

第 1 章

中間相 (mesophase) 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、縦軸に圧力を取り、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??) 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。三重点

*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。

においてのみ、気体・液体・結晶の3相は共存する*7。

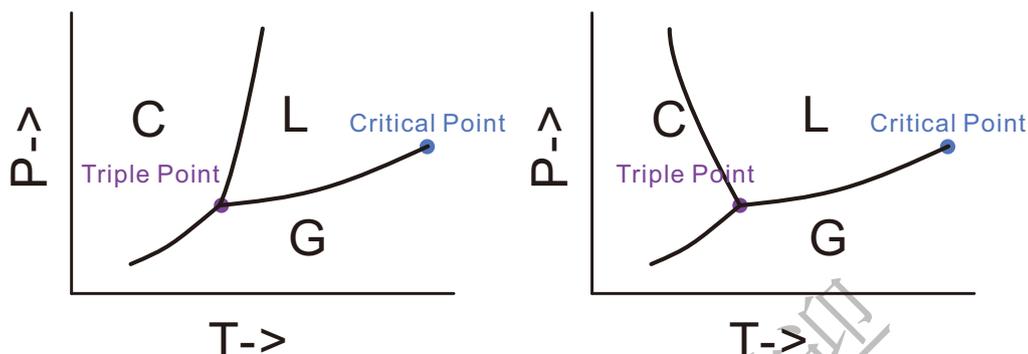


図 1.1: PT 相図。左は通常物質の、右は水のもの。液 - 固線の傾きが違っている。

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。数少ない例外の一つは水で、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、昇温により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結する。この終結点を臨界点 (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、液体を加熱すると (図??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り界面が存在するので、区別は容易である。

同じ始状態から出発して同じ終状態へ到達する別のパスを考える (図??パス2)。まず、初期温度を保って昇圧する。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

*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。

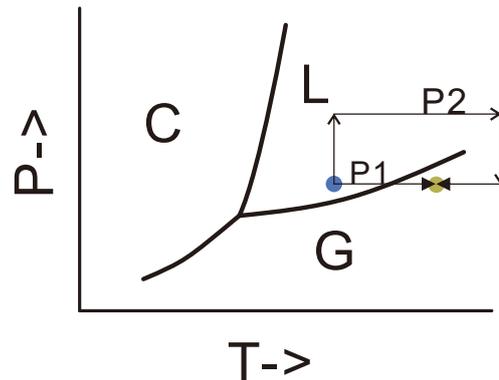


図 1.2: 相境界線をまたいでの液体 - 気体相転移と臨界点を迂回しての液体 - 気体の状態変化。

温度上昇にともない増加するが、その過程で不連続変化 (沸騰) は生じない^{*9}。この状態から、温度を保ったまま、最初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、最終温度まで降温する。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、観察者にとっては、系は液体のままである。

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、両者を区別することは困難であろう。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}。

一方、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}。

*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。

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

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??）、気体では着目している粒子に対する他の粒子の位置に関する特別な規則は存在しない。粒子は空間にランダムに分布している。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、この周期構造は着目している粒子からの距離が大きくなると、新藤振幅は小さくなり、平均密度から定まる確率へと収束する。このような状態を短距離秩序 (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。しかしながら、短距離秩序の有無を区別する特別な境界は存在しない。

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。

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??）。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種類の融解過程

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}。両者が異なることは基本法則には反しないし、実際に両者が異なる例が数多く知られている。

^{*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。

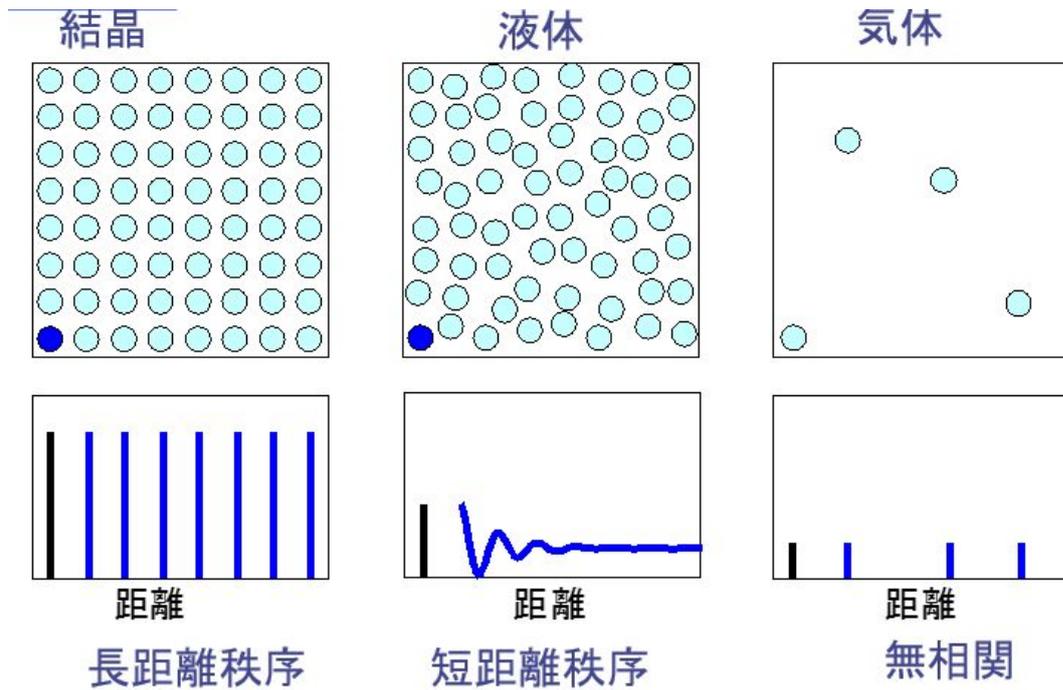


図 1.3: 結晶、液体、気体における粒子位置の秩序度の距離依存性。図は結晶と気体では、存在する粒子の位置を水平軸に投影したものを 1 次元的にプロットしている。液体では、基準となる粒子から距離 R にある粒子の平均的な数を水平軸方向にプロットしている。

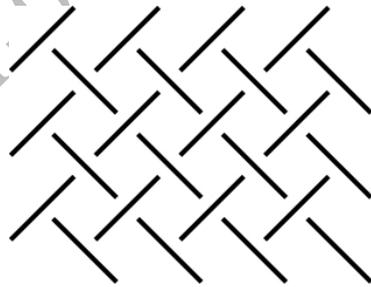


図 1.4: ベンゼンのように球状からは大きくはずれて平べったい形状の異方的粒子からなる結晶。重心位置が定まっているだけでなく、平面の方向性も長距離秩序を持っており、結晶中で定まっている。

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は存在するが方向の長距離秩序が失われた状態が出現する。この状態で粒子は、周期的な格子構造は保っているが、各格子点で粒子の方向は時間・空間的にランダムに運動する。このため、分子間引力は小さく、バルク (bulk) の弾性定数が低い柔らか

な結晶となる^{*14}。柔粘性結晶 (plastic crystals) と呼ばれる中間相である (図??)^{*15}。

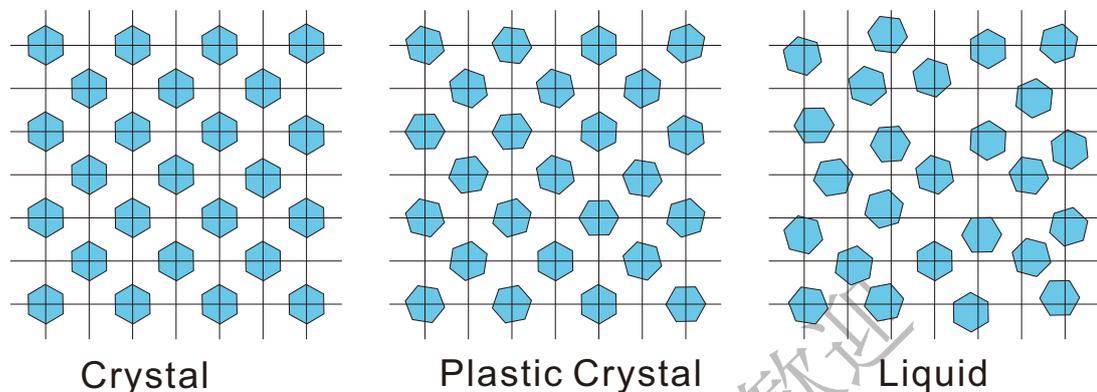


図 1.5: 低温では粒子の重心位置と方向に秩序があるが、温度が上昇すると重心位置は保ったまま分子がその場で回転運動を始める。その結果、方向性に関する長距離秩序が消滅した状態が出現する。さらに温度が高くなると重心位置の秩序も失われて完全な液体になる。

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、分子の方向がそろっているが、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??)。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^{*16}。

図?? (a)-(c) に物質の融解過程をまとめた。(a) は通常の物質で、結晶からの昇温過程で、融点で方向と重心位置の長距離秩序が同時に失われる。融点で物質は結晶から一気に液体になる。(b) の場合には、昇温過程で方向性秩序が先に失われる。それにともない結晶としてのいくつかの性質は変化するが、物質は表面的には固体でありつづける。そして、より高温の融点で物質は融解し液体となる。(c) の場合には昇温過程で位置の秩序が先に失われ系は液体となる。この温度が物質の融点である。しかし、融解後も方向異方性が残存する液晶状態であるため液体の見た目は通常の液体と異なり白濁する^{*17}。さらなる昇温で方向秩序も失われると通常の液体のように透明になる。この高温側の転移点は透明点 (clearing point) と呼ばれている^{*18}。

物質がどのような融解過程をたどるかは、物質を構成する粒子の形態と大きく関係している。球に近い形状の分子は柔粘性結晶状態をとり易く、棒状 (rod-like)、もしくは円盤

^{*14} バルクは、表面に対して使われる言葉で、表面や界面の影響を受けない物質本来の物性を現すときに用いられる。

^{*15} plastic crystal の訳語としては柔粘性結晶の他に柔軟性結晶と表記されている例もあるが、柔粘性の方が正しい模様。

^{*16} 正確には、この状態は液晶の一種であるネマチック液晶であり、液晶には、これ以外の多様な状態が存在する。日本語の液晶という用語は、明治末期から大正初期にはすでに用いられている。液晶ではなく晶液

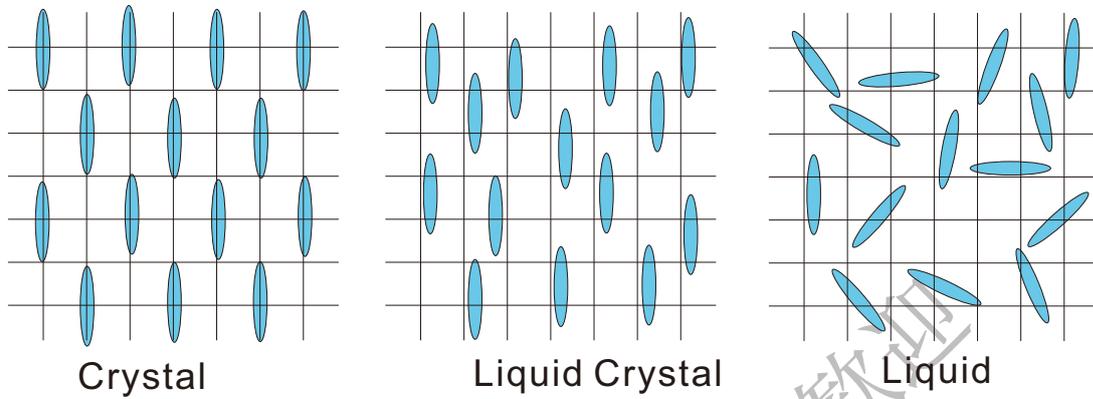


図 1.6: 粒子が細長い場合には、結晶状態からの昇温により、分子の方向性を保ったまま重心秩序がまず消失する。これは方向性をもった液体状態で液晶の一種である。さらに温度が上昇すると方向性の秩序も失われて普通の液体となる。

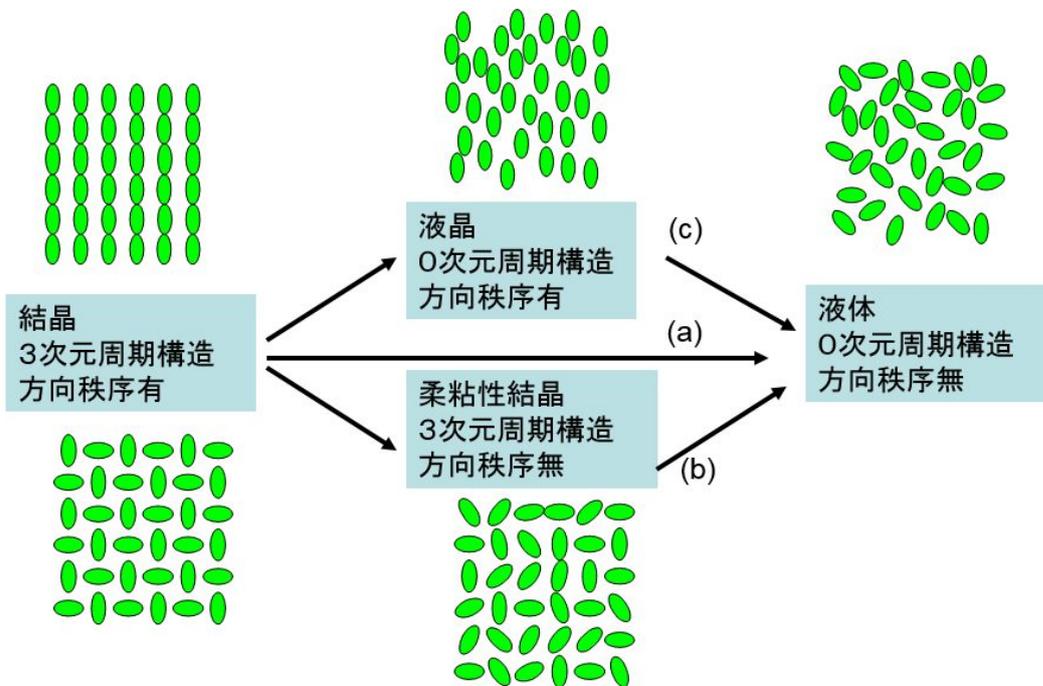


図 1.7: 物質の融解過程。(a) 通常の融解 (b) 柔粘性結晶を経たの融解 (c) 液晶を経たの融解

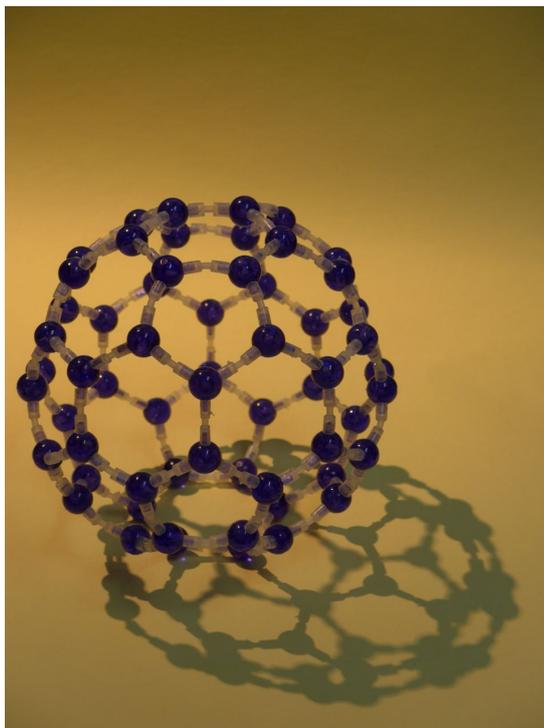


図 1.8: 典型的柔粘性結晶物質の分子構造模型 (フラーレン)

状 (disk-like) 粒子は液晶状態をとり易い。形状がその中間にある多くの粒子では中間相は存在せず、一つの融点で結晶から液体に直接転移する^{*19}。

1.3 液晶の分類

1.3.1 重心位置の周期性による分類

棒状や円板状の分子が方向を揃えて並ぶと分子間力の異方性が生じる。そのため、重心位置の融解温度が方向により異なる場合がある。重心位置が 3 次元長距離秩序を持つ状態から、2 次元のみ長距離秩序を持ち 1 次元方向の秩序が消失した状態や、1 次元方向のみ

という用例も少数はあるが、液晶が最初から一般的な用語であったようである。

*17 白濁する理由の説明は結構複雑なので、気があったらそのうち行っ。

*18 透明点は、何らかの液晶相から普通の液体への転移でも使われる。その場合には液晶相が白濁している必要はない

*19 昔、ある小学校で液晶の話をしよとしたら、そこの学校の先生から「物質の三態をまだ習っていない子どもに例外的なものの話をするのは止めて欲しい」と言われたことがある。教わるべきことを教わる以前に、耳学問として例外的な話を聞いてしまった子どもは、本来習うべきことに触れた時に、それをレベルの低い事と見なして結果的にきちんと修得しなくなる場合があるらしい。子ども向けの理科好き教室がこれだけ行われながら、中学校以降で理科嫌が増える現在の状況を考えると、子ども向けの理科教室が将来の理科嫌いの種になっている可能性を考えてしまう。

長距離秩序を保ち 2 次元面内での秩序が失われた状態を経て、すべての方向の重心位置の長距離秩序がない液体状態へと段階的に変化する物質も存在する。これらの中間状態は、2 次元、1 次元結晶なので流動性はないが、これらの状態も液晶とされている*²⁰。

液晶の中で、重心の周期秩序を持たずに分子の方向の長距離秩序のみを持つ状態をネマチック液晶 (N 液晶)(nematic liquid crystal, N 相と表記されることもある) と呼ぶ*²¹*²²。1 次元的な重心位置の長距離秩序を持つ液晶をスメクチック液晶 (Sm 液晶)(smectic liquid crystal, Sm 相)*²³、2 次元的な重心位置の長距離秩序を持つ液晶をコラムナー液晶 (Col 液晶)(columnar liquid crystal) と呼ぶ。歴史的には、液晶の分類として、N 液晶、Sm 液晶に加えて、コレステリック (Ch) 液晶を加えた 3 種が使われることが多い。Ch 液晶は不斉構造のある N 液晶であるので N* 液晶とも表記される*²⁴。N* 液晶には自発的な周期構造があり、N 液晶とは見た目も偏光顕微鏡下での文様も大きく異なっている。N* 液晶はコレステロール誘導体で見いだされたためコレステリック液晶と呼ばれるようになった。コレステロール誘導体でなくても不斉炭素を含む分子なら N* 液晶となる。N* 液晶は、適切な分子構造を持った N 液晶とは相分離することなく均一に混ざり合う*²⁵。このことは、不斉構造による周期構造の出現を覗いては、両者は同じものであり熱力学的には同一の相であることを示している。このため、一つの相として記載することはない

*²⁰ IUPAC の現在の規約では、3 次元的な周期構造を持たない中間相が液晶であることになっている。話はそれるが IUPAC は日本語訳は「国際純正・応用化学連合」らしいけれど、日本語で「Pure Chemistry」に対応する訳語は「基礎化学」だろうと思う。どうして、誰もこの名称以外では使わない「純正化学」なんて用語が使われるようになったのだろう。

*²¹ ネマチック液晶をネマティック液晶と表記する人もいる。かつての日本語の音韻規則に従うと「ネマチック」が正しい表記となる。現在の音韻規則からは、どちらでもかまわないのであるが、日本液晶学会の会誌がネマチック表記を用いているので、ここではネマチックという表記を用いる。スメクチック、ディスコチックも同様である。

*²² ネマチックというギリシャ語で「糸・糸状のもの」($\nu\eta\mu\alpha = \text{nema} = \text{thread}$) という意味である。この名称は 1922 年の Friedel の論文 (G Friedel Annales de Physique Vol.18, 273-474(1922).) で提唱された。"CRYSTALS THAT FLOW" (T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, Taylor & Francis) の英訳によると、"because of the linear discontinuities, which are twisted like threads, and which are one of their most prominent characteristics" とのこと。ここで述べられている線状の不連続線は転傾と呼ばれる欠陥線で偏光子なしでも確認できる。

*²³ 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。こちらの命名も 1922 年に Friedel によって提唱されている。上記の本による英訳では "The motivation for this terminology is that soaps at ordinary temperatures belong to this group, and that ammonium and potassium oleates were in particular the first materials of this type to attract attention." とのことである。

*²⁴ 記号 * は不斉を含むことを示すのに用いられる記号で、他の相でも不斉を含む場合には用いられる。不斉構造を含まない N 液晶に不斉分子をドープしたのも N* 液晶となる。

*²⁵ 液晶の同定に「混和試験」という手法がある。同一の相は混合するので、セルの一方に未知の液晶物質を、反対側に既知の液晶物質を置き、両者がセルの中央付近で接するようにして、両者が境界なくつながるか、両者の間に境界線や、異なる相が出現するかを確認する。混ざり合えば同一の相である。しかし、混ざり合わない場合でも、両者が異なった相とは限らない (水と油が両方とも液体だが混ざり合わないことを思い出すと納得できるかと思う。)

が、Sm 液晶に対する不斉構造の影響と合わせて後程取り上げる。

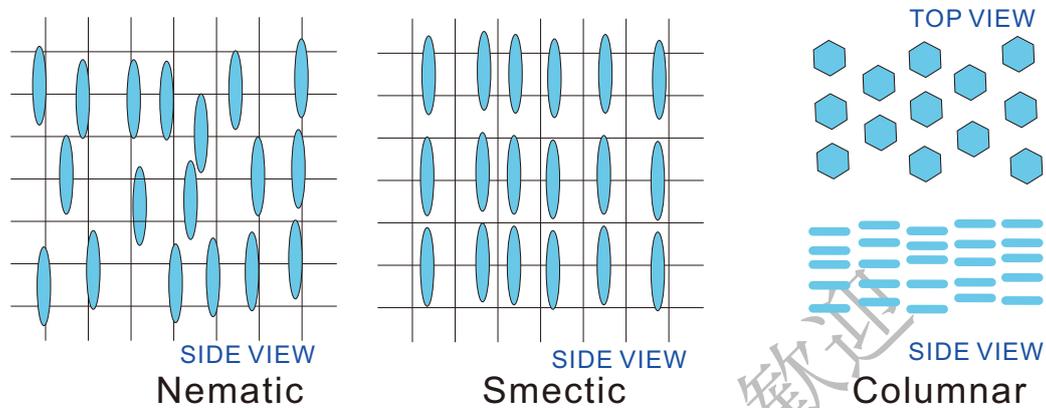


図 1.9: 重心位置による液晶の分類

3 次元的な重心位置の長距離秩序を持つ中間相の中には、液晶として研究されていたものもある。それらの中間相は大きくは、分子を構成単位として 3 次元構造を作っているものと、分子集合体を構成単位として 3 次元構造を形成しているものがある。これらは IUPAC の規約からは液晶ではなく、非液晶の命名が推奨されているが、液晶研究者により研究されているものなので、以下の液晶分類に関する記述の中で取り上げることにする。

1.3.2 液晶の出現状況による分類

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 (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??)。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。

1.3.3 安定相と準安定相の分類

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状態である。降温過程でしか存在しない状態をモノトロピック相 (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相 (enantiotropic liquid crystal) と呼ぶ (図??)。

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

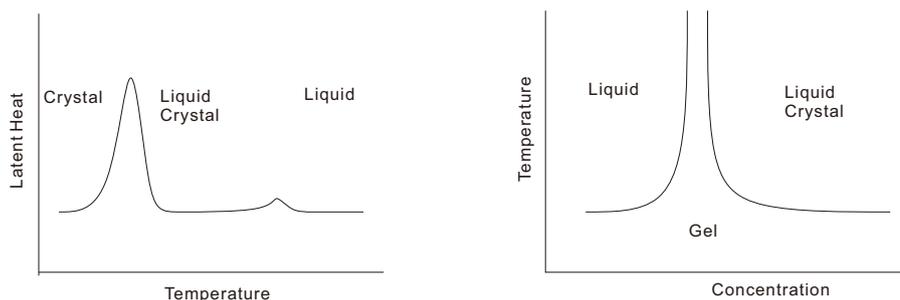


図 1.10: サーモトロピック液晶（ある温度域で出現）とリオトロピック液晶（ある濃度域で出現）

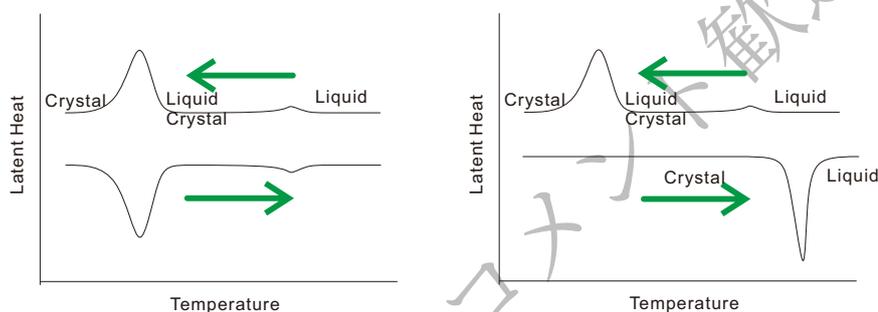


図 1.11: エナンチオトロピックとモノトロピック

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^{*26}。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^{*27}。

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ムチック液晶 (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る。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

*26 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。

*27 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。

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。

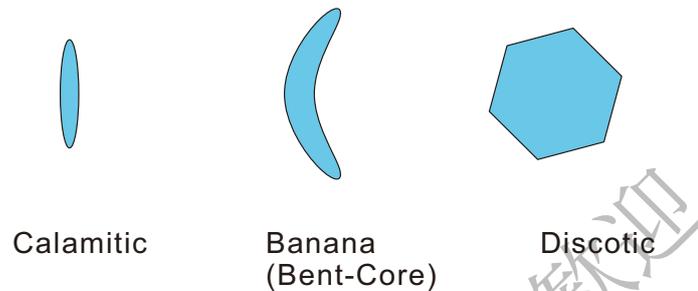


図 1.12: 分子の形状による分類

液晶分子は棒状と円盤状の分類されると記したが、それ以外の形状として屈曲型 (bent-core あるいは banana)、T 字型、ダンベル型、ホッケースティック型、W 字型など、様々な形状の液晶分子が提唱されている。分子形状により棒状や円盤状の液晶分子とは異なった挙動を示すものもあり、それらについては、改めて取り上げる。

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。

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 ネマチック液晶

N 液晶は、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^{*28}。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^{*29}。非極性の N 液晶では $\vec{n} = -\vec{n}$ なので、通常のベクトル \vec{n} のように、方向を示す「→」をつけずに \mathbf{n} と表記する。棒状分子（もしくは屈曲型分子）の場合にはダイレクターは分子長軸の平均配向方向になる。円板状分子の場合にはダイレクターは円板面の法線の平均配向方向になる。巨視的な対称性や、局所的な分子配列が異なる複数の N 液晶相の存在が知られている。以下、それらについて概説する。

1.4.1 通常の内マチック液晶

24°C

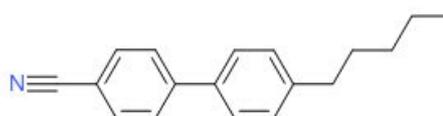


図 1.13: 5CB、相系列；結晶-24°C-N 相-35.3°C-液体

図??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^{*30}。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、屈折率はダイレクター方向、ダイレクターの垂直なビフェニル面に平行と垂直に配列した3つの方向で異なり、極性を持つ構造になる^{*31}。しかし、実際の 5CB の 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、垂直面内には異方性がない^{*32}。液晶が発

*28 長距離の重心秩序は存在しないが、短距離スメッ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。

*29 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

*30 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。

*31 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。

*32 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

見られて以来、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。別の言い方をすると、普通の N 液晶は円筒対称性 ($D_{\infty h}$) を持っている^{*33}。

極性分子からなる系が円筒対称性を持つためには、5CB の N 液晶ではダイレクター方向には長距離秩序があるものの、シアノ基の向きやビフェニル面の方向に関しては長距離秩序が存在せずシアノ基が逆向きの分子が同数程度存在していること、ビフェニル平面はダイレクター回りでランダムに分布することが必要である^{*34}。

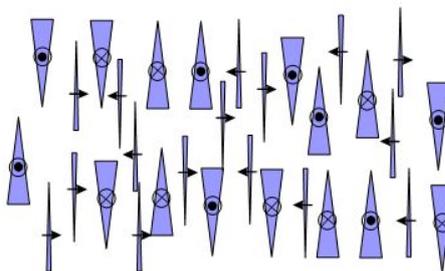


図 1.14: N 相での分子の配置。この図ではダイレクター軸周りに 4 つの角度しかないが、これは、図を書くのが困難だったためで、実際には、平均して 360 度ランダムに分布している。

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には角度による凸凹はなく一定値となる。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、ポテンシャル一定は統計的なもの、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ることを注意すべきである。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^{*35}、分子はじたばたするような動き (libration) をしているという描像の方が現実に即している。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

(optically uniaxial) 物質と呼ぶ。

^{*33} 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。

^{*34} 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

^{*35} 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。

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^{*36}。

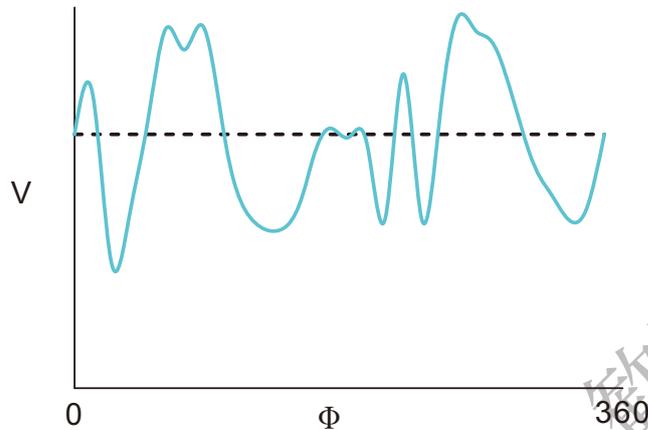


図 1.15: 分子長軸回りのポテンシャル

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??)。系の対称性は通常ネマチック相の $D_{\infty h}$ 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^{*37}。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^{*38}。

*36 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なる可能性がある。

*37 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。

*38 通常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。

1.4.3 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??)。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。

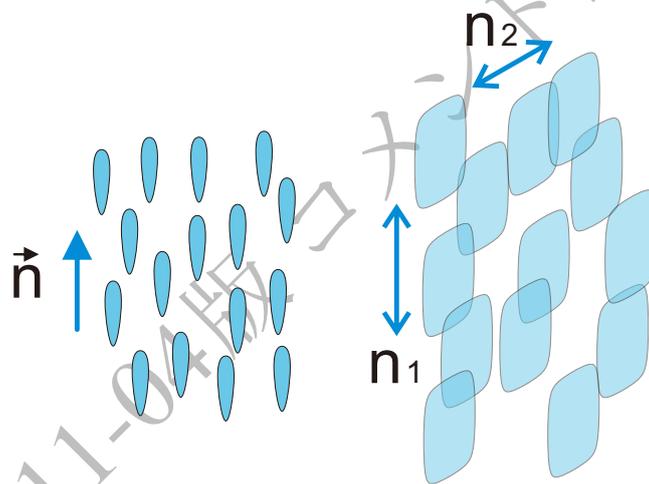


図 1.16: 極性・2軸性ネマチック

1.4.4 ツイスト-バンドネマチック相

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ために、光学的1軸性を示していることが解明された。通常のN相とはことなった状態で、ツイスト-バンドネマチック N_{TB} と命名された^{*39*40}。こ

*39 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。

*40 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ていない点が根本的に異なっている。

の構造は不斉炭素を持たない分子でも生じ、巨視的には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^{*41}。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^{*42}。

1.4.5 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-ベンドネマチック相のみである^{*43}。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。

1.4.6 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。

*41 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

*42 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。

*43 不斉炭素を持つ分子が形成するキラルネマチック相(コレステリック相)を加えることもある。コレステリック相については、この章の後半部で触れる。

1.5 スメクチック液晶の分類

N 液晶が一切の長距離重心秩序を持たないのに対して、Sm 液晶には 1 次元の重心秩序がある。別の言葉でいうと Sm 液晶は層構造を持っている。そして、層構造があるので Sm 液晶には流動性がなく、べとべとしたワックス状となる。Sm 液晶には層に対する分子長軸の傾きの有無や層内秩序の程度のより様々な副次相がある。これらの副次相は見いだされた順に A から始まるアルファベットで区別されている。最初に同定された Sm 液晶が SmA 相で以下、SmB、SmC……と 10 種類以上の副次相が存在する。副次相の細かい同定は容易でない場合もあり、論文によっては、完全には帰属ができていない Sm 相を SmX のように表記し、未同定（または新しい）Sm 液晶であることを示している。

Sm 液晶の副分類名称は発見順のため、名称は系統的なものでも、物性に基いたものでもない。異なる研究グループにより同一の相に異なった文字が割り付けられてしまっていた例もあるし、同一名称に異なる状態が含まれていた場合もある。また、途中でアルファベットの割り付けが変わったものもある^{*44}。

名称は系統的ではないものの、現在では Sm 相は

- 層内秩序の種類
- 層法線に対する分子の傾き
- 層内格子に対する分子の傾き方向

の 3 つの視点から系等的に整理されている^{*45}。

1.5.1 層内秩序によるクラス分け

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。これらの相が 1D 結晶で残りの 2D は液体的であることは X 線回折により確認できる。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を示す^{*46}。1 次元の重心周期があるため、Sm 液晶は通常の固体と同様

^{*44} このため、論文の発行年に注意する必要もある。

^{*45} このあたりの整理は Gray, G. W. Goodby, J. M., *Smectic Liquid Crystals: Textures and Structures*. Glasgow: Leonard Hill (1984) でなされたらしいが現物未確認。

^{*46} 低次の Sm 相では層周期に対して 1 次の回折スポットしか観察されないものと、2 次以上のスポットも観察されるものがある。1 次のスポットしか観察されない Sm 相では、層構造が決して確固としたものでなく、分子の重心位置の密度分布が三角関数的になっているようなルーズなものと考えられる。だが、この

に周期方向の応力に対して弾性を示す。

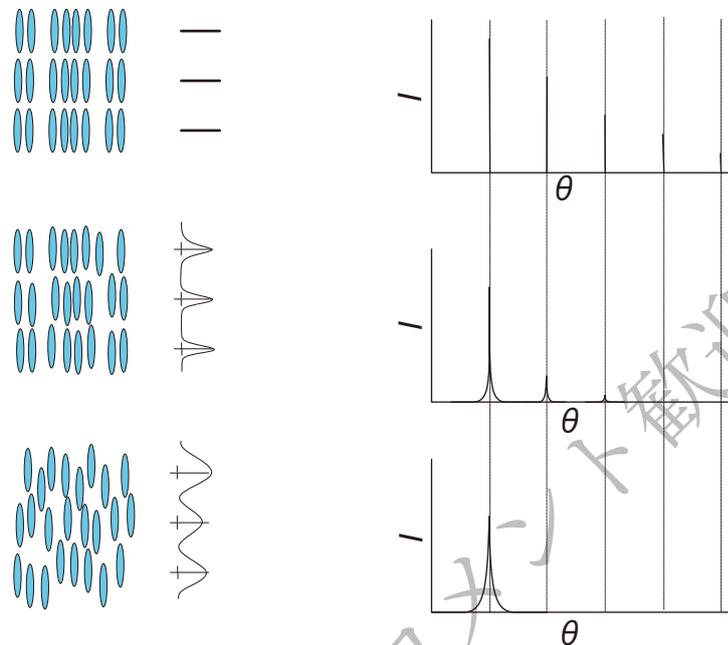


図 1.17: Sm の層構造と X 線回折。X 線の回折パターンと層構造の関係。完全な周期構造があれば、高次の回折スポットの観察されるはずである。しかし、低次の Sm 液晶では層内でも密度の分布があり、完全な周期構造とは異なった状況になっている。実験的には 1 次の回折のみ観察される分子群が存在しこれらの系では、分子の重心は図のようにほぼ三角関数の分布になっているとされている。なお、低次の Sm でも 2 次以上の回折スポットを示すものもある。

異方的柔粘性結晶相 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。結晶ではあるが、降温により異なる結晶相へと転移するので、何らかの中間状態とは言える^{*47}。

上で触れたように、結晶と液体の中間状態には液晶の他に柔粘性結晶がある。一般に柔粘性結晶は球状の分子で発現する。細長い異方性分子では、3 次元周期構造がある状態での分子長軸に垂直な軸周りの回転は困難であろう。それに対して、分子長軸回りの回転の困難さははるかに低い。円筒に近似できるような棒状分子では分子長軸方向は固定したまま、その軸回りの方向秩序が消失する異方的柔粘性結晶状態が出現することが期待で

構造のお陰で、Sm 液晶は N 液晶とはまったく異なる挙動を示す。

^{*47} 異なる結晶系間の結晶-結晶転移も存在するので、この論理は本当は正しくない。ただ、以下に説明するように、確かに、ここで取り上げる状況は完全な結晶ではない。

きる。

液晶研究とは独立に、直鎖アルカンが、長軸回りの方向秩序が消失した異方的柔粘性結晶状態を取ることが知られており、ローテーター相 (rotator phase) という名称の下で研究が行われていた^{*48}。3次元の六方晶構造をとる「スメクチック液晶相」は、ローテーター相（または異方的柔粘性結晶）の一種と理解できる^{*49}。

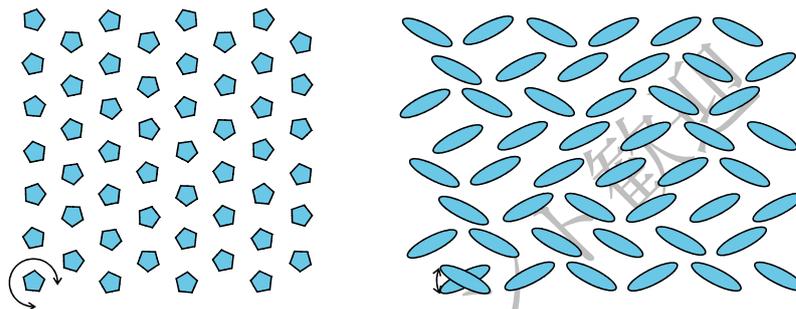


図 1.18: 異方性柔粘性結晶 I (左) と II (右)。異方性柔粘性結晶 I は六方晶。低温側に出現する異方性柔粘性結晶 II では、結晶構造は六方稠密からはずれ、分子の回転対称性も低下する。

異方的柔粘性結晶 II

六方対称の異方的柔粘性結晶相 I 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稠密から六角形が押しつぶされた長方格子に変形する (図??)。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。

^{*48} 平たい鍋にパラフィンを入れて溶かした後に固化すると、中央部分が下に大きく凹む特徴的な挙動を示す。これは、等方相からローテーター相に転移して粘稠な固体状態になったあと、鍋周辺から本当の結晶相に転移するにつれて、体積変化により内側の方が減少していくためという話が、「物理の散歩道」のどこかにある。ローテーター相に関する論文に "E.B.Shirota, H. E. King, D. M. Singer, and H. H. Shao, Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study, J. Chem. Phys. 98. 5809(1993)". というのが手元に転がっている。1980年代から2010年以降まで研究されている印象だ。

^{*49} このため、これらの相は SmX ではなく CryX と表記すべきと IUPAC は勧告している。

ボンドオーダー相

異方的柔粘性結晶相 1 の高温側で 2 次元液体相の下には、もう一種類の間相がある。この相では層面内で分子は短距離では六方晶となっている。層内の分子の重心位置に関しては長距離秩序は存在しないが、六方晶の方向に関しては長距離秩序が存在している。図 1.19 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。ボンドオーダー相では、層内の分子の重心位置に関しての短距離秩序は存在するが長距離秩序は存在していない。重心位置の長距離秩序の欠如はこの中間相と異方的柔粘結晶相を分ける鍵である。

この状態を 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 1.19）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。

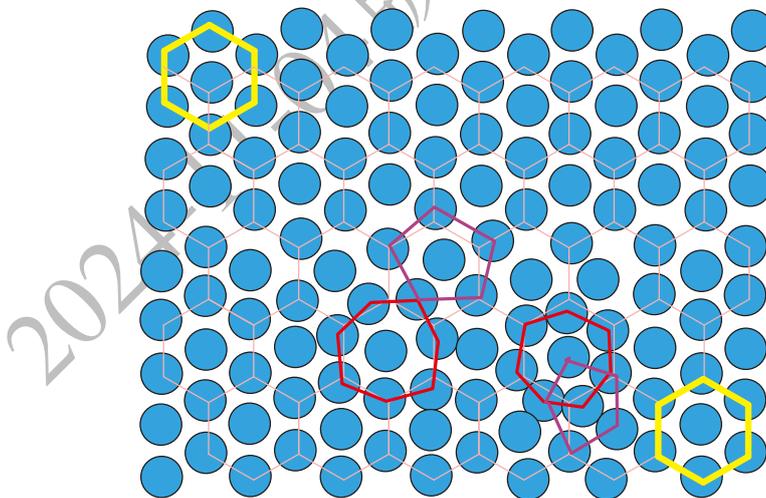


図 1.19: ボンドオーダー相。格子の方向は長距離秩序を保っているが、分子の重心位置の長距離秩序は崩れている。ある格子点の回りに 5 つしか格子点がないものと、7 つ格子点があるものがペアになって存在していると、このようなことが起こる。もし、5 つと 7 つの欠陥が分離して独立に動くようになると、ボンドオーダーも崩れ去る。※図中にもっと 5 角形、7 角形が存在している。

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 次元液体相へと転移が進行する。この転移は KT 転移と呼ばれている^{*50}。ボン
ドオーダーのある相はヘキサチック相と呼ばれているが、IUPAC の規約では液晶相であ
るため、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。

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^{*51}。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。

1.5.2 層法線に対する分子の傾きによる分類

Sm 相を分類するもう一つの視点が層法線に対する分子の傾きである。層法線と分子長
軸のなす角を傾き角（傾き角:tilt angle）と呼ぶ。傾き角が 0° の場合は 1 軸性で系の対
称性は、ネマチック相と同じ $D_{\infty h}$ である。傾き角が 0° でない場合の系の対称性は C_{2h}
となる^{*52*53}。対称性が異なるこれら 2 つの状態は異なった相に分類されるべきである。

層内に六方格子もしくはつぶれた六方格子がある場合には格子と傾き方向の組合せに応
じて、さらに多様な相が存在する。図?? に示したような六方配列の一辺に平行方向（最
隣接分子方向）へ傾くタイプと垂直方向（第 2 最隣接分子方向）に傾くタイプの 2 つの傾
き方が典型的なものであるが、それ以外の方向に傾く場合もある。それぞれに異なるアル
ファベット文字が与えられている。

^{*50} 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ことが知られている（らしい）。

^{*51} Some Remarks on the Polymorphism of Smectics, P. G. De Gennes Mol. Cryst Liq. Cryst,
Vol. 21, PP. 49(1973)

^{*52} もちろん、90° 未満である。実際には、最大でも 35° 程度である。

^{*53} 個々の分子の傾き角が一定の大きさで同一だとしても、傾き方向がランダムなら、巨視的には一軸性にし
かみえない。ここでの議論は、層内・層間とも傾き方向は同じであることを前提にしている。以下、Sm
相の説明では、これを暗黙の前提として用い、これに反する場合には、それを明示的に示すようにする

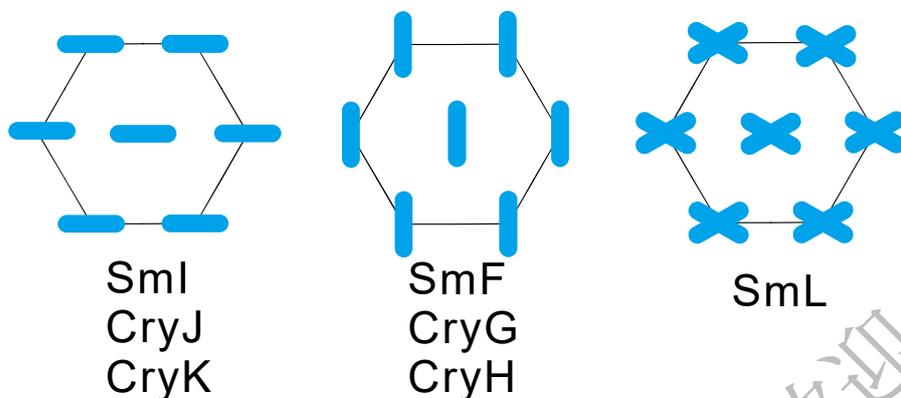


図 1.20: 格子と傾き方向

1.6 スメクチック液晶各論

1.6.1 2次元液体の Sm 相

SmA 相

分子長軸が層に垂直で面内で分子のボンドオーダー、重心位置秩序の両方とも長距離秩序が存在しない液晶が SmA 相である。現在知られている 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。棒状分子で 2 軸性の SmA 相が発見されているかは確認していないが、屈曲型分子からなる SmA 相では 2 軸性の SmA 相の報告はなされている。SmA 相の層間隔は量子化学計算でエネルギー最適化した分子長程度であると仮定されることが多い。しかし、SmA 相より遙かに秩序度が高いはずの SmE 相でもアルキル鎖のコンフォメーションは液体並に乱れているとの指摘が熱分析よりなされており (参照文献検討中)、SmA 相でのアルキル鎖のコンフォメーションがオールトランスであると無条件に考えてはいけない。

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。かつての研究では SmA 相の X 線回折で 1 次の回折ピークしか観測されないことより、SmA 相の層構造は、はっきりとしたものではなく、重心位置がなだらかな正弦関数であるような分布であると考えられていた。しかし、SmA 相の中には 1 次の回折ピークしか示さないものがある一方で、物質によっては 2 次以上の回折ピークも示すことが見いだされた。このことは、SmA 相にも、よりはっきりとした層構造が存在しているものがあることを示してい

る^{*54}。

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 倍程度の場合は、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。

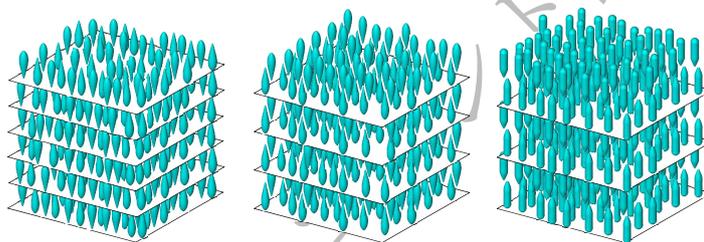


図 1.21: SmA₁、SmA₂、SmA_d 相

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。

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。

^{*54} 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。

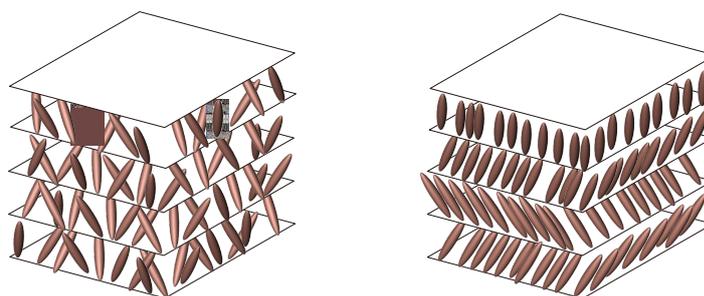


図 1.22: de Vries SmA 相。de Vries SmA は 2 つのタイプが提唱されている。いずれも分子は層法線から有限角度傾いており、左側のタイプでは、層内で、分子の傾き方向はランダムになっている。一方、右側のタイプは層内での傾き方向は均一だが、相間で傾き方向はランダムになっている。

■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^{*55}。しかし、物質によっては SmA 相から SmC 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^{*56}。二つ目のモデルでは、1 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^{*57}。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。

*55 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。

*56 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。

*57 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。

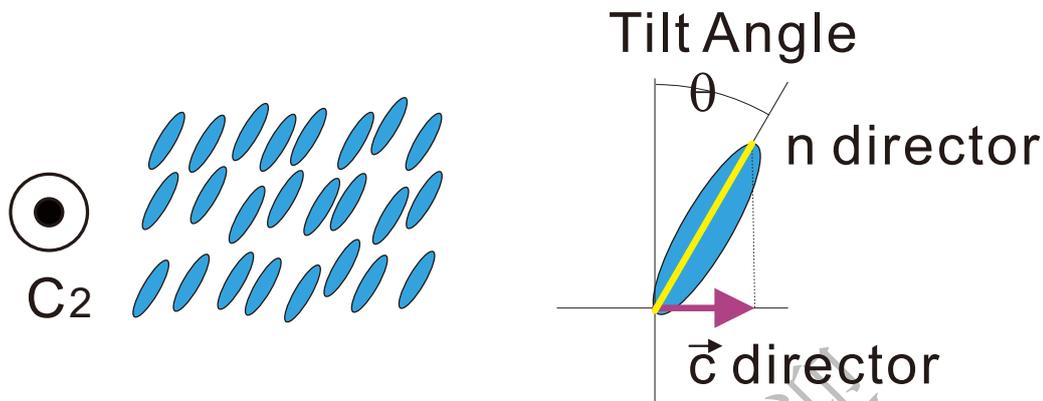


図 1.23: SmC

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{c}) 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。もう一つのタイプ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。分子よりの言葉で言うなら、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^{*58}。当初はこ

^{*58} A.D.L. Chandani et al 1989 Jpn. J. Appl. Phys. 28 L1261, Ewa Gorecka et al 1990 Jpn. J. Appl. Phys. 29 131

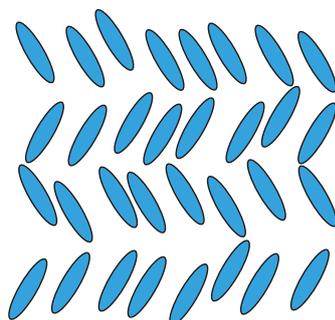


図 1.24: SmC_A

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^{*59}。

1.6.2 層内にボンドオーダーがある相

層内にボンドオーダーがある相は総称してヘキサチック (hexatic) 相とも呼ばれている。これらの相の中で配向ベクトルが層法線方向を向いているものが SmB_{hex} 相 (S_{Bhex}) 相である。ヘキサチック相と異方的柔粘性結晶相の区別が明確でなかった時代には SmB 相は、両方の状態に対して用いられていた。このため古い文献の SmB はどちらを意味しているのか確認する必要がある。新たな論文においてはヘキサチック相であるならば、きちんとヘキサチック相であることを示す表記にした方がよい^{*60}。

配向ベクトルが相法線から傾いたヘキサチック相には SmI と SmF 相がある。SmI では分子はヘキサチック配列の一辺に平行方向に傾いており、SmF では垂直方向に傾いている^{*61}。

1.6.3 異方的柔粘性結晶相 1

異方的柔粘性結晶相に関しては、液晶に含めるべきか結晶と考えるべきかの議論がなされていたが、現在では結晶の一種であると認知されている。このため、文献によっては、スメクチックを意味する SmB ではなく、CryB のような表記を行っている場合もある。

*59 不斉炭素を持つ構造の部分で改めて紹介する。

*60 文献によっては、SmB ではなく HexB と記述してある場合もあるけれども IUPAC の指示からは Sm 液晶とするのが正しいと思う。

*61 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。SmL は CryB とする提案もある。

この状態では分子の重心は3次元的な周期構造を有しており（それ故にX線的には結晶に見える）、かつ分子の長軸回りの回転の自由度が残っている。分子長軸は層法線方向にあるものをSmL相、SBCryst、CryB相などと呼ぶ^{*62}。分子長軸が法線方向から傾いており、その傾き方向が層内の六方格子の一つの辺に水平なものをSmJ相(CryJ)、垂直なものをSmG相(CryG)と呼ぶ。

1.6.4 異方的柔粘性結晶相 2

液晶に分類されてきた中で、もっとも低温側に出て来るのがこの相である。この相は層間はもちろん層内でも重心位置の秩序をもっている。異方的柔粘性結晶1との違いは、こちらの相は層内の格子が六方晶ではなく斜方晶になっていることである。分子が層法線に垂直なものがCryE相で、格子に平行な方向に倒れているのがCryK相、垂直なものがCryH相である。これらの中間相においては、分子長軸回りの完全な回転は阻害されている。しかし、2つの安定な配置を持ち、その間での運動は生き残っている。この運動が完全なる結晶との唯一の違いである。

1.6.5 棒状分子からなる Sm 相のまとめ

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??)。

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-HexI-HexF-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。

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転移するとの報告もある。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

^{*62} 上に記したようにSmLはHex相で傾き方向が任意のものに当てはまる人々もいる。どうやら、Sm相の名称は未だに統一されていないようだ。

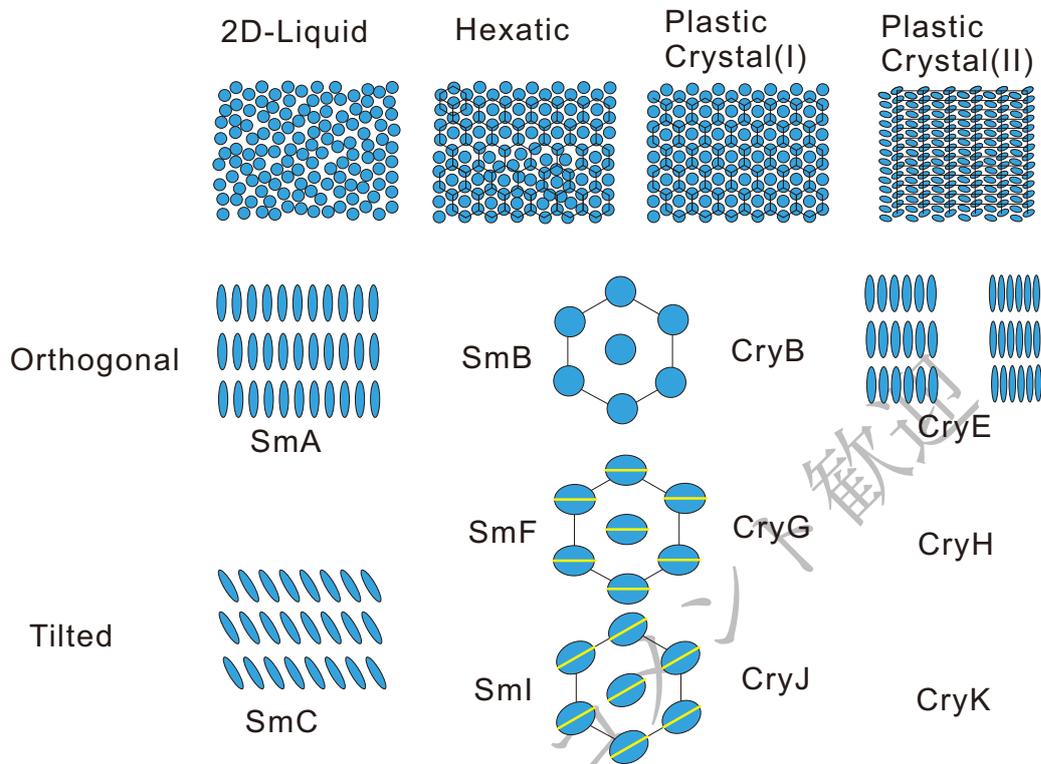


図 1.25: 様々な Sm 液晶相

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。

1.6.6 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。振れの成因については複数の見解が存在する。(可能なら図(ライオトロピック・サーモトロピックとも))

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に、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に、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)

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 からはじまる命名と同様に、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。

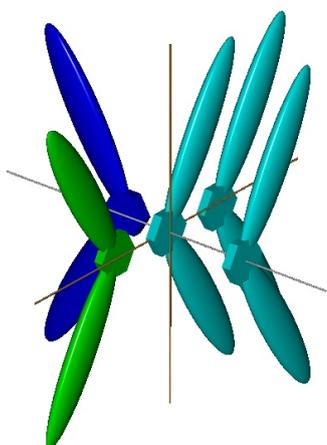


図 1.26: 屈曲型分子からなる SmA の層内パッキング。同一方向の場合の方が、逆向きや、90° 度向きが違う場合より良好なパッキングとなるので、棒状分子より局所的な 2 軸性は強いと想像される。

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^{*63}、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^{*64}。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^{*65}。

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 」の折れ曲がりを中心に横に向ける^{*66}。一つの層内では折れ曲がり

^{*63} 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。

^{*64} 誰かに聞いたのだけれど、論文未確認。

^{*65} 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。

^{*66} 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う。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。

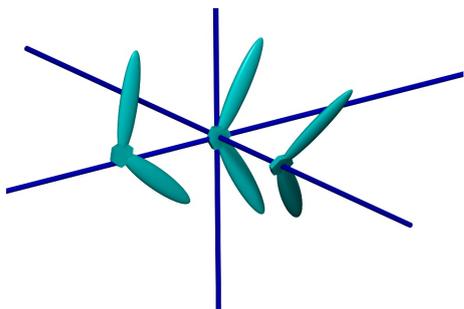


図 1.27: 屈曲型分子の SmC 相。2 種類の傾き方を考えることができる。

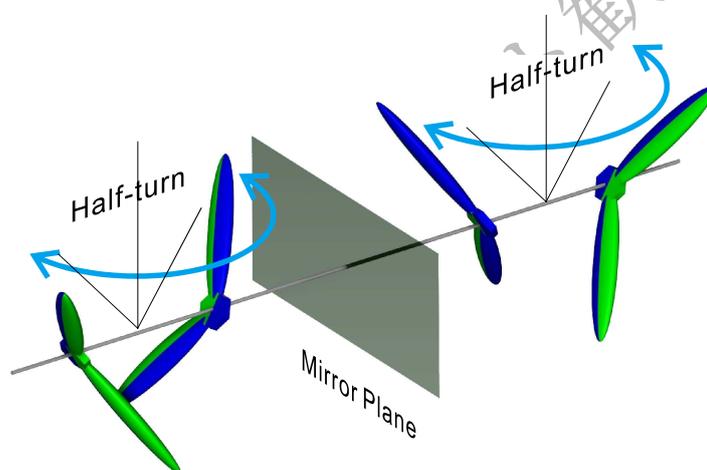


図 1.28: 一つの層内の掌性の発生

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??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発現する。これはレイヤーキラリティと呼ばれている*67。

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、

*67 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。

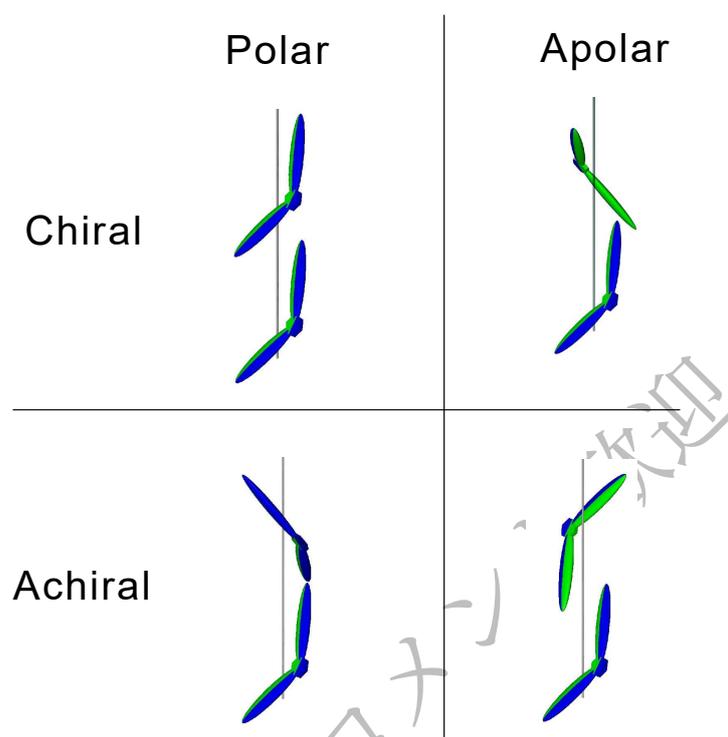


図 1.29: 4 つの B2 相

2つの層間で $\langle \rangle$ の方向が $\langle \rangle$ と $\langle \rangle$ 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 $\langle \rangle$ の方向が同じで極性である。一方、(c) と (d) は $\langle \rangle$ 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 $\langle \rangle$ 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 次元的な液体と思わ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。

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する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^{*68}。

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^{*69}。

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^{*70}。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

^{*68} 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。

^{*69} 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。

^{*70} そのうち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。

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、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、サーモトロピッ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 不斉構造の影響

ここまでの話には、分子の掌性は含まれていなかった。有機分子では、不斉炭素の導入などにより不斉構造をもった分子を合成できる。これらの分子からなる液晶では分子の鏡映面が消失した影響が巨視的な構造や物性に反映することがある。以下、不斉構造を持つ液晶について紹介する。

1.9.1 ネマチック液晶への不斉構造の導入

N 液晶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 液晶の対称性も $D_{\infty h}$ から D_{∞} へと低下する。この、一見ささいな対称性の低下が何をもたらすかを調べてみよう。

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いていなければなら

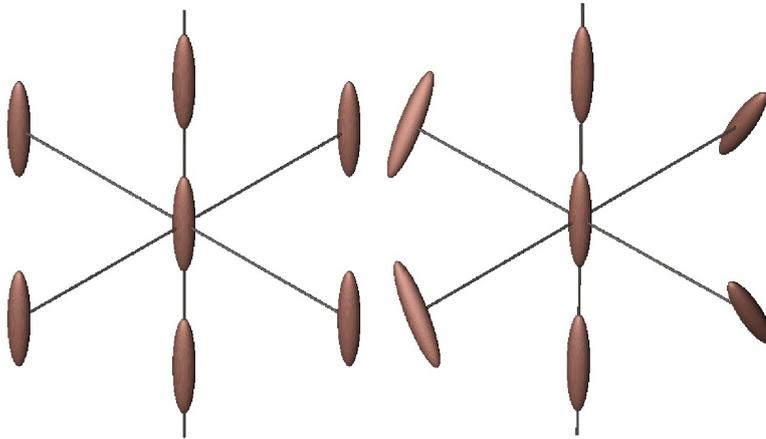


図 1.30: 注目している軸回りの分子配向

ない。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??)。

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^{*71}。

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のみを特別視する理由は一切ない。従って、図??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??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つの戦略により回避している。それぞれの戦略の結果生じた構造は異なる相となる。

^{*71} 液晶の弾性定数を議論するときに、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。

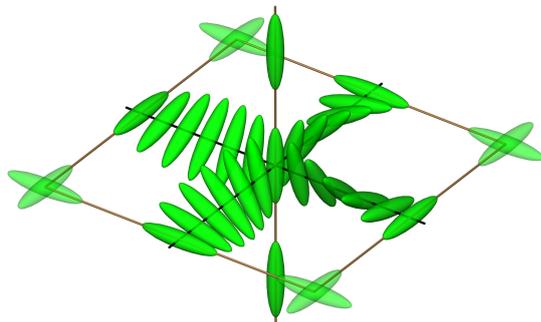


図 1.31: 最初の軸による分子の回転と 2 番目に着目した分子回りの分子の回転の重ね書き

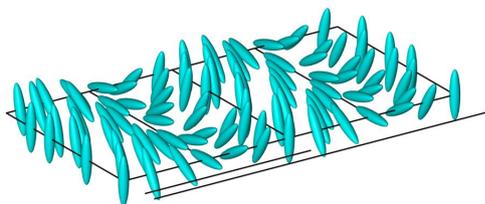


図 1.32: N*相

コレステリック液晶

戦略の一つは特別な軸の存在を諦めて、もう少し慎ましい分子の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うが 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なのであるが、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ような巨視的構造を作ることができる。この状態は N 液晶の変形であるが、配向ベクトルのねじれ構造由来の特徴ある光学的性質が発現する。この効果を巧みに用いたのが液晶温度計である。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。コレステロール誘導体の液晶は液晶状態で粘性が高く、普通の N 液晶とは異なった印象を与えるものでもある。それ故か、この液晶状態はコレステリック液晶 (Ch) と名付けられた。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。

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、

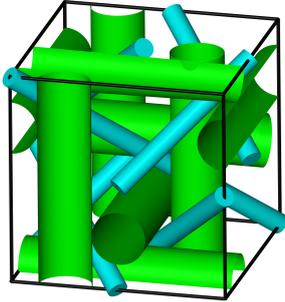


図 1.33: ブルー相 I

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 軸性の対称性を持つ系として扱って問題ない。

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。

ブルー相

破綻を回避する 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緩和するものである。その結果、欠陥が 3 次元的に入り組んだ構造を持つブルー相が出現する。ブルー相の名の由来は偏光顕微鏡下でこの相（の初期に研究されたもの）が青色に見えたことである。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。

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。

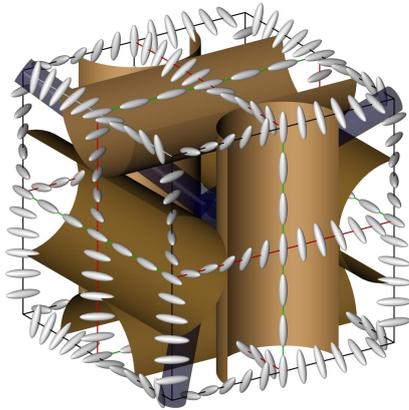


図 1.34: ブルー相 II

1.9.2 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益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 相と区別のつかない。

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^{*72}。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

^{*72} 食いちがい部分には、らせん転位の格子ができる。詳細は欠陥の章で説明する (かもしれない)。

の方向の変化が生じうる。

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 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^{*73}。

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^{*74}。

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^{*75}。

■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、

^{*73} 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。

^{*74} 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。

^{*75} 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。

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*76。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外に、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??にイジングモデルに従った3層、4層周期構造を示す*77。

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

*76 残念ながらアクティブマトリッ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

*77 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？

れに、一層飛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^{*78}。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。

SmQ相

要記述^{*79}

^{*78} 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。

^{*79} 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).

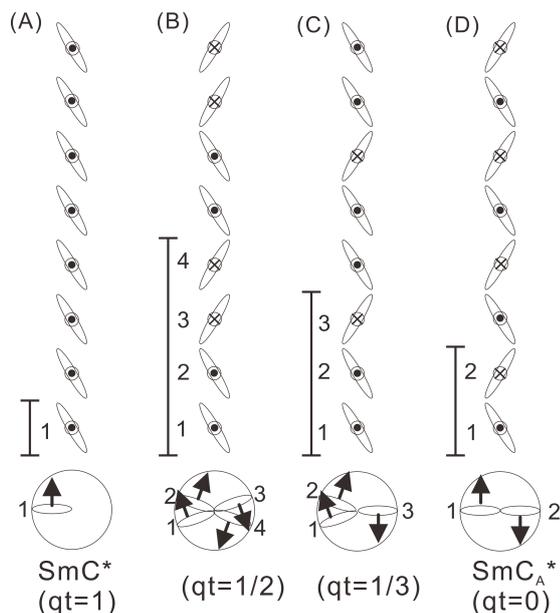


図 1.35: SmC 相副次相

SmZ 相

1.10 自発的なダイレクター変形を伴う液晶相

Sm 相の中で触れたキュービック相は分子の並びから見ると自発的な変形が生じた状態である。不斉炭素を含む液晶相ではこの前の節で触れたように液晶分子の方向がマクロに変化する場合があるが、アキラルな分子から構成された液晶相では液晶分子の方向が揃っているのが普通の姿である。近年になって、普通の姿から逸脱した液晶相が見いだされているが、これらを考えるためには液晶の弾性についての、ある程度の知識が必要であるので、後の章で液晶の弾性を取り扱った後で改めて話題とする。

1.11 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。

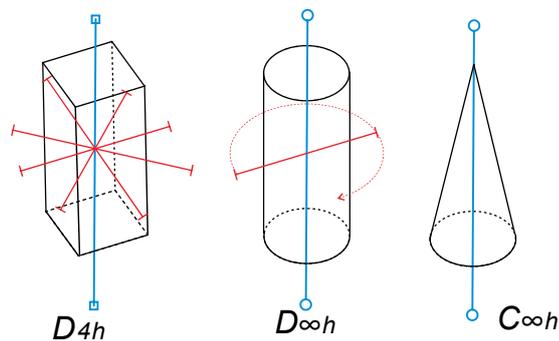


図 1.36: D と C の対称性の図形

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

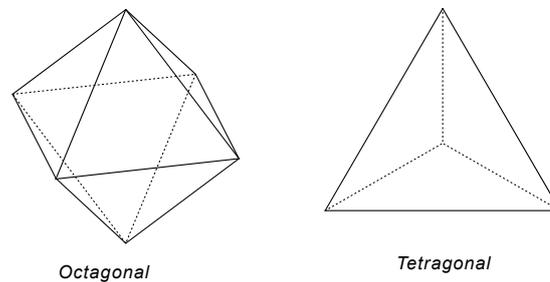


図 1.37: O と T の対称性の図形

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 液晶はシェーンフリース記号で $D_{\infty h}$ 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。