langle の方向が逆向きであり、非極性となる。もし、電場により、隣接層間で \langle の方向が揃うなら、電場で強誘電状態になることになるので、これらの基底状態は反強誘電となる。また、(a) と (d) は両方の層で同じ掌性を持っているのでキラルであるのに対して (b) と (c) は逆の掌性を持つ層が積み重なるので巨視的には掌性を持たない。通常は、D 体と L 体が半々混合した系の名称にしたがって、ラセミと呼ばれている。

屈曲型分子からなる 2 次元的な液体とされている液晶相には B2 の他に B7 がある。B7 は比較的長周期のうねり構造を持っている。

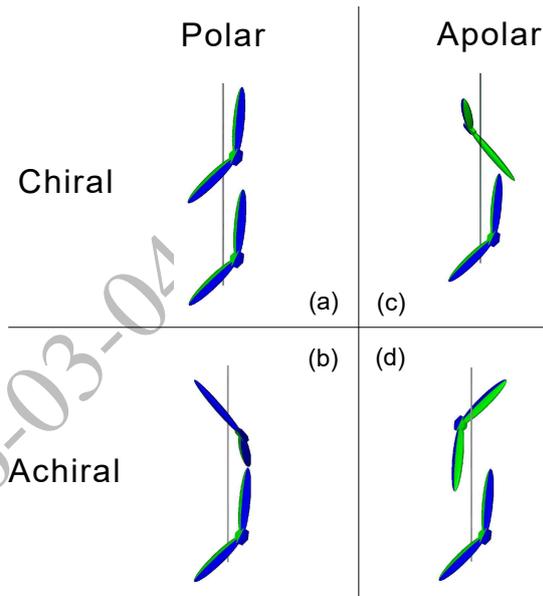


図 1.42: 4 つの B2 相

1.7.4 屈曲分子の異方的柔粘性液晶相

B3 相は X 線的に結晶のような回折パターンを示している。この情報だけからは B3 相は結晶である可能性もあるが、B3 相の下に B4 相というもう一つの状態が存在すること、THz の吸収測定で高温側の B2 相に近い挙動を示すことから、ある種の分子の運動は凍結されていない状態であることが考えられる。X 線と THz の二つの情報を矛盾なくつなぐためには、B3 相が何らかの異方性柔粘性結晶相であると考えらるべきであろう。分子の形状から軸周りに自由に回転できるとは考えにくく、CryE 相に近い状態であることが想像できる。しかし、それ以上の同定も、また複数の B3 相が存在するかも研究されていない。

1.7.5 B1 相

B1 相は 2 次元の長周期構造を示す相で、当初はフラストレート状態と呼ばれていたが、現在はカラムナー相と呼ばれている。X 線的に 2 次元構造がみられるのでカラムナー相と称される訳だが、ディスコチック液晶のカラムナー相はディスクが積み重なった構造が 2 次元配列しているのに対して、B1 相は層構造が組み合わさった構造であり、ディスコチックカラムナー相とは 2 次元的な構造を形成する機構も異なっていることが想像できる。むしろ、層構造が変形したものとして理解の方が構造の理解には有益であり、表面的な 2 次元構造故にカラムナー相と言ってしまうと、構造や成因に対する誤解を招く恐れもある。個人的には $Sm\tilde{A}$ との類似性を考えた方がよさそうな気がする*80。

1.7.6 B4 相

B3 相の低温側に出現する。B3 相が異方的柔粘結晶であるとするならば、それより低温に出現する B4 相は結晶である。B4 相の X 線回折像が B3 相に比べてはっきりしないことなどから、液晶的であるとの主張や、ねじれ構造がキラル Sm 液晶に見られる TGB 相類似であるとの主張もあったが、B3 相の下に出現する相に対しては、これらの主張は妥当なものではない*81。

B4 相は溶液中から析出する場合には針状捻れ結晶となることが知られているが、これに近い形状を持っているものに、グリス中のキラルアルキル分子の捻れ結晶がある*82。B4 相がこれと異なるのは、分子自体はアキラルであることで、パッキング時に分子間が捻れて結晶の捻れに繋がっていることである。B4 相では掌性の異なるドメインが出現する。捻れ結晶では針の太さは捻れ構造のため径が大きくなると急激に捻れエネルギーが増加するために制限されていると想像できる。

5CB-屈曲分子混合系では溶液中から B4 相の細長く伸びるドメインが発生する。針状ドメインに分岐はない。このことは針状ドメインの側面が新たな結晶核になりにくいことを示している。混合系の転移ではある程度の温度範囲にわたって、転移によると思われる熱異常が観察されるが、これは、すでに存在している B4 相領域からの成長が困難なため、

*80 2 次元構造の成因として層内に発生する双極子の相互作用も提案されている。しかし、2 次元構造は同じコアでアルキル鎖の長さを変えた場合に、特定の範囲の鎖長でのみ発生することを考えると、電気的な相互作用よりも、ライオトロピック液晶の構造形成規則と同様に、分子の断面積差が関係していると考えの方が妥当であるように思える。

*81 TGB は Sm 液晶の相構造が軟らかい場合にキラル分子の捩れ力との競合で生じる構造に関する話であり、結晶である B4 とは物理的に発生機構が異なっている。同列に扱うべき話ではない。

*82 そのうちに文献を整備するけれども、立花太郎さんの仕事がある。また、これについての考察がロゲルギストエッセイの中にある。

それ以外のところで新たに核生成とそこからの成長が生じているのを観察していると理解できる。

1.8 ライオトロピック液晶の構造

ライオトロピック液晶にも配向流体であるネマチック相の他に層構造を有する相が出現する。しかしながら、分子の形状によりミセルやロッド状など、サーモトロピクスメクチックとは異なった構造を発現する。

ライオトロピック液晶の構造形成には分子頭部と尾部の断面積の違いが影響を与えていることが指摘されている。両親媒性分子では、頭尾の非対称性が強く、単層では頭部非対称が生じている。このため頭部と尾部の断面積が違えば膜は曲率を持たざるをえない。その結果として断面積の違いが大きい時には球状ミセルを、それほど大きくない場合には円筒の棒状ミセル構造を、ほぼ等しい場合には、平坦なラメラ構造を形成する。そして、これらの構成単位があつまって、より大スケールの構造となる。

1.9 補足: 対称性 (Symmetry)

普通の N 液晶が非極性で、また光学的に 1 軸性であるけれども、液晶相の中には極性を持つものや、光学的に 2 軸性のものなどもある。こうした巨視的な異方性は、液晶状態の持つ対称性と密接に関係している。このため、液晶を扱う上で、その液晶相の対称性を取り上げることも多い。そこで、先に進む前に対称性に関する話をしておくことにする。

物質科学における対称性の表記にはシェーンフリース記号と国際記号の 2 通りの表記法が使われている。孤立分子のように、重心の周期構造を考える必要がない場合にはシェーンフリース記号を、結晶の様に対称性に周期構造が関連する場合には国際記号を用いる。液晶では、N 液晶は重心の周期構造はないので、シェーンフリース記号でよいことになる。Sm 液晶には 1 次元の周期構造があるので、本来はシェーンフリース記号を用いるべきではない。しかし、多くの場合はシェーンフリース記号で問題が生じないので、シェーンフリース記号が使われている。ディスコチックやキュービック相などの 2 次元以上の周期構造があるものでは国際記号が用いられる。

シェーンフリース記号はアルファベットの O、T、D、C、S と下付の数字と記号の組み合わせで構成される。O(octahedral) と T(tetrahedral) は立方結晶点群を示す記号である。何れも、立方体の頂点を通る軸回りの 3 回回転対称軸を 4 本持っている。O はそれに加えて各面の中心を通る 3 本の 4 回回転軸を持っている。T は 2 回回転軸を持つのみで 4 回回転軸は存在しない。これらの対称性が液晶を議論する上で出現することは (多分) ない。

D(dihedral) は n 回回転軸と、それに垂直な n 本の 2 回回転軸を持つ対称性である。 n 回回転軸を持つ D を D_n と表記する。 D_n の対称性を持ち、さらに n 回軸に垂直な鏡面を持つ場合を D_{nh} と表記し、 D_n の対称性に加え、 n 回回転軸を含み、2 回回転軸の 2 等分角に広がる鏡映面を持つものを D_{nd} と表記する。

C(cyclic) は n 回回転軸のみを持つ対称性である。 n 回回転軸に垂直な鏡映面を持つ場合を C_{nh} 、 n 回回転軸を含む n 面の鏡映面を持つ場合を C_{nv} と表記する。

S(Spiegel) は n 回回転鏡映軸（回転後に回転軸に垂直な鏡映操作を行う）だけを持つ対称性である。

液晶においてポピュラーに出現する記号は C と D である。通常の固体物理の教科書においては、 C_n と D_n の n の値としては 1、2、3、4、6 の五つしか出てこない。それは、これ以外の回転対称性を持つ系は 2 次元以上の重心の周期構造とは両立しないためである。液晶のように並進対称性が通常の意味では存在しない場合には前提が異なっており、通常は考えにいていない、5 回や 7 回以上の回転対称性を示すような状況が出現しても原理的には問題はない。そうすると、考えなければいけない対称性は、ほぼ無限個になってしまうことになる。幸いなことに、液晶状態でポピュラーに出てくる n の値は 1、2 もしくは無限大 (∞) である。 n の値として ∞ を用いた C_∞ や D_∞ という記号は、固体物理や化学の教科書には出現しないが、液晶関連の文献にはしばしば見られるものである。通常の N 液晶はシェンフリーヌ記号で $D_{\infty h}$ と表記される。この対称性を持つ形状の代表格は円筒であり、円筒対称性 (cylindrical) とも呼ばれている。円筒の外に回転楕円体も $D_{\infty h}$ である。

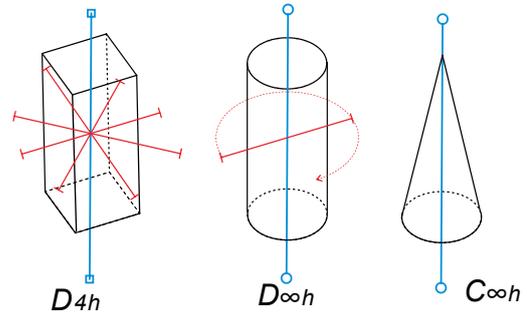


図 1.43: D と C の対称性の図形

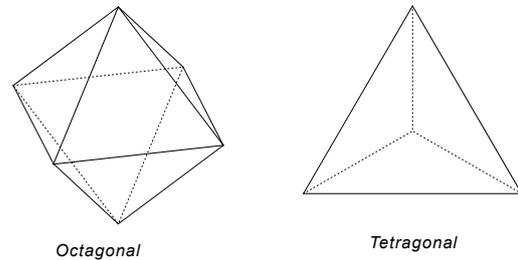


図 1.44: O と T の対称性の図形

第 2 章

配向秩序

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。

$$f(\theta) = \frac{e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}}}{\int \int 2\pi \sin\theta e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}} d\theta d\phi} \quad (2.1)$$

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 乗であるとすると、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 2.1 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てはまるもので、決して一般的な物ではない。

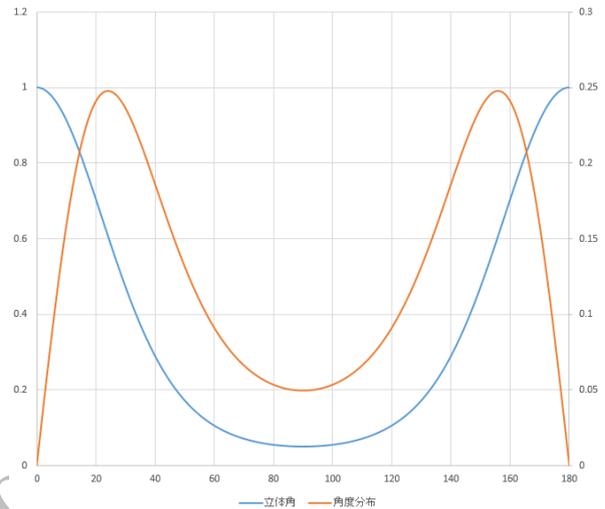


図 2.1: 立体角および極角分布プロット

完全な配向分布を知ることにはできないが、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。

2.1 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向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で議論するのを不思議に思われる方もいるかもしれない。これは、通常物質の誘電率が 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。

双極子 (magunetic dipole) は図 2.2 に示されるように

$$\begin{aligned} m_l &= \mu_0^{-1} \chi_l B \cos \theta \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \sin \theta \end{aligned} \quad (2.2)$$

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

$$M_{//} = \langle m_{//} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_l \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \sin^2 \theta \rangle) B \quad (2.3)$$

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

$$\langle \chi \rangle_{//} = (\chi_l \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \sin^2 \theta \rangle) \quad (2.4)$$

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。

$$\begin{aligned} m_l &= \mu_0^{-1} \chi_l B \sin \theta \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \cos \theta \end{aligned} \quad (2.5)$$

である。これにより誘起される巨視的 (macroscopic) な成分は

$$M_{\perp} = \langle m_{\perp} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle) B \quad (2.6)$$

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

$$\begin{aligned} m_l &= 0 \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \end{aligned} \quad (2.7)$$

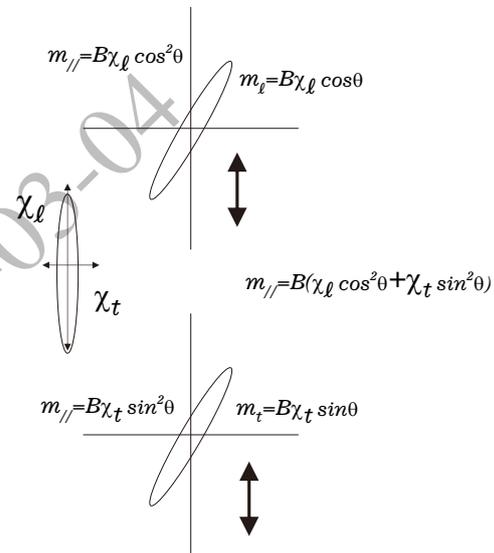


図 2.2: 配向ベクトル方向と垂直方向に誘起される磁化成分

であり誘起される巨視的な成分は

$$M_{\perp} = \langle m_{\perp} \rangle = \mu_0^{-1}(\chi_t)B \quad (2.8)$$

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

$$M_{\perp} = \mu_0^{-1}((\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle)/2 + \chi_t/2)B \quad (2.9)$$

であり

$$\langle \chi \rangle_{\perp} = (\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle)/2 + \chi_t/2 \quad (2.10)$$

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。

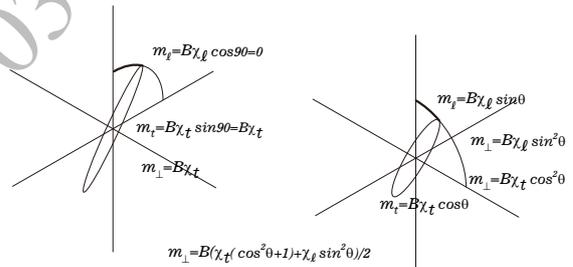


図 2.3: 配向ベクトルに垂直方向の磁化

2.2 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。

$$\begin{aligned}
 S_0 &= 1 \\
 S_1 &= \langle \cos \theta \rangle \\
 S_2 &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \\
 S_3 &= \frac{1}{2} \langle 5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta \rangle \\
 S_4 &= \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 \rangle \\
 S_5 &= \frac{1}{8} \langle 63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta \rangle \\
 S_6 &= \frac{1}{16} \langle 231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5 \rangle \\
 S_7 &= \frac{1}{16} \langle 429 \cos^7 \theta - 693 \cos^5 \theta + 315 \cos^3 \theta - 35 \cos \theta \rangle \\
 S_8 &= \frac{1}{128} \langle 6435 \cos^8 \theta - 12012 \cos^6 \theta + 6930 \cos^4 \theta - 1260 \cos^2 \theta + 35 \rangle \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

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2.4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。

図から分かるように、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。

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

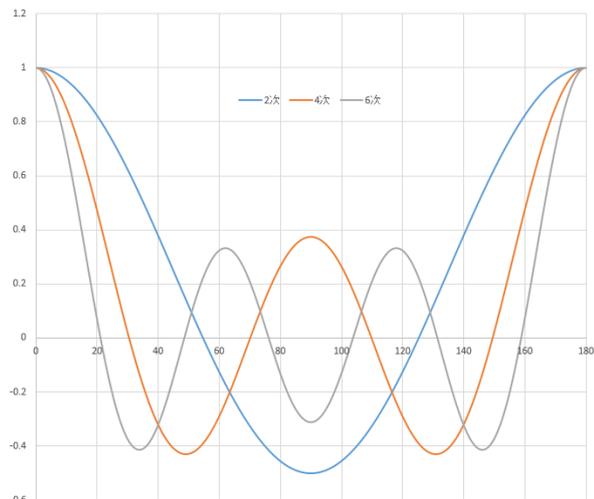


図 2.4: 2、4、6次のルジャンドル多項式

*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。

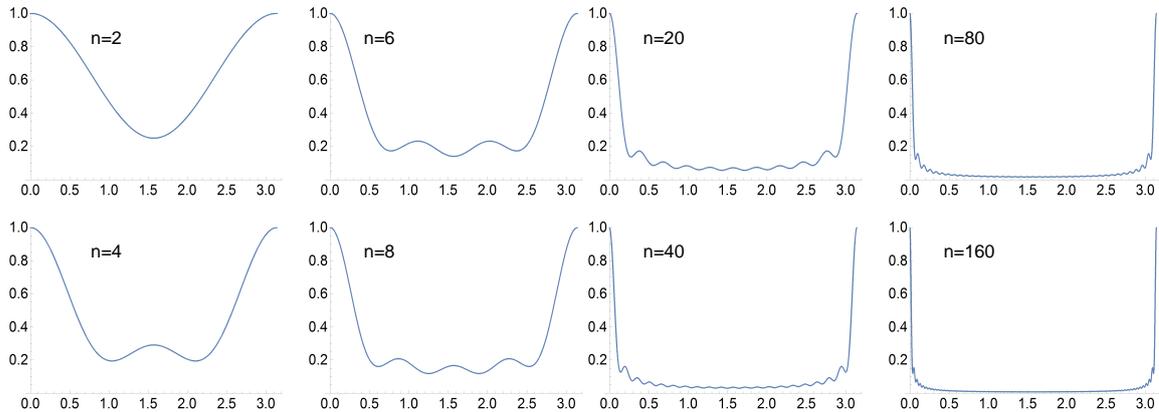


図 2.5: 展開項をふやしたときの完全配向の再現の変化

両者より

$$\begin{aligned}
 \langle \Delta \chi \rangle &= \langle \chi \rangle_{//} - \langle \chi \rangle_{\perp} \\
 &= \frac{1}{3} \{ (2\chi_l S_2 + \chi_l + 2\chi_t - 2\chi_t S_2) - (\chi_l - \chi_l S_2 + 2\chi_t + \chi_t S_2) \} \\
 &= (\chi_l - \chi_t) S_2 \tag{2.13}
 \end{aligned}$$

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 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 2.5 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}。

2.3 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

^{*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。

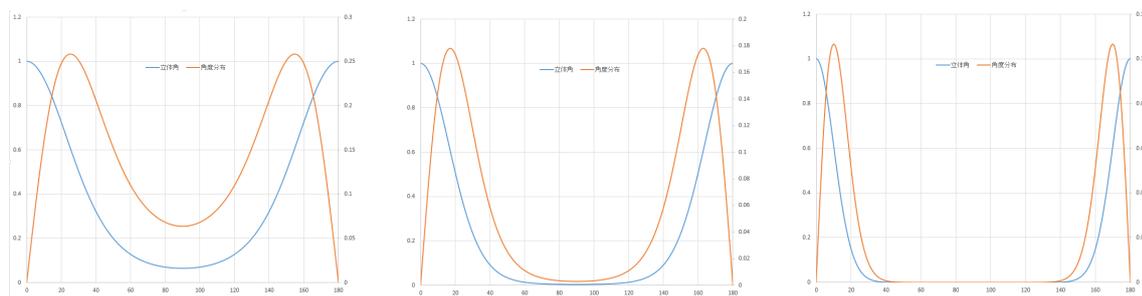


図 2.6: 配向秩序度が 0.4、0.7、0.9 の配向分布の様子。ポテンシャルは $\sin^2 \theta$ を仮定。

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 2.6 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。

2.3.1 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 2.1 で分か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。

2.4 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

$$\begin{aligned} \delta\epsilon &\propto \rho S_2 \\ \delta n &\propto \sqrt{\rho} S_2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

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。

2.5 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。

$$\begin{aligned} S_2 &= \frac{D - 1}{D + 2} \\ D &= \frac{Abs_{//}}{Abs_{\perp}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

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。

2.6 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

*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。

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

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

$\cos \theta_x$ 、 $\cos \theta_y$ 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。

2.7 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。

2.8 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。

第3章

状態の移り変わり

3.1 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。

3.1.1 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ことで、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で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

$$\delta E = P_2 A \sin^2 \theta \quad (3.1)$$

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。

3.1.2 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

*1 振れ配列はとりあえず考えていない。

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、

$$V_{//} = \pi D^2 2L \quad (3.2)$$

となる。2 つの円筒のなす角が直角の場合には体積は

$$V_{\perp} \sim 2DL^2 \quad (3.3)$$

程度となる。より一般には $L \gg D$ の場合には

$$V = 2L^2 D |\sin \theta| \quad (3.4)$$

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くなる。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。

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

*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。

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にまとめる。

3.2.1 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

$$G_H = H_H - TS_H \quad (3.5)$$

$$G_L = H_L - TS_L \quad (3.6)$$

となる。ただし、 T は絶対温度である。転移点において、

$$G_H = G_L \quad (3.7)$$

なので、

$$H_H - TS_H = H_L - TS_L \quad (3.8)$$

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3.1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、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下の過冷却水 (supercooled water) は容易に実現できるが、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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が生じるのが突沸 (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。液晶相に関しても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付かなくなる。

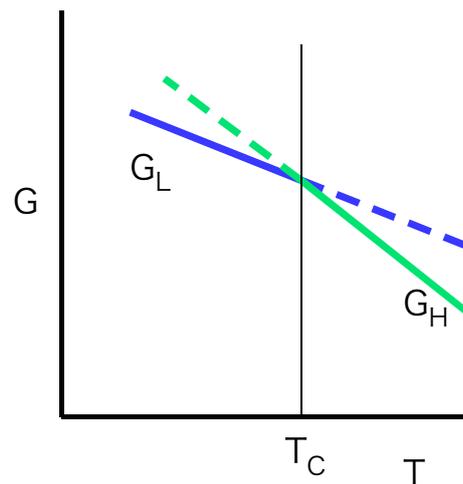


図 3.1: 1次転移の自由エネルギーの温度依存

3.2.2 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 3.2 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、かつ連続的に変化する必要がある。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、実験的に確証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

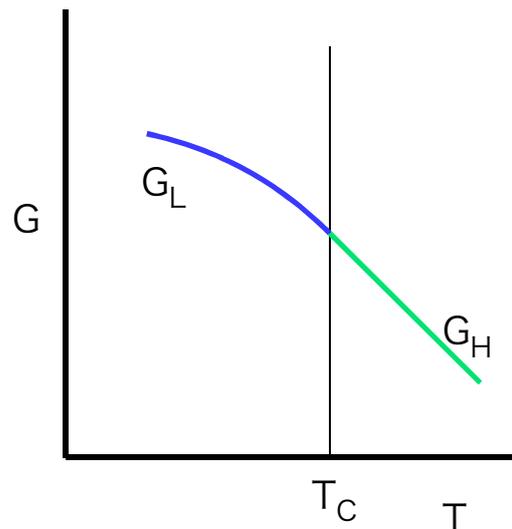


図 3.2: 2次転移の自由エネルギーの温度依存

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。この転移の場合に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}

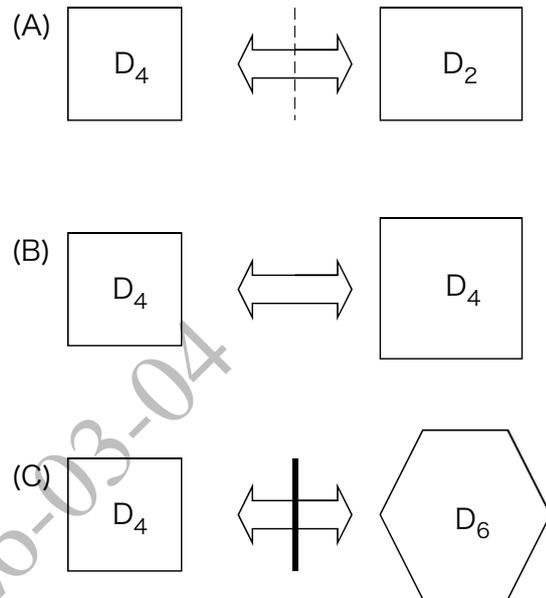


図 3.3: 正方形と長方形は対称性が変化するが連続的に移り変わる。正方形の大きさを連続変化する場合には、状態が変化したと判断できる特異的な点を定義できない。正方形から六角形には連続的に移り変れない。

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

^{*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って、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。

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。

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。

3.3 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

*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。

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。

3.4 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。

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2} S^2 + \frac{C}{3} S^3 + \frac{D}{4} S^4 + \dots \quad (3.9)$$

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。

*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。

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

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

$$B(T) = C^2/4D \quad (3.10)$$

になる $B(T)$ の値で、この時、自由エネルギーの曲線は図 3.4-2 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 3.4-3 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。

2番目の重要な点は、

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

$$B(T) = 2C^2/9D \quad (3.11)$$

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、

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

$$B(T) = 0 \quad (3.12)$$

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。

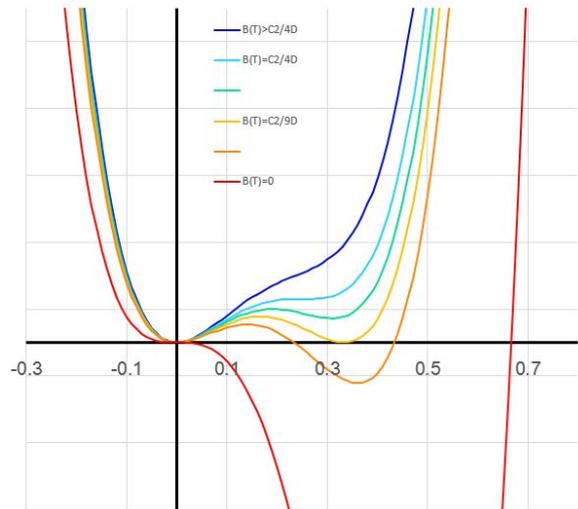


図 3.4: $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。高温側では $S_2 = 0$ が最小だが、ある温度以下で2箇所の極小が生じ、 S_2 が有限の位置のポテンシャルが最小へと変化していく。

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、

$$S = \frac{-c \pm \sqrt{C^2 - 4DB(T)}}{2D} \quad (3.13)$$

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}。

3.5 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。

3.5.1 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

*10 配向秩序度の章の伏線の回収

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。

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2}\theta^2 + \frac{D}{4}\theta^4 + \dots \quad (3.14)$$

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

$$\theta = \pm \sqrt{\frac{a}{D}(T^* - T)} \quad (3.15)$$

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 3.5)。

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。

3.5.2 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

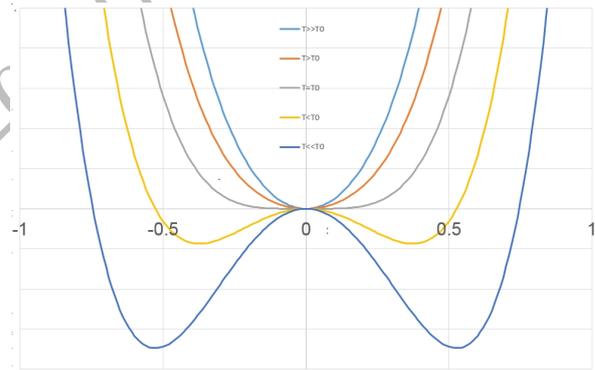


図 3.5: SmC の 2 次転移における $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。高温側では $S_2 = 0$ が最小だが、相転移温度でポテンシャルは平になり、それ以下の温度で $S_2 = 0$ は極大となる。

なわち

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2}\theta^2 - \frac{D}{4}\theta^4 + \frac{F}{6}\theta^6 \quad (3.16)$$

$B(T) = a(T - T^*)$ 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 3.6)。しかし、

$$a(T - T^*) = \frac{D^2}{4F} \quad (3.17)$$

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

$$a(T - T^*) = \frac{3D^2}{16F} \quad (3.18)$$

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ている。

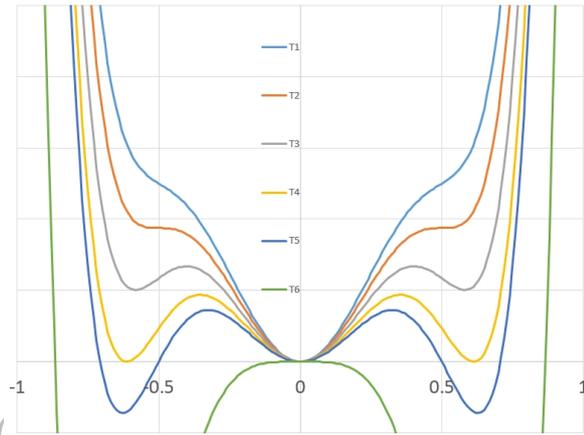


図 3.6: SmC の 1 次転移における $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。ネマチックの場合と同様に、準安定状態が出現する。オーダーパラメータが有限の極小の値はあまり温度依存性を示していない。実際、1 次転移する SmC のチルト角は 30 度台であり温度依存性を示さない。

3.6 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

$$F(\theta, T) = F_1 + \frac{B(T)}{2}\theta^2 + \frac{D}{4}\theta^4 - E\theta \quad (3.19)$$

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。

3.7 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、一般性の高いものなのである。

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。転移点に近づくにつれて、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。

3.8 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。

3.9 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。

*11 ツイストやベ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らせん周期を 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。

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き、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。

3.10 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

^{*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。

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。

3.11 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

$$F = C - P + 2 \quad (3.20)$$

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 3.7 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。

ギブスの相律からは図 3.7(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 3.7(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

^{*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。

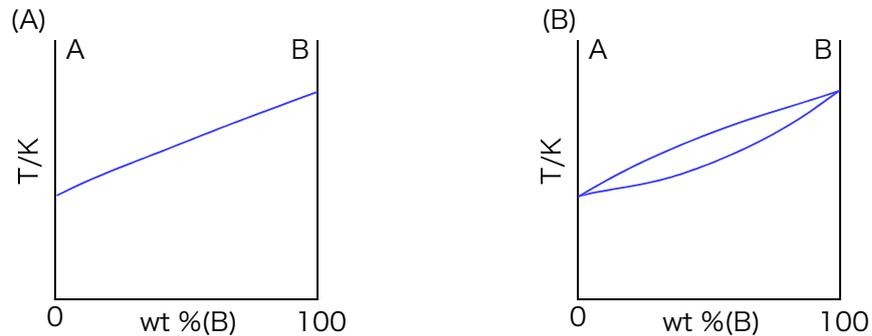


図 3.7: 混合系の相図。文献では (A) のように相境界が 1 本線で記されていることが多いが、厳密には、(B) のように 2 相の間には共存領域が存在し、相境界線は 2 本になっている。

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。

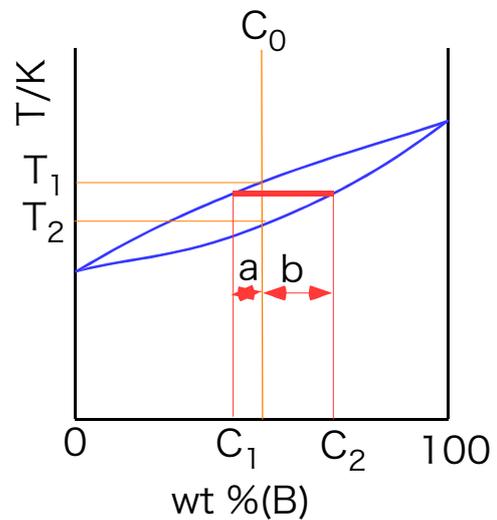


図 3.8: 相境界に幅がある場合の転移のようす。降温過程では T_1 で高温相と低温相の共存が始まり、 T_2 で低温相のみとなる。中間の温度域では高温相と低温相が共存するが、その時のそれぞれの相の混合割合と分率は天秤の原理で求められる。

3.11.1 共晶混合物 (eutectic mixture)

図 3.7 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に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 3.9 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。

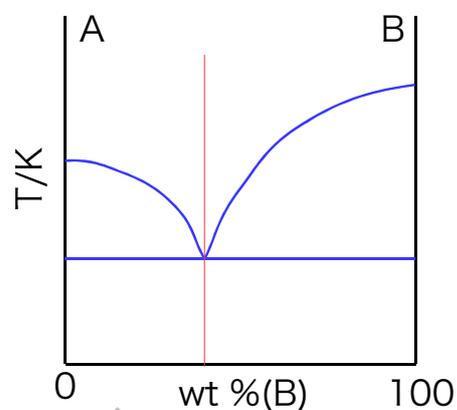


図 3.9: 共晶状態のある 2 成分混合系の相図。横軸は 2 成分の割合、縦軸は温度。

草稿 2026-03-04

第4章

力学的性質

4.1 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

^{*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。

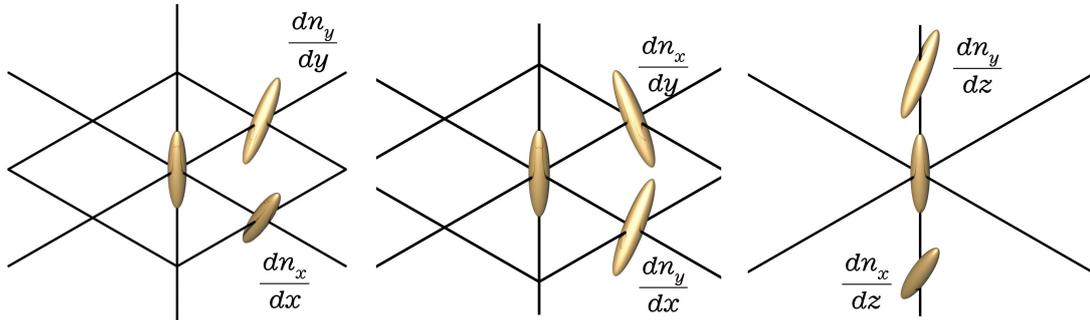


図 4.1: ダイレクターの変形モード

は 81 々の 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。

4.2 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 4.1 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、これはベンド (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ベンドであり、 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

*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。

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 4.1 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

$$\begin{aligned} n_x &= a_1\delta x + a_2\delta y + a_3\delta z \\ n_y &= a_4\delta x + a_5\delta y + a_6\delta z \\ n_z &= 1 \end{aligned} \tag{4.1}$$

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。

4.3 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。

$$f_d = \sum_{i=1}^6 K_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 K_{ij} a_i a_j \tag{4.2}$$

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

*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

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。

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(a_1 + a_5)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(a_2 - a_4)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(a_3^2 + a_6^2) - (K_{22} + K_{24})(a_1a_5 - a_2a_4) \quad (4.3)$$

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 4.2 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も同様。

*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

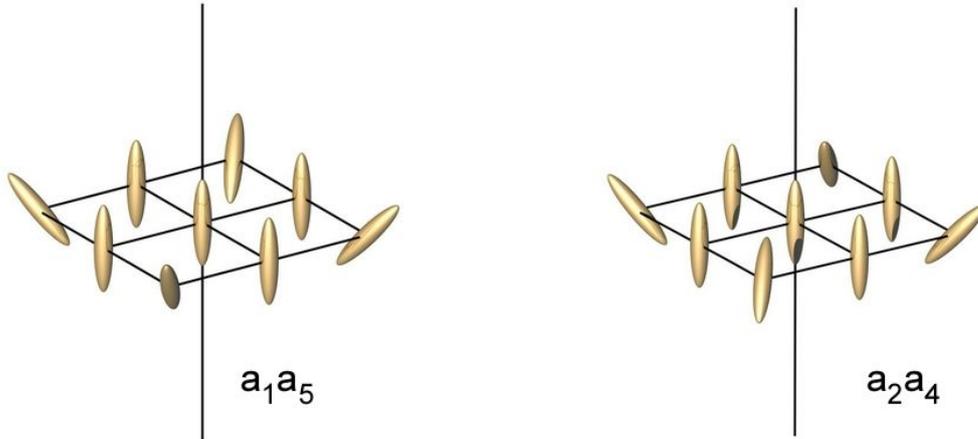


図 4.2: a_1a_5 および a_2a_4 の変形

のように微分の形式に戻してまとめると

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}\left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{33}\left\{\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2\right\} \quad (4.4)$$

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

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \quad (4.5)$$

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、

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{n} &= \left(\frac{\partial n_z}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial z}\right) i_x + \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} - \frac{\partial n_z}{\partial x}\right) i_y + \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y}\right) i_z \\ &= -\frac{\partial n_y}{\partial z} i_x + \frac{\partial n_x}{\partial z} i_y + \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y}\right) i_z \end{aligned} \quad (4.6)$$

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

シ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。

より

$$\begin{aligned}\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} &= \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \\ \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} &= -\frac{\partial n_y}{\partial z} i_y - \frac{\partial n_x}{\partial z} i_x\end{aligned}\tag{4.7}$$

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。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 &= (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ \left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2 &= (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\end{aligned}\tag{4.8}$$

であり、最終的に自由エネルギー密度の式は

$$f_d = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\tag{4.9}$$

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。

4.4 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-ベ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るのかを簡単にまとめておこう。

4.4.1 $K_2 \neq 0$

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、

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (4.10)$$

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。

4.4.2 $K_1 \neq 0$

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。

4.4.3 $K_3 \neq 0$

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。その結果自発バンド構造が生じるのだが、バ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、バ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-バ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}、自発的なバンドが関わっている可能性を考えている。

ツイスト-バンドネマチック相以外に 0 でない K_3 が関わっていそ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、自発バ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、もしバ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。

4.5 弾性定数の大きさ

スプレイ、ツイスト、バ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。

^{*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。

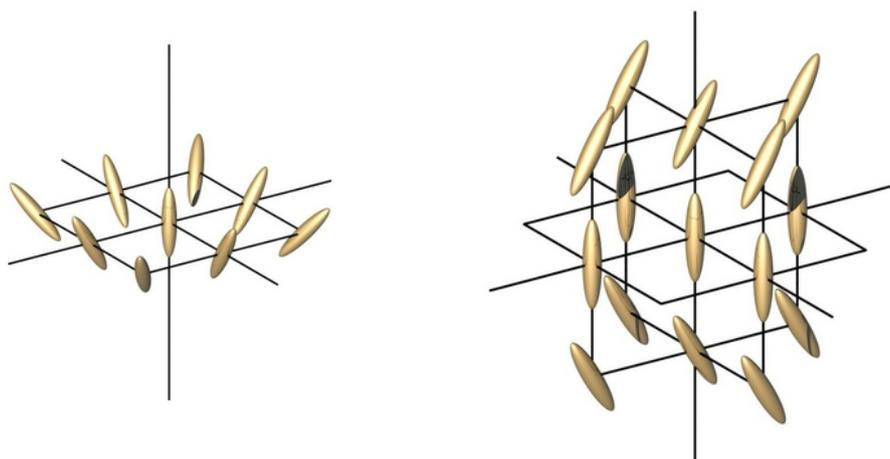


図 4.3: スプレイとベンドの変形

4.6 変形と極性のカップリング

図 4.3 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 4.4 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。

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。

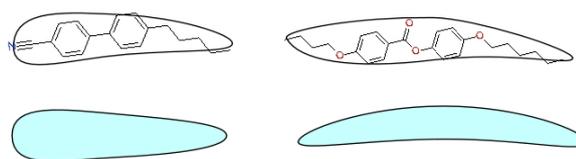


図 4.4: 個々の分子の形状

スプレイとベンドの変形により生じた対称性はど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も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。

ベ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、ベ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。

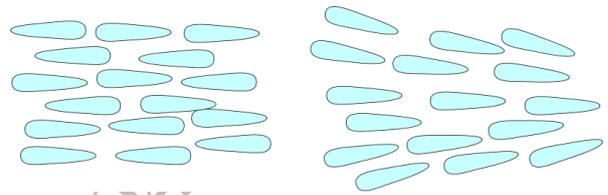


図 4.5: スプレイ変形による頭尻バランスの変化

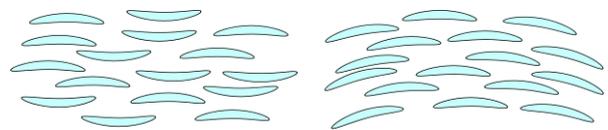


図 4.6: ベンド変形による出っ張った方向のバランスの変化

4.7 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。

4.7.1 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始まる。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始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

*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。

*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。

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。

$$\Delta E = F\Delta\epsilon \cos^2 \theta = F\Delta\epsilon \frac{\cos 2\theta + 1}{2} \quad (4.11)$$

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。

第5章

欠陥および超構造

固体物理の中で欠陥は一つのジャンルを占め、点欠陥や線欠陥である転位などが研究対象となっている。液晶中にも欠陥は存在するが液晶中には固体結晶には見られない転傾と呼ばれる欠陥構造 (defect structure) があり、逆に点欠陥や転位は重要性の低い存在である。液晶中の欠陥構造は、偏光顕微鏡下で観察される様々な文様の形成に関わっている。層構造のある Sm 相と異方的液体の N 相では欠陥構造が異なっており、それが両者の組織の違いをもたらしている。欠陥に関する知識は組織観察に欠かせないものの一つである。

5.1 欠陥

液体や気体にはこの章で取り上げる意味での欠陥構造は存在しない。もちろん、液体や気体には成分や密度の揺らぎがあるのだけれども、どの程度以上偏ったら欠陥になるかを一意的には定められない。それらは欠陥とは定義できないのである*¹。

一方、結晶において、本来原子があるべきところの原子が欠如しているようなものは、一意的に欠陥として定義できる。何故なら、結晶の並進対称性より、格子点のところに原子は存在すべきであり、その欠如は並進対称性の乱れであるからである。格子点の欠如は不連続変化であり、有無の判断に恣意性はない。

この章で取り扱う欠陥とは対称性の乱れとして発現するものであり、液体や気体のように任意の角度の回転・任意の距離の並進対称性を持っている系では、対称性の乱れとして

*¹ ガラスの中で、特に均一性が要求されるものに光学ガラスがある。光学ガラスはレンズやプリズムの原料となるガラスで、密度や成分の揺らぎがあると屈折率に変化が生じるために光学系の性能が低下してしまう。光学ガラス製造時に攪拌が悪かったりすると、内部に不均一が生じる。このような状態が内包されたガラスを平面に研磨し透過像を観察すると、画像が歪むことから、内部に不均一があることがわかる。このような状態は、脈理と呼ばれ、工学的な意味で欠陥である。工学的な意味で記したのは、どの程度の屈折率の揺らぎまで許容できるかは光学硝子の用途により異なるもので、脈理というのは決して一意的に定義出来る物ではない。

の欠陥は存在しない。

5.1.1 点欠陥・線欠陥・面欠陥

格子点における原子の欠如は、その格子点に局在したもので、空孔 (vacancy) と呼ばれる点欠陥の一種である。欠陥には、この他、線欠陥 (line defect) と面欠陥 (area(planar, plane) defect) がある。

液晶の中で、N相や SmA 相、SmC 相など液体性のある相には通常の結晶に存在するような意味での点欠陥は存在しない。SmA 相には 1 次元秩序構造は存在するが、2 次元液体なので、一つの層の内部にある分子を 1 ヶ引き抜いたとしても、それは液体状態の乱れであって、格子点欠損にはならない。Cry 相のように 3 次元周期構造を持つ異方的柔粘性結晶のな元 Sm 相では点欠陥は原理的には存在する*2。

結晶軸の異なる結晶界面 (結晶粒界: grain boundary) は面欠陥となる。これらの界面をはさんで結晶軸の方位に整合性がないために、格子の乱れた状態が出現する。界面での格子の状態を子細に検討すれば、面としての乱れがあるというより、線欠陥の集合体として記述する方が正しいのかもしれないが、伝統的に結晶界面は面欠陥として扱われている。

N 相には面欠陥は存在しない。これは、配向ベクトルが異なる 2 つのドメインの合体時に界面で配向ベクトルは連続的に変化して不連続な状態を緩和させてしまうからである。一方、Sm 相では、SmA 相や SmC 相などの液体に近い相でも、1 次元結晶としての性質故にドメイン (結晶) 界面が出現する。

線欠陥には転位・転傾・ディスプレーションの 3 種類がある。転位は並進対称性、転傾は回転対称性、ディスプレーションはらせん対称性の乱れである。以下、これら 3 種の欠陥についての説明を行う。

5.2 転位 (Dislocation)

転位は並進対称性の乱れによる欠陥である。図 5.1 に四角の穴の開いた板に転位を作る様子を示す。板をある部分で切断し、1 周期分だけずらすと元のように重なる。穴の中央まで描けば、その部分で格子が 1 マスと 2 マスが無理につながっているような図とはなるが、その部分を抜いてしまうと、欠陥の有無は分りにくくなる。しかしながら、この場合でも、マスを同じ数だけ移動して一回りする経路 (バーガーズ回路: 英語) を考えると、転位を含まない経路では元の点に戻るのに対して、転位を含むと、ずれが生じるので、経路の中に転位が存在するかを明確に判断出来る。図 5.2 に示すように、一回りしたときの出発点との差をバーガーズベクトル (英語) と呼び、転位強度を示すパラメータとなる。

*2 ただし、これまでのところ、これらの Sm 相における点欠陥を扱った論文にお目にかかったことはない。

図では1層分しか四角を描いていないが、この四角は上下に伸びており、転位も点ではなく線として上下に伸びている。転位は線欠陥であり、線が結晶中で他の欠陥と接したりすることなく途切れることはない。転位線とバーガーズベクトルが垂直な転位を刃状 (じんじょう) 転位 (edge dislocation)、平行な転位をらせん転位 (screw dislocation) と呼ぶ (図 5.3)。

転位は周囲に歪を伴うため、転位が存在しない状態に比べて過剰エネルギーが生じる。通常の3次元結晶における刃状転位とらせん転位のエネルギー E_e と E_s は次式で与えられる。

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$$

$$E_s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (5.1)$$

b はバーガーズベクトルの大きさ、 r_0 はコアの半径である。転位のエネルギーは物質のサイズ R に対数依存するが、逆向きの転位があると歪は遠方では相殺するので、サイズが大きくなっても発散することはないだろうと思う。

転位のエネルギーは主に転位線近傍の格子の歪みにより引き起される。転位線より十分に離れた領域では格子の歪みは0に収束するため、転位の歪みエネルギーは物体の大きさには依存せず一定値に収束する。

N相は周期構造を持たないので、転位は存在しない。これに対してSm相には

1次元周期構造があるため、転位が存在する。図 5.4 に Sm 相中の刃状転位とらせん転位を示した。3次元結晶では、らせん転位も刃状転位も3方向に存在するが、Sm液晶ではらせん転位は層法線方向に、刃状転位は層に平行な方向にのみ存在する。Sm液晶の層構造の転位の大きさは分子程度サイズ程度であり、光の波長より遙かに小さいスケールであるため光学顕微鏡では観察できない。しかし、転位による歪みが分子の配向変化を引き

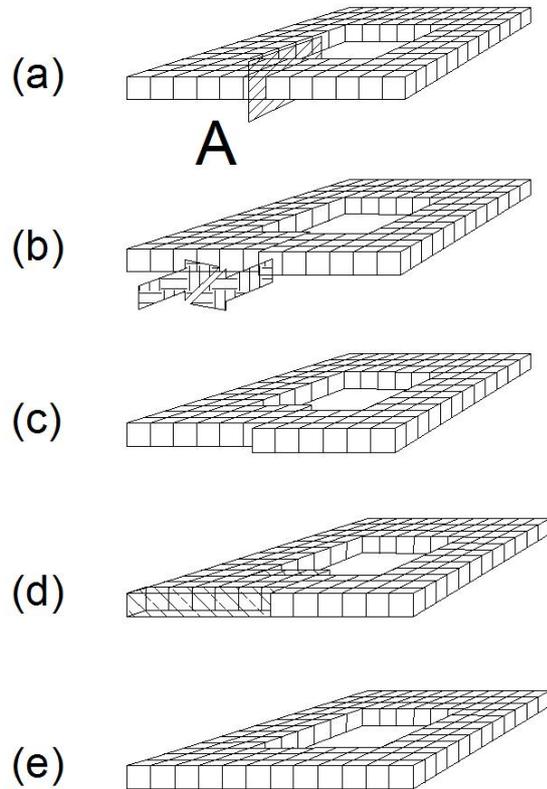


図 5.1: 転位を作り出すプロセス

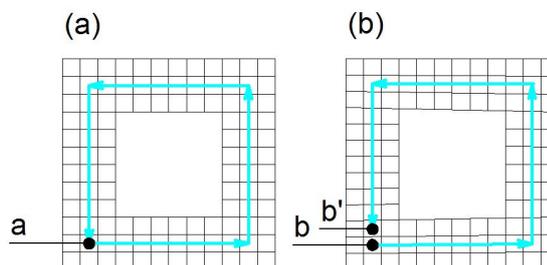


図 5.2: バーガーズベクトルの定義

起こすと、広い領域に影響が広がり偏光顕微鏡でもその存在を確認できるようになることがある*3。

コレステリック液晶は配向ベクトルが1方向に振れた周期構造を持っている。この周期構造は擬似的に層構造と見なすことができ、この擬似的な層の食違いとして転位が存在する。

ヘキサチック層やクリスタル層などの3次元的な秩序を持った相では、層内秩序の転位が存在するはずだが、顕微鏡観察対象には小さすぎるため光学的手法では観察できないと思う。また、特には注意は払われていないように思う。

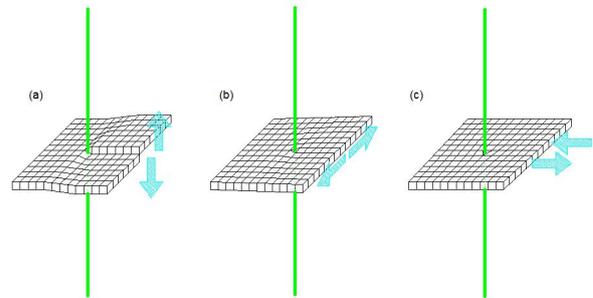


図 5.3: らせん転位と刃状転位

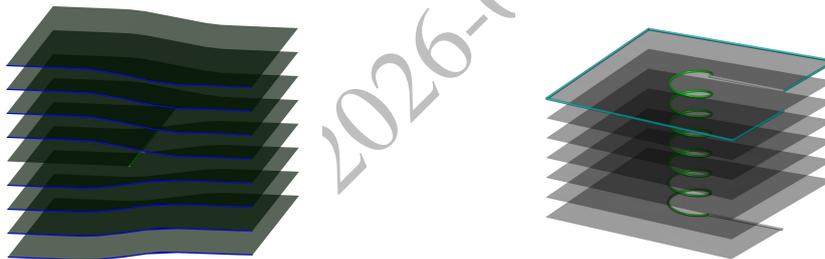


図 5.4: 層構造を持った系に存在出来る刃状転位 (左) とらせん転位 (右)。らせん転位の上面の線は刃状転位にもなっている。

5.3 転傾 (Disclination)

転傾は回転対称性の乱れによる欠陥である。図 5.5 に転傾を作る過程を示す。穴の開いた四角い板を切断して、1/4 相当の部品を加えて作った五角形は、局所的には無欠陥だが、元の状態と対称性が異なり、明らかに異なる状態である。

転傾はかつては回位と呼ばれていた*4。しかし、位置が回るのではなく、方位が転じている欠陥であることから転傾という名称が提案され、液晶業界では定着している。

*3 SmA-SmC 転移近傍で転位が見える論文

*4 分野によっては、今でも回位という言葉が使われている。

転傾の有無も、転位と同じように周回路 (ナバロ回路：英語) で規定できる (図 5.6)。ただし、この場合は格子の数ではなく、方位に着目する。方位ベクトルを局所的な格子方向に平行に保ちながら時計回りに回路を一周すると、転傾を含まない回路では、もともとと同じ方向になる。しかし、五角形になっているものでは回路を時計回りに一周した後で矢印の向きは反時計回りに 90° 回転する。矢印が回路と同じ方向に回るものを正、逆に回るものを負の転傾とよび、回る角度を転傾の強度とする。

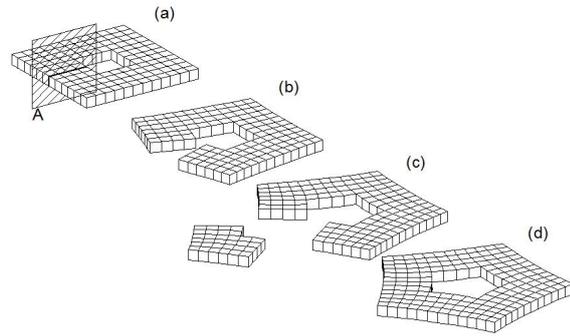


図 5.5: 転傾を作るプロセス

転傾も基本は線欠陥である。ナバロ回路を周回する時に、矢印がナバロ回路の面内で回転するものを楔型転傾 (Wedge Disclination)、面外にねじれて回転するものを捩れ型転傾 (Twist Disclination) と呼ぶ。先ほど、符号を定義したのは楔型転傾で、捩れ型転傾には符号はない。

転傾の強度は系の対称性の整数倍に限定される。図 5.8 に示すように、系が 4 回回転対称を持っているなら、転傾の最小強度は 90° ($\pi/2$) であるが、2 回回転対称の系だと、 90° 回転では面欠陥となり転傾とは呼べない。2 回回転対称の系では最低の回転角は 180° (π) となる。

通常の N 相は円筒対称性を持っており $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ なので、ダイレクターに垂直な方向に 2 回回転軸が存在する。このため、転傾の最小強度は π となる。 π 欠陥と呼ばれることも、強度 $1/2$ の欠陥と呼ばれることもある。SmC 相の C 配向ベクトルは 1 回の回転対称性しかないため、C 配向ベクトルの転傾の最小強度は 2π となる。

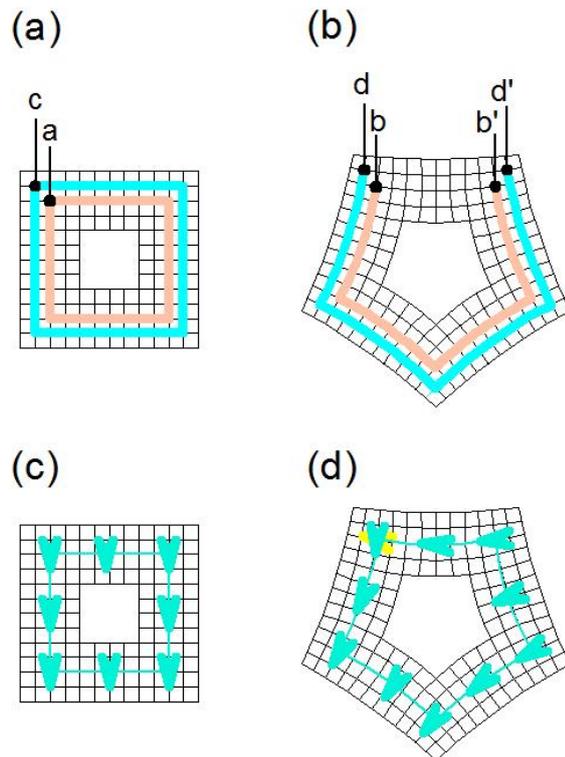


図 5.6: 転傾の強度。格子に矢印をおいて、矢印の向きを局所的な格子の方位に揃えて領域を周回する。転傾がなければ、周回しても矢印は一切回転しないが、転傾を含んでいれば、矢印は回転する。

転傾のエネルギーは転傾のある構造体の大きさに応じて大きくなっていく。これは転位との大きな違いで、このため、通常の結晶程度の弾性定数を持っている物質では、巨視的なスケールでは歪みエネルギーが大きすぎて転傾は存在できない。しかし、結晶でも、ナノサイズ程度の大きさの結晶では転傾は存在することが、電子顕微鏡により確認されている。

液晶に転傾が存在するのは、弾性エネルギーが結晶の 10^{-6} 倍程度で弾性不利益が小さいことと、逆符号の転傾により広域での歪みが低減されるためと考えられる。

5.3.1 点欠陥の転傾

転傾は通常は線欠陥であるが、例外的に点欠陥となる場合がある。海胆がトゲを全方位に伸しているのと同じように、空間の1点から四方八方にダイレクターが広がっている状態を考えよう*5。中心の点を通るどのような切断面でダイレクター分布を見ても、プラス 2π の転傾となっている。強度が 2π の転傾は、通常の N 相中では、このような点欠陥としても存在する*6。

放射状形態のプラス転傾の他にマイナスの点欠陥となる転傾も存在する (図 5.9)。これら 2 つの欠陥の間には引力が働き合体すると対消滅する。

5.3.2 球体表面の転傾

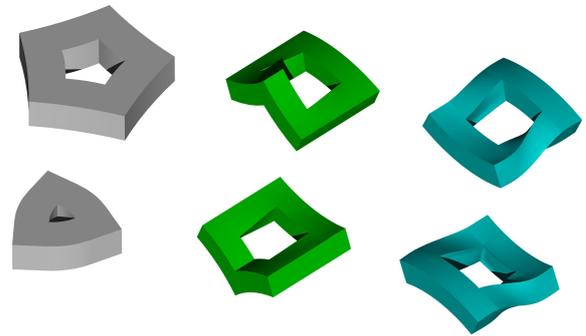


図 5.7: ねじれ転傾 (左側) と楔転傾 (真中、および右)

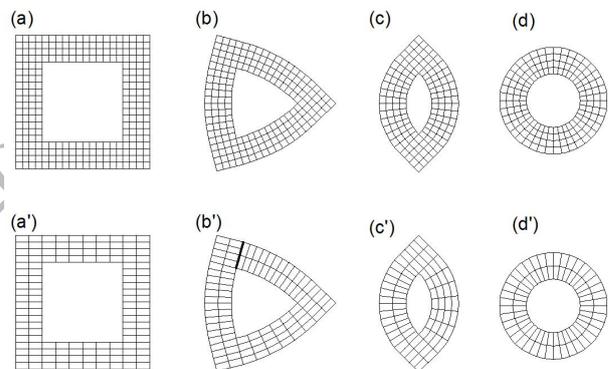


図 5.8: 系の対象性と存在出来る転傾の強度。上段は 4 回回転対称を持った系で、90 度、180 度、360 度の転傾が生じている。下段は 2 回回転対称しか持たない系で、90 度の転傾を作ろうとすると、ブロックの方位が異なる面が生じてしまい、転傾ではなく、面欠陥となる。180 度、360 度の転傾はこの系の対象性と矛盾せず存在する。

*5 日本人だと海胆だが、欧米人には海胆は馴染みがないらしく、この手の構造はハリネズミ (hedgehog) と呼ばれている。

*6 計算によると、この欠陥は点欠陥ではなく、強度 π の欠陥ループであるらしいのであるけれども、ループが十分に小さくて実験的に識別できなければ、見た目からの識別は不可能である。

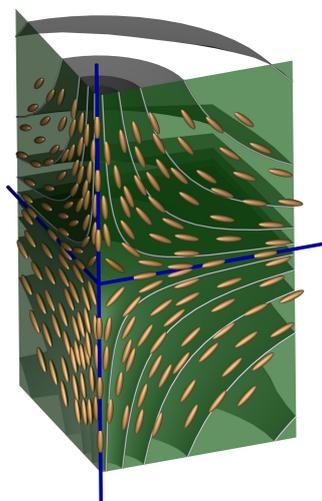


図 5.9: -2π 点欠陥。層は分子長軸の接平面。

転傾は物の表面にも存在する。図 5.10 に立方体とその展開図を示すが、両者を比べてみると、立方体の頂点の部分が平面ではないのは、展開図にある 90 度分の角度欠損のためであることが分る。立方体の頂点は 8 カ所で各々 90 度の角度欠損があるので、全体で $90 \times 8 = 720 = 4\pi$ の角度欠損がある。この数値はトポロジカルに立方体（というより球）と等価な立体にはすべて当てはまる。正四面体では、頂点は 4 カ所。展開図を考えると 1 カ所の角度欠損は 180 度になる。サッカーボールも、 5 角形部分の周囲に角度欠損があり、それを足し合わせると 4π になる。さらに、球体の上に表面に平行に N 相を並べることを考えると、必ず転傾が発生し、その合計強度は 4π になる。グリセリン中に液晶ドロップレットを作ると転傾が現れるのは必然なのである。

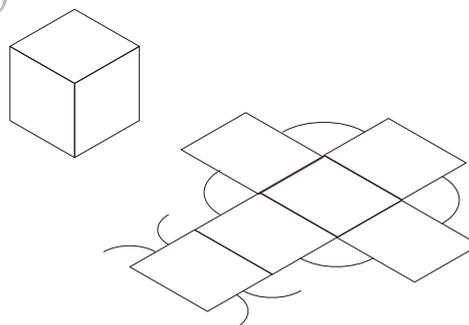


図 5.10: 表面転傾。展開図から立方体にするときには、展開図で描いた円弧の部分が折りたたまれて隣接面と合致するようになる。それぞれの頂点には、面が 3 つずつしか接していないため、 90 度の角度欠損が生じることになる。

5.4 捩位 (dispiration)

転位と転傾が液晶に出現する主要な線欠陥であるが、線欠陥にはもう一種類「捩位」と呼ばれる欠陥が存在する。捩位は並進と回転が合わさった欠陥で、両者が合わさって

いるので転位と転傾の分離することは出来ない。両者とは異なる欠陥である。

捩位は理論的には存在が提案されていたが、液晶において初めて実存が確認された。捩位が存在しうるのは、SmC_Aのように1層毎にC配向ベクトルの傾き方向が反転する構造で、この系に強度1のらせん転位が存在すると、らせん転位をまたいでC配向ベクトルの傾き方向に齟齬が生じる。このとき、C配向ベクトルの（本来は禁止されている） π 転傾が組合わさると、素直につながるようになる。 π 転傾も強度1のらせん転位も単独には存在出来ないもので、あくまで両者が同時に生じる場合にのみ、欠陥が存在できる。

捩位の転位に相当する構造は顕微鏡では確認出来ないため、見た目は π 転傾と同等になる。SmCに存在出来ないはずの π 転傾が見つかったら、SmC_A相である可能性が考えられる*7。

5.5 液晶中の転位及び転傾のエネルギー

転位や転傾はそれらの欠陥の周囲に配向の乱れを引き起こす。配向が乱れている部分では配向に乱れない状態に比べて弾性エネルギー分だけエネルギー的に高い状態となる。転位や転傾による過剰エネルギーは欠陥よりある程度以上遠方の領域においては弾性理論に基づいて評価できる。欠陥よりある程度以上遠方と記したのは弾性理論はとなりあう粒子間の変位や配向方向変化が小さくて連続体として物質を扱えることを前提とした議論であり、欠陥核周辺で隣り合う分子間の変位や配向方向変化が大きい状態では前提が満たされていないからである。別の言い方をすれば、核付近の大変形領域では歪みと応力に関して非線型項の寄与が無視できなくなっており、線形の復元力近似が成立していないのである。

このため、欠陥による過剰エネルギーを算出する時には、欠陥からある程度以上離れた連続体近似が成立する領域の変形エネルギーを通常的手法により評価し、連続体近似が成立しない欠陥核近傍のエネルギーを別途、核エネルギーとして加えている。ただし、欠陥核近傍の過剰エネルギーの正確な評価手法は確立していない（と思う）。

5.5.1 SmA 液晶の転位のエネルギー

SmA相での刃状転位のエネルギーは次式となる*8。

$$E_e = \frac{\sqrt{k_{11}B}b^2}{2r_c} + E_c \quad (5.2)$$

*7 もう一つの可能性は2軸性SmA。

*8 リファレンス必要

ここで、 B は層圧縮弾性率、 b はバーガーズベクトルの大きさ、 r_c は転移の中心部分の半径、 E_c はその内部のエネルギーである。

Sm 相の層圧縮弾性率は、結晶と同レベルで、 k_{11} 等のダイレクターの変形エネルギーに比べると、6 桁程度は大きい。刃状転移のエネルギーはかなり大きなものとなる。一方、らせん転位については、SmA 相ではコアのエネルギー E_c のみであるとされている。

$$E_s = 0 + E_c \quad (5.3)$$

5.5.2 転傾のエネルギー

転傾のエネルギーは 1 弾性定数近似下で

$$E = \pi s^2 \ln(R/r_c) + E_c \quad (5.4)$$

となり、領域の大きさの対数依存し、転傾強度の 2 乗に比例して大きくなる。このため、コアエネルギー E_c が大きくなければ、強度の大きな転傾は強度の小さな複数の転傾に分れた方がエネルギーが低くなる。

5.6 転位と等価な変形をもたらす転傾対構造

転位の弾性エネルギーは食い違い量の 2 乗に比例するので、食い違い量が大きな転位は存在しにくいはずであるにも関わらず、Sm 相では、食い違いの大きな刃状転位のような構造がしばしば見られる。このような構造の核部分は実際には転位ではなく、転傾の組みあわせであると考えられる。図 5.11 に層の食い違いを引き起こす転傾対を示した。ここで生じている変形は基本的に層間隔を変化しないものなので、小さな弾性エネルギーの不利益しか生じない。

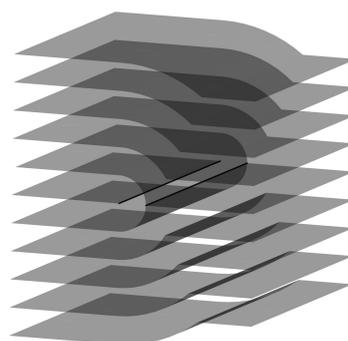


図 5.11: 刃状転位と同じ層の食い違いを引き起こす転傾対。

5.7 N 相の欠陥

5.7.1 1 軸性 N 相における欠陥

N相は重心の周期構造を持たないため、転位は存在しない。N相中の欠陥は転傾のみである。通常のN相は非極性で $n = -n$ であるため、存在できる転傾の最小強度は π である。図5.12に楔型転傾のダイレクター分布を描いた図を示す。この転傾を偏光顕微鏡で観察すると、偏光子の軸に平行または垂直な領域が消光位となり、強度 π の転傾では2本の、強度 2π の転傾では4本の暗い領域(brushe)が広がるように見える。暗い領域の数から転傾強度は判別出来るが、それだけでは、転傾の符号は確認できない。顕微鏡のステージを回転すると π 転傾では図5.13のように、 2π 転傾では図5.14のように転傾の符号により、暗い領域の動きが異なるために、正負の区別が出来る。

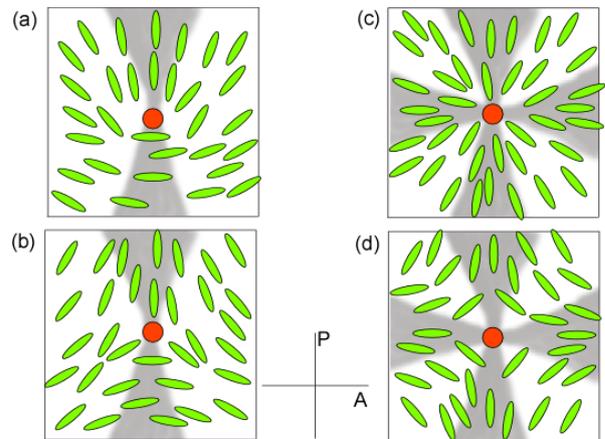


図 5.12: N 相の楔型転傾。

強度 π の楔型転傾は線欠陥であるが、線がセル断面方向に走っていて点欠陥のように見えることも多い。楔型転傾でもねじれ転傾でも転傾線がセル内を走る場合には、黒い糸状の線に見える。この線は検光子を外しても観察出来る。この糸状の欠陥線がN相の名前の由来となっている。

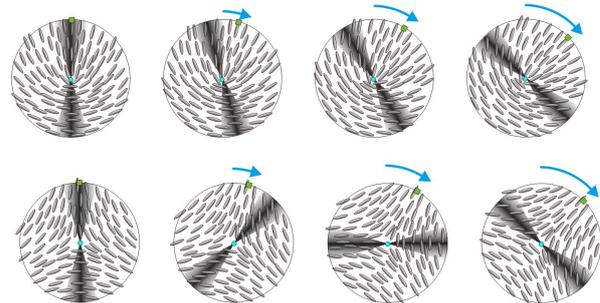


図 5.13: N 相の π 楔型転傾を回転したときの動き。

転傾のエネルギーは転傾強度の2乗の比例するので、強度が 2π 以上の転傾は強度 π の転傾に分裂した方がエネルギーが有利になる。しかし、強度 2π の転傾はN相中でしばしば見られる。これは、上で触れたように、強度 2π の転傾は点欠陥に緩和するためである。

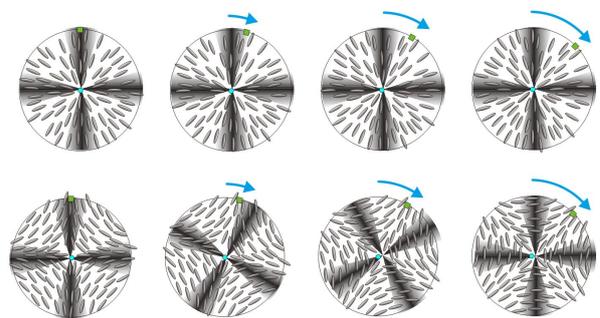


図 5.14: N 相の 2π 楔型転傾を回転したときの動き。

強度が 2π より大きな転傾が見られることはほとんどない。等方相からの転移直下などで、まれに6本以上のくらい領域が集まった点が見られることがあるが、安定には存在しない。

図 5.15 に強度が 2π の正の転傾を示す。図中のダイレクター分布の違いは、弾性定数の違いによるもので、実際の正の転傾がどのようなものに近いかは、物質により異なるはずである。ただし、強度が 2π の転傾に関しては、弾性定数比がどのようになっていようと、見た目は変わらない。逆に、これ以外の転傾は弾性定数比が異なると、図 5.16 に適当に示したように、偏光顕微鏡下での見た目が変化しうる。

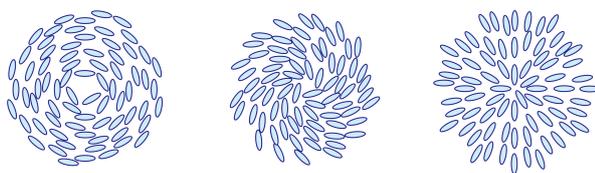


図 5.15: N 相の 2π 楔型転傾のダイレクターの転傾に対する角度による形状の違い。

5.7.2 1 軸性極性 N 相における欠陥

極性 N 相では $n \neq -n$ で、 180° の回転対称性が存在しないので、転傾の最低強度は $360^\circ (2\pi)$ となる。ただし、極性の度合いが弱い場合には強度が π 転傾も存在しうることを示唆されている*⁹。

極性 N 相では自発スプレイ変形が生じる可能性があり、自発スプレイ変形があると、セル厚方向でダイレクターの射影成分に分布が生じてしまい、いわゆるシュリーレン組織が観察しにくくなることも考えられる。

極性の程度が弱くない極性 N 相では、等方相からの出現後のドメインの成長に困難がある印象を持っている。現在知られている極性 N 相は高分子系のもので、粘性が高いことも影響している可能性はあるが、それでも、ドメインが育たずに小さなドメインの集合体のような組織に陥りがちであるように思う。

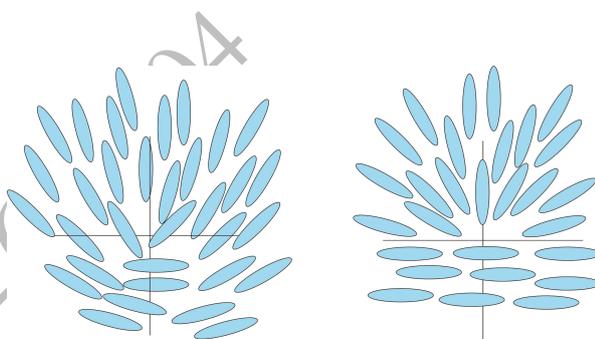


図 5.16: N 相のスプレイとバンドの弾性定数の違いによる転傾形状の違いの想像図。左はスプレイとバンドの弾性定数が同程度の場合。右はバンドの弾性定数がスプレイより遙かに大きい場合。この場合はバンド変形は殆ど生ぜず、スプレイだけとなると想像される。この場合、一方の暗い領域は大きく広がるはずである。

5.7.3 2 軸性 N 相における点欠陥の非存在

2 軸性ネマチックでは、放射状の点欠陥は存在出来ないため、強度 2π の転傾は 2 本の強度 π の転傾に分解してしまい、4 本ブラシの転傾は見られなくなるとの主張があり、2

*⁹ 可能ならリファレンス

軸性 N 相のスクリーニング手段として考えられている。

5.8 Sm 相における欠陥

Sm 相は層構造があるため、N 相とは異なり転位も存在する。ただ、転位の大きさは分子スケールであるため、通常は偏光顕微鏡では観察出来ない。顕微鏡で観察される欠陥はフォーカルコニックと呼ばれる円錐曲線の組合せ構造である。

5.8.1 転位

層構造の転位は図 5.4 に示してある。図では、はっきりとは見づらいが、転位を挟むと層の傾きが変化する。

図 5.17 にらせん転位の集合による層の方向変化の様子を示した。TGB*相では、このような構造により、相の傾きが断続的に変化してねじれ構造を形成しているとされている。

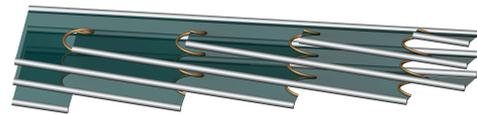


図 5.17: らせん転位の集合体による層の傾き。

5.8.2 フォーカルコニック

Sm 液晶の層圧縮弾性率はダイレクターの変形の弾性率よりも 6 桁程度大きいとされている。このため、顕微鏡で観察可能な分子レベルに比べると巨視的な変形は基本的に層間隔を変えないような形態となる。層間隔を変えない最も単純な変形は同心球で、この場合は中心が特異点となる。この構造はネマチックの強度が 2π の正の点欠陥と同じダイレクター配置となる。欠陥が点ではなく直線となる構造として、図 5.18 に示すような同心円筒と同心円錐が考えられる。ただし、これらの構造は実際の Sm 相中ではあまり見られない気がする。

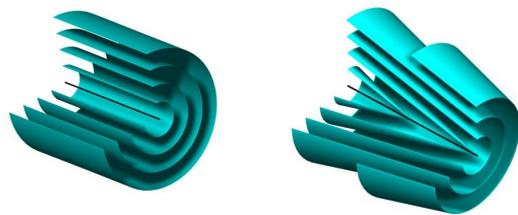


図 5.18: 層厚の変化を伴わない層変形の例。同心体の中心となる部分を除いては、層の厚みは不変のままである。

実際の Sm 相で頻繁に見られる構造は同心円筒や同心円錐がループを描いた構造で円錐曲線の組合せとなることからフォーカルコニックと呼ばれている。図 5.19 に同心円等をループにしたフォーカルコニックを示す。ループは強度 2π の転傾線でループの中心部分

には強度がマイナスの 2π の点転傾が存在し、欠陥全体としては、強度がプラス 2π の点欠陥となっている。ループの中心を垂直に通る直線は層の折れ曲りは伴うが、転移や転傾という意味では欠陥線ではない。

図 5.19 左の欠陥は全体として強度が 2π の点欠陥であるために、均一に配向した S_m 相中には存在出来ない。しかし、ループの外側が円筒ではなく、そのまま平板となった図 5.19 右のような構造なら、一様に配向した S_m 構造中に欠陥として存在しうる。この構造ではループは強度が π の線欠陥で全体として強度 2π の点欠陥となるが、中心部に存在する強度 -2π の点欠陥と相殺して全体の強度は 0 となっている。

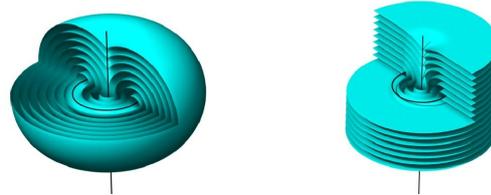


図 5.19: ドーナツ状の欠陥。転傾線は円を描いており、その中心にマイナス符号の 2π 楔型転傾が存在する。

元の構造が円筒ではなく円錐の場合には図 5.20 に示すように、ループは楕円となり、楕円の焦点を通る線も直線ではなく双曲線となる。楕円は転傾ループであるが、双曲線は楕円の面との交点が点欠陥の構造となっている。

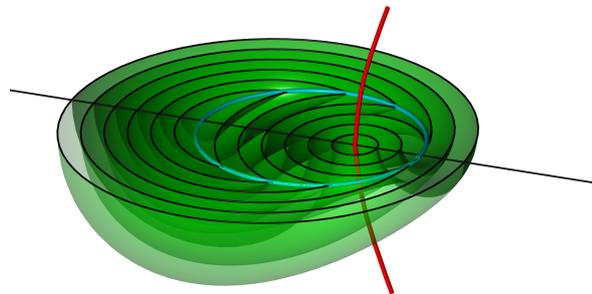


図 5.20: 楕円と双曲線のフォーカルコニック。これが、もっとも典型的に存在するもの。

さらに、極限では、2本の放物線が組合わさる構造も考えられる。この場合は、互いに点欠陥を持つ構造となっている。

5.8.3 フォーカルコニックの弾性エネルギー

フォーカルコニックの弾性エネルギーは以下のように求められている^{*10}。

$$E \cong \pi k_{11}(1 - e^2)p \ln(a/r_c) \quad (5.5)$$

ただし、 e : 離心率、 p : 周長、 a : 長軸の長さである。離心率 e は円で 0 であるために、円と直線のフォーカルコニックはエネルギー的に不利とされている。もっとも、この議論からすると、放物線のフォーカルコニックが $e = 1$ なので、エネルギー的に最も有利となる

^{*10} この式はどう考えても、全体として転傾強度 2π の点欠陥となっているフォーカルコニックのエネルギーだ。外側が平になっているもののエネルギーはもうすこし低いだろうと思う。

が、放物線のフォーカルコニックのエネルギーは f を放物面の焦点距離、 R を試料半径として、

$$E \cong \frac{\pi k_{11}}{8} f \left(\frac{R}{f}\right)^4 \ln\left(\frac{R^2}{4fr_c}\right) \quad (5.6)$$

で、楕円よりも不利で、 $R < 3f$ でないと存在しにくいとされている。放物線の場合には周長や長軸長が伸びる効果があるわけだが、放物線の場合は線は欠陥線ではないので、少し不思議なところはある。

5.9 cダイレクターの欠陥

SmC 液晶では分子長軸が層法線から傾いており、その層面への射影を C ダイレクターと呼ぶ。C ダイレクターは n ダイレクターとは異なり、 $c \neq -c$ である*11。このため、転傾の最低強度は 2π となり、層が基板に平行な SmC セルでは 4 本ブラシの転傾が観察される。この転傾は点欠陥ではなく線欠陥であり、転傾線は Sm 層に垂直な方向に伸びている。

5.9.1 釘表記法

SmC 液晶のダイレクター表記には釘表記が用いられることが多い。釘表記は、2次元面でダイレクターの紙面に対する方向も示せるやり方である。

図 5.21 に釘表記を矢印表記と併せて示した。図では層は紙面に垂直に存在する。矢印表記は、その場所での c ダイレクター方向を単純に示すやり方である。釘表記はダイレクター方向を紙面に投影した線として示し、そのままでは、どちら側が手前か分らないので、手前の方に釘の頭を印としてつける表記法である。この図は SmC 相で描いているため、射影した成分の長さは大きくは変化していないが、ネマチック相で同じ表記をすると、分子が紙面に垂直になった場所では釘は点となる。

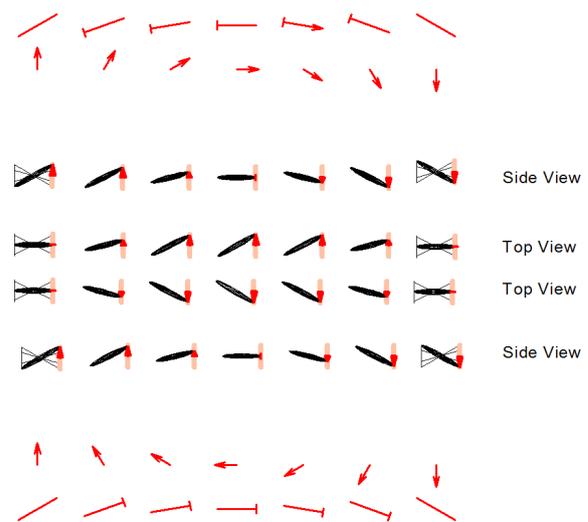


図 5.21: c ダイレクターの釘表記と矢印表記。

*11 だからといって c ダイレクターの方向には極性はない。

5.9.2 フォーカルコニックとの カップリング

円と直線のフォーカルコニック構造がある場合の c ダイレクター配置を考えると、中心のマイナス 2π の点欠陥のところ、 c ダイレクターも不整合を起すことが分る。SmC 相ではフォーカルコニック毎に c ダイレクターの転傾が出現する。

5.9.3 転位とのカップリング

5.9.4 ディスプレーション

5.10 シェブロン境界

SmA 液晶の水平配向セル（層がガラス界面に垂直）が何らかの理由により層厚が薄い方向に変化すると、変化前の層数を同じ構造では保てなくなる。層厚の変化に対処するには、層の方向はそのまま層数を増やすか、層数は一定のままで層を傾けて傾く前の層法線方向に対する実質的な層厚を不変に保つ必要がある。

層厚の変化は SmA 相から SmC 相への変化で必然的に生じることであるが、多くの Sm 相では、層の傾きにより実効的な層厚を保つようにしている。この時、層が単純に傾くのなら、どちらかの界面で、層のずれを引き起す必要があるが、それは避けたいと見えて、結果的には、層の組替えはせずに、層をくの字型に曲げて事を済ませている。このような構造は世間的にはシェブロン構造と呼ばれている。

素直な水平配向セルではシェブロンの折れ曲り方向には任意性がある。このため、セルの中で部分的に逆方向に折れ曲る領域が出現し、両方の境界には欠陥が生じる。

シェブロンの頭がぶつかった場所では幅の広い欠陥構造が見られる。この領域では層が斜めに接触しており、逆向きに傾く層の間には刃状転位が存在する必要がある。しかし、バーガーズベクトルが大きくなると、刃状転位のエネルギーは転傾対に比べて高いために、構造が転傾対へと変化し、その結果顕微鏡で容易に確認できるような構造となることが考えられる。

シェブロンが逆向きに接する場所でも傾きが逆の層が接触するのだけれども、こちらで刃状転位を伴った境界を作るには、新に層を作り出す必要がある。そのコストが高いためか、逆向きに接する側では斜めの線に逃げて、幅の広い線を作りたがらない。

シェブロンが横面で接する部位では、層の傾きを繋ぐためには、ラセン転移が必要となる。現在、世間に出ているモデルではらせん転位を考えずに、ブックシェルフ構造で接続するという、提案がされているが、この構造となるためには、層の組替え等、かなりの作

業があり、個人的にはあり得ない構造と考えている。

ブックシェルフ構造があり得ないと考えるもう一つの理由は幅の広い欠陥部分にあるはずのフォーカルコニック構造の終端処理が困難になるからである。前に触れたようにフォーカルコニックには転傾線が走っており、これはループを描くか表面などで終るかしなければならぬ。幅の広い欠陥の末端で上下に繋がるという図を考えられるかは確認していないが、それよりは、そのまま側面に繋がると考える方が自然である。

ただし、幅広い部分が刃状転位ではなく、フォーカルコニック対になっていると主張するならば、らせん転位の部分も転位ではなくフォーカルコニック構造を考えなければならない。そのような構造は一般には認知されていないが図 5.22 のような構造を考えることは可能で、このようなものがジグザグ欠陥の本体であると個人的には考えている。

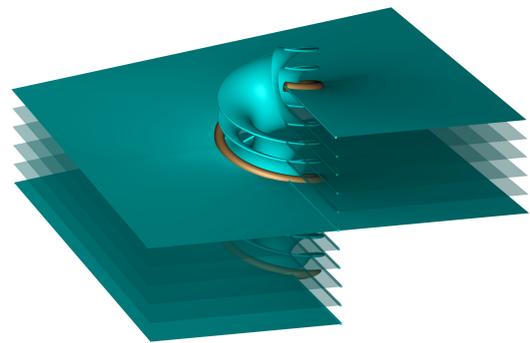


図 5.22: ラセンフォーカルコニック

草稿 2026-5