液晶を物理的に扱うために *

松山明彦

九州工業大学・情報工学部・生命情報工学科 †

Abstract

液晶という言葉は液晶状態を示す。この液晶状態は，低分子液晶，高分子液晶，ブロックポリマー、界面活性剤分子、マイクロエマルジョン、たんぱく質、ウイルス、などの様々な系において現れる。一般に硬い棒状分子（液晶分子）は高温では等方相であるが，温度を下げていくとネマチック相などの液晶相に相転移する。そこでは液晶分子の濃度と液晶分子の配向の，２つの秩序パラメーターが競合することにより，材料の構造やパターンが決定される。

この講座では液晶物理の初級編として，相分離，秩序パラメーター，エントロピーついて述べる。まず最初に，一般的な相分離の話を紹介する。これは，自由エネルギーのエントロピー項とエネルギー項を理解するための助けとなる。その後で，液晶状態を定義するために必要な秩序パラメーターを理解し，自由エネルギーの観点から，なぜ棒状分子が等方相からネマチック相に相転移するかを理解する。ここでは，エントロピーが引き起こすネマチック相を中心に講義する。

キーワード：液晶，排除体積，秩序パラメーター，エントロピー，オンサガー理論，相分離

目次：

I. 自由エネルギーと相分離

II. 自発的な対称性の破れと秩序パラメーター

III. エントロピーが引き起こす秩序相

IV. ソフトマターにおける液晶

---

* 2007 年度液晶学会サマースクールテキスト：物理初級。文献 [3] も参考にしてください。

†URL: `http://iona.bio.kyutech.ac.jp/~aki/`

I. 自由エネルギーと相分離

物質には、気体、液体、固体（結晶）の３つの状態（相）があることはよく知られている。温度や圧力などの状態変数を変えることで３つの状態を変えることができる。大気圧中で温度を０度以下にすると水（液体）は氷（結晶）になるが、温度を上げていくと液体状態になり、１００度以上では蒸発して気体となる。では、なぜ温度を変えるだけで物質は状態を変えるのであろうか？

分子に限らず、物質が自分自身で運動するにはエネルギーが必要である。質量 m の物質が速度 v で運動しているときの運動エネルギーは $mv^2/2$ である。ではこの運動エネルギーはどこから供給されるのであろうか？車で言えば、ガソリンを燃やして車を動かすことに対応している。このガソリンを燃やした時に出るのが熱エネルギーである。熱エネルギーは物質や分子を動かす立役者となる。熱エネルギーは

$$k_B T, \tag{1}$$

で与えられる。ここで、$k_B = 1.97$ cal/mol・K はボルツマン定数、T は絶対温度である。室温 $(T = 300K)$ での熱エネルギーは約 0.6 kcal/mol であることを覚えておくと、なにかと便利である。熱エネルギーが運動エネルギーに変えられると、$k_B T = mv^2/2$ が成り立ち、分子の速度は

$$v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}, \tag{2}$$

となる。例えば、水分子 (H_2O) の質量は $m = 18$g であるので、式 (2) に代入すると室温での速度は約 300m/s となる。実際は他の分子と衝突を繰り返すのでこんなに早い速度で運動しているわけではないが、初速度はとにかく早いのである。

ではなぜ温度を下げると気体から液体に変化するのか？そこでは分子間相互作用が重要となる。一般に２つの分子間に働く相互作用は図１に示すように、２つの分子間の排除体積に起因する斥力項 (Repulsive Interaction) と分散力からくる引力項 (Attractive Interaction) によって与えられる。分子間の引力相互作用の大きさを ϵ とすると、熱エネルギーと分子間相互作用の比が重要な概念となる。分子間相互作用 ϵ が熱エネルギーより十分大きいとき $(\epsilon \gg k_B T)$、分子通しは強く引きあっているので個体的に見える。一方、熱エネルギーが分

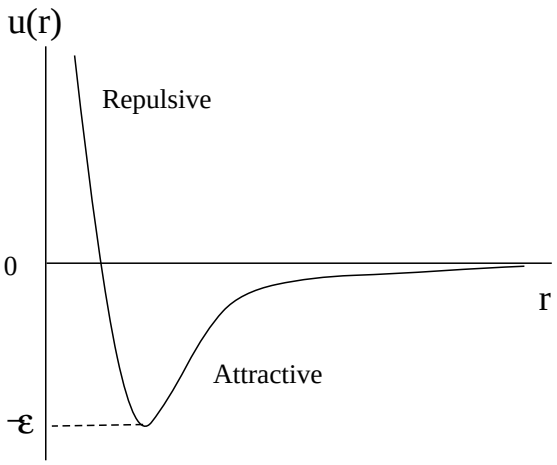

FIG. 1: 分子間相互作用

子間相互作用よりも十分大きいときは ($\epsilon \ll k_B T$)，分子は熱運動に支配され動き回っているので気体的に見える。その中間 ($\epsilon \sim k_B T$) では液体的にふるまう。例えば水の水素 (H) と酸素 (O) を繋いでいる共有結合のエネルギーは数 10(kcal/mol) である。この共有結合を切るには同じぐらいの熱エネルギーが必要である。温度に換算すると数万度程度の熱エネルギーが必要となる。分子間の相互作用エネルギーから考えると分子は引力により集合（凝集）する方がエネルギー的に安定であるようにみえる。しかし、分子の状態を考えるにはもう一つ重要な概念がある。それが、エントロピーである。エントロピー (S) の定義は

$$S = k_B \ln W, \tag{3}$$

である。ここで W は状態数、または場合の数を示す。エントロピーが大きいとは、状態数が大きいことに対応する。与えられた温度と濃度の下で、どのような相が安定であるかは自由エネルギー

$$F = E - TS, \tag{4}$$

を最小にするように、エネルギー (E) とエントロピー (S) の釣り合いで決まる。

２種類の低分子を混ぜた溶液で起こる相分離を例にこの自由エネルギーについて考えよう。この系は正則溶液 (Regular solution) と呼ばれている。簡単にするために、N_a 個の白球（分子 a) と N_b 個の黒球 (分子 b) を $N(= N_a + N_b)$ 個の碁盤の目の上に置く状態数を考えよう。状態数は $W = N!/(N_a!N_b!)$ で与えられる。従って式 (3) に代入し、分子の数は十分大

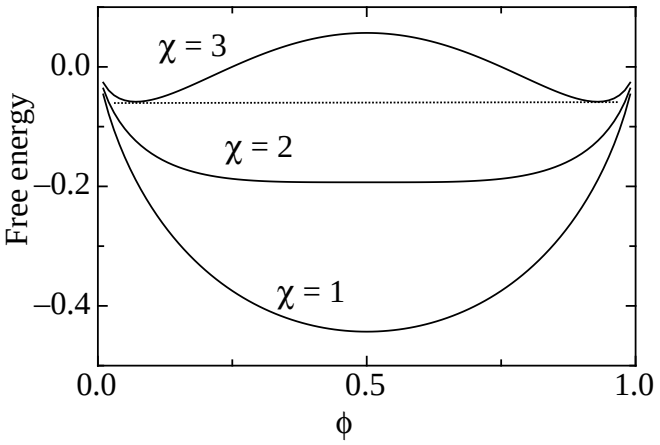

FIG. 2: 自由エネルギーと濃度の関係。分子間相互作用 χ の値が変えてある。

きいとして、スターリングの近似公式 $\ln N! = N \ln N - N$ を用いると、エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln[N!/(N_a!N_b!)], \\ &= -k_B N \Big[\phi \ln \phi + (1-\phi)\ln(1-\phi)\Big], \end{aligned} \tag{5}$$

となる。ここで、$\phi = N_a/N$, $\phi_b = N_b/N$ は、それぞれの分子の体積分率を示す（以下では，簡単のために ϕ を濃度とよぶことにする）。また $\phi + \phi_b = 1$ である。エントロピー項は $\phi = 0.5$ のとき最大値（正）となる。

２つの分子を混ぜたときの分子間相互作用エネルギーを、

$$E/(k_B T N) = \chi\phi(1-\phi), \tag{6}$$

で近似しよう。定数 χ は異なる分子間の相互作用の大きさ $(\epsilon > 0)$ を熱エネルギー $(k_B T)$ で割って無次元化してある：$\chi(\equiv \epsilon/k_B T > 0)$ 。定数 χ の値が大きいほど異なる分子間の相性が悪くなり、同種分子同士が集まる方がエネルギー的に安定となる。濃度 ϕ に対して式 (4) をいろいろな χ の値に対してプロットすると図２のようになる。与えられた温度、濃度の下で、系が安定であるためには自由エネルギーが濃度に対して下に凸である必要があり、熱力学的安定の条件は,$\partial^2 F/\partial\phi^2 > 0$ で与えられる。熱力学的に不安定となる領域 $(\partial^2 F/\partial\phi^2 < 0)$ はスピノダル領域と呼ばれる。分子間の相互作用がない $\chi = 0$ の場合は、$E = 0$ であり，エントロピー項が支配的となる。この場合，自由エネルギーはつねに下に凸の形をしているの

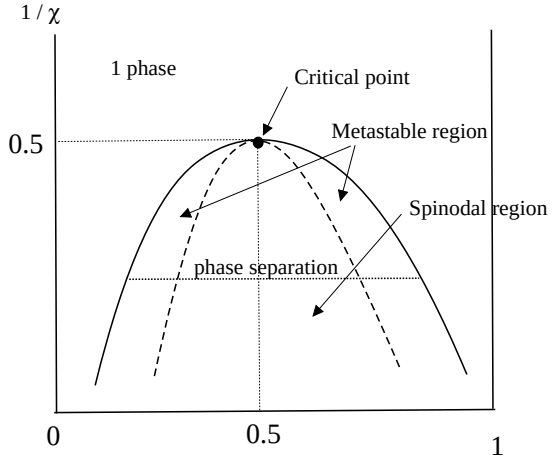

FIG. 3: 正則溶液の共存曲線

ですべての濃度範囲で系は安定である。これは異なる分子が１相の安定な状態で混ざり合った状態を示す。しかし、温度を減少させる (χ の値が大きくなる）と、自由エネルギーにおけるエネルギー項が支配的となり、上に凸の不安定領域が現れる。この温度では、自由エネルギーを最小にする状態は２相に相分離することに対応する。２相分離した各相における濃度は自由エネルギーの共通接線が引ける濃度、または、各相における各分子の化学ポテンシャルが等しくなる濃度によって与えられる。各温度に対して２相共存の濃度をプロットした図を相図という。図３はこうして得られた正則溶液の相図をしめす。実線が共存曲線，波線の内側がスピノダル領域（不安定領域）を示す。高温側では熱エネルギーが大きいのでエントロピー項が支配的であり、２種類の分子は混ざり合った１相状態を示す。温度が減少するにつれて、自由エネルギーにおける分子間相互作用項 (6) が支配的となり、相分離が起こる。このように，エネルギーとエントロピーの兼ね合いで系の安定な状態は決まる。

II.　自発的な対称性の破れと秩序パラメーター

液体的な等方相と完全に秩序化した結晶相との間の中間の対称性をもつ状態を液晶とよぶ。液体的な等方相は，完全な配向（方位）対称性と並進対称性をもち，分子の位置や方位は全く一様に分布している。温度の減少や溶質分子の濃度増加に伴い，より低い対称性をもつ相へ相転移する。すべての空間群の要素の集まりを G_0 とすると，等方相がネマチック相

に相転移する場合，対称性は G_0 から $D(\infty, h) \in G_0$ に減少する。ネマチック相では，完全な配向対称性が破れ，分子の方位が配向ベクトルの方向にそろった一軸対称性を示す。ネマチック相がスメクチック相に相転移する場合は，分子の重心位置に関する連続的な並進対称性が失われ，分子の重心の位置が 1 次元の周期構造をもつようになる。もともとの物質が持っていた連続的な対称性が失われることを，自発的な対称性の破れとよぶ。秩序化が進むにつれて対称性の要素が G_0 から少なくなっていく [1]。

このような液晶構造の記述には並進や配向に関する秩序パラメーターが必要である。秩序パラメーターは結晶や液晶の間の相転移や秩序の程度を記述するための基本的な物理量である。ある位置 $(\mathbf{r})$ での分子の数密度 $(\rho(\mathbf{r}))$ をモード展開したときの振幅を秩序パラメーターとして定義する。すべての並進対称性を含んだ形で分子の数密度分布のフーリエ展開を行なうと，

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \sum_{q_x, q_y, q_z = -\infty}^{\infty} \sigma_{q_x, q_y, q_z} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \tag{7}$$

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L} \big[q_x \mathbf{b_x} + q_y \mathbf{b_y} + q_z \mathbf{b_z} \big] \tag{8}$$

となる。ここで q_x, q_y, q_z は整数，$\mathbf{b_x}$, $\mathbf{b_y}$, $\mathbf{b_z}$ は逆格子ベクトル $(\mathbf{q})$ の基本ベクトルである。式 (8) では秩序相の周期を $L \equiv L_x = L_y = L_z$ とした。ある対称性に対して式 (7) をその対称性を示す基本ベクトルで展開すると，展開の係数が与えられた対称性を記述する秩序パラメーター（並進秩序パラメーター）となる。

例えば，液晶分子がつくるスメクチック A 相では 1 次元の周期性をもち，z 方向を周期の方向とすると数密度 $\rho(\mathbf{r})$ は x, y 座標には依存しない。つまり $\rho(z) = \rho(z + L)$ が成り立つ。式 (7) を $q_x = q_y = 0$, $q_z = \pm 1$ で展開すると

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \big[1 + 2\sigma_s \cos(2\pi z/L) \big], \tag{9}$$

を得る。ここで，$\sigma_s \equiv \sigma_{001} = \sigma_{00-1}$ とし，$\rho_0 = N/V$ は分子の平均の数密度を示す。第 2 項の σ_s がスメクチック相の秩序パラメーター

$$\sigma_s \equiv \big\langle \cos(2\pi z/L) \big\rangle, \tag{10}$$

となる。$\big\langle \cdots \big\rangle$ は Boltzmann-Gibbs 統計に従う平均値を示す。秩序パラメーターが $\sigma_s = 0$ のときは密度 $\rho(\mathbf{r})$ は場所によらず一定の値を持つので等方相を示し，$\sigma_s > 0$ の場合はスメク

チック A 相を示す。

スメクチック相の次に対称性の低い相は，２次元の秩序をもつ柱状相（Columnar）である。この場合，液晶分子の数密度は，x, y 方向に２次元的な周期構造をもつとして $q_z = 0$, $q_x = q_y = \pm 1$ で展開すると，

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \big[1 + 4\sigma_c \cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\big], \tag{11}$$

で与えられる。ここで第２項の σ_c が柱状相の秩序パラメーター

$$\sigma_c \equiv \big\langle \cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\big\rangle, \tag{12}$$

となる。

同様にして３次元の秩序をもつ面心立方格子相 (Fcc) における液晶分子の数密度は，x, y, z 方向の３次元的な周期構造をもつとして $q_x = q_y = q_z = \pm 1$ で展開して，

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \big[1 + 8\sigma_f \cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\cos(2\pi z/L)\big], \tag{13}$$

で与えられる。第２項の σ_f が Fcc 相の秩序パラメーター

$$\sigma_f \equiv \big\langle \cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\cos(2\pi z/L)\big\rangle, \tag{14}$$

である。体心立方構造 (Bcc) や単純立方構造 (Sc) などの結晶構造を示す秩序パラメーターも同様な方法で定義することができる。

分子の配向に関する一軸対称性（ネマチック相）を考慮するための配向秩序パラメーターは，配向秩序の方向と液晶分子の長軸のなす角を θ として，

$$P_2(\cos\theta) = \big\langle \frac{3}{2}(\cos^2\theta - \frac{1}{3})\big\rangle, \tag{15}$$

で定義することができる。ここで紹介した並進や配向の秩序パラメーターの熱平衡状態での値は系全体の自由エネルギーを最小にするように決る。つまりどの程度の秩序を持つかは自由エネルギーのみが知っている。

III. エントロピーが引き起こす秩序相

秩序パラメーターが定義出来たので液晶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。液晶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 をもつ液晶分子の数密度を $\rho(\mathbf{r},\Omega)$ とすると，一般的に自由エネルギー (式 (4)) は第 2 ビリアル近似で

$$\begin{aligned} F/k_BT &= \int \rho(\mathbf{r},\Omega)\ln[\rho(\mathbf{r},\Omega)/\mathrm{e}]d\mathbf{r}d\Omega \\ &\quad -\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1,\Omega_1)\rho(\mathbf{r}_2,\Omega_2)\beta_1(\mathbf{r}_1,\Omega_1;\mathbf{r}_2,\Omega_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2d\Omega_1\Omega_2, \end{aligned} \tag{16}$$

と書くことができる。第 1 項は分子の並進と配向に関するエントロピー (S)，第 2 項は分子間の相互作用エネルギーの項 (E)，$\beta_1 \equiv \exp[U_{12}/k_BT]-1$ 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

$$\int \rho(\mathbf{r},\Omega)d\mathbf{r}d\Omega = N, \tag{17}$$

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 (17) の条件下で，関数 $\rho(\mathbf{r},\Omega)$ で最小化することによって議論することができる。

液晶分子は硬い棒状分子である。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最初の理論は Onsager によって与えられた [2]。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 ($F = -TS$) が構成されている。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 $\rho(\mathbf{r},\Omega) = \rho_0 f(\Omega)$ 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 (16) に代入すると，

$$\begin{aligned} F/k_BT &= -S/k_B, \\ &= \rho_0\Big[\ln[\rho_0/\mathrm{e}] + \int f(\Omega)\ln[4\pi f(\Omega)]d\Omega \\ &\quad +\frac{1}{2}\rho_0\int\int \beta_1(\Omega_1,\Omega_2)f(\Omega_1)f(\Omega_2)d\Omega_1d\Omega_2\Big], \end{aligned} \tag{18}$$

$d\Omega \equiv 2\pi\sin\theta d\theta$ となる。第 1 項は混合によるエントロピー変化をしめす。式 (5) と同じ意味である。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，分子が配向することで減少する。第 3 項は分子間相互作用項である。ここで，棒状分子間の相互作用として，

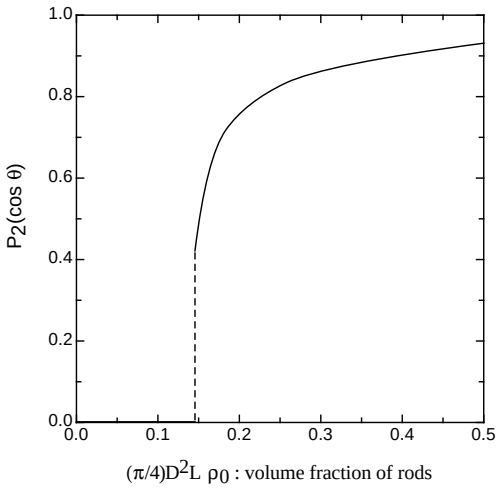

FIG. 4: 棒状分子 ($L/D = 50$) の等方相 – ネマチック相の 1 次相転移。縦軸は配向秩序パラメーター，横軸は棒状分子の体積分率 ($(\pi/4)D^2L\rho_0$) を示す。

引力項は無視して分子間の排除体積だけを考慮することにする。この場合，第 3 項は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_{tr}) を示す。式 (18) 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]。２つの棒状分子間の排除体積 (β_1) は

$$\beta_1(\Omega_1, \Omega_2) \approx 2L^2 D \sin\gamma(\Omega_1, \Omega_2), \tag{19}$$

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

$$\sin\gamma(\Omega_1, \Omega_2) \simeq \frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32} P_2(\cos\theta_1) P_2(\cos\theta_2), \tag{20}$$

で近似する。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 の値は減少し並進のエントロピー (S_{tr}) は大きくなる。

ある与えられた熱力学的条件下での熱平衡状態は系の自由エネルギー (式 (18)) を最小にするように決定される。すなわち系のエントロピーが最大となる。式 (20) を式 (18) に代入し，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 4 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

$$\phi_{NI} = 7.28(D/L), \tag{21}$$

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。濃度 (ϕ) に対して自由エネル

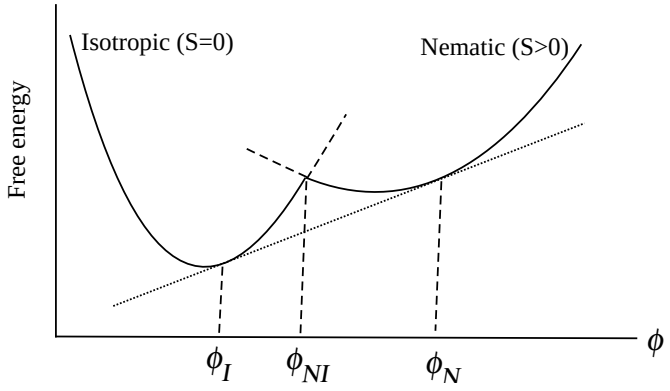

FIG. 5: 棒状分子溶液の自由エネルギー (F) と棒状分子濃度 (ϕ) の関係

ギー (18) を書くと図 5 の様になる。相転移濃度の低濃度側 ($\phi < \phi_{NI}$) では、等方相の自由エネルギー ($S = 0$) が安定であるが、高濃度側 ($\phi > \phi_{NI}$) ではネマチック相の自由エネルギー ($S > 0$) の方が等方相の自由エネルギーよりも低くなる。相転移濃度 (ϕ_{NI}) で、等方相の自由エネルギーからネマチック相の自由エネルギーへ不連続に移り変わる。2 章で議論したように、自由エネルギーに共通接線が引ける濃度が存在する。この間の濃度では等方相 (ϕ_I) とネマチック相 (ϕ_N) の 2 相に相分離する。これらの相分離はポリ γ-ベンジル-L-グルタメート (PBLG）などの棒状の高分子液晶溶液で観測されている。

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 6 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 ($S_{tr} > S_{or}$)，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（アルダー転移)。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

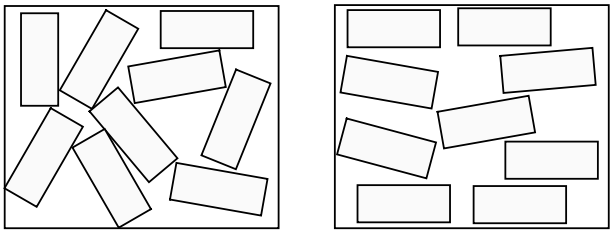

FIG. 6: 棒状分子の同じ濃度（同じ体積分率）での等方相（左）とネマチック相（右）を示す。どちらが安定か？等方相では，分子の配向対称性は最大であるが，個々の棒状分子を動かすためには隣の分子が邪魔をするので自由に動ける領域は少ない。一方，ネマチック相では配向対称性が破れることによる配向のエントロピー (S_{or}) は減少するが，分子が配向し各分子が配向軸方向に自由に動くことが出来る。つまり分子が配向することで十分な並進エントロピー $S_{tr}(\rho)$ を確保することが出来，$S_{tr}(\rho) > S_{or}(\rho)$ となる。熱平衡状態ではエントロピーが自由エネルギーを最小にしネマチック相が安定となる。

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し，硬い個体となる。それに対して，エントロピーが引き起こす秩序相は柔らかい。

IV. ソフトマターにおける液晶 [3]

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が作る様々な複合系を意味する。このようなソフトマターが作る液晶構造は我々の日常生活と密接に関係している。図 7 は多成分で複雑な構造をもつソフトマターの世界を示している。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ている。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

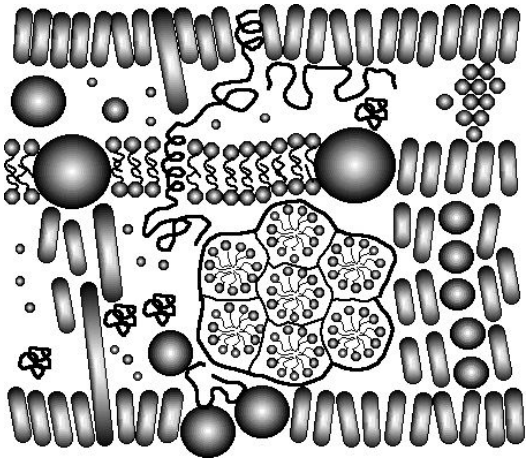

FIG. 7: 多成分で複雑な構造をもつソフトマターの世界。複数の物質を組み合わせることで新しい現象が生まれる。

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。

---

[1] P. G. de Gennes and J. Prost: *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford (1993)

[2] L. Onsager: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)

[3] 松山明彦: 日本液晶学会誌, **10**, 215 (2006)