コレステリック液晶の平均場理論 Introduction to Mean Field Theory for Cholesteric Liquid Crystals

九州工業大学・情報工学部・生命情報工学科 松山明彦 Kyushu Institute of Technology, Fukuoka, Japan Akihiko Matsuyama*

(平成 27 年 12 月 18 日)



 $^{^{*} \}rm http://iona.bio.kyutech.ac.jp/^{\sim} \overline{\rm aki/}$

目 次

1	はじめに	3
2	コレステリック相の自由エネルギー 2.1 コレステリック相 2.2 配向分布関数 2.3 分子間相互作用 2.4 自由エネルギー 2.5 ひずみ自由エネルギー 2.6 分布関数の導出 2.7 コレステリック相 -等方相転移 2.8 コレステリック相と等方相の2相分離 2.9 温度に依存した相分離	 3 4 5 7 11 13 14 16 19
3	外場下におけるネマチック相ーコレステリック相転移 3.1 ツイストーアンツイスト相転移 3.2 外場の自由エネルギー 3.3 外場下におけるコレステリックピッチ長 3.4 外場下における配向分布関数 3.5 外場が引き起こす、コレステリック相一ネマチック相転移	 21 21 21 23 25 26
4	まとめ	28
5	演習問題	28
\mathbf{A}	立体角	29
В	テンソル秩序パラメーター	29
С	レビ・チビタの記号	31
D	Frank の弾性理論	31
\mathbf{E}	テンソル秩序パラメーターの空間微分	32

1 はじめに

この解説では、液晶分子や棒状高分子溶液のコレステリック相を記述するための統計力 学的理論を紹介する。コレステリック相の理論的な取り扱いは、1970年代にStraley[1], Goossen[2], Lin-Liu[3, 4] らによって行われてきた。大きく分けて、Lin-Liuの理論は引 カモデル、Straley や Goossen は排除体積モデルである。1980年後半以降、これらの理論 はあまり使われていないのが現状である。コレステリック相がますます注目される今日で は、改めて見直してみる必要のある理論であろう。一方、尺度可変理論 (Scaled particle theory)を使った精巧なコレステリック高分子溶液の理論が存在している [5]。そこでは、 高分子鎖の硬さや屈曲性が重要な因子となっている。

ここでは、Lin-Liu らのコレステリック相の平均場理論を基礎として解説する。この理 論は、ネマチック相のオンサガー理論[6]やマイヤー・ザウペ理論[7]などと同じように、 自由エネルギの第二ビリアル近似を基礎とした理論である[8]¹。現時点でコレステリック 相の平均場理論を説明している教科書的なものはあまりないので[9]、この解説が何かの役 に立てば幸いである。特に、化学や生物を勉強してきた学生が液晶物理の理論を少しでも 独学できるように、ということを念頭に置いて数式の導出などは出来るだけ詳しく書いた つもりである。まだまだ書き足らないところもある。読み進んで行くと、コレステリック 相を記述する理論は、ネマチック相やスメクチック相の平均場理論より少しややこしい!、 と感じるかもしれませんが、頑張って読み進めましょう。この解説では、実験に関する記 述は殆ど書いていないので、それについては他の関連図書を参考にしてください。

次の2章では、棒状分子溶液のコレステリック相の自由エネルギーを紹介する。温度や 濃度に依存した相図や、ピッチ長などが計算されている。3章では、電場や磁場などの外 場を印加した時の、コレステリック相ーネマチック相転移について解説する。その後、高 分子と液晶分子の混合系で起こるコレステリック相へと話は続く予定であるが、こちらは まだ未完成である。

2 コレステリック相の自由エネルギー

2.1 コレステリック相

ネマチック相においては、ダイレクター (\vec{n}) は巨視的な領域にわたって一様であるが、 コレステリック相では、図1のように、ダイレクターが螺旋状に回転する。このような螺 旋構造は、鏡映対称性を持たないキラル分子によって作られるので、キラルネマチック相 (N^*) と呼ぶこともある。螺旋軸にそって垂直方向にダイレクターが 2π ねじれる距離を ピッチ長 ($p = 2\pi/q$) と呼ぶ。このピッチ長は可視光の波長程度であるので、ブラッグ反 射によって様々な色に着色する。温度や、電場、不純物の濃度などにより、ピッチ長を変 化させることで、コレステリック相の色の変化を付けることができ、様々なセンサーに利 用されている。さらに、電場や磁場を印加することで、螺旋構造をほどきネマチック相に 転移させることができる。これが液晶ディスプレーの基本原理となっている。さらには、 最近では、コレステリック相はウイルスや生体高分子などでも重要な構造であることがわ かってきている。ますます今後コレステリック相の理論的研究は活発になるはずである。

¹参考文献 [8] には、ネマチック相の理論が解説されている。



図 1: コレステリック液晶相の螺旋構造 (a) とダイレクター *n* (b)

以下では、熱平衡状態におけるピッチ長や分布関数を得るためのコレステリック相の自 由エネルギーを紹介する。

2.2 配向分布関数

棒状分子の配向分布関数 $f(\vec{r}, \vec{\Omega})$ は分子の重心位置 (\vec{r}) と分子の長軸の配向方向 $(\vec{\Omega})$ で 指定される²。ダイレクター (\vec{n}) が図 1(b) に示すように螺旋軸 (z 軸としよう) に沿って 空間的にねじれて変化している場合を考える。螺旋ピッチの方向の単位ベクトルを \hat{p} とし て z 軸に平行とする。x 軸となす角は $\omega(z) = qz$ であるので, 位置 z でのダイレクターは

$$\vec{n} = (\cos qz, \ \sin qz, \ 0),\tag{1}$$

で与えられる。ここで、qはらせんピッチ波数でピッチ長と $q = 2\pi/p$ の関係にある。ダイレクター \vec{n} の回りでの分子方位角に関する分布は局所的にみればネマチック相と同じであるので、分布関数は極角(θ)だけの関数となる。ただし、 \vec{n} がz軸にそって変化ことを考慮すると、分布関数は位置zでのダイレクター $\vec{n}(z)$ と分子の長軸の方向 $\vec{\Omega}$ だけに依存した、 $\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\Omega}(=\cos\theta)$ の関数となる。したがって分布関数は、

$$f(\vec{r},\vec{\Omega}) = f(\vec{n}(\vec{r})\cdot\vec{\Omega}),\tag{2}$$

となり、位置 $\vec{r} = (0,0,z)$ に関する情報は、ダイレクターを通して与えられることになる。 ネマチック相では空間的にダイレクターの方向は一様であるので、 \vec{n} は空間に固定されて いるが、コレステリック相ではダイレクターが z 軸にそって変化している。

一般に、ピッチ軸 \hat{p} とそれに垂直なベクトル \vec{n}_0 で定義された局所的な座標系を使うと、第3の座標軸は $\vec{n}_0 \times \hat{p}$ である。任意の位置 \vec{r} における座標軸 \vec{n}_0 からの方位角を $\omega(\vec{r})$ とす

 $^{^2}$ 以下では、 $\vec{r_1}$ や $\vec{\Omega}_1$ など添字(足)に1,2が使われている場合がある。これは異なる配置を意味する。



図 2: ダイレクター

ると、ダイレクターは

$$\vec{n}(\vec{r}) = \vec{n}_0 \cos \omega(\vec{r}) + (\vec{n}_0 \times \hat{p}) \sin \omega(\vec{r}), \tag{3}$$

と書くことができる。ここで、

$$\omega(\vec{r}) = q \ (\hat{p} \cdot \vec{r}),\tag{4}$$

である。 $\hat{p} = (0,0,1)$ で $\vec{r} = (0,0,z)$ のとき $\hat{p} \cdot \vec{r} = z$ となる。

2.3 分子間相互作用



図 3: 分子の配向 $\vec{\Omega}_1$ と位置 \vec{r}_1 によって分子の配置を指定する。

位置 \vec{r}_1 で長軸の方向が $\vec{\Omega}_1$ をもつ棒状分子と、位置 \vec{r}_2 で長軸の方向が $\vec{\Omega}_2$ をもつ 2 つの 棒状分子の分子間相互作用は、一般に以下の 5 つの変数で書き下すことができる。

$$U(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1; \vec{r}_2, \vec{\Omega}_2) = U(r_{12}, \ \hat{r}_{12} \cdot \vec{\Omega}_1, \ \hat{r}_{12} \cdot \vec{\Omega}_2, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2, \ \vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12}).$$
(5)

ここで、 $r_{12} = |\vec{r_2} - \vec{r_1}|$ は2つの棒状分子の重心間距離、 $\hat{r}_{12} = \vec{r}_{12}/r_{12}$ は単位ベクトル、 $\hat{r}_{12} \cdot \vec{\Omega}_1$ 、 $\hat{r}_{12} \cdot \vec{\Omega}_2$ は分子間距離と分子の長軸の方向のスカラー積、 $\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2 = \cos \Theta_{12}$ は2つの棒状分子の配向方向のスカラー積を示す。これら4つのスカラー量は、2つのベクトルを入れ替えても同じ符号になる ($\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2 = \vec{\Omega}_2 \cdot \vec{\Omega}_1$)。これに体して、スカラー三重積 $\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12}$ は、要素の置換に関して反対称になる(擬スカラーと呼ばれている)。例えば、 $\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12} = -\vec{\Omega}_2 \times \vec{\Omega}_1 \cdot \hat{r}_{12}$ である³。このような2つの異なる性質をもつ変数を分離して分子間相互作用を、

$$U(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1; \vec{r}_2, \vec{\Omega}_2) = U_N(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) + (\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12}) U_X(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2), \tag{6}$$

と書くことができる。第一項はおなじみのネマチック相を記述する分子間相互作用,第二 項はコレステリック相に特有な分子間相互作用である。ここで、 $\hat{r}_{12} \cdot \vec{\Omega}_1 \ge \hat{r}_{12} \cdot \vec{\Omega}_2$ はコレステリック相には関係ないので無視した(これらの量はスメクチック相で必要になる)。 分子間相互作用 U_N は $\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2$ に対しては偶関数: $U_N(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = U_N(-\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2)$,であり、 U_X に対しては奇関数: $U_x(-\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = -U_x(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2)$,である必要がある。

さらに、これらの分子間ポテンシャルはルジャンドル多項式で展開することができ、

$$U_N(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} U_{2l}(r_{12}) P_{2l}(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2), \tag{7}$$

$$U_x(r_{12}, \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = \sum_{l=0}^{\infty} U_{2l+1}(r_{12}) P_{2l+1}(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2),$$
(8)

となる。以下では $P_2(x)$ までで近似することにすると、

$$U_N(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = U_0(r_{12}) + U_2(r_{12})P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2), \tag{9}$$

$$U_x(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = U_1(r_{12})P_1(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2), \tag{10}$$

を得る。ここで、 $P_1(x) = x$, $P_2(x) = (3/2)(x^2 - 1/3)$ である。明らかに $U_2(r_{12})$ の項はネマチック相のマイヤー・ザウペ理論で扱った引力相互作用に対応している。オンサガー理論では排除体積項に対応している。 $U_1(r_{12})$ はコレステリック相で現れるキラリティーを特徴づける分子間相互作用に対応する(擬スカラーポテンシャル)。Lin-Liu[3]や木村[9]の理論では、 $P_4(x)$ まで展開している。こうすることで、さまざまなピッチ長の温度依存性が記述できる。しかし、不明瞭な定数が増えるので、以下では $P_2(x)$ までの近似で議論する。

ここでは、U₀の項は分子の配向には関係ないので無視することにする。ネマチック相 互作用 U_N については棒状分子間の排除体積 (エントロピー項) と相互作用エネルギーの 両方を考慮に入れると、

$$\beta U_N(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = 2DL^2 |\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2| \delta(r_{12}) + \beta U_2(r_{12}) P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2), \tag{11}$$

となる。ここで、 $\delta(r_{12})$ は二つの分子間距離が接触しているときだけ1で、それ以外は0と約束する。第一項は棒状分子間の排除体積を示す。ここで、

$$|\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2| = |\sin \gamma|$$

$$\simeq \frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32} P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2)$$
(12)

³ベクトル解析の基本: $\vec{A} \times \vec{B} = -\vec{B} \times \vec{A}$

で展開すると、

$$\beta U_N(r_{12}, \ \vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = \frac{\pi}{2} D L^2 \delta(r_{12}) + \beta U_2'(r_{12}) P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2), \tag{13}$$

となる。ここで、

$$\beta U_2'(r_{12}) \equiv \beta U_2(r_{12}) - \frac{5\pi}{16} DL^2 \delta(r_{12}), \qquad (14)$$

と定義した。U1 に関しても排除体積項を取り扱うことは可能である [1]。

2.4 自由エネルギー

体積 V の中で N 個の棒状分子が溶媒に分散した棒状分子溶液を考えよう。位置 \vec{r} で分子の配向が $\vec{\Omega}$ をもつ分子の密度を $\rho(\vec{r},\vec{\Omega})$ とする。一般に自由エネルギーは第二ビリアル 近似を用いて、

$$\beta F = \int \rho(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1) \left[\beta \mu_0 + \ln \rho(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1) - 1 \right] d\vec{r}_1 d\Omega_1 + \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1) \rho(\vec{r}_2, \vec{\Omega}_2) \beta U(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1; \vec{r}_2, \vec{\Omega}_2) d\mathbf{R},$$
(15)

で与えられる。ここで、 μ_0 は棒状分子の標準化学ポテンシャル、 $\beta = k_BT$: T は絶対温度、 k_B はボルツマン定数、 $d\mathbf{R} \equiv d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\Omega_1 d\Omega_2$ は位置と立体角についての積分を示す(付録 A 参照)。 $U(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1; \vec{r}_2, \vec{\Omega}_2)$ は、 $(\vec{r}_1, \vec{\Omega}_1) \geq (\vec{r}_2, \vec{\Omega}_2)$ の配置にある2つの棒状分子間の相互 作用を示す。棒状分子の分布関数(式(2))を用いて、棒状分子の密度は、

$$\rho(\vec{r},\vec{\Omega}) = \rho f(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \Omega), \tag{16}$$

で与えられる。ここで、ho = N/V は棒状分子の平均数密度を示す。ただし、分子の個数 は保存されるので,

$$\int \rho f(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\Omega}) d\vec{r} d\Omega = N, \qquad (17)$$

である。系全体にわたって積分すると $\int d\vec{r} = V$ であるので、分布関数は

$$\int f(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\Omega}) d\Omega = 1, \tag{18}$$

の規格化条件を持つ。式 (16) を式 (15) に代入すると、

$$\beta F = N \left[\beta \mu_0 + \ln \rho - 1 \right] + N \int f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) \ln 4\pi f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) d\Omega_1 + \frac{1}{2} \rho^2 \iint f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) f(\vec{n}(\vec{r_2}) \cdot \vec{\Omega}_2) \beta U(\vec{r_1}, \vec{\Omega}_1; \vec{r_2}, \vec{\Omega}_2) d\mathbf{R},$$
(19)

となる。第1項は等方相での分子の並進に関するエントロピー項である。理想気体の自由 エネルギーと同じである。第2項の積分は秩序化によるエントロピー変化を示し、等方相 では分布関数は一定, $f(\vec{n}(\vec{r})\cdot\vec{\Omega}) = 1/4\pi$, であるので、この項はゼロになる⁴。第3項の2

⁴(付録 A 参照)

重積分は分子間相互作用に関する項である。ネマチック相のオンサガー理論やマイヤー・ ザウペ理論では、分子間相互作用 $U(\vec{r},\vec{\Omega};\vec{r'},\vec{\Omega'})$ が、棒状分子間の排除体積や引力相互作 用で与えられていた。式 (6), (10), (13) を (19) に代入すると、自由エネルギーが以下のよ うになる:

$$\beta F = \beta F_0 + N \int f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \Omega_1) \ln 4\pi f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) d\Omega_1 + \beta (F_1 + F_2), \tag{20}$$

ここで、

$$\beta F_0 = N \left[\beta \mu_0 + \ln \rho - 1 + (\pi/4) D L^2 \rho \right], \tag{21}$$

は等方相の自由エネルギーを示し、最後の項は以下の計算のように式 (13)の第一項(排 除体積)からくる:

$$\frac{1}{2}\rho^{2} \iint f(\vec{n}(\vec{r_{1}}) \cdot \vec{\Omega}_{1})f(\vec{n}(\vec{r_{2}}) \cdot \vec{\Omega}_{2})\frac{\pi}{2}DL^{2}\delta(r_{12})d\mathbf{R}$$

$$= \frac{1}{2}\rho^{2} \int f(\vec{n}(\vec{r_{1}}) \cdot \vec{\Omega}_{1})d\Omega_{1} \int f(\vec{n}(\vec{r_{2}}) \cdot \vec{\Omega}_{2})d\Omega_{2} \iint \frac{\pi}{2}DL^{2}\delta(r_{12})d\vec{r_{1}}d\vec{r_{2}}$$

$$= \frac{1}{2}\rho^{2} \int \frac{\pi}{2}DL^{2}\delta(r_{12})d\vec{r_{1}}d\vec{r_{1}} = \frac{\pi}{4}DL^{2}\rho N, \qquad (22)$$

ここで、最後の積分は積分変数を $\vec{r}_{12}(=\vec{r}_2-\vec{r}_1)$ と \vec{r}_1 に変更している。 式 (20)の F_1 はキラル相互作用項:

$$\beta F_1 = \frac{1}{2} \rho^2 \int \int f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) f(\vec{n}(\vec{r_2}) \cdot \vec{\Omega}_2) \beta U_1(r_{12}) (\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12}) P_1(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) d\mathbf{R}, \quad (23)$$

であり、*F*₂はネマチック相の自由エネルギーである:

$$\beta F_2 = \frac{1}{2}\rho^2 \int \int f(\vec{n}(\vec{r}_1) \cdot \vec{\Omega}_1) f(\vec{n}(\vec{r}_2) \cdot \vec{\Omega}_2) \beta U_2'(r_{12}) P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) d\mathbf{R}.$$
 (24)

さらに計算を進めるために、ある位置 \vec{r} におけるテンソル秩序パラメーター $(Q_{\alpha\beta})$ を導入する 5 :

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \langle \frac{3}{2}\Omega_{\alpha}\Omega_{\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta} \rangle,$$

$$= \int d\vec{\Omega}f(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\Omega}) \left(\frac{3}{2}\Omega_{\alpha}\Omega_{\beta} - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right)$$
(25)

ここで、 Ω_{α} は、分子の長軸の方向ベクトル

$$\vec{\Omega} = (\sin\theta\cos\varphi, \ \sin\theta\sin\varphi, \ \cos\theta), \tag{26}$$

の各成分 $(\alpha = x, y, z)$ を示し、 $\Omega_x^2 + \Omega_y^2 + \Omega_z^2 = 1$ が成り立つ。、式 (25) 用いて、式 (23) と (24) において $\Omega_1 \ge \Omega_2$ に関して積分すると、

$$\langle P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) \rangle = \iint f(\vec{n}(\vec{r}_1) \cdot \vec{\Omega}_1) f(\vec{n}(\vec{r}_2) \cdot \vec{\Omega}_2) P_2(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

$$= \frac{2}{3} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_2),$$

$$(27)$$

⁵ (付録 B 参照)

$$\langle (\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12}) P_1(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) \rangle = \iint f(\vec{n}(\vec{r}_1) \cdot \vec{\Omega}_1) f(\vec{n}(\vec{r}_2) \cdot \vec{\Omega}_2) (\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12}) P_1(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) d\Omega_1 d\Omega_2$$

$$= \frac{4}{9} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{r}_{12,\alpha} Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1) Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_2),$$

$$(28)$$

となる。ここで, $\hat{r}_{12,\alpha}$ は単位ベクトル \hat{r}_{12} の α 成分を示し、 $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ はレビ・チビタ (Levi-Civita)の記号である。(テンソル解析では和をとる記号 \sum を省略する。そのかわりに2 度くり返された添字について和をとる Einstain の規約を用いた⁶。したがって、式 (23) と (24)の自由エネルギー項は

$$\beta F_1 = \frac{1}{2} \rho^2 \int \int \beta U_1(r_{12}) \frac{4}{9} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \, \hat{r}_{12,\alpha} \, Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1) Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \tag{29}$$

$$\beta F_2 = \frac{1}{2} \rho^2 \int \int \beta U_2'(r_{12}) \frac{2}{3} Q_{\alpha\beta}(\vec{r_1}) Q_{\alpha\beta}(\vec{r_2}) d\vec{r_1} d\vec{r_2}, \qquad (30)$$

となる。

式 (29) と (30) には異なる位置 $\vec{r_1} \ge \vec{r_2}$ におけるテンソル秩序パラメータがある。ここ で、 $Q_{\alpha\beta}(\vec{r_2})$ を空間的に位置 $\vec{r_1}$ から滑らかに変化しているとして(長波長近似とよぶ)、 $\vec{r_{12}}$ の回りでテーラー展開する:

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_2) = Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1 + \vec{r}_{12})$$

=
$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) + r_{12,\kappa} \partial_{\kappa} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) + \frac{1}{2} r_{12,\kappa}^2 \partial_{\kappa} \partial_{\kappa} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1), \qquad (31)$$

ここで、 $\partial_{\kappa} \equiv \partial/\partial \kappa$ で、 $r_{12,\kappa}$ ($\kappa = x, y, z$) はベクトル \vec{r}_{12} の各成分である⁷。式 (31) を 式 (29) へ代入すると、

$$\beta F_{1} = \frac{1}{2} \rho^{2} \iint \frac{4}{9} \beta U_{1}(r_{12}) \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \ \hat{r}_{12,\alpha} \ Q_{\beta\mu}(\vec{r}_{1}) Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_{1}) d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2} + \frac{1}{2} \rho^{2} \iint \frac{4}{9} \beta U_{1}(r_{12}) \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \ \hat{r}_{12,\alpha} \ Q_{\beta\mu}(\vec{r}_{1}) r_{12,\kappa} \ \partial_{\kappa} Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_{1}) d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2} + \frac{1}{2} \rho^{2} \iint \frac{4}{9} \beta U_{1}(r_{12}) \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \ \hat{r}_{12,\alpha} \ Q_{\beta\mu}(\vec{r}_{1}) \frac{r_{12,\kappa}^{2}}{2} \ \partial_{\kappa} \partial_{\kappa} Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_{1}) d\vec{r}_{1} d\vec{r}_{2}, \quad (32)$$

となる。第一項は、例えば $\alpha = z$ として計算すると、

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \ \hat{r}_{12,\alpha} \ Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1) Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_1) = \epsilon_{zxy} \ \hat{r}_{12,z} \ Q_{x\mu}(\vec{r}_1) Q_{y\mu}(\vec{r}_1) + \epsilon_{zyx} \ \hat{r}_{12,z} \ Q_{y\mu}(\vec{r}_1) Q_{x\mu}(\vec{r}_1) = 0, (33)$$

となる。ここで、我々が考えているコレステリック相は図1のように、z軸に沿ってダイレクターが滑らかに変化し、x, y方向には一様であると考えてよいので、勾配 ∂_{κ} を含んでいる項は z軸に関する微分だけでよい。従って、 $\alpha = \kappa = z$ としてよい。そうすると、第3項もゼロとなり(後で証明する)残るのは第2項だけである。したがって、

$$\beta F_1 = \frac{1}{2} \rho^2 C_L \int \frac{4}{9} \epsilon_{z\beta\gamma} Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1) \partial_z Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1, \qquad (34)$$

 ${}^7\hat{r}_{12,\kappa}=ec{r}_{12,\kappa}/r_{12}$ である。

を得る。
定数 C_L は

$$C_L \equiv \int \beta U_1(r_{12}) \frac{r_{12,z}^2}{r_{12}} d\vec{r}_{12}$$
(35)

である。ここでは、積分変数を \vec{r}_{12} (= $\vec{r}_2 - \vec{r}_1$) と \vec{r}_1 に変更している。 同様に、式 (31) を式 (30) へ代入すると ⁸、

$$\beta F_2 = \frac{1}{2} \rho^2 A_L \int \frac{2}{3} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + \frac{1}{2} \rho^2 B_L \int \frac{1}{3} Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) \partial_z^2 Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1, \quad (36)$$

$$A_L \equiv \int \left[\beta U_2(r_{12}) - \frac{5\pi}{16} DL^2 \delta(r_{12})\right] d\vec{r}_{12},\tag{37}$$

$$B_L \equiv \int \left[\beta U_2(r_{12}) - \frac{5\pi}{16} DL^2 \delta(r_{12})\right] r_{12,z}^2 d\vec{r}_{12}, \tag{38}$$

となる。ここで、 $Q_{lphaeta}\partial_z Q_{lphaeta}$ に関する積分は境界条件によってゼロとなる。



図 4: 井戸型ポテンシャル

次の問題は、定数 A_L , B_L , C_L を計算することである。ここで、分子間ポテンシャルの U_1 , U_2 は距離の関数であるが、分子の直径程度 (d_0)の短距離にしか作用しない井戸型ポ テンシャルを仮定する(図4)。そうすると、3つの定数は、

$$A_L = -v_0(\frac{5}{4} + \nu_L), \tag{39}$$

$$B_L = -v_0(\frac{5}{4} + \nu_L)d_0^2/3, \tag{40}$$

$$C_L = -v_0 c_L d_0, \tag{41}$$

 $[\]overline{ [\nabla \cdot \vec{n}]^2 + [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2}, \ \mathbf{c}$ aる。 ⁸積分公式より、 $\int Q_{\alpha\beta} \partial_\mu \partial_\lambda Q_{\alpha\beta} d\vec{r_1} = -\int (\partial_\lambda Q_{\alpha\beta})^2 d\vec{r_1}, \ \mathbf{c}$ 書くこともできる。 さらに、 $(\partial_\lambda Q_{\alpha\beta})^2 = [\nabla \cdot \vec{n}]^2 + [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2, \ \mathbf{c}$ ある。

で近似することができる。ここで、 $\int d\vec{r}_{12} = v_0 = (\pi/4)L^2D$ は棒状分子間の平均排除体積 を示す。相互作用パラメーター $\nu_L(=-U_2/k_BT) > 0$ は棒状分子間の配向に依存した引力 相互作用パラメーターである。これは、ネマチック相のマイヤー・ザウペ理論で取り扱っ た、棒状分子間の引力相互作用パラメーターと同じである。5/4の項は棒状分子間の排除 体積から来る。相互作用パラメーター $c_L(=-U_1/k_BT)$ は、棒状分子間のキラリチィーの 強さに対応するキラル相互作用パラメーター(擬スカラー)である。

Straley や Goossen らの排除体積モデルでは、キラリティーをもつ棒状高分子間の排除 体積を考慮にいれた。その場合、式 (41) の c_L の項に定数項が加わり、式 (40) のように (定数 + c_L) の形になる。

2.5 ひずみ自由エネルギー

コレステリック相のダイレクターのねじれ (Twist) に伴う、ひずみ自由エネルギー (Distortion Free Energy) を計算しよう。式 (1) で示したように、コレステリック相のダイレ クターがピッチ長 $p(=2\pi/q)$ で z 方向にねじれている場合を考えよう。ダイレクター \vec{n} を 使って、テンソル秩序パラメーターは、

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) = S\left(\frac{3}{2}n_\alpha(\vec{r}_1)n_\beta(\vec{r}_1) - \frac{1}{2}\delta_{\alpha\beta}\right),\tag{42}$$

で与えられる。ここで、 $n_{lpha}(\vec{r}_1)$ はダイレクター \vec{n} の各成分 $(\alpha = x, y, z)$ を示す。

$$S = \int P_2(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) d\Omega_1, \qquad (43)$$

は、棒状分子のスカラー配向秩序パラメーターである。ここでは、このスカラー秩序パラ メーターは位置 r₁には依存しないとする。系全体にわたって配向秩序の程度は一様であ るが、ダイレクターがねじれていることを考慮に入れている。界面の効果などを考える場 合には S の値が位置にも依存するようにすることも必要であろう。

式 (42) を用いて式 (34) と (36) の中身を計算すると、

$$\epsilon_{z\beta\gamma}Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1)\partial_z Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_1) = \frac{9}{4}S^2q,\tag{44}$$

$$\epsilon_{z\beta\gamma}Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1)\partial_z^2 Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_1) = 0, \qquad (45)$$

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1)Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) = \frac{3}{2}S^2,$$
(46)

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) \ \partial_z^2 Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) = -\frac{9}{2} S^2 q^2, \tag{47}$$

であり、式 (34) は

$$a^{3}\beta F_{1}/V = -\frac{1}{2}c_{L}S^{2}\phi^{2}Q,$$
(48)

となる。ここで、 $a^3 \equiv (\pi/4)D^3, Q \equiv qd_0$ は無次元のピッチ波数、 $\phi \equiv (\pi/4)D^2L\rho$ は棒状分子の体積分率を示す。

同様に、式 (36) を計算すると、

$$a^{3}\beta F_{2}/V = -\frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})S^{2}\phi^{2} + \frac{1}{4}(\frac{5}{4} + \nu_{L})S^{2}\phi^{2}Q^{2},$$
(49)

を得る。

自由エネルギ F_1 や F_2 の中で Q 依存性がある項がひずみによる自由エネルギー変化 (F_{dis})に対応している。ネマチック相ではピッチ長は無限大なので Q = 0 である。式 (20) に式 (48), (49) を代入すると、自由エネルギーは以下の 3 つの項で与えられることがわ かる:

$$F = F_0 + F_{nem} + F_{dis},\tag{50}$$

第一項は等方相の自由エネルギー

$$a^{3}\beta F_{0}/V = \frac{\phi}{n_{L}} \big(\beta \mu_{0} + \ln \phi - 1 + n_{L}\phi\big), \tag{51}$$

である。ここで、 $n_L (\equiv L/D)$ は軸比を示す。第二項はネマチック相の自由エネルギー

$$a^{3}\beta F_{nem}/V = \frac{\phi}{n_{L}} \int f(\vec{n}(\vec{r}_{1}) \cdot \vec{\Omega}_{1}) \ln 4\pi f(\vec{n}(\vec{r}_{1}) \cdot \vec{\Omega}_{1}) d\Omega_{1} - \frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})S^{2}\phi^{2}, \qquad (52)$$

である。この式は、ネマチック相のマイヤー・ザウペ理論と同じ形になる。第三項はダイ レクターのひずみによる自由エネルギーで

$$a^{3}\beta F_{dis}/V = -\frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})S^{2}\phi^{2}g(Q), \qquad (53)$$

となる。ここで

$$g(Q) = \frac{c_L}{\frac{5}{4} + \nu_L} Q - \frac{1}{2} Q^2$$
(54)

と定義した。定数 c_L や Q は、擬スカラー量であり、 $c_L > 0, Q > 0$ は右巻きのヘリックス、 $c_L < 0, Q < 0$ は左巻きのヘリックスを示す。 2 つの擬スカラー量の掛け算は真のスカラー量となり自由エネルギーのスカラー量に一致する。

熱平衡状態におけるピッチ波数 (Q_e) は dg/dQ = 0 で与えられるので、

$$Q_e = \frac{c_L}{\frac{5}{4} + \nu_L} \tag{55}$$

を得る。定数 c_L , ν_L は温度に逆比例するので、 Q_e は温度の増加に伴い減少する。つまり 温度が増加するとピッチ長が増加する。式 (54) は Q_e を用いて、

$$g(Q) = (Q_e - \frac{1}{2}Q)Q,$$
 (56)

と書き換えることができる。

式 (55) を g(Q) に代入すると、

$$g(Q_e) = \frac{1}{2}Q_e^2,\tag{57}$$

となり、熱平衡状態におけるひずみの自由エネルギーは

$$a^{3}\beta F_{dis}/V = -\frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})S^{2}\phi^{2}(Q_{e}^{2}/2), \qquad (58)$$

となる。したがって配向秩序パラメーターSがゼロで無い場合は常に、 $F_{dis} < 0$ になり、 ネマチック相よりコレステリック相が安定になることがわかる。この場合、ネマチック相

- コレステリック相の相転移はおこらず、等方相とコレステリック相の間の相転移だけが 存在する。

通常の低分子液晶分子で $d_0 \simeq 30$ Å、コレステリックピッチ長が p = 3000Å とすると、 $Q_e = 2\pi d_0 / p \simeq 0.06$ となる。ひずみの自由エネルギーの寄与はネマチック相の自由エネ ルギーと比べてわずかに小さい。さらに、キラル相互作用パラメーターは

$$c_L \simeq 0.06(\frac{5}{4} + \nu_L),$$
 (59)

程度の値を持つ。

また、 Q^2 の係数はツイスト弾性定数 K_2 に対応しているので⁹、式 (53) より、

$$aK_2/k_BT = \frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_L)S^2\phi^2,$$
(60)

となる。数密度 (ρ) に直すと、

$$DK_2/k_B T = \frac{\pi}{8} (\frac{5}{4} + \nu_L) S^2 D^2 L^2 \rho^2,$$
(61)

となる。

2.6 分布関数の導出

この節では配向分布関数 $f(\vec{n}(\vec{r_1})\cdot\vec{\Omega_1})$ を導出しよう。熱平衡状態における配向分布関数 は自由エネルギーを最小にするように決まる。この条件は

$$\left(\frac{\delta F}{\delta f(\vec{n}(\vec{r}_1)\cdot\vec{\Omega}_1)}\right)_T = 0,\tag{62}$$

である。式 (50)の第二項(52)と第三項(53)を分布関数 $f(\vec{n}(\vec{r_1})\cdot\vec{\Omega_1})$ について微分する。 式 (43)の配向秩序パラメーター S にも $f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega_1})$ があることに注意して計算すると、

$$f(\vec{n}(\vec{r}_1) \cdot \vec{\Omega}_1) = \frac{1}{Z} \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(\cos\theta)\right],$$
(63)

となる。 $P_2(\cos\theta) = (3/2)\cos^2\theta - 1/2$ である。定数 Z は分布関数の規格化条件 (18)を用 いて、

$$Z = \int_0^\pi \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(\cos\theta)\right]\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi, \tag{64}$$

となる。さらに $x = \cos \theta$ として変数変換すると、

$$Z = 2\pi \int_0^1 \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(x)\right]dx,$$
(65)

となる。この定数はこれ以上解析的には計算できないので数値計算するしかない。配向秩 序パラメータ(式 (43))はこの分布関数を用いて計算することができる。式 (63)を式 (43) に代入すると、

$$S = \frac{1}{Z} \int P_2(\cos\theta) \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(\cos\theta)\right] \sin\theta d\theta 2\pi,$$

$$= \frac{4\pi}{Z} \int_0^1 P_2(x) \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(x)\right] dx$$
(66)

⁹(付録D参照)

となる。ここで積分

$$I_m[S] \equiv \int_0^1 [P_2(x)]^m \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(x)\right]dx$$
(67)

(m = 0, 1, 2)を定義しておくと、配向秩序パラメータSは

$$S = I_1[S] / I_0[S]$$
(68)

を満たす、自己無撞着 (self consistent) な解として決定される。S = 0の等方相では、 $I_1[0] = 0, I_0[0] = 1$ である。

分布関数 (63) を式 (52) に代入し計算すると、自由エネルギーが

$$v_L \beta F/V = \phi \left[\beta \mu_0 - 1 + \ln \phi + n_L \phi \right] + \frac{1}{2} n_L \left(\frac{5}{4} + \nu_L \right) \phi^2 S^2 \left(1 + g(Q_e) \right) - \phi \ln I_0[S],$$
(69)

となる。ここで、 $v_L \equiv (\pi/4)D^2L = a^3n_L$ は棒状分子の体積である。最初の4項が等方相の自由エネルギー密度 (f_0)を示し、最後の2項がコレステリック相の自由エネルギー密度 (f_{ch}) に対応している:

$$v_L \beta F / V = f_{iso} + f_{ch}.$$
(70)

2.7 コレステリック相 -等方相転移

コレステリック相の定義は、 $S \neq 0$ でそのときのピッチ長は式 (55) で与えられる。各温度や濃度に対して式 (68) を数値的に解くことによって、配向秩序パラメーターS を議論することができる。

$$\Gamma \equiv n_L (\frac{5}{4} + \nu_L)\phi, \tag{71}$$

と定義すると、コレステリック自由エネルギー(式 (69))は

$$f_{ch}/\phi = \frac{1}{2}\Gamma S^2 (1 + g(Q_e)) - \ln I_0[S],$$
(72)

となる。

図 5 は、 $Q_e = 0.06$ で、いろいろな Γ の値に対して、配向秩序パラメーター S とコレステリック自由エネルギー (式 (72))の関係を示す。 Γ の値が $\Gamma < \Gamma_1 (= 4.47)$ では、自由エネルギーは等方相である S = 0 で最小値を持つ。 $\Gamma_1 < \Gamma < \Gamma_c (= 4.54)$ では、S = 0 の他に S > 0 にもう一つの極小値が現れる。これは準安定なコレステリック相に対応する。 $\Gamma = \Gamma_c$ で S = 0 とS = 0.45 での自由エネルギーが同じ値 (ゼロ) となり、等方相からコレステリック相へ相転移する。等方相からコレステリック相へ相転移するとき、配向秩序パラメーターに飛びが現れる。このような相転移を一次相転移と呼ぶ。 $\Gamma > \Gamma_c$ では、S = 0 の極小値の方が小さいので、コレステリック相が安定になる。

図 6 は、 $Q_e = 0, 0.1, 0.5$ のときの、配向秩序パラメーター $S \ge \Gamma$ の関係を示す。式 (68) を数値的に解いた。 Γ の定義から、横軸は棒状分子の濃度 ϕ に比例していると考えればよ



図 5: コレステリック自由エネルギー (式 (69)) と配向秩序パラメーター Sの関係。 Γ の値 が変えてある。

い。 Γ の増加につれて、ある値 Γ_c でSの値がゼロから 0.43 に不連続に飛び、等方相ーコレステリック相転移 (CIT: Cholesteric-Isotropic phase transition) がおこる。ピッチ波数 Q_e の値が大きいほど、 Γ_c の値は小さい、つまりピッチ長が短いほど、低濃度で CIT がおこる。 Γ が大きくなるにつれて、Sの値は増加する。

相転移がおこる Γ_c の値は、ピッチ波数 Q_e の値に依存する。 Q_e が大きくなると、 Γ_c の値 は小さくなる。ちなみに、 $Q_e = 0$ の等方相からネマチック相への相転移の場合、 $\Gamma_c = 4.55$ である。 Q_e の値が小さいとき、ねじれの効果は Q_e^2 の程度であるので転移点の値に及ぼす 効果はとても小さい。



図 6: 配向秩序パラメーター $S \ge \Gamma(=n_L(5/4+\nu)\phi)$ の関係。 Q_e の値が変えてある。

 Q_e が定数とすると、式 (67)から CIT 相転移点は

$$n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + \frac{1}{2}Q_e^2) = 4.55,$$
(73)

である。 $\nu_L = |U_2|/k_B T$ を考慮に入れると、CIT 温度 (T_{CI}) は濃度 ϕ の関数として、

$$\frac{k_B T_{CI}}{|U_2|} = \frac{n_L (1 + \frac{1}{2}Q_e^2)\phi}{4.55 - \frac{5}{4}n_L (1 + \frac{1}{2}Q_e^2)\phi},\tag{74}$$

で与えられる。さらに、*TCI* 温度は式 (74) の分母から

$$\phi^* = \frac{4.55}{\frac{5}{4}n_L(1+\frac{1}{2}Q_e^2)\phi},\tag{75}$$

で発散する。したがって、転移温度は濃度 (ϕ)の増加とともに増加し ϕ^* で高温側に発散 する。式 (74)で描かれる (ϕ, T_{CI})平面上の CIT 曲線の低濃度側が等方相で高濃度側がコ レステリック相である。また、 ϕ^* の値は Q_e の増加にともない減少することがわかる。つ まり、ピッチ長が短くなると CIT 濃度は低濃度側に、CIT 温度は高温側に移行する。

2.8 コレステリック相と等方相の2相分離

溶液が巨視的に相分離するかどうかは自由エネルギー (式 (69)) を考えることで議論す ることができる。系全体の体積をV、そのときの棒状分子の体積分率を ϕ とする。この系 が、体積 $V_1 \ge V_2$ の二相に相分離したとする。それぞれの体積における棒状分子の体積分 率を ϕ_1, ϕ_2 とする。2つの保存則を使うと自由エネルギーが以下のようになる。体積は一 定であるので、

$$V = V_1 + V_2, (76)$$

が成り立ち、系全体の粒子数 N は保存されるので、 $\phi = v_L N/V$ の関係式から、

$$\phi V = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2, \tag{77}$$

が成り立つ。したがって、系全体の自由エネルギー密度 $f(\equiv v_L\beta F/V)$ は、式 (76) と (77) を用いて、

$$f_{p}(\phi) = \frac{V_{1}}{V}f(\phi_{1}) + \frac{V_{2}}{V}f(\phi_{2})$$

$$= \frac{\phi_{2} - \phi}{\phi_{2} - \phi_{1}}f(\phi_{1}) + \frac{\phi - \phi_{1}}{\phi_{2} - \phi_{1}}f(\phi_{2}), \qquad (78)$$

と書き換えることができる。

図 7(a) は、 $n_L = 100$, $\nu_L = 0.0$, $Q_e = 0.06$ の時の、体積分率 ϕ (単に濃度とよぶ)に対 する自由エネルギー曲線を示す。青色の曲線は等方相 (S = 0)の自由エネルギー (f_{iso})、赤 色の曲線はコレステリック相 ($S \neq 0$)の自由エネルギー ($f = f_{iso} + f_{ch}$)を示す。 $\phi < \phi_{CI}$ の濃度では、等方相が安定であるが、 $\phi > \phi_{CI}$ では、コレステリック相の自由エネルギー が等方相の自由エネルギーよりも低くなり、コレステリック相が安定になる。 $\phi = \phi_{CI}$ で 自由エネルギー曲線が不連続に折れ曲がる。従って、図の挿絵の点線のように自由エネル ギー曲線に共通接線が引け、コレステリック相と等方相の2相分離が起こる。この共通接 線の濃度が相分離したときの共存相の各相における棒状分子濃度 $\phi_i \ge \phi_{ch}$ に対応する。



図 7: 共通接線法 (a) と自由エネルギー (b)

図 7(b) は (a) の点線の丸で囲んだ領域を拡大した。図中の黒色の実線の傾きは

$$\frac{f(\phi_2) - f(\phi_1)}{\phi_2 - \phi_1} = \frac{f_p(\phi) - f(\phi_1)}{\phi - \phi_1},\tag{79}$$

である。式 (79) から、式 (78) が導ける。ある濃度 ϕ の溶液が、濃度 $\phi_1 \ge \phi_2$ の 2 相に相 分離したとすると、溶液の自由エネルギーは $f(\phi)$ から式 (78) のように $f_p(\phi)$ に減少する。 自由エネルギー $f_p(\phi)$ は、図中の実線が共通接線(点線)に重なったとき最小になる。こ のとき、 $\phi_1 = \phi_i, \phi_2 = \phi_{ch} \ge \alpha$ る。このように共通接線を用いて共存相の濃度を決める方 法を、共通接線法 (Common tangent method) とよぶ。 $\phi_i < \phi < \phi_{ch}$ の濃度領域は二相領 域 (Biphasic region) であり、濃度 ϕ_i の等方相と濃度 ϕ_{ch} のコレステリック相の二相が共 存する。 $\phi < \phi_i$ では溶液は等方相であり、 $\phi > \phi_{ch}$ ではコレステリック相が安定となる。 自由エネルギー(69) は等方相の二相分離や、コレステリック相の二相分離などは記述でき ない。



図 8: 配向秩序パラメーターと濃度の関係

図 8 は配向秩序パラメーターと濃度の関係を示す。配向秩序パラメーター S の値が ϕ_{CI} で不連続に飛ぶことによって、自由エネルギー曲線に折れ曲がりができる。濃度の増加に

つれて *S* の値は大きくなり、図 7(a) で示したように、コレステリック相と等方相の自由 エネルギーの差が大きくなる。

共存相の濃度をもう少し解析的に計算することができる。共通接線法による共存相を求 めることと、数学的には同じ意味であるが、熱力学によると、二相が共存する条件は、各 相における分子の化学ポテンシャルと浸透圧が等しいことが必要である。

浸透圧Ⅱは定義から、

$$\Pi = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_N,\tag{80}$$

であり、式(69)を用いて、

$$\hat{\Pi}(\phi, S) \equiv v_L \beta \Pi = \phi + n_L \phi^2 - \frac{1}{2} (\frac{5}{4} + \nu_L) n_L \phi^2 S^2 (1 + g(Q_e)), \qquad (81)$$

となる。さらに、棒状分子の化学ポテンシャルは

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_V,\tag{82}$$

であり、式(69)を用いて、

$$\hat{\mu}(\phi_S) \equiv \beta \mu$$

= $\beta \mu_0 + \ln \phi + 2n_L \phi - \ln I_0[S],$ (83)

となる。

共存する等方相とコレステリック相の濃度 (ϕ_i, ϕ_{ch}) を計算するためには、各相での分子の化学ポテンシャルと浸透圧が等しくなければならない。この条件は

$$\Pi(\phi_i, 0) = \Pi(\phi_{ch}, S), \tag{84}$$

$$\hat{\mu}(\phi_i, 0) = \hat{\mu}(\phi_{ch}, S), \tag{85}$$

で与えられる。この連立方程式を $\phi_i \ge \phi_{ch}$ について解けばよい。これは、共通接線法と 同じであることは簡単に証明できる。配向秩序パラメーター S の値は、式 (68) を数値的 に解くことで決まる。式 (84) から、濃度 ϕ_i が ϕ_{ch} の関数で与えられる:

$$x_{i} = \frac{1}{2} \left[-1 + \sqrt{1 + 4 \left(x_{ch} + x_{ch}^{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{5}{4} + \nu_{L} \right) x_{ch}^{2} S^{2} \left(1 + g(Q_{e}) \right) \right)} \right],$$
(86)

ここで、 $x_i \equiv n_L \phi_i, x_{ch} \equiv n_L \phi_{ch}$ と定義した。また、式 (85) は

$$\ln \frac{x_{ch}}{x_i} + 2(x_{ch} - x_i) - \ln I_0[S] = 0, \tag{87}$$

となる。したがって、式 (86)を用いて、式 (87)を満たす x_{ch} について数値的に解くことができる。 $Q_e = 0.06$, $\nu_L = 0$ の場合の解として、

$$x_i = 3.506, \ x_{ch} = 3.880, \ S = 0.577,$$
(88)



図 9: $Q_e = 0.06$, $\nu_L = 0$ のときの相図

を得る。従って、

$$\phi_i = 3.506/n_L, \ \phi_{ch} = 3.88/n_L, \tag{89}$$

となる。

図 9 は式 (89) を濃度 (ϕ) と軸比 (L/D) の平面上で書いた相図 (Phase diagram) を示す。 赤色の曲線がコレステリック相、青色の曲線が等方相の共存曲線をしめす。共存曲線の内 側は二相分離領域である。棒状分子が長くなるにつれて相分離の濃度は低濃度へ移行する。

ピッチ長依存性は例えば、 $Q_e = 0.5, \nu_L = 0$ のとき、

$$x_i = 3.453, \ x_{ch} = 3.830, \ S = 0.579,$$
(90)

を得る。式(88)とくらべると、小数点2桁目がわずかに小さい値となる。ピッチ波数Q_eが大きくなると共存曲線の濃度は低濃度側にわずかに変化する。

2.9 温度に依存した相分離

前節では、分子間引力の効果は無視した $\nu_L = 0$ の計算結果を示した。この節では引力 の効果も考慮に入れた相図を紹介する。キラル相互作用 c_L とネマチック相互作用 ν_L の比 を、 $\gamma \equiv c_L/\nu_L$ とする。そうすると、式 (55) のピッチ波数は

$$Q_e = \frac{\gamma}{1 + 1.25/\nu_L},\tag{91}$$

と書き換えられる。 $\nu_L \equiv -U_2/k_BT (> 0)$ なので、温度パラメーターとして $\tau \equiv 1/\nu_L$ を 導入する。熱平衡状態のピッチ波数 Q_e は温度の増加にともない減少する。

図 10 は式 (84) と (85) から求めた相図を示す。青色の曲線が等方相、赤色の曲線はコレステリック相の共存曲線を示す。曲線の内側は二相分離領域である。温度の減少につれて棒状分子間の引力相互作用が効いてくるので、共存曲線が低濃度側に移行する。いくつ



図 10: $n_L = 100 \, \text{のときの相図}$

かの棒状分子溶液で観測された相図を定性的に記述できている。図 11 は図 10 のコレステ リック相の共存曲線上のピッチ波数 $Q_e(\propto 1/p)$ の温度依存性を示す。温度減少につれて波 数は増加する (温度減少につれてピッチ長は減少する)。



図 11: 図 10 のコレステリック相の共存曲線上のピッチ波数 Qe の温度依存性

最後に、ここで紹介した理論では、式 (91)のようにピッチ波数が温度だけに依存して いる。実験的には温度変化に対して、ピッチ長が増加したり減少したり、あるいは極小値 をもつ系も観測されている。さらに式 (91)では濃度依存性は議論できない。棒状分子と 溶媒分子の間のキラルカップリングを考慮する事で、これらのことはある程度改良するこ とができる [10]。

3 外場下におけるネマチック相ーコレステリック相転移

この章では、電場や磁場などの外場を印加したときのコレステリック相の物性を紹介す る。外場による液晶分子の配向の制御は液晶ディスプレーの基本原理となっている。ここ では、コレステリック相のピッチ軸に垂直に外場を印加した場合について解説する。

3.1 ツイストーアンツイスト相転移



図 12: コレステリックーネマチック相転移

図 12 のようにコレステリック相のピッチ軸と垂直方向に磁場を印可する。棒状分子の 磁化率異方性 $\Delta \chi > 0$ が正の場合、棒状分子は外場の方向と平行方向になろうとする。外 場 H がつよくなるにつれて、ピッチ長が長くなり、ある臨界磁場 H_c でピッチ長が無限 大に発散する。 $H > H_c$ では、系全体が外場の方向に一様に配向したネマチック相が現れ る。このように外場を印可することで、コレステリック相からネマチック相に相転移を起 こすことを、ツイストーアンツイスト相転移と呼ばれている。もちろん、外場をオフにす ると元のコレステリック相に戻る。このような、外場による棒状分子の配向の制御は、液 晶ディスプレイの原理にもなっている。これらの相転移は最初 de Gennes[11] によって理 論的に予測され、その後、Meyer[12] らによって実験的に観測された。ここでは、このよ うな外場効果を取り入れた理論を紹介する。

3.2 外場の自由エネルギー

棒状分子の磁化率異方性が正 ($\Delta \chi > 0$)の場合、外場 \vec{H} の方向に棒状分子が配向しようとする。このときの外場と棒状分子のカップリングによる自由エネルギー変化は [13]、

$$F_{ext} = -n_L \rho \int \Delta \chi H_\alpha Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) H_\beta d\vec{r}_1, \qquad (92)$$

で与えられる。ここで、 H_{α} は外場 (\vec{H})の各成分、 $Q_{\alpha\beta}$ は式 (42)で与えられるテンソル 秩序パラメーターである。系全体の自由エネルギーは、式 (20)にこの外場の項を加える だけである:

$$\beta F = \beta F_0 + N \int f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \Omega_1) \ln 4\pi f(\vec{n}(\vec{r_1}) \cdot \vec{\Omega}_1) d\Omega_1 + \beta (F_1 + F_2 + F_{ext}).$$
(93)

図 13 のように、ピッチ長 pをもつコレステリック相のピッチ軸を z軸方向とし、外場 $\vec{H} \in y$ 軸方向にかける。

$$\vec{H} = (0, H, 0),$$
 (94)

ここで、H は外場の大きさを示す。ダイレクター \vec{n} はz軸に沿って一様であるとし、x軸 との角度を $\omega(z)$ とすると、ある位置 $\vec{r_1}$ における、ダイレクターは

$$\vec{n} = (\cos\omega(z), \sin\omega(z), 0), \tag{95}$$

で与えられる。

2.5 節のひずみ自由エネルギーと同様にして計算を進める。式 (95) をもちいて、(34) と
 (36) の中身を計算すると、

$$\epsilon_{z\beta\gamma}Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1)\partial_z Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_1) = \frac{9}{4}S^2\left(\frac{\partial\omega}{\partial z}\right),\tag{96}$$

$$\epsilon_{z\beta\gamma}Q_{\beta\mu}(\vec{r}_1)\partial_z^2 Q_{\gamma\mu}(\vec{r}_1) = 0, \qquad (97)$$

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1)Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) = \frac{3}{2}S^2,\tag{98}$$

$$Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) \ \partial_z^2 Q_{\alpha\beta}(\vec{r}_1) = -\frac{9}{2} S^2 \left(\frac{\partial\omega}{\partial z}\right)^2,\tag{99}$$

を得る。したがって、式 (34) は

$$a^{3}\beta F_{1} = -\frac{1}{2}c_{L}\phi^{2}S^{2}\int_{0}^{p}d_{o}\left(\frac{\partial\omega}{\partial z}\right)d\vec{r}_{1},$$

$$= -\frac{1}{2}c_{L}\phi^{2}S^{2}QV\int_{0}^{1/Q}\left(\frac{\partial\omega}{\partial \tilde{z}}\right)d\tilde{z}\frac{1}{2\pi},$$
(100)



図 13: コレステリック相のピッチ軸を z 軸方向とし、外場 \vec{H} を y 軸方向にかける。

となる。ここで、 $\tilde{z} \equiv z/(2\pi d_0), Q \equiv q d_0, \int dx dy = V/p$ を用いた。さらに、式 (36) は、

$$a^{3}\beta F_{2} = -\frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})\phi^{2}S^{2}V + \frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})\phi^{2}S^{2}QV \int_{0}^{1/Q} \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\omega}{\partial\tilde{z}}\right)^{2}d\tilde{z}\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{2}, \quad (101)$$

となる。外場の自由エネルギー (92) は、

$$a^{3}\beta F_{ext} = -\phi S\beta \Delta \chi \int \left[\frac{3}{2}(\vec{H} \cdot \vec{n})^{2} - \frac{1}{2}H^{2}\right] d\vec{r}_{1},$$

$$= -\frac{1}{2}\phi S(3\beta \Delta \chi H^{2})QV \int_{0}^{1/Q} \left(\sin^{2}\omega(\tilde{z}) - \frac{1}{3}\right) d\tilde{z},$$
 (102)

となる。式 (100)~(102)を式 (93) に代入すると、式 (50) と同じ形にまとめることができる:

$$F = F_0 + F_{nem} + F_{dis}, \tag{103}$$

ここで、 $F_0 \ge F_{nem}$ は、それぞれ式 (51) \ge (52) と同じである。外場の存在下におけるひずみの自由エネルギーは

$$a^{3}\beta F_{dis}/V = -\frac{1}{2}(\frac{5}{4} + \nu_{L})\phi^{2}S^{2}g(Q), \qquad (104)$$

となり、ツイスト角の空間変化を示す関数 g(Q) は、

$$g(Q) \equiv -\frac{Q}{8\pi^2} \int_0^{1/Q} \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial \tilde{z}} \right)^2 - 4\pi Q_e \left(\frac{\partial \omega}{\partial \tilde{z}} \right) - \left(\frac{2\pi}{\xi} \right)^2 (\sin^2 \omega - \frac{1}{3}) \right] d\tilde{z}, \tag{105}$$

$$\xi^{2} \equiv \frac{(\frac{5}{4} + \nu_{L})\phi S}{2h_{L}^{2}},\tag{106}$$

で与えられる。ここで、 Q_e は外場の無い場合のピッチ波数(式 (91))である。 ξ はコヒーレンス長である。外場の強さを示すパラメーターとして、

$$h_L^2 \equiv 3\beta \Delta \chi H^2, \tag{107}$$

を定義する $(\Delta \chi > 0)$ 。

3.3 外場下におけるコレステリックピッチ長

外場下における平衡状態におけるピッチ長は自由エネルギー (式 (104)) を最小にするように決まる。 関数 $\omega(z)$ が式 (105) を最小にするオイラー・ラグランジュ方程式は、

$$\left(\frac{\xi}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\partial\omega}{\partial\tilde{z}}\right)^2 + \sin^2\omega = c,\tag{108}$$

で与えられる。ここで、*c*は定数である。コレステリックピッチ長*p*は、

$$p = \int_0^p dz = \int_0^{1/Q} 2\pi d_0 \left(\frac{\partial \tilde{z}}{\partial \omega}\right) d\omega, \qquad (109)$$

から計算でき、式 (108) を使って、

$$\frac{1}{Q} = \left(\frac{2}{\pi}\right) \xi K(c),\tag{110}$$

を得る。ここで、*K*(*c*) は第一種楕円関数である:

$$K(c) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\omega}{\sqrt{c - \sin^2 \omega}} .$$
(111)

定数 c が 1 に近づくと $(c \rightarrow 1)$ 、関数 K(c) は無限大に発散 (ピッチ長が発散) し、ピッチ 波数 (Q) は連続的にゼロに近づくことがわかる。式 (108) と (111) を (105) に代入すると、

$$g(Q) = \frac{1}{2\xi^2} \left(c - \frac{1}{3} \right) - Q \left(-Q_e + \frac{2}{\pi\xi} E(c) \right), \tag{112}$$

を得る。ここで、*E*(*c*) は第二種楕円関数である:

$$E(c) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{c - \sin^2 \omega} \, d\omega. \tag{113}$$

定数 c は式 (112)の関数 g(Q)を最小にするように決まる: dg(Q)/dc = 0,

$$E(c) = \frac{\pi}{2} \xi Q_e. \tag{114}$$

したがって、外場の存在しないときのピッチ長 p_e と外場が存在するときのピッチ長 p の比は、

$$\frac{p}{p_e} = \frac{Q_e}{Q} = \frac{4}{\pi^2} K(c) E(c),$$
(115)

で与えられる。式 (114) を (112) に代入すると、ひずみ自由エネルギーを最小にする関数 g(Q) は、

$$g(Q) = \frac{1}{2\xi^2} \left(c - \frac{1}{3}\right),\tag{116}$$

となる。 定数 c は式 (114) を満たすように決まる。

第二種楕円関数 E(c) は 1 より大きく、c = 1 から c の増加につれて増加する。したがって、式 (114) より以下の 2 通りの場合がある。

1. $(\pi/2)\xi Q_e > 1$ のとき、定数 cの値は式 (114) によって決定され、コレステリック相のピッチ波数は、式 (110) によって与えられる。

2. $(\pi/2)\xi Q_e < 1$ のとき、定数 cの値は式 (108)から、 c = 1, Q = 0となる。

コレステリック相は、 $Q > 0, S \neq 0$ によって定義され、ネマチック相は $Q = 0, S \neq 0$ 、 等方相は Q = S = 0 で定義される。

臨界磁場 (H_c , または、臨界電場) はE(c = 1) = 1で与えられる。したがって、式 (114) より、

$$H_c = \frac{\pi}{2\sqrt{6}} Q_e \sqrt{\frac{(\frac{5}{4} + \nu)\phi S}{\beta\Delta\chi}},\tag{117}$$



図 14: ツイスト角 ω のピッチ方向 z の分布。定数 c が変えてある。

で与えられる。

また、ツイスト角の分布 $\omega(z)$ は式 (108) から、

$$\frac{z}{p} = \frac{1}{4K(c)} \int_0^\omega \frac{d\omega}{\sqrt{c - \sin^2 \omega}}.$$
(118)

となる。定数 c の値によって、ツイスト角の分布が異なる。図 14 は、いろいろな c の値に対するツイスト角 ($\omega(z)$)の分布を示す。c = 2 の比較的外場の弱い場合は、ピッチ軸 (z 軸)に沿ってツイスト角は線形に変化している。しかし、外場が大きい $c \simeq 1$ 近くでは、 $\theta = \pi/2, 3\pi/2$ 近くで、ツイスト角が殆ど変化しない領域が増えることがわかる。ちょう ど、図 12 の真ん中の図のような状況になっている。 $\theta = 0, \pi, 2\pi$ 近くで、ツイスト角は急激に変化する。c = 1 では系全体がネマチック相に相転移する。

3.4 外場下における配向分布関数

この節では外場下における配向分布関数 $f(\vec{n}(\vec{r_1})\cdot\vec{\Omega_1})$ を導出しよう。熱平衡状態における配向分布関数は自由エネルギーを最小にするようにきまる。この条件は 2.6 節と同じように、式 (103)の自由エネルギーを、分布関数で微分してゼロとなる解である:

$$\left(\frac{\delta F}{\delta f(\vec{n}(\vec{r}_1)\cdot\vec{\Omega}_1)}\right)_T = 0.$$
(119)

結果は、2.6節の分布関数と同じ形となる:

$$f(x) = \frac{1}{Z} \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(x)\right].$$
 (120)

さらに、

$$I_m[S] \equiv \int_0^1 [P_2(x)]^m \exp\left[n_L(\frac{5}{4} + \nu_L)\phi(1 + g(Q))SP_2(x)\right]dx$$
(121)

(m = 0, 1, 2)を定義しておくと、配向秩序パラメータSは

$$S = I_1[S]/I_0[S]$$
(122)

を満たす、自己無撞着 (self consistent) な解として決定される。 熱平衡状態の自由エネルギーは、式 (103) を用いて、式 (69) と同じ形となる:

$$v_L \beta F/V = \phi \left[\beta \mu_0 - 1 + \ln \phi + n_L \phi \right] + \frac{1}{2} n_L \left(\frac{5}{4} + \nu_L \right) \phi^2 S^2 \left(1 + g(Q) \right) - \phi \ln I_0[S],$$
(123)

ただし、2.6 節と違うところは、唯一 関数 g(Q) の中身が、式 (116) で与えられることで ある。外場下での浸透圧 II や化学ポテンシャル μ も、式 (81) と (83) と同じ形である。

3.5 外場が引き起こす、コレステリック相-ネマチック相転移

少し複雑なので配向秩序パラメーター S の計算方法についてまとめておく。計算は以下 のようにして行う:

- 1. 濃度 ϕ , 温度 τ , 外場の強さ h_L を与える。
- 2. Sの初期値を設定する。
- 3. 定数 c を式 (114) を用いて決める。
- 4. 定数 c が 1 以上であれば、ピッチ波数 Q を式 (115) を用いて決める。定数が c = 1 であれば、Q = 0 とする。
- 5. 求めた定数 *c* の値を、関数 *g*(*Q*) (式 (116)) に代入する。
- 3. コヒーレンス長 ξ(式 (106)) は配向秩序パラメーター S の関数であり、2. で与えた S が式 (122) を満たすかを調べる。
- 7. 2-6 を繰り返し、式 (122) を満たす S を求める。

図 15 は、外場の強さ $h_L = 0.005$ のときの、 $\tau = 2$ での、(a) 定数 c と配向秩序パラメー ター S, (b) ピッチ波数 Q の、棒状分子濃度 ϕ に関する計算結果を示す。低濃度では、外 場の効果により S の値がわずかにゼロではない小さい値を持つ。この相をパラネマチック 相とよぶ。パラ (para-) という言葉は「擬似的」という意味で使われている。濃度が ϕ_{pN} になると、配向秩序パラメーター S の値が大きな値に飛ぶ。 $\phi_{pN} < \phi < \phi_{NC}$ の間では、 S > 0 で c = 0 であるので、ネマチック相に対応する。さらに濃度が増加すると、 ϕ_{CN} で ネマチック相がコレステリック相に連続的に相転移する。 $\phi = \phi_{CN}$ で、c の値が連続的に 1 から増加し始め、波数 Q の値も連続的に増加していく(波数 Q とピッチ長 p は逆比例し ていることに注意)。 $\phi > \phi_{CN}$ では、コレステリック相が安定となる。このように、外場 下では、棒状分子濃度によって、ネマチック相ーコレステリック相の相転移が起こること がわかる。



図 15: 棒状分子濃度 ϕ に対して計算した、(a) 定数 c と配向秩序パラメーター S, (b) ピッ チ波数 Q。



図 16: 外場中での n_L = 100 のときの相図

相図の一例を図 16 に示す。 n = 100 で外場の強さが $h_L = 0.001$ の時の計算結果を示 す。図 17 は、 $\tau = 2$ の時の、濃度に対する配向秩序パラメーター S と定数 c の値を示す。 低濃度側にはパラネマチック相 (pN) が現れる。pN 相では、図 17 に示すように、配向秩 序パラメーター S が小さい値をもち、ほとんど等方相に近い弱いネマチック相である。濃 度の増加につれて、 $S \simeq 0.005$, c = 1 の pN 相から、 $S \simeq 0.05$, c > 1 のパラコレステリッ ク相 (pCh) に二次相転移する。さらに濃度が増加すると、 $S \simeq 0.1$, c = 2 の pCh 相からコ レステリック (Ch) 相に一次相転移する。相図中の実戦は共存曲線、赤の破線は pN-pCh 相転移曲線、青の破線は pCh-Ch 相転移曲線を示す。さらに外場 h_L を強くすると、高濃 度側のコレステリック相はネマチック相に相転移し、 pN+N の二相分離が起こる。この二 相分離は外場下でのネマチック液晶系でもよく知られている。



図 17: $\tau = 2$ のときの、縦軸は S(左)と c(右)、横軸は濃度を示す。

4 まとめ

この解説では、コレステリック相を記述するための平均場理論を紹介した。ネマチック 相のマイヤー・ザウペ理論やオンサガー理論に比べると、少し複雑な感じではあるが、平衡 状態の自由エネルギーは最終的には式(69)となり、とても扱いやすいようになっている。 まだまだ、改良の余地はたくさんある。そういう意味では、今後このコレステリック相の 平均場理論はいろいろなところで活躍できることを期待している。その一つの試みが、棒 状分子と高分子の間のキラルカップリングを考慮に入れた理論である[10]。コレステリッ ク液晶ゲルや、電場や磁場などの外場効果、ヘリックスーコイル転移など、様々な系に応 用することが可能であろう。

5 演習問題

- 1. スカラー三重積が $\vec{\Omega}_1 imes \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12} = -\vec{\Omega}_2 imes \vec{\Omega}_1 \cdot \hat{r}_{12}$ となることを証明せよ。
- 2. 式 (27) と (28) を計算して確かめよ。
- 3. 式 (44)~(47)を計算して確かめよ。
- 4. 式 (84) と (85) の連立方程式が、共通接線法 (式 (79)) と同じであることを証明せよ。
- 5. 外場がゼロのとき式 (105) が、(56) になることを証明せよ。

A 立体角



図 18: 棒状分子の配置

長さ L、直径 D の円柱状の棒状高分子と溶媒からなる棒状高分子溶液を考えよう。棒状 分子の重心の位置 \mathbf{r} と分子長軸の方向 Ω を用いて、各分子の配置が指定できる。単位ベク トルである Ω は、z 軸 (ダイレクター \vec{n} の方向)との極角 (polar angle: θ) と x 軸からの 方位角 (azimuth: φ)を用いて、

$$\vec{\Omega} = \sin\theta\cos\varphi \,\vec{i} + \sin\theta\sin\varphi \,\vec{j} + \cos\theta \,\vec{k},\tag{124}$$

である。ここで、 $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ はそれぞれx軸,y軸,z軸の単位ベクトルである。このような極座標表示での積分は

$$\int d\Omega = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi,$$
(125)

となり、 $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ を立体角 (Solid angle) と呼ぶ。

B テンソル秩序パラメーター

ネマチック相を記述するためのパラメーターを考えよう。図 18 のように、ダイレクター (\vec{n})を z軸に平行にとる。棒状分子の長軸の方向を示す単位ベクトル $\vec{\Omega}$ の各成分を、 Ω_{α} , ($\alpha = x, y, z$)とする。 Ω_{α} の配向分布関数 $f(\vec{\Omega})$ で平均を取った量、

$$\langle \Omega_{\alpha} \rangle = \int \Omega_{\alpha} f(\Omega) d\Omega,$$
 (126)

を考えよう。 $\langle \cdots \rangle$ は平均値を意味する。ネマチック相では、 $\vec{\Omega} \ge -\vec{\Omega}$ の状態に区別は無く、 $f(\vec{\Omega}) = f(-\vec{\Omega})$ であるので、常に $\langle \Omega_{\alpha} \rangle = 0$ である。

次に、 $\langle \Omega_{lpha} \Omega_{eta}
angle$ を考えよう。等方相では、

$$\langle \Omega_x^2 \rangle = \langle \Omega_y^2 \rangle = \langle \Omega_z^2 \rangle, \tag{127}$$

$$\langle \Omega_x \Omega_y \rangle = \langle \Omega_y \Omega_z \rangle = \langle \Omega_z \Omega_x \rangle = 0, \qquad (128)$$

であり、

$$\Omega_x^2 + \Omega_y^2 + \Omega_z^2 = 1, \qquad (129)$$

であるので、

$$\langle \Omega_{\alpha} \Omega_{\beta} \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \tag{130}$$

と書くことができる。ここで、 $\delta_{\alpha\beta}$ はクロネッカーのデルタ関数とよばれ、以下の意味を 持つ:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & (\alpha = \beta) \, \mathfrak{O}$$
とき
 $0 & (\alpha \neq \beta) \, \mathfrak{O}$ とき

したがって、ネマチック相を記述するために等方相からの差

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \left\langle \Omega_{\alpha} \Omega_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle, \tag{131}$$

を定義しよう。この量がネマチック相における分子の配向秩序の程度を記述することにな り、等方相ではゼロ、ネマチック相ではゼロでない値をもつ。

棒状分子の分布がダイレクター \vec{n} に関して一軸対称性を持つ場合は、二階のテンソルは

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{5}{2}S\langle n_{\alpha}n_{\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\rangle, \qquad (132)$$

と書くことができる。ここで、 n_{α} ($\alpha, \beta = x, y, z$) はダイレクター (\vec{n}) の α 成分とする。S は任意のスカラー量である。式 (131) から、

$$n_{\alpha}n_{\beta}Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \left\langle n_{\alpha}n_{\beta}\Omega_{\alpha}\Omega_{\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}n_{\alpha}n_{\beta} \right\rangle$$
$$= \frac{3}{2} \left\langle (\vec{n}\cdot\vec{\Omega})^{2} - \frac{1}{3} \right\rangle, \qquad (133)$$

となる。一方、式 (132) から、

$$n_{\alpha}n_{\beta}Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}S\left\langle n_{\alpha}^{2}n_{\beta}^{2} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}n_{\alpha}n_{\beta}\right\rangle$$
$$= S, \qquad (134)$$

となる。したがって、式 (133) と (134) から、スカラー量 *S* は

$$S = \frac{3}{2} \left\langle (\vec{n} \cdot \vec{\Omega})^2 - \frac{1}{3} \right\rangle,\tag{135}$$

となる。

式 (132) は、テンソル秩序パラメーターと呼ばれていて、2つの意味を含んでいる。1 つは分子がダイレクターのまわりにどのぐらい配向しているかを表すスカラー量Sで、こ れを、スカラー配向秩序パラメーターとよぶ。等方相ではS = 0であり、ネマチック相で はゼロ以外の値を持つ。 $\vec{n} \ge \Omega$ が平行である完全配向のとき、S = 1となる。もう1つは、 ダイレクター \vec{n} の空間分布を示す。

また、テンソル秩序パラメーターは、

$$Q_{\alpha\alpha} = Tr(Q) = Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0,$$
(136)

となり、対角和はゼロとなる(トレースレスとよぶ)。

C レビ・チビタの記号

ここでは、レビ・チビタ (Levi-Civita) の記号について書いておく。添字 (α, β, γ) が3 次元座標軸の (x, y, z) の順であれば1 であり $(\epsilon_{xyz} = 1)$ 、この順を一対だけ入れ替えた (y, x, z) の場合は -1 である $(\epsilon_{yxz} = -1)$ 。さらに並びをもう一度入れ替えた (y, z, x) は1 である $(\epsilon_{yzx} = 1)$ 。それ以外の例えば、(y, y, z)のように添字に同じ文字が入る場合は0 と する $(\epsilon_{yyz} = 0)$ 。まとめると、

$$\epsilon_{\alpha\beta\gamma} = \begin{cases} 1 & (\alpha, \beta, \gamma) \textit{ if } (x, y, z) \textit{ on}$$
偶置換のとき
-1 $(\alpha, \beta, \gamma) \textit{ if } (x, y, z) \textit{ on}$ 奇置換のとき
0 $(\alpha, \beta, \gamma) \textit{ on} \textit{ on} \texttt{ on} \texttt{ on}$ こつが等しい成分のとき

この定義を使うと、2つのベクトルの外積は、 α 軸の基底ベクトルを \vec{e}_{α} として、

$$\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{1\beta} \Omega_{2\gamma} \ \vec{e}_{\alpha},\tag{137}$$

とかける。ただし、 $\Omega_{1\beta}$ などはベクトル $\vec{\Omega}_1$ の $\beta(=x,y,z)$ 成分を示す。さらに、

$$\hat{\Omega}_1 \times \hat{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{1\beta} \Omega_{2\gamma} \ \vec{e}_{\alpha} \cdot \hat{r}_{12} = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \Omega_{1\beta} \Omega_{2\gamma} \ \hat{r}_{12,\alpha}, \tag{138}$$

一方、2つのベクトルの内積は Einstain の規約で書くと、

$$\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2 = \Omega_{1x} \Omega_{2x} + \Omega_{1y} \Omega_{2y} + \Omega_{1z} \Omega_{2z} = \Omega_{1\mu} \Omega_{2\mu} \tag{139}$$

となる。式 (138) と (139) を使うと、

$$(\vec{\Omega}_1 \times \vec{\Omega}_2 \cdot \hat{r}_{12})(\vec{\Omega}_1 \cdot \vec{\Omega}_2) = \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \ \hat{r}_{12,\alpha} \ \Omega_{1\beta}\Omega_{1\mu}\Omega_{2\gamma}\Omega_{2\mu}, \tag{140}$$

となり、式 (28) が簡単に計算できる。

D Frankの弾性理論

この節では、平均場理論の結果と液晶の連続対理論(フランクの弾性論)の関係について解説しておく。フランクの弾性自由エネルギーは、ダイレクター *n* の空間微分を使って、

$$F_{el} = \frac{1}{2} K_1 [\nabla \cdot \vec{n}]^2 + \frac{1}{2} K_2 [\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_3 [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2,$$
(141)

で与えられる¹⁰。ここで、定数 K_1 , K_2 , K_3 は、それぞれ広がり (Splay)、ねじれ (Twist)、 まげ (Bend) の弾性定数、 ∇ はベクトル演算子である。図 1(b) のような *x-y* 平面上のダイ レクターが

$$\vec{n} = (\cos\omega(z), \sin\omega(z), 0), \tag{142}$$

のとき、

$$\nabla \cdot \vec{n} = 0, \tag{143}$$

¹⁰(付録 E 参照)

$$\nabla \times \vec{n} = -(d\omega/dz)\vec{n},\tag{144}$$

であるので、式(141)の第2項(ツイスト)は、

$$\vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}) = -(d\omega/dz), \tag{145}$$

であり、第3項(ベンド)は

$$\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n}) = 0, \tag{146}$$

となる。したがって、フランクの弾性自由エネルギーは twist 項からの寄与だけとなり、

$$F_{el} = \frac{1}{2} K_2 \left(\frac{d\omega}{dz}\right)^2 = \frac{1}{2} K_2 q^2.$$
(147)

を得る。ここで、 $\omega = qz$ とした。したがって、波数 q^2 の係数がツイスト弾性定数 K_2 に 対応していることがわかる。式(53)のQ²の係数がツイスト弾性定数である。

代表的な液晶分子 5CB では、

$$K_1 = 0.42 \times 10^{-6} dyn, \tag{148}$$

$$K_2 = 0.23 \times 10^{-6} dyn, \tag{149}$$

$$K_3 = 0.53 \times 10^{-6} dyn, \tag{150}$$

である。その他、saddle-splay 項などの表面項も存在する。

テンソル秩序パラメーターの空間微分 \mathbf{E}

ある位置 (\vec{r}) における、スカラー秩序パラメーター $S(\vec{r})$ と、ダイレクター $\vec{n}(\vec{r}) = (n_x, n_y, n_z)$ の両方を含んだテンソル秩序パラメーター $Q_{\alpha\beta}(\vec{r})$ の空間微分によって、弾性自由エネル ギーは、

$$F_{el} = \frac{1}{2} L_1 \partial_\gamma Q_{\alpha\beta}(\vec{r}) \partial_\gamma Q_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \frac{1}{2} L_2 \partial_\alpha Q_{\alpha\gamma}(\vec{r}) \partial_\beta Q_{\beta\gamma}(\vec{r}) + \cdots, \qquad (151)$$

で与えられる。式 (132)を用いて計算すると、

$$F_{el} = \frac{3}{4} \left(L_1 + \frac{1}{6} L_2 \right) \left(\nabla S(\vec{r}) \right)^2 + \frac{3}{8} L_2 \left(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla S(\vec{r}) \right)^2 + \frac{9}{4} S^2(\vec{r}) \left[\left(L_1 + \frac{1}{4} L_2 \right) \left(\nabla \cdot \vec{n}(\vec{r}) \right)^2 + L_1 \left(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla \times \vec{n}(\vec{r}) \right)^2 + \left(L_1 + \frac{1}{4} L_2 \right) \left(\vec{n}(\vec{r}) \times \nabla \times \vec{n}(\vec{r}) \right)^2 \right] + \frac{3}{2} L_2 S(\vec{r}) \left(\nabla \cdot \vec{n}(\vec{r}) \right) \left(\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla S(\vec{r}) \right) + \frac{3}{4} L_2 S(\vec{r}) \left(\vec{n}(\vec{r}) \times \nabla \times \vec{n}(\vec{r}) \right) \cdot \nabla S(\vec{r}),$$
(152)

となる。S が空間において一様である時 ($\nabla S(\vec{r}) = 0$)、Frank の弾性自由エネルギー (式 (141))が得られる。式 (151)では、弾性定数 L₁ と L₂ の 2 つで与えられるが、実際の ネマチック相では、式(141)のように3つの弾性定数が存在する。この不一致は式(151) で Q_{αβ}(r)の空間微分の2次項まで展開していることに起因している。

参考文献

- [1] J. P. Straley, Phys. Rev. A **10**, 1881 (1974).
- [2] W. J. A. Goossens, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 12, 237 (1971).
- [3] Y. R. Lin-Liu, Y. M. Shih, and C. W. Woo, Phys. Rev. A 15, 2550 (1977).
- [4] Y. R. Lin-Liu, Y. M. Shih, C. W. Woo, and H. T. Tan, Phys. Rev. A 14, 445 (1976).
- [5] T. Sato and A. Teramoto, Adv. Polym, Sci. **126**, 85 (1996).
- [6] L. Onsager, Ann. N. Y. Acad. Sci. 51, 627 (1949).
- [7] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch. 14a, 882 (1959).
- [8] A. Matsuyama, Chap. 2, in *Encyclopedia of Polymer Blends*, Vol.1, Ed. by A. I. Isayev (WILEY-VCH, Weinheim, 2010).
- [9] H. Kimura, M. Hoshino, and H. Nakano, J. Phys. Colloq. **40**, C3-174 (1979); 木村 初夫「構造相転移と液晶」, 物理学最前線 22, 大槻義彦 編(共立出版(株), 1988).
- [10] A. Matsuyama, J. Chem. Phys. **139**, 174906 (2013); **141**, 184903 (2014).
- [11] P. G. de Gennes, Solid State Commun. 6, 163 (1968).
- [12] R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett. **12**, 281 (1968)
- [13] G. P. de Gennes and J. Prost. The Physics of Liquid Crystals, (Oxford University Press, New York, 1993).