京都大学学術情報リポジトリ
KURENAI 紅
Kyoto University Research Information Repository

京都大学
KYOTO UNIVERSITY

Title	ソフトマターの液晶物理(第53回物性若手夏の学校(2008年度),講義ノート)
Author(s)	松山, 明彦
Citation	物性研究 (2009), 91(5): 624-638
Issue Date	2009-02-20
URL	http://hdl.handle.net/2433/142752
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

Kyoto University

ソフトマターの液晶物理
Physics of Liquid Crystal in Soft Matter

松山明彦*
九州工業大学　情報工学部　生命情報工学科

ソフトマターとは，単純液体や硬い固体として分類できない様々な柔らかい物質の総称である。このような系として，液晶，高分子，ゲル，生体膜，コロイド分散系，界面活性剤溶液，タンパク質溶液などがある。ソフトマターで構成される多くの物質は，並進や配向に対する対称性の破れをともなった液晶状態をもつ。サブゼミの前半では，液晶状態を記述するための統計物理入門として，ネマチック液晶相のオンサガー理論と弾性理論を紹介する。エントロピーが引き起こす相転移とはなにか？配向場とは何か？を理解していただきたい。後半では，液晶分子と高分子の混合系や，液晶分子とコロイド粒子の混合系などの液晶複合系の最近の研究について紹介する。

キーワード：オンサガー理論，フランク弾性理論，配向秩序パラメーター，エントロピー誘起相転移，相分離，液晶複合系

目次：

1. ソフトマター
2. ネマチック相のオンサガー理論
3. ネマチック相の弾性理論
4. 液晶と高分子の混合系の相分離
5. これから液晶を研究する方へ

*http://iona.bio.kyutech.ac.jp/~aki

1 ソフトマター

ソフトマターとは，液晶分子，高分子，界面活性剤分子，ゲル，生体膜，コロイド分散系などの柔らかい物質を意味する。金属のような硬い物質は分子間の引力相互作用エネルギーによって分子同士が強く結びついている。それに対して，ソフトマターを構成する分子は応力下で簡単に変形することができる [1]。

ソフトマターの特徴とは何か？例えば鉄とゴムの違いを考えてみよう。鉄は硬いハードマター，ゴムは柔らかいソフトマターである。室温では見た目は両者とも同じ固体の様に見えるが，ゴムは簡単に伸ばすことが出来る。ゴムは鉄にはないエントロピー弾性が存在する。大きな変形に対してゴムを構成する高分子が元の形態に戻ろうとして弾性力が生まれる。最近の高層建築物の免震材にはゴムが使われている。普通の低分子，例えばメタノール，水などは分子の大きさが数オングストロームであるのに対して，ソフトマターは数百から数千オングストロームの大きさの分子や分子集団によって構成されている。簡単に言ってしまえば，分子の大きさや形が違うだけで新しい相互作用を生み出し物質の構造や安定性が決まる。ソフトマターはエントロピーの科学といっても過言では無い。

ある熱力学的条件下での物質の状態はヘルムホルツの自由エネルギー

$$F = E - TS, \tag{1}$$

で記述することができる。E はエネルギー，T は絶体温度を示す。さらにエントロピー (S) はボルツマンの定理によって

$$S = k_B \ln w, \tag{2}$$

で与えられる。ここで w は系の状態数である。熱平衡状態は自由エネルギーを最小にするように決まる。前述の鉄とゴムの話では，鉄がもつエントロピーは殆どゼロであるのに対して，ゴムは大きなエントロピーを持つ。引っ張ることによりゴムを構成する高分子が延ばされ，高分子の状態数が減少する。高分子は元の状態に戻ったほうが大きな状態数を持ち自由エネルギーを下げるので，引っ張る力を緩めるとゴムは元の状態に戻る。これがエントロピー弾性である。鉄を曲げたときに現れる弾性力は，鉄分子の位置の転位に関するファン・デア・ワールス力から生まれるエネルギー弾性である。エントロピーが支配する物質は状態数が多いのでとかく柔らかい。このようなソフトマターに液晶性を持たせることにより新しい機能や現象が現れる。例えば，液晶分子を側鎖や主鎖に持つ高分子液晶を架橋して作った液晶ゲル（液晶エラストマー）は，引っ張り方向に対して分子が自発的に配向するので，通常のゴムに比べて 50 パーセント以下の柔らかい弾性 (soft elasticity) が生まれる。

ソフトマターで構成される多くの物質は，我々の日常生活と密接に関係している。さらに，物理物性としても，並進や配向に対する対称性の破れをともなったネマチック相やスメクチック相などの液晶状態をもっていることは興味深い[1]。例えば，生体の機能は，両親媒性分子の自己集合体が作るラメラ相（スメクチック相）を基本構造とし，生体膜を介した高分子やコロイド粒子などの物質の輸送によって発現している。化粧品は，両親媒性分子の自己集合体と様々なソフトマターの複合系でつくられた分散系であり，まさにリオトロピック液晶の物理・化学的現象の宝庫である。食品はソフトマターがつくる複雑な会合体の構造や，様々な特徴的時間が見た目や味に反映される。

[1]物質が持っていた連続的な対称性が失われることを，自発的対称性の破れ (Spontaneously broken symmetry) とよぶ.

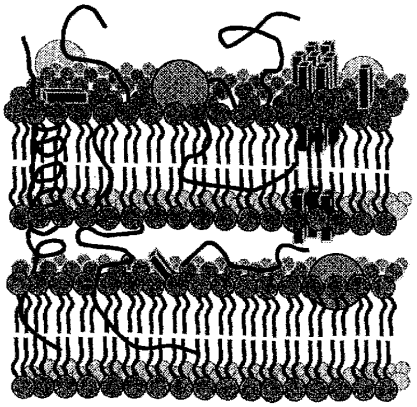

図 1: 多成分で複雑な構造をもつソフトマターの世界。複数の物質を組み合わせることで新しい現象が生まれる。

液晶ディスプレー材料として重要である液晶分子と高分子の混合系や，液晶分子とコロイド粒子の混合系などでは，液晶構造を媒質中に分散させることによって新しい機能が発現する。我々の身の回りの多くの材料が，ソフトマターを構成する物質の複数を組み合わせることで作られていることは興味深い。このようなソフトマターが作る液晶構造の分散安定性に関する研究は，液晶ディスプレーに続く第２の液晶産業に発展する可能性を秘め，今後，液晶ディスプレーのみならず，材料，食品，油化製品，化粧品，医療品，生体材料などの，様々な分野において重要になると思われる [2]。

現在，文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究において「非平衡系ソフトマター物理の創成」（平成１８年度～２２年度）というプロジェクトがある。流動場、電場、磁場、力学場、光などの外的刺激に対する柔らかい分子集団の構造形成と、それによってもたらされる非平衡状態を解明することを目的としている [3]。

2　ネマチック相のオンサガー理論

この章では液晶相の１つであるネマチック相の統計力学的理論について紹介する。配向秩序や，エントロピーが引き起こす相転移を理解しよう。

2.1　ネマチック相のスカラー配向秩序パラメーター

液晶相を示す分子はその形が異方的である。そのような例として，棒状分子や円盤状分子などがある。ここでは棒状の液晶分子を考える。棒状分子の重心はランダムであるが分子の長軸が平均的にある方向を向いている状態をネマチック相とよぶ。平均的なその方向を配向ベクトル ($\mathbf{n}$) とよぶ。配向ベクトルは１８０度回転しても系の状態は変化しないので，$\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ が成り立つ。したがって，配向ベクトルは本来のベクトルの意味を持たないのでダイレクター（配向場）と呼ばれている。各分子の長軸の方向を $\mathbf{a}_i$ とすると，ネマチック相の配向秩序パラメーター (Orientational

order parameter) は [4]

$$S = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{3}{2}\Big((\mathbf{n}\cdot\mathbf{a}_i)^2 - \frac{1}{3}\Big), \tag{3}$$

で定義される（エントロピーの S と間違えないように)。ここで，$\mathbf{n}$ と $\mathbf{a}$ は大きさ 1 の単位ベクトルである。等方相では，これら 2 つのベクトルの内積の平均は $\langle(\mathbf{n}\cdot\mathbf{a}_i)^2\rangle = 1/3$ である。すべての分子が配向軸にそろった状態 $(\mathbf{n}\|\mathbf{a}_i)$ では $S = 1$，等方相では $S = 0$ となる。$S = -1/2$ は配向ベクトルに垂直な平面上に分子が並んだ状態を示す。

2.2 エントロピーが引き起こす等方相ーネマチック相転移

秩序パラメーターが定義出来たので液晶分子（棒状分子）と他の分子の混合系の安定性を議論するための自由エネルギーを構築しよう。棒状分子の持つ極角と方位角をまとめて Ω と書く。ある位置 $(\mathbf{r})$ で方位が Ω をもつ棒状分子の分布関数を $f(\mathbf{r},\Omega)$，棒状分子の平均数密度を $\rho_r = N_r/V$ とすると，分子の数密度は $\rho(\mathbf{r},\Omega) = \rho_r f(\mathbf{r},\Omega)$ と書ける。一般に単位体積あたりの自由エネルギー (式 (1)) は密度汎関数理論の第 2 ビリアル近似で

$$\begin{aligned}\beta F_n/V &= \int \rho(\mathbf{r},\Omega)\ln[\rho(\mathbf{r},\Omega)/\mathrm{e}]d\mathbf{r}d\Omega \\ &\quad + \frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1,\Omega_1)\rho(\mathbf{r}_2,\Omega_2)\beta_1(\mathbf{r}_1,\Omega_1;\mathbf{r}_2,\Omega_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\Omega_1\Omega_2,\end{aligned} \tag{4}$$

と書くことができる。ここで，$d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$，$\beta \equiv 1/k_BT$ で k_B はボルツマン定数，T は絶対温度，V は系の体積を，$-\beta_1 \equiv \exp[U_{12}/k_BT] - 1$ は分子間の相互作用 (U_{12}) に関係した Mayer 関数である。ここで分子密度は保存するので規格化条件

$$\int \rho(\mathbf{r},\Omega)d\mathbf{r}d\Omega = N_r, \tag{5}$$

を持つ。等方相 − 液晶相の相転移や相分離は自由エネルギー (F) を，式 (5) の条件下で，分布関数 $f(\mathbf{r},\Omega)$ で最小化することによって議論することができる。

まず，分子の配向 (Ω) に関しては一様であるが並進位置に関して非一様と仮定する。位置 $\mathbf{r}$ での分子の分布関数を $f(\mathbf{r})$ とすると分子の数密度は $\rho(\mathbf{r}) = \rho_r f(\mathbf{r})$ と書くことができる。式 (4) に代入すると

$$\begin{aligned}\beta F_n/V &= \int \rho(\mathbf{r})\ln[\rho(\mathbf{r})/\mathrm{e}]d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\beta_1(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\ &= \rho_r\left[\ln\rho_r - 1 + \int f(\mathbf{r})\ln f(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\rho_r\int\int f(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_2)\beta_1(\mathbf{r}_1;\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2\right],\end{aligned} \tag{6}$$

となる。第 1，2 項は液晶分子の並進エントロピー，第 3 項は秩序化にともなう分子の並進に関するエントロピー変化を意味する。第 4 項は分子間相互作用項である。等方相では $f(\mathbf{r}) = 1$ であるので，式 (6) の第 3 項はゼロになるが，スメクチック相などでは分布関数 $f(\mathbf{r})$ は周期的に変化するので第 3 項は有限の値で残る。スメクチック A 相の McMillan 理論は β_1 を棒状分子間の相互作用を引力（負の定数）として式 (6) から構築することができる [5]。

もっとも有名な棒状分子は tabaco mosaic virus (TMV) であろう。長さが $L = 3000\mathring{A}$, 直径が $D = 80\mathring{A}$ の円柱状の形を持つ分子である。TMV の水溶液は TMV の濃度が 2 パーセントを超え

るとネマチック相を示し配向対称性を破る。このような濃度変化にともなう等方相からネマチック相への相転移の最初の理論は Onsager によって与えられた [6]。Onsager 理論は，分子間に働く引力相互作用 (E) を考えない，純粋にエントロピーだけで自由エネルギー ($F_n = -TS$) が構成された，斥力モデルと呼ばれている。

棒状分子の位置 ($\mathbf{r}$) に関しては一様であるが，配向に関して非一様である場合，分子の数密度は $\rho(\Omega) = \rho_r f(\Omega)$ と書くことができる。ここで $f(\Omega)$ は棒状分子の配向分布関数である。式 (4) に代入すると，

$$\begin{aligned}\beta F_n/V &= -S/(Vk_B),\\ &= \rho_r\Big[\ln\rho_r - 1 + \int f(\Omega)\ln[4\pi f(\Omega)]d\Omega\\ &\quad +\frac{1}{2}\rho_r\int\int\beta_1(\Omega_1,\Omega_2)f(\Omega_1)f(\Omega_2)d\Omega_1 d\Omega_2\Big],\end{aligned} \tag{7}$$

となる。ここで，第 2 項は分子の配向秩序化によるエントロピー変化 (S_{or}) を示し，第 3 項は棒状分子間の排除体積効果による分子の並進自由度に関係した詰め込みのエントロピー変化 (S_{pc}) を示す。式 (7) は Onsager によって導かれた棒状分子の自由エネルギーである。2 つの棒状分子間の排除体積 (β_1) は

$$\beta_1(\Omega_1,\Omega_2) \approx 2L^2 D\sin\gamma(\Omega_1,\Omega_2), \tag{8}$$

で与えられる。ここで γ は 2 つの棒状分子の長軸の間の角度であり，$\sin\gamma$ をルジャンドル多項式で展開して

$$\sin\gamma(\Omega_1,\Omega_2) \simeq \frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32}P_2(\cos\theta_1)P_2(\cos\theta_2), \tag{9}$$

で近似する。$P_2(\cos\theta) \equiv (3/2)(\cos^2\theta - 1/3)$ はルジャンドルの倍関数である。ネマチック相の秩序パラメータと同じ式になっているのは興味深い。分子が同じ方向に配向し配向秩序パラメーター $P_2(\cos\theta)$ の値が大きくなるにつれて（排除体積が小さくなり）β_1 の値は減少する。系全体の平均配向秩序パラメーターは

$$S = \int P_2(\cos\theta)f(\Omega)d\Omega, \tag{10}$$

で与えられる。

熱平衡状態での配向分布関数 $f(\theta)$ は式 (5) の条件下で，自由エネルギーを配向分布関数で最小にすることで与えられる:$\partial F/\partial f(\theta) = 0$ 。式 (9) を式 (7) に代入し，配向分布関数を求めると，

$$f(\theta) = \frac{1}{Z_0}\exp\Big[\frac{5L}{4D}S\phi_r P_2(\cos\theta)\Big], \tag{11}$$

となる。規格化定数 Z_0 は式 (5) を満たすように決まる。ここで式 (7) の 2 つのエントロピー項を計算しておこう。式 (11) を式 (7) に代入すると，

$$S_{or} = -\int f(\theta)\ln 4\pi f(\theta)d\Omega = \ln(Z_0/2\pi) - \frac{5}{4}\frac{L}{D}\phi_r S^2, \tag{12}$$

$$S_{pc} = -\frac{\rho_r}{2}\int\int\beta_1(\Omega_1,\Omega_2)f(\Omega_1)f(\Omega_2)d\Omega_1 d\Omega_2 = \left(\frac{8}{5}S^2 - 1\right)\frac{L}{D}\phi_r, \tag{13}$$

となる。配向秩序パラメーターが増加するにつれて，配向エントロピー (S_{or}) は減少し，パッキングエントロピー (S_{pc}) は増加する。式 (12) と (13) を用いて，自由エネルギー (式 (7)) は配向秩序

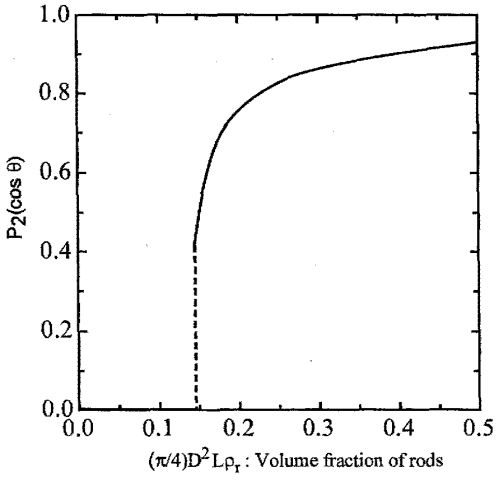

図 2: 棒状分子 ($L/D = 50$) の等方相 – ネマチック相の 1 次相転移。縦軸は配向秩序パラメーター，横軸は棒状分子の体積分率 ($(\pi/4)D^2L\rho_r$) を示す。

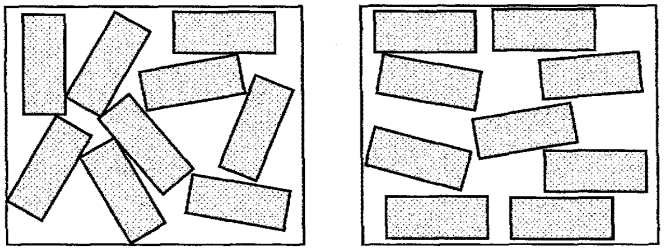

図 3: 棒状分子の同じ濃度（同じ体積分率）での等方相（左）とネマチック相（右）を示す。等方相では，分子の配向対称性は最大であるが，個々の棒状分子を動かすためには隣の分子が邪魔をするので自由に動ける領域は少ない。一方，ネマチック相では配向対称性が破れることによる配向のエントロピーは減少するが，分子が配向し各分子が配向軸方向に自由に動くことが出来る領域が増える。つまり分子が配向することで，十分な並進エントロピーを確保することが出来る。熱平衡状態ではエントロピーが自由エネルギーを最小にしネマチック相が安定となる。

パラメーター (S) の関数として書ける。等方相からネマチック相への相転移は，1 次相転移のランダウ理論と同じように議論できる。

熱平衡状態の配向秩序パラメーターを棒状分子の体積分率に対して計算すると図 2 のようになる。等方相 – ネマチック相の相転移が起こる体積分率は

$$\phi_{NI} = 3.63(D/L), \tag{14}$$

で与えられる。長い棒ほど低濃度でネマチック相が現れる。

等方相からネマチック相に相転移すると系のエントロピーは増加することを意味する。ネマチック相では分子の配向は制限されているので，配向に関する状態数はネマチック相の方が等方相よりも少ない。一方，ネマチック相における棒状分子の並進エントロピーは，配向軸方向に自由に動くことができる領域が増加するので，等方相よりも大きくなる（図 3 参照）。分子の配向方向のネマチック相の粘性率は等方相の粘性率よりも小さい。濃度の増加につれて，棒状分子が配向すること

で並進エントロピーが配向エントロピーを越えて支配的となり，ネマチック相が安定になる。同じことが球状のコロイド粒子溶液でも成り立つ。コロイド粒子の濃度の低いところでは液体状態であるが，濃度の増加につれてコロイド粒子は互いに接触し自由に動ける領域が少なくなる。コロイド粒子が結晶化することで格子点まわりでコロイド粒子が自由に動ける領域が増える。その結果，並進エントロピーが増加し，濃度の高いところでは液体相よりも結晶相の方がエントロピー的に安定となる（Alder 転移と呼ばれている）。Onsager 理論から解ることは，安定な秩序相のエントロピー（状態数）は，同じ濃度での無秩序相よりも大きいということである。鉄などの単純液体が結晶化する場合は，結晶化に伴いエントロピーは減少するが，エントロピーが引き起こす秩序相は柔らかい。

3 ネマチック相の弾性理論

この章では配向場の空間ひずみにともなう自由エネルギー変化について紹介する。テンソル秩序パラメーターや，配向場のいろいろなひずみについて理解しよう。

3.1 テンソル秩序パラメーター

ネマチック相の状態を記述するには前述のスカラー秩序パラメーター (S) と，各分子の配向を同時に扱う必要がある。これは 2 階のテンソル量を考えることで実現できる。テンソル秩序パラメーターは

$$S_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d-1}S(\mathbf{r})\Big(n_i(\mathbf{r})n_j(\mathbf{r}) - \frac{\delta_{ij}}{d}\Big), \tag{15}$$

$(i, j = x, y, z)$ で定義される。ここで，d は空間次元，$n_i(\mathbf{r})$ は位置 $\mathbf{r}$ における局所的なダイレクター ($\mathbf{n}$) の成分である。δ_{ij} はクロネッカーのデルタ関数を示す。以下では繰り返しでてくる指標については和をとると約束する。配向ベクトルは無次元の単位ベクトルに選ぶ ($n_i^2 = 1$)。テンソル秩序パラメーターは対称行列で，トレースレス ($S_{ii} = 0$) である。

3.2 ネマチック相の弾性理論

ダイレクターやスカラー秩序パラメーターが空間で一様でない場合，つまりひずみが存在する場合，$S_{ij}(\mathbf{r})$ の空間微分の 2 次の項まで展開すると，ひずみによる弾性自由エネルギーの増加は

$$\beta F_{el} = \frac{1}{2}L_1(\partial_k S_{ij})^2 + \frac{1}{2}L_2(\partial_i S_{ik})\cdot(\partial_j S_{jk}), \tag{16}$$

で与えられる。ここで L_1, L_2 は定数，$\partial_i \equiv d/dx_i$ は座標 i 成分での微分を示す。テンソル秩序変数 $S_{ij}(\mathbf{r})$ は分子スケールでゆっくりと変化する ($\partial_k S_{ij} \ll 1$) と仮定している。式 (15) を d=3 として式 (16) に代入すると，

$$\begin{aligned}\beta F_{el} = {} & \frac{3}{4}\Big(L_1 + \frac{1}{6}L_2\Big)(\nabla S)^2 + \frac{3}{8}L_2(\mathbf{n}\cdot\nabla S)^2 \\ & + \frac{9}{2}S^2\left[\Big(L_1 + \frac{1}{4}L_2\Big)(\nabla\cdot\mathbf{n})^2 + L_1(\mathbf{n}\cdot\nabla\times\mathbf{n})^2 + \Big(L_1 + \frac{1}{4}L_2\Big)(\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n})^2\right] \\ & + \frac{3}{2}L_2 S(\nabla\cdot\mathbf{n})(\mathbf{n}\cdot\nabla S) + \frac{3}{4}L_2 S(\nabla S)\cdot(\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n}),\end{aligned} \tag{17}$$

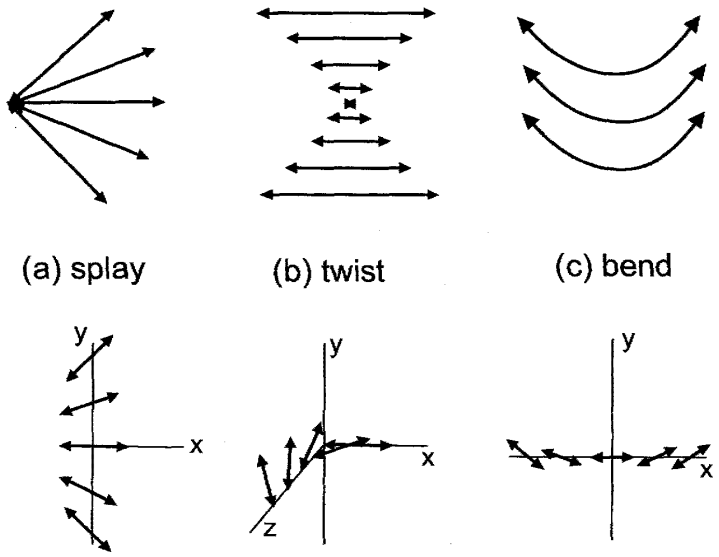

図 4: ダイレクターのひずみ。実線はダイレクターの方向を示す。

となる[2]。ここでは無限に大きな系を考えているので表面の寄与は無視している。最初の２項はスカラー秩序パラメーター $S(\mathbf{r})$ の空間変化を示す。２行目は配向ベクトル $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ の空間変化を示し，$\nabla\cdot\mathbf{n}$ は広がり (splay) 変形，$\mathbf{n}\cdot\nabla\times\mathbf{n}$ はねじれ (twist) 変形，$\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n}$ は曲げ (bend) 変形から生じる弾性自由エネルギー増加を示す。最後の２項は $S(\mathbf{r})$ の空間変化と，$\mathbf{n}(\mathbf{r})$ の空間変化の連結項を示す。

配向秩序パラメーター (S) が空間的に一様なとき，式 (17) は

$$\beta F_{el} \;=\; K_1(\nabla\cdot\mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n}\cdot\nabla\times\mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n}\times\nabla\times\mathbf{n})^2, \tag{18}$$

となる。これを Frank の弾性自由エネルギーとよぶ。式 (18) の導出方法は他にもいろいろある [4]。係数 K_1, K_2, K_3 は各ひずみの弾性定数である。式 (17) では各ひずみの弾性定数は L_1 と L_2 の２つの独立定数であるが，実際のネマチック相では式 (18) の３つの独立定数が存在する。この不一致は，式 (16) で S_{ij} の空間微分の２次項まで展開したことに起因しているが，ここで改めて３つの定数を定義すれば実際のネマチック相を記述できる。これらの弾性定数は S^2 に比例している。式 (18) を使って，フレデリックス転移などの様々な配向場のひずみについて議論することができる。

式 (18) の各ひずみについてもう少し詳しく見ていこう。ダイレクターが z 方向に一様であるとして，ダイレクターと x 軸のなす角を θ とするとダイレクターの各成分は

$$\mathbf{n} = (\cos\theta, \sin\theta, 0) \simeq (1, \theta, 0) \tag{19}$$

で与えられる。ここで，θ は十分小さいとした。式 (19) を (18) に代入すると，第１項から $\theta = cy$ が得られる。ここで c は定数である。図５に示したように y 軸にそって配向角が変化していく。これをひろがり変形とよぶ（点電荷からの電場の湧き出し，吸い込みと同じ意味[3]）。第２項から $\theta = cz$ となり，z 軸にそって配向角が回転していく。これをねじれ変形とよぶ。第３項からは $\theta = cx$ となり，x 軸にそって配向ベクトルが曲がって変化していく。これを曲げ変形とよぶ。

[2] ∇ はベクトル演算子である。一般に２つのベクトルにたいして，内積 $\mathbf{A}\cdot\mathbf{B}$ はスカラー量，外積 $\mathbf{A}\times\mathbf{B}$ や勾配 ∇S はベクトル量であるので，F_{el} はスカラー量となる。

[3] 液晶の場合，点電荷は配向場の欠陥 (+1) に対応する。サブゼミでは液晶の欠陥については省略する予定。

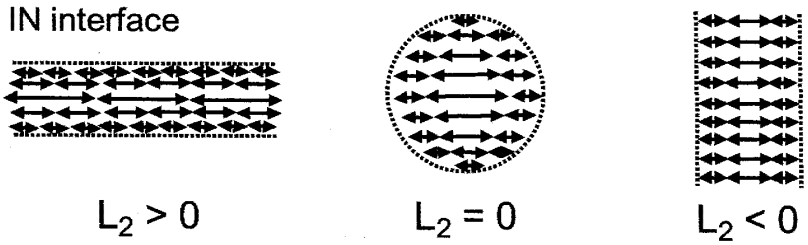

図 5: 等方相 – ネマチック相界面のダイレクター。矢印はダイレクターを示し，ダイレクターの長さは配向秩序パラメーター (S) の大きさに比例する。周りは等方相を示す。

ダイレクター ($\mathbf{n}$) が空間的に一様なとき，式 (17) は

$$\beta F_{el} = \frac{3}{4}\Big(L_1 + \frac{1}{6}L_2\Big)(\nabla S)^2 + \frac{3}{8}L_2(\mathbf{n}\cdot\nabla S)^2, \tag{20}$$

となる。等方相とネマチック相の界面 (IN 界面) ではスカラー秩序パラメーターがゼロから有限の値に連続的に変化する。以下では定数 L_1 と L_2 について見ていこう。係数 L_1 は式 (16) において，ひずみによる自由エネルギー増加を最小にするには正でなければならない。もし負だと，ひずみが無限に増大してしまう。一方，係数 L_2 の符号でダイレクターが IN 界面にたいして垂直か平行かがきまる。ここでは簡単にするために 2 次元 ($n_z = 0$) を考え，ダイレクター ($\mathbf{n}$) の方向を x 軸に固定する。ダイレクターとスカラー秩序パラメータの勾配が垂直 ($\mathbf{n}\perp\nabla S$) のとき，式 (20) は $F_{el}^{\perp} = (3/4)(L_1 + L_2/6)(\nabla S)^2$ となる。一方，平行のときは $F_{el}^{//} = (3/4)(L_1 + 2L_2/3)(\nabla S)^2$ である。もし $L_2 > 0$ の場合，$F_{el}^{//} > F_{el}^{\perp}$ が成り立ち，ダイレクター ($\mathbf{n}$) は x 軸方向を向き，配向秩序パラメータの勾配は y 軸方向になり，$\mathbf{n}\perp\nabla S$ が安定となる。つまり，ダイレクターに垂直方向の秩序パラメータの揺らぎの方が早く緩和し，ダイレクターは IN 界面に平行方向が安定となる。もし $L_2 < 0$ の場合，$F_{el}^{//} < F_{el}^{\perp}$ が成り立ち，ダイレクター ($\mathbf{n}$) は x 軸方向，配向秩序パラメータの勾配も x 軸方向になり，$\mathbf{n}//\nabla S$ が安定となる。つまり，配向ベクトルに平行方向の秩序パラメータの揺らぎの方が早く緩和し，配向ベクトルは IN 界面に垂直方向が安定となる。$L_2 = 0$ の場合，$F_{el}^{//} = F_{el}^{\perp}$ となり，秩序パラメータは等方的に緩和する（図 5 参照)。

純粋な液晶分子系では配向秩序パラメーター (S) は空間的に一様であるとしてほとんどの重要な問題が解ける。液晶分子をガラス板に挟んだセルを作ると，ガラス板の表面の性質によって，Planar 配向と Homeotropic 配向が現れる。Planar 配向とはダイレクターがガラス板に平行な場合で，Homeotropic 配向は垂直な場合を意味する。液晶を偏光顕微鏡で観察すると，ダイレクターの空間ひずみによって様々な美しいパターン（Texture と呼ぶ）が観測される。ネマチック液晶におけるシュリーレン・パターンやスメクチック A 相におけるフォーカルコニックスなどがある。液晶分子の長軸に平行な誘電率 ($\epsilon_{||}$) が垂直な方向の誘電率 ($\epsilon_{\perp}$) より大きい液晶（誘電率異方性が正の液晶: $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} > 0$) では，あるしきい値以上の電場に対して Planar 配向が不安定になり，分子はガラス板に対して平行ではなくなる。このような不安定性を Fréedericksz 転移と呼ぶ。この不安定性は，液晶ディスプレイの最も基本的な「ねじれネマティックセル (Twisted Nematic Cell)」の動作原理である。電場によって液晶系に発生した不安定性を電気流体力学的不安定性 (Elecrohydrodynamic instability) とよび，様々な texture が観測される。

次の章では，ダイレクターと配向秩序パラメーターの両方が空間的に非一様な場合の一例を紹介する。

4 液晶分子と高分子の混合系の相分離とダイナミクス

液晶分子と高分子の混合系や液晶分子とコロイド粒子の混合系は，液晶の小滴を高分子などに分散させることで新しいディスプレー材料として注目されてる。このような分散系を高分子分散型液晶 (Polymer-dispersed liquid crystal: PDLC) とよぶ。実際，液晶分子と高分子の混合系は大画面のディスプレーや，電子ペーパーなどに応用されていている。一方，物性論的観点においても，新しい物理の現象や概念を提起している。この章では，濃度と配向場が競合することで起こる様々な相分離や，メソスコピックスケールの構造などの最近の研究を紹介する。

4.1 液晶と高分子の混合系の自由エネルギー

ここでは，液晶分子と高分子の混合系の自由エネルギーを求めよう [8]。高分子は十分に柔らかく配向しないとする。セグメント数 n_p の高分子 N_p 本と，長さ L 直径 D の棒状分子 N_r 個を混合した系を考えよう。棒状分子間の排除体積と引力相互作用の両方を取り入れた系の自由エネルギーは，オンサガー理論 (7) を拡張すると

$$\begin{aligned}\beta F(N_p,N_r,S) &= N_p\ln\rho_p + N_r\ln\rho_r - (N_p+N_r) + v_{pp}N_p\rho_p + 2v_{pr}N_p\rho_r \\ &\quad + N_r\int f(\Omega)\ln 4\pi f(\Omega)d\Omega + v_{rr}N_r\rho_r\int\int\frac{4}{\pi}\sin\gamma(\theta,\theta')f(\Omega)f(\Omega')d\Omega d\Omega \\ &\quad -\frac{1}{2}v_{rr}\chi_a N_r\rho_r S^2, \end{aligned} \tag{21}$$

で与えられる。ここで，ρ_i は $i(=r,p)$ 粒子の数密度，v_{ij} は i 粒子と j 粒子の等方相における平均の排除体積 ($v_{rr}=\pi L^2D/4$)，$v_r=\pi D^2L/4$, $v_p=a^3n_p$ はそれぞれ棒状分子と高分子の体積である。式 (21) の最後の項は棒状分子間の配向に依存した引力相互作用項 (マイヤー・ザウペ相互作用）であり，χ_{rr} は棒状分子間の引力相互作用パラメーターを示す。粒子間の排除体積 v_{pr} や v_{pp} は高分子の形態や温度に依存する。

式 (21) を使って，高分子と液晶分子を混合させたときの混合自由エネルギーを求めよう。系は非圧縮性である ($\phi_r+\phi_p=1$) と仮定する。ここで $\phi_r=v_r\rho_r/V$ は棒状分子の体積分率，$\phi_p=v_p\rho_p/V$ は高分子の体積分率である。高分子と液晶分子を別々に用意してそれらを混合させたときの自由エネルギー変化は

$$\Delta F = F(N_p,N_r,S) - F(N_p,0,0) - F(0,N_r,0), \tag{22}$$

で与えられる。2章と同じように分布関数を求めて，式 (21) を式 (22) に代入すると，

$$\beta\Delta F = (V/a^3)\left[\frac{\phi_p}{n_p}\ln\phi_p + \frac{\phi_r}{n_r}\ln\phi_r + \chi\phi_r\phi_p + \frac{1}{2}\Big(\chi_a+\frac{5}{4}\Big)\phi_r^2S^2 - \frac{\phi_r}{n_r}\ln Z_0(\Gamma_r)\right], \tag{23}$$

$$\chi \equiv a^3\left(\frac{2v_{pr}}{v_pv_r} - \frac{v_{pp}}{v_p^2} - \frac{v_{rr}}{v_r^2}\right), \tag{24}$$

となる。ここで，最初の3項は高分子ブレンド系の Flory-Huggins 理論の混合自由エネルギーである [7]。第3項の χ は高分子と液晶分子間の Flory-Huggins 相互作用パラメーターであり，温度に逆比例する。第4項の χ_a は棒状分子間の配向に依存した Maier-Saupe 引力パラメーターと呼ばれ

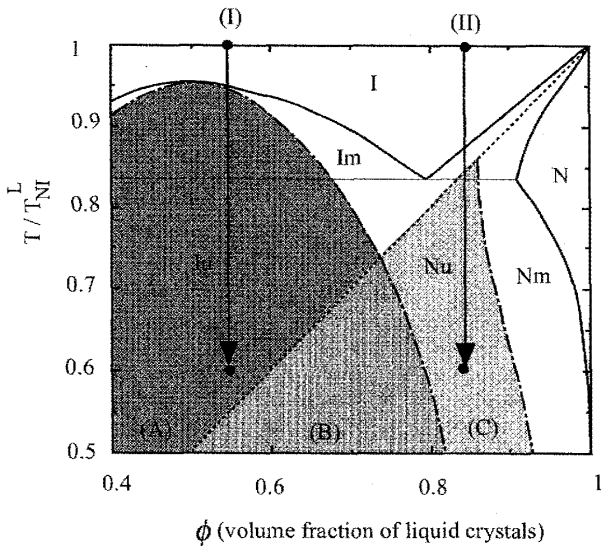

図 6: 高分子一液晶混合系の相図。実線は共存曲線，黒い領域はスピノダル領域（不安定領域）を示す。

ていて，温度に逆比例する。Onsager 理論から出発して，非圧縮性の条件下で混合自由エネルギーを求めると，Flory-Huggins 理論の混合自由エネルギーに帰着する。最後の２項はネマチック液晶の自由エネルギーである。

式 (24) を使って計算した相図の１例を図 6 に示す。縦軸は換算温度 (T/T_{NI}^{L})，横軸は液晶分子の体積分率を示す。温度は純粋液晶のネマチック相 – 等方相転移 (NIT) 温度 (T_{NI}^{L}) で規格化してある。実線が共存曲線，１点破線がスピノダル曲線，点線が NIT 曲線を示す。高分子の添加によって純粋液晶の NIT 温度が下がる。温度が $T/T_{NI}^{L} = 0.84$ で２つの等方相 (I) とネマチック相 (N) の３相が共存する３重点が現れる。３重点の低温側ではネマチック相と等方相の２相分離がおこる。このような相図は，ポリスチレンと EBBA などの液晶の多くの混合系で観測されている。ネマチック液晶に高分子などを混合させると，高分子がネマチック相の長距離の配向場をみだす。したがって，配向場を乱さないように高分子は液晶の配向場から追い出され，殆ど純粋な液晶分子からなるネマチック相と高分子が多い等方相に相分離する。スピノダル曲線の内側には，濃度揺らぎが誘起するスピノダル分解の領域 (Iu) や，配向秩序の揺らぎが誘起するスピノダル分解の領域 (Nu) が現れる。これらは，次の節で議論する。

4.2 配向揺らぎが引き起こす相分離ダイナミクス

この節では，図 6 の等方相からスピノダル領域の内側に温度クエンチした直後の相分離のダイナミクスについて考えよう。保存系の秩序パラメータである液晶分子濃度 (ϕ) と，非保存系の秩序パラメーターである配向テンソル (S_{ij}) が空間的に非一様な系を考える。配向秩序パラメーターとダイレクターの両方の時間発展を考えるには，テンソル秩序パラメーターの時間発展を考えるればよい。系の自由エネルギーはバルクの自由エネルギー (23) と２つの秩序パラメーターの勾配の項で

与えられる [8]：

$$\beta F[\phi, S_{ij}] = \int dr \Bigg[\beta f(\phi, S_{ij}) + \frac{K_0}{2}(\nabla\phi)^2 + L_0(\partial_i\phi)(\partial_j S_{ij}) + \frac{L_1}{2}(\partial_k S_{ij})^2 + \frac{L_2}{2}(\partial_i S_{ik})(\partial_j S_{jk}) \Bigg], \tag{25}$$

ここで，$f \equiv \Delta F/V$，係数 K_0, L_0, L_1, L_2 は定数とする。等方相 − ネマチック相 (IN) 界面におけるダイレクターの方向は定数 L_0 の正負に依存する。

係数 L_0 について考えよう。式 (25) のカップリング項 L_0 を計算すると，

$$L_0\partial_i\phi\partial_j S_{ij} = L_0\Big(n_i n_j - \frac{\delta_{ij}}{d}\Big)\partial_i\phi\partial_j S + L_0 S\partial_i\phi\partial_j(n_i n_j). \tag{26}$$

となる。簡単のために 2 次元系 (i, j=x, y) を考える ($n_z = 0$)。濃度と配向場の勾配は x 軸の方向とし ($\partial_i = \delta_{ix}\partial_x$)，ダイレクターは回転しない ($\partial_i n = 0$,) とする。そうすると，式 (26) は

$$L_0\partial_i\phi\partial_j S_{ij} = L_0\Big(n_x^2 - \frac{1}{d}\Big)\partial_x\phi\partial_x S, \tag{27}$$

となる。ここで，ϕ は液晶分子の濃度を示すので，IN 界面を通して，$\partial_x\phi\partial_x S > 0$ である。$L_0 < 0$ のとき，自由エネルギーは $n_x = 1$ ($n_y = 0$) のとき最小になる。これは IN 界面に対してダイレクターが垂直な homeotropic 配向であることに対応する。$L_0 > 0$ のときは，自由エネルギーは $n_x = 0$ ($n_y = 1$) のとき最小になる。これは IN 界面に対してダイレクターが平行な plannar 配向であることを意味する。

液晶分子濃度 (ϕ) は保存する量であるのでその運動方程式は，連続の式

$$\frac{\partial\phi(r,t)}{\partial t} = \Gamma_\phi\nabla^2\Big(\frac{\delta F}{\delta\phi}\Big) = \Gamma_\phi\nabla^2\Bigg[\frac{\partial f}{\partial\phi} - K_0\nabla^2\phi - L_0\partial_i\partial_j S_{ij}\Bigg], \tag{28}$$

で与えられる。ここで，流速は化学ポテンシャル ($\mu = \delta F/\delta\phi$) の勾配で与えられる。配向場が存在しない場合の式 (28) は相分離の Cahn-Hilliard 方程式と呼ばれている。一方，非保存系の秩序パラメーターの配向テンソル (S_{ij}) に対しては，その時間変化は熱力学的力 $\partial F/\partial S_{ij}$ に比例すると考えることができる。したがって，運動方程式は

$$\frac{\partial S_{ij}(r,t)}{\partial t} = -\Gamma_S\Big(\frac{\delta F}{\delta S_{ij}} + \Lambda(r,t)\delta_{ij}\Big) = -\Gamma_S\Bigg[\frac{\partial f}{\partial S_{ij}} - L_0\partial_i\partial_j\phi - L_1\nabla^2 S_{ij} - \frac{L_2}{2}(\partial_i\partial_k S_{kj} + \partial_j\partial_k S_{ki}) + \Lambda(r,t)\delta_{ij}\Bigg], \tag{29}$$

で与えられる。ここで，輸送係数 Γ_ϕ や Γ_S は定数として扱う。定数 $\Lambda(r,t)$ は，トレースレス $S_{ii} = 0$ を満たすように決まる。ここでは，ネマチック相の流体力学的効果 (nematohydrodynamics) は無視しする。

式 (28) と式 (29) を数値的に解くことで，相分離ダイナミクスを調べることができる。図 7 は図 6 の (c) の領域に温度クエンチした後の濃度と配向の時間発展を示す。上の図の黒い領域は液晶

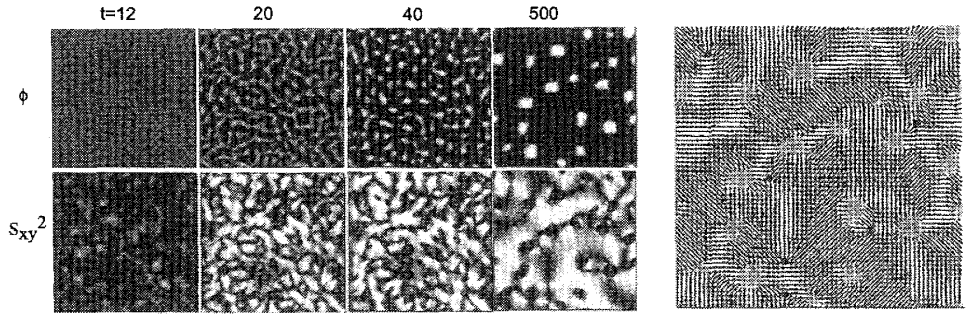

図 7: 図 6 の Nu 領域へ温度クエンチしたときの相分離の時間発展。上が濃度場 (ϕ)，下が配向場 (S_{xy}^2) を示す。右図は $t = 500$ での局所的なダイレクターの方向を示す。矢印の長さは配向秩序パラメーターに比例する。黒点は $\pm 1/2$ の転傾 (disclination) 欠陥を示す。

分子が多い相を示す。下の図は S_{xy}^2 を示す。$S_{xy}^2 = (2S\cos\theta\sin\theta)^2$ であるので，ダイレクターが $\theta = 0, \pi/2, \pi$ でゼロになる。黒い領域はダイレクターが x 軸又は y 軸に垂直又は平行の領域を示す。偏光顕微鏡のクロスニコル像に対応する。初期段階では配向揺らぎが大きく，濃度揺らぎは小さいことがわかる。時間 $t = 20$ では，濃度揺らぎが配向揺らぎによって誘起され，繊維状の相分離構造が現れる。時間とともに繊維状の構造は壊れ，等方相の小滴が現れる。相分離後期ではドメインが時間とともに大きくなる。等方相のドメインは配向場の弾性によって異方的な形になる。下の図ではネマチック液晶に特有な配向欠陥が現れる。

初期段階の相分離の様子は，式 (28) と (29) を線形解析することで議論できる。濃度と配向場をフーリエ変換して線形近似で，濃度揺らぎの構造因子

$$S_\phi = \left| \int (\phi(\mathbf{r}, t) - \phi_0) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \tag{30}$$

と配向揺らぎの構造因子

$$S_S = \left| \int S(\mathbf{r}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \tag{31}$$

を計算することができる。小角の光散乱や x 線散乱などで観測される散乱関数に対応する。図 8 は図 6 の Iu の領域に温度クエンチした直後の初期段階の構造因子 (S_ϕ (a), S_S (b)) と，散乱波数 q の計算結果である。時間とともに，濃度揺らぎ (a) が成長し，その後配向揺らぎが (b) 誘起されることがわかる。濃度揺らぎが相分離を誘起する場合は，散乱関数の極大値を示す波数 (q_{max}) が時間に依存せず一定で，散乱強度が増大する。ドメインの大きさは散乱波数の逆数であるので，初期段階ではドメインの大きさは変化しない。これは等方性流体の Cahn のスピノダル分解と呼ばれている。その後ドメイン内の配向揺らぎが成長する。図 9 は，図 6 の Nu の領域に温度クエンチした直後の初期段階の構造因子 (S_ϕ (a), S_S (b)) と，散乱波数 q の計算結果である。初期段階から配向揺らぎ (b) が成長し，その後濃度揺らぎ (a) が誘起されているのがわかる。配向揺らぎが引き起こすスピノダル分解の場合，時間とともに散乱波数 q_{max} は減少しているのがわかる。つまり，初期段階でさえも，ドメインサイズは時間とともに大きくなることを示す。配向揺らぎは系全体で揺らいでいる。配向揺らぎと濃度揺らぎの結合が，ドメインの成長を促進させる。このような新しいスピノダル分解は，高分子と液晶分子の混合系のもつ特徴の一例である。ここでは，濃度と配向場の勾配の連結項 (L_0) が重要な要因となる。

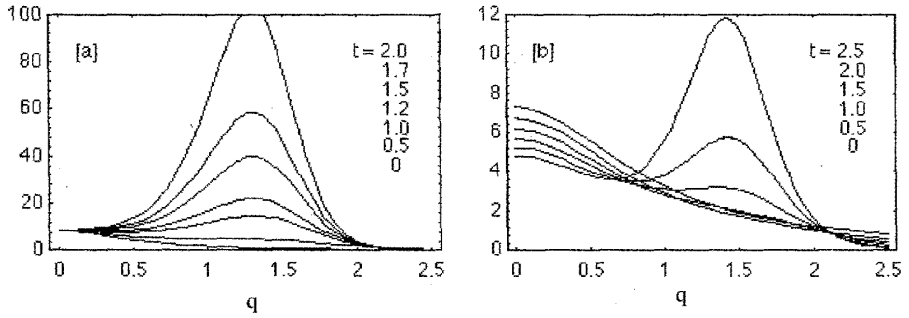

図 8: 図 6 の Iu 領域へ温度クエンチしたときの初期段階の構造因子 (S_ϕ (a), S_S (b)) の時間発展。

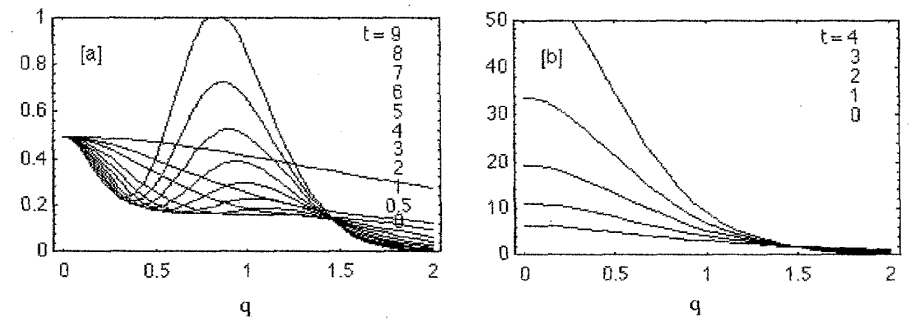

図 9: 図 6 の Nu 領域へ温度クエンチしたときの初期段階の構造因子 (S_ϕ (a), S_S (b)) の時間発展。

その他，液晶分子とコロイド粒子の混合系，液晶分子と界面活性剤分子の混合系，液晶ゲルと液晶分子の混合系などの様々な液晶複合系について，現在研究が進められている。

5　これから液晶を研究する方へ

我々が使っている液晶ディスプレーはシャープ（株）が 1973 年に電卓画面として世界で初めて商品化した。液晶は日本のお家芸といっても過言ではないと多くの人が言う。応用面だけでなく液晶の基礎物性の分野でも多くの偉大な日本人物理家の先人がいる。液晶の偏光顕微鏡写真をみると美しいと思う人が殆どであると思うが，数学的にも実に美しい世界である。配向秩序パラメーターのランダウ展開でネマチック相転移を記述できることは素晴らしいことである。ランダウ・リフシッツの統計力学の教科書にも多くのページで液晶が解説されている。２０世紀の液晶物理は純粋な液晶分子の基礎物性を中心に注目されてきたが，２１世紀の液晶物理は液晶複合系などのソフトマターが大きな柱となると私は思っている。新しい現象や材料はまだまだ存在する。液体と結晶の中間の性質を持つ液晶状態は，素粒子や宇宙の世界にも存在してよいはずである。このサブゼミでは理論的側面ばかりを述べたが，ソフトマターは理論と実験が相補に関係する研究領域である。このサブゼミをきっかけにソフトマターと液晶に興味をもっていただければ幸いである。最後に，このテキストでは多くの重要な項目を割愛していることを付け加えておく。最近は液晶関係の日本語の教科書も増えてきている。そちらを参考にしてもらいたい。

参考文献

[1] *Soft and Fragile Matter*, edited by M. E. Cates and M. R. Evans, Institute of Physics Publishing, Bristol, (2000)：ソフトマター全般の基礎や，いろいろな研究が紹介されている。1999 年夏にイギリス・セントアンドリュースで行われた「ソフトマター夏の学校」のテキスト集。私も聴講者の一人として参加している。

[2] 松山明彦: 日本液晶学会誌, **11**, 174 (2007)：「ソフトマターにおける液晶の基本概念」の総説。この 11 巻ではソフトマター特集号が組まれている。

[3] http://softmatter.jp/：ソフトマター関係の日本でのプロジェクト。ホームページでいろいろな研究が紹介されている。

[4] P. G. de Gennes and J. Prost: *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., (Oxford University Press, Oxford, 1993)：第 1 版は 1974 年に書かれている。1991 年，ドジャンはソフトマター物理の分野でノーベル物理学賞を受賞した。ドジャンがノーベル賞講演タイトルとして“ソフトマター”を用いて以来、この言葉が定着するようになった。

[5] M. L. McMillan: *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971); **6**, 936 (1971)：サブゼミでは取り扱わなかった，スメクチック相の平均場理論。

[6] L. Onsager: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)：不可逆過程の熱力学の基礎となったオンサガーの相反定理の発見によって、1968 年、ノーベル化学賞を受賞した。オンサガーも昔は液晶学者。

[7] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University, Ithaca, 1953)：日本語訳の教科書が大昔はあったが今は絶版になっている。今読んでもすべてが新鮮に感じられる，復刻版にして欲しい教科書の一つである。私は学生のとき，神保町の古本屋で購入した。高分子化学の理論、実験両面にわたる基礎研究で，1974 年にノーベル化学賞を受賞している。ちなみに，フローリーは 1956 年にネマチック相の格子理論も作っている。

[8] A. Matsuyama and T. Kato: *J. Chem. Phys.*, **105**, 1654 (1996); A. Matsuyama, R. M. L. Evans, and M. E. Cates, Phys. Rev. E **61**, 2977 (2000)： 4 章の参考文献。