ソフトマターにおける液晶の基本概念 *

Basic Concepts of Liquid Crystals 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 ‡

(Dated: July 5, 2006)

ソフトマターとは，単純液体や硬い個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。粘弾性挙動をともなう秩序化，対称性の破れと関係した長い緩和現象，様々な分子のつくる自己会合構造などはソフトマターの特徴である。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。この総説では，ソフトマターがつくる液晶状態と，それを理解する上で重要な構造的相互作用，秩序パラメーター，エントロピーの３つの基本的概念について述べる。

キーワード：ソフトマター，液晶，排除体積相互作用，秩序パラメーター，エントロピー，液晶複合系，平均場理論

I. はじめに

「液晶」７月号はソフトマターの特集号である。ソフトマターにおける液晶とは何か，通常の液晶と何が同じで何が違うのか？この特集号を読んで，少しでも興味を持って戴ければと思う。原稿依頼を受けてこの総説の目的をどこにするかということでずいぶん頭を悩ませた。「ソフトマターと液晶」というテーマはあまりにも取り扱う範囲が広く，すべてを解説することは不可能である。そこでこの総説（ミニ総説）では，ソフトマターにおける液晶を理解するために必要な基本的概念を中心に，特に初学者を意識して書くことにする。この総説に続く記事を読む上での助けになればと思う。さらに企業や大学で，研究室に新しく配属された人が，液晶辞典を片手にして読む物理的基礎のための解説記事になればと願う。編集委員会から与えられた原稿依頼時での仮題は「ソフトマターにおける現象論」であった。以下では，液晶の平均場理論の大枠（４，５章）と，ソフトマターにおける液晶（２，３，６章）について述べていく。

II. 第２の液晶産業

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が，厳密な定義は難しい。「ソフトマター」＝「エントロピーの大きな物質」と定義するとすべてを網羅できるであろう。英語では，固体のような硬い凝縮物質を Hard Condensed Matter と呼ぶのに対して，柔らかい凝縮物質を Soft Condensed Matter と呼ぶ。ドジャン (de Gennes) は，磁性体や液体などの系で起こる秩序 – 無秩序相転移現象のための理論的方法が液晶や高分子などのソフトマター系に一般的に応用することができることを発見して，1991 年にノーベル物理学賞を受賞した [1–3]。当時は複雑液体 (Complex fluids) とソフトマターという言葉が並行して使われていたが，その後ソフトマターに落ち着いた。ドジャンの言葉で言うと,「複雑」よ

---

*日本液晶学会誌　２００６年７月号掲載

†Electronic address: matuyama@bio.kyutech.ac.jp

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

り「柔らかい」方が親しみやすいそうである。その後ソフトマターは物理学における大きな研究テーマとなり，現在ナノテクノロジーなどの応用分野でも注目されている。学術雑誌 *Phys. Rev. E* でソフトマターという言葉が使われ始めたのは少し遅い 2001 年になってからである。日本物物理学会でソフトマター分科ができたのは 2003 年，日本液晶学会では 2005 年にソフトマター研究フォーラムができた。ちなみに 1987 年編集の液晶辞典 [4] にはソフトマターという言葉がないのは納得できる。

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。「鉄は柔らかい」というラジオ CM があるが，これは鉄の融点を超えた高温での液体状態の話である。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。この総説で取り上げる例の多くはエントロピー的相互作用である。

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

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

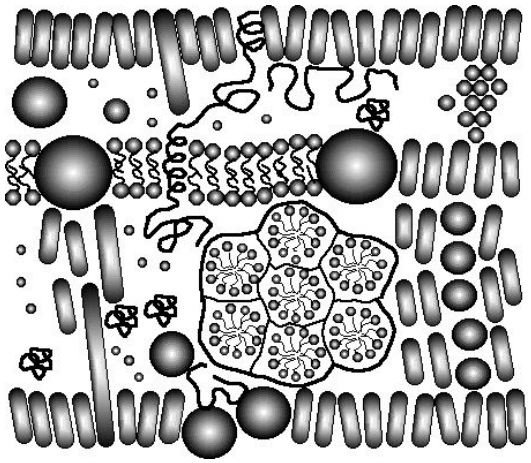

FIG. 1: 多成分で複雑な構造をもつソフトマターの世界。複数の物質を組み合わせることで新しい現象が生まれる。

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 [5]。

ソフトマターが作る様々な物性は我々の日常生活と密接に関係している。図 1 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 [6, 7]。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 [8]。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 [9]。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 [10] や，液晶分子とコロイド粒子の混合系 [11] 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。

その他，ソフトマターについての解説は好村氏の総説 [12] を読むとよい。

III. 単純な相互作用と構造的な相互作用

ソフトマターはその名前から解るように柔らかく，応力下で簡単に変形することができる。スメクチック液晶のヤング率は約 10^7 [Nm^{-2}] であり，通常の物質よりも 4 桁程小さい値を持つ。ソフトマターにおける代表的な相互作用は，単純な相互作用 (simple interaction) と，分子や分子集合体がもつ「丸い」や「長細い」などの形に起因した構造的な相互作用 (structural interaction) の 2 つに分類される。前者の単純な相互作用とは，ファン・デア・ワールス相互作用 ($\sim k_BT$)，イオン相互作用（$\sim 100k_BT$)，双極子・双極子相互作用，水素結合 ($\sim 10k_BT$）などがある。ちなみに熱エネルギーは室温 ($T = 300$ [K]) で $k_BT \simeq 0.5 \times 10^{-20}$ [J]=0.6 [kcal/mol] である。後者の構造的相互作用は，分子や分子集合体の形に依存した排除体積効果によって作られ，熱エネルギー程度の大きさを持つ。

ソフトマターは多くの原子や分子からなる巨視的な構造体で作られた階層構造を持つ。例えば，界面活性剤分子の自己集合体であるミセルのような構造体を考えればよい。これらの構造体は平均化された相互作用を通してその構造を維持する。分子間に働く単純な相互作用と構造的な相互作用の違いは，微視的と巨視的の間のクロスオーバーと関係している。例えば 2 つの界面活性剤分子間のファン・デア・ワールス相互作用は分子間距離が数 $\mathring{A}$ 離れると無視出来るが，ミセルやコロイド粒子のような大きな分子間では，排除体積効果による相互作用が分子サイズとほぼ同程度の数百 $\mathring{A}$ にまでおよぶ。個々の分子の集合体は単純な相互作用によって作られるが，集合体の間には構造的な相互作用が新たに作られ階層構造を形成する。このような構造的相互作用はソフトマターにおける液晶構造の安定性において極めて重要である。

構造的相互作用の例として枯渇相互作用 (depletion interaction) がある。共通良溶媒中のコロイド粒子と非吸着高分子の混合系において，高分子を混合していくと，枯渇相互作用によって相分離が引き起こされる [13]。このような非特異的で幾何学的な枯渇相互作用は，1954 年に Asakura と Oosawa[14, 15] によって初めて紹介された。1990 年代ごろから特に物理のコロイド分野で注目されるようになってきた。図 2 に示すように，各コロイド粒子のまわりには高分子の重心が入ることができない枯渇領域が存在する。その領域の大きさは高分子の慣性半径に比例する。高分子がその領域に入るためには高分子の形態エントロピーをかなり損失するので，高分子はその領域には侵入することができない。もし 2 つの枯渇領域が重なると，系全体における高分子の並進エントロピーが増加し（自由エネルギーを下げる），高分子が存在する周りの溶液と重なった領域の間に浸透圧差が生じコロイド粒子同士を引きつける。高分子の濃度が増加するにつれて，このコロイド粒子間の引力相互作用は大きくなり，コロイド粒子が多い相とコロイド

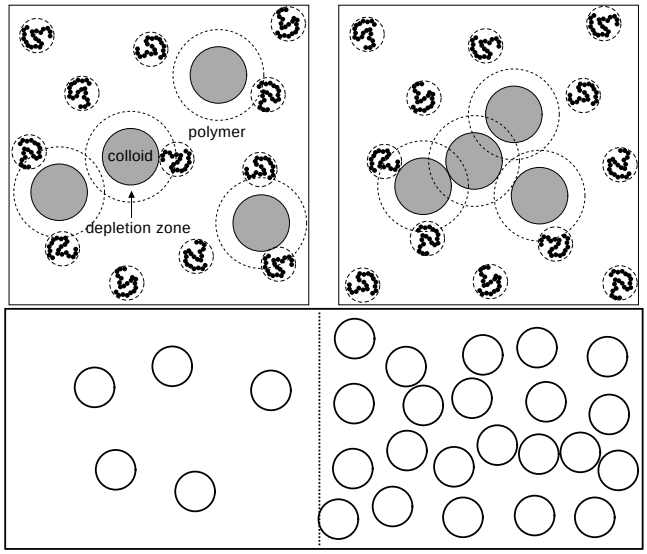

FIG. 2: コロイドと高分子の混合系の枯渇相互作用。高分子の重心はコロイドのまわりの点線の領域内には入ることができない。コロイド粒子が近づきこの領域が重なると，溶液中で高分子が動くことが出来る領域が増える。コロイド粒子が凝集することで，高分子の並進エントロピーが増加し自由エネルギーを下げる。すなわち高分子を混ぜるだけでコロイド粒子間には引力が働くことになる。これが枯渇相互作用である。気体分子間に働くファン・デア・ワールス相互作用は気体相と液体相の相分離を引き起こすが，コロイド粒子と高分子混合系の場合は下の図のように異なる体積分率をもつ２つの液体相に分離する。下の図では高分子は示していないが，コロイドの濃度の低い相に高分子がたくさん存在する。

粒子が少ない相に２相分離する [16]。コロイド粒子の半径を R_c，高分子の慣性半径を R_g とすると，この枯渇相互作用は

$$F_{dep}/k_BT \simeq -\frac{3}{2}\phi_p\left(\frac{R_c}{R_g}\right), \tag{3}$$

で与えられる。ここで ϕ_p は高分子の体積分率である。例えばこの引力相互作用は，$R_c/R_g = 5$, $\phi_p = 0.1$ のとき $-0.75k_BT$（熱エネルギーと同程度の大きさ）となり，安定性を議論するうえで重要な相互作用になる。粒子サイズの比が大きいほど，大きな引力を生み出す構造的相互作用の例である。

枯渇相互作用の概念はタンパク質の結晶化においても重要である。沈殿誘発剤として高分子 (PEG) がタンパク質溶液に加えられ，相分離を誘起し最終的にタンパク質の結晶化を引き起こす [17]。そこでは，タンパク質溶液の第２ビリアル係数は小さく負の値をもち，タンパク質粒子間に引力が働く。最近では界面活性剤分子がつくるベシクル構造やラメラ構造の中でのタンパク質の結晶化が注目されている [18, 19]。血液中で赤血球が柱状に凝集する現象も [20]，枯渇相互作用で説明できる：すなわち、血液中におけるタンパク質濃度が増加するにつれて，枯渇相互作用によって赤血球の間に引力が働き凝集する。高分子とコロイド（タンパク質）粒子の混合系における液体相（コロイドの無秩序相）や結晶相の存在において重要な特長は，ファン・デア・ワールス力や電荷等による引力相互作用と枯渇相互作用の到達距離である [16]。Yukawa ポテンシャルを用いた計算機シミュレーション [21, 22] や理論的解析 [23–25] によると，コロイド粒子間の引力相互作用の到達距離が十分短い短距離引力の場合，液体相 – 結晶相の２相分離が起こり，長距離引力を持つ場合は，液体相 – 結晶相の２相分離に加えて，液体相と液体相の２相分離が現れることが報告されている。

枯渇相互作用は長い棒状分子の溶液に高分子を加えていく場合でも重要である。図 2 の球状コロイド粒子を棒状コロイド粒子に変えると、棒状分子の周りに作られる枯渇領域の重なりが棒状分子間に引力を引き起こし，棒状分子を凝集させる [26]。棒状分子間に働くこの引力相互作用は棒状分子が平行に並んでいるほど大きい。図 3 は棒状分子 (TMV) 溶液と高分子（コンドロイチン硫酸）の混合系の透過型電子顕微鏡写真を示す。高分子を加えることで棒状分子が凝集する。さらに多くの高分子を加えていくと棒状分子が多いネマチック相と高分子の多い等方相の２相に相分離し，図 4 で示したような相図になる [27–29]。高分子濃度の増加につれて２つの共存相の濃度差が大きくなる。高濃度側の液晶相では，スメクチック相など他の液晶相も観

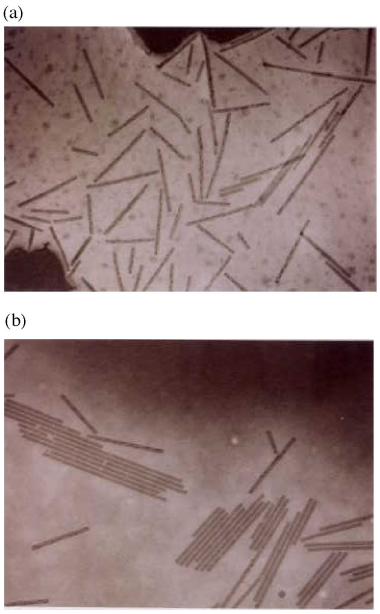

FIG. 3: (a) コンドロイチン硫酸がはいっていない TMV 溶液の等方相の透過型電子顕微鏡写真。(b) コンドロイチン硫酸を加えて TMV が凝集した状態。TMV の長さは 300nm。（写真提供：お茶の水女子大学・今井正幸氏 [26]）

測されている [30]。棒状分子 (fd virus) と球状粒子（ポリスチレンラテックス）の混合系では，球状分子の増加につれてミクロ相分離が起こることも観測されている [31, 32]。

構造的相互作用のもう一つの例は，膨潤ラメラ相（L_α）を形成する膜間にはたらく Helflich 相互作用である [33]。水中で界面活性剤分子が作るラメラ膜間には，膜の揺らぎに起因した膜間の排除体積効果から生じる，エントロピー的な相互作用が存在する。これを Helflich 相互作用と呼ぶ。この隣り合う膜間の排除体積によって膜の層圧縮弾性率が維持されている。２つの膜間の距離を L, 界面活性剤分子の２分子膜の厚さを d とすると，膜面積あたりの Helflich 相互作用は

$$F_{Hel}/k_BT = \frac{3\pi k_BT}{128\kappa(L-d)^2}, \tag{4}$$

で与えられる。ここで，κ は膜の曲げ弾性率である。この膜間に高分子やコロイド粒子を混合することによって膜の

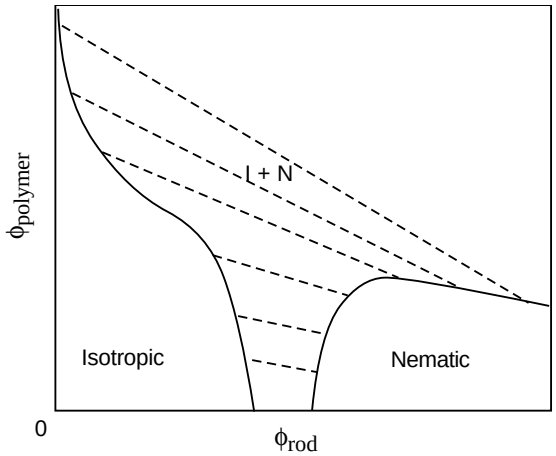

FIG. 4: 棒状分子と高分子の混合系の相図の例。縦軸は高分子の濃度，横軸は棒状分子の濃度を示す。実践は共存曲線，点線は等方相 (I) とネマチック相 (N) の共存領域を示す。

安定性が変わる。この複合系では，膜近傍において高分子の重心が入ることができない枯渇領域が存在する（図 5）。イオン相互作用など考えない簡単な系の高分子の希薄な領域での自由エネルギー (F) は，膜間における高分子と溶媒（水）の混合自由エネルギー (F_{mix}) と膜間の Helflich 相互作用 (式 (4)) の和

$$F = AF_{Hel} + F_{mix}, \tag{5}$$

で与えられる [34]。ここで，A は膜の表面積を示す。良溶媒条件下で高分子と溶媒の混合自由エネルギーは，高分子溶液の Flory-Huggins 理論 [35] を用いて，

$$F_{mix}/k_BT = V_e\Big[(1-\phi_e)\ln(1-\phi_e) + \frac{\phi_e}{n}\ln\phi_e\Big], \tag{6}$$

となる。第１項は溶媒分子の並進エントロピー，第２項は高分子の並進エントロピーを示す。ここで n は高分子のモノマー数，$V_e = A(L-d)$ は高分子の重心が自由に動ける領域の体積を表す。体積 V_e 中の高分子の体積分率は $\phi_e = a^3n/V_e = L\phi_p/(L-d-2R_g)$ で与えられ，a^3 は高分子のモノマーの体積，$\phi_p = a^3n/AL$ は高分子の体積分率を示す。膜の体積分率は幾何学的に $\phi_s = d/L$ で与えられる。膜の層圧縮弾性率は，膜の内外で高分子の化学ポテ

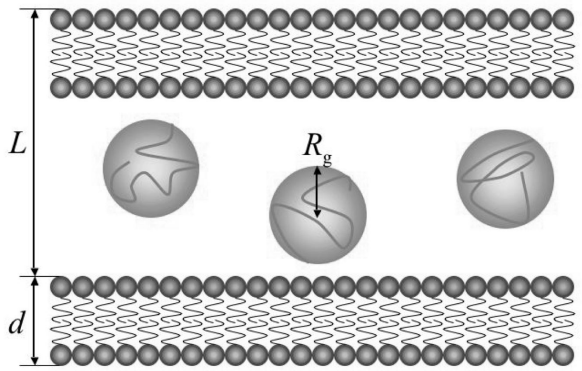

FIG. 5: ラメラ膜と高分子の混合系。膜の層圧縮弾性率は Helflich 相互作用によって維持されているが，高分子を混ぜることで膜の安定性が変わる。

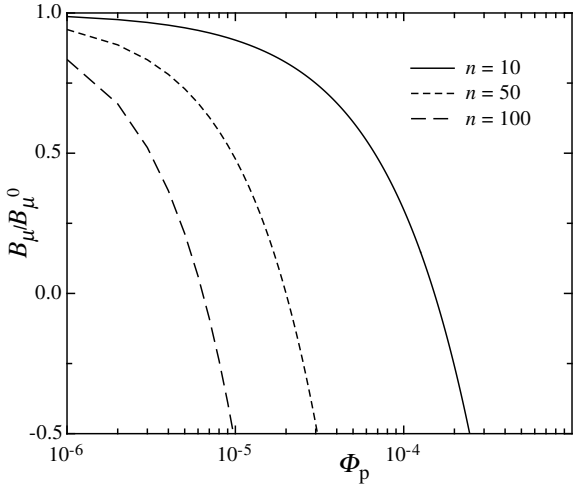

FIG. 6: ラメラ膜と高分子の混合系の層圧縮弾性率 (B_μ) と高分子の希薄領域での高分子の体積分率 (ϕ_p) の関係を示す。縦軸は高分子が存在しないときの膜の層圧縮弾性率 (B_μ^0) で規格化してある。$\phi_s = 0.04$, $d = 30\mathring{A}$, $R_g/5 = n^{3/5}$ で計算した。各曲線は高分子のモノマー数 (n) が変えてある。大きな高分子ほど層圧縮弾性率は小さい。

ンシャル (μ) が一定の条件下で，

$$B_\mu = L\Big(\frac{\partial^2 F}{\partial L^2}\Big)_\mu, \tag{7}$$

から計算することができる。式 (4) と (6) を用いて高分子の希薄溶液で B_μ を計算すると，図 6 のようになる。各曲線は高分子のモノマー数 (n) が変えてある。高分子濃度の増加につれて，層圧縮弾性率が減少し負になる。自由エネルギーの膜厚 (L) に対する 2 階微分が負になる点で，熱力学的な不安定性が生じ，膜の崩壊や巨視的な相分離が起こる [36, 37]。高分子の分子量 (n) が大きいほど，膜間での高分子の並進エントロピーが減少するので，同じ濃度では n が大きいほど層圧縮弾性率は減少する。電荷の効果 [38, 39] や高分子を膜に結合させることによる膜の安定性の問題 [40] は，生体膜の物性を考える上でも重要である。

IV. 自発的な対称性の破れと秩序パラメーター

ソフトマターのほとんどは，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メソフェーズ（液晶相）を形成する。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。2 軸性のネマチック相では $D(2, h) \in G_0$ となる。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。スメクチック液晶では対称性の違いにより，アルファベット順で A 相から分類されている。AB ブロックポリマー系 [41, 42]，界面活性剤系 [43–46]，サーモトロピック液晶系 [47–50] における相分離は，分子の慣性半径程度のミクロスケールで起こり，液体状態において，ラメラ相，立方晶相，六方晶相などの様々な対称性を持つ液晶相を形成する。

このようなソフトマターのつくる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。一般的に秩序パラメーターの定義で必要なことは以下のようなことである。(1) 相の対称性を決める，(2) その対称群の既約表現の逆格子ベクトル ($\mathbf{q}$) を決める。(3) ある位置 ($\mathbf{r}$) での分子の数密度 ($\rho(\mathbf{r})$) をこの基本ベクトルで展開すると，展開の係数が秩序パラメーターとなる。ここでは，連続場（濃度）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している。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，

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \sum_{q_x,q_y,q_z=-\infty}^{\infty} \sigma_{q_x,q_y,q_z} \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}), \tag{8}$$

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L}\big[q_x\mathbf{b_x} + q_y\mathbf{b_y} + q_z\mathbf{b_z}\big] \tag{9}$$

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 (9) 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 (8) 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 (8) を $q_x = q_y = 0$, $q_z = \pm 1$ で展開すると

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0\big[1 + 2\alpha\sigma_s\cos(2\pi z/L)\big], \tag{10}$$

を得る。ここで，$\rho_0 = N/V$ は分子の平均の数密度を示し，第 2 項の σ_s がスメクチック相の秩序パラメーター

$$\sigma_s \equiv \big\langle \cos(2\pi z/L)\big\rangle, \tag{11}$$

となる。$\langle\cdots\rangle$ は Boltzmann-Gibbs 統計に従う平均値を示す。秩序パラメーターが $\sigma_s = 0$ のときは等方相，$\sigma_s > 0$ はスメクチック A 相を示す。式 (10) における係数 α は，McMillan によって導入された異方的な相互作用を示す現象論的なパラメーターである [51]。球対称なファン・デア・ワールス相互作用では記述できない液晶分子間の異方的な相互作用を示す。この定数 α は分子のサイズ R（あるいはアルキル鎖の長さ）と $\alpha = \exp[-(\pi R/L)^2]$ の関係があり，スメクチック相の周期 L が大きくなるほど α の値は大きくなる。この α の値が大きいほど液晶分子間の引力相互作用が大きいことを示す。（McMillan の元の理論では定数 α は $\alpha \equiv 2\exp[-(\pi R/L)^2]$ と定義されていたが，式 (10) では係数 2 は外に出してある。）

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，

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0\big[1 + 4\alpha\sigma_c\cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\big], \tag{12}$$

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

$$\sigma_c \equiv \big\langle \cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\big\rangle, \tag{13}$$

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，

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0\big[1 + 8\alpha\sigma_f\cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\cos(2\pi z/L)\big], \tag{14}$$

で与えられる。第 2 項の σ_f が Fcc 相の秩序パラメーター

$$\sigma_f \equiv \big\langle \cos(2\pi x/L)\cos(2\pi y/L)\cos(2\pi z/L)\big\rangle, \tag{15}$$

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 [52, 53]。

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

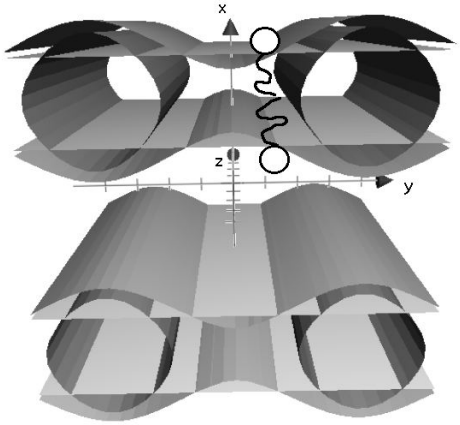

FIG. 7: 界面方程式 (18) から計算した界面の構造の一例。ラメラ相 $(0.2+0.4\cos(x)=0)$，共連続ラメラ相 $(0.2+0.8\cos(x)+0.4\cos(y)=0)$，正方晶相 $(0.2+0.2\cos(x)+0.2\cos(y)=0)$ の構造を示す。界面活性剤分子が作る 2 分子膜の場合は，界面は界面活性剤分子の親水基と水の間の境界を意味する。

晶分子の長軸のなす角を θ として，

$$P_2(\cos\theta)=\langle\frac{3}{2}(\cos^2\theta-\frac{1}{3})\rangle, \tag{16}$$

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。一方，数密度（粒子数）は系全体に渡って保存されている:

$$\int(\rho(\mathbf{r})-\rho_0)d\mathbf{r}=0.$$

前者を非保存系秩序パラメーター，後者を保存系秩序パラメーターとよぶ。磁性体の磁化率は前者である。このような 2 種類の秩序パラメーターを使うことでソフトマターにおける様々な液晶相が定義できる。

ソフトマターにおける構造相転移において，界面の波打ちに起因する対称性の破れによっても様々な液晶秩序が存在する。例えば，水中での界面活性剤分子の自己会合系は，ラメラ相，共連続相，正方晶相，立方晶相，六方晶相などのミクロ相分離構造をもつ [8]。これらの相構造は，サーモトロピック液晶系やブロックポリマー系などでも観測される。このような構造を記述するには界面の方程式を用いて秩序パラメーターを定義できる。ここでは，ラメラ相 (Lamellar) と正方晶相 (Tertagonal) のための秩序パラメーターを紹介しよう。簡単のために $x-y$ 平面上での界面の方程式を考える。界面は z 方向には無限に広がっているとすると，界面は $\psi(x,y)=0$ で与えられる。ここで $\psi(x,y)$ はラメラ構造中では正，周りの水中では負の値を持つとする。関数 $\psi(x,y)$ をフーリエ展開すると，

$$\psi(x,y)=\sum_{p,q=-\infty}^{\infty}\psi_{pq}\exp\left[i\frac{2\pi}{L}(px+qy)\right], \tag{17}$$

となる。ここで，p, q は整数である。式 (17) を p, q に関して最初の 2 つの項だけ書くと界面の方程式は，

$$\psi(x,y)=\psi_{00}+\psi_{10}\cos(2\pi x/L)+\psi_{01}\cos(2\pi y/L)=0, \tag{18}$$

となる。ここで，ψ_{00} は定数であり，係数 ψ_{10} と ψ_{01} がラメラ相や正方晶相を記述する秩序パラメーターになる。$\psi_{10}\neq 0$, $\psi_{01}=0$(あるいは，$\psi_{01}\neq 0$, $\psi_{10}=0$）のとき，式 (18) はラメラ相を示す。正方晶相は $\psi_{10}=\psi_{01}\neq 0$, で表される。$\psi_{10}\neq 0$, $\psi_{01}\neq 0$ のときは，Lamellar と Tetragonal 構造の中間相（ラメラ膜が波打っている相：共連続ラメラ相）を示す。係数 ψ_{10} と ψ_{01} が小さいときは界面は消え，ψ_{00} の符合により水あるいは界面活性剤分子の分散した 1 相の状態を示す。図 7 は界面方程式 (18) から計算した界面の構造の一例を示す。モード展開のもっと高次の係数の時間発展を考えることで，ダブルジャイロイドや六方晶構造などの時間発展を記述することができる [54]。

V. 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 (1)) は密度汎関数理論の第 2 ビリアル近似で

$$\begin{aligned} F/k_BT &= \int \rho(\mathbf{r},\Omega)\ln[\rho(\mathbf{r},\Omega)/\mathrm{e}]d\mathbf{r}d\Omega \\ &\quad -\frac{1}{2}\int\int \rho(\mathbf{r}_1,\Omega_1)\rho(\mathbf{r}_2,\Omega_2) \\ &\quad \times\beta_1(\mathbf{r}_1,\Omega_1;\mathbf{r}_2,\Omega_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2d\Omega_1\Omega_2, \quad (19) \end{aligned}$$

と書くことができる [55]。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

$$\int \rho(\mathbf{r},\Omega)d\mathbf{r}d\Omega = N, \quad (20)$$

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 (20) 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。すべての秩序相の秩序パラメーターを自由エネルギーに組み込んで相転移を議論することは原理的には可能である。密度汎関数理論 [56–60] や計算機シミュレーション [61, 62] によって棒状分子溶液の相図が計算されている。実験的にも棒状分子溶液のスメクチック相，柱状相，コレステリック相などが観測されている [63]。

ここではまず，分子の配向に関しては一様であるが並進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 $\rho(\mathbf{r},\Omega) = \rho_0 f(\mathbf{r})$ と書くことができる。式 (19) に代入するとエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= -k_B\int \rho(\mathbf{r})\ln[\rho(\mathbf{r})/\mathrm{e}]d\mathbf{r}, \\ &= -k_B\Big[\rho_0\ln[\rho_0/\mathrm{e}] + \rho_0\int f(\mathbf{r})\ln f(\mathbf{r})d\mathbf{r}\Big], \quad (21) \end{aligned}$$

となる。第 1 項は液晶分子の並進エントロピー，第 2 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。等方相では $f(\mathbf{r}) = 1$ であるので，式 (21) の第 2 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 2 項は有限の値で残る。秩序化が進行するにつれてエントロピー (S) は小さくなる。式 (19) のエネルギー項は第 2 ビリアル近似で 2 つの分子間の引力相互作用を考えることで与えられる。一例として，

$$E/k_BT = -v_0\nu(\sigma_i\rho_0)^2, \quad (22)$$

を考えよう [3]。ここで v_0 は液晶分子の体積，$\sigma_i (i = s, c, f)$ は秩序パラメーター，$\nu \equiv \nu_0/k_BT$ は液晶分子間の引力相互作用エネルギー (ν_0) を温度で割って無次元化した相互作用パラメーターである。棒状分子の体積分率 (ϕ) は，$\phi = v_o\rho_0$ で与えられる。秩序パラメータが大きいほどエネルギー項は負の値に大きくなる。濃度の増加につれて，秩序化することでエネルギー項 (E) がエントロピー項をうわまわり自由エネルギーを下げ，等方相より秩序相が安定になる。式 (22) は引力モデルと呼ばれている。サーモトロピック液晶の等方相 – ネマチック相転移の Maier-Saupe 理論 [64] や，ネマチック相 – スメクチック相転移の McMillan 理論 [51] は，$\phi = 1$ としたときの引力モデルに対応する。

スメクチック相の秩序パラメーターは分布関数を使って，

$$\sigma_s = \int \cos(2\pi z/L)f(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (23)$$

で計算することができる。図 8 は式 (21) と (22) を用いて計算した等方相 – スメクチック相の 2 次相転移を示す。縦軸はスメクチック相の秩序パラメーター，横軸は棒状分子の濃度を示す。McMillan 理論では，等方相 – スメクチック相の相転移は液晶分子のアルキル鎖の長さによって 1 次相転移にも 2 次相転移にもなることが示されている。同じ議論は，McMillan 理論のように式 (22) をネマチック相の配向秩序パラメーターとスメクチック相の並進秩序パラメーター σ_s を用いて 2 次の項まで展開することで可能である [65]。

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

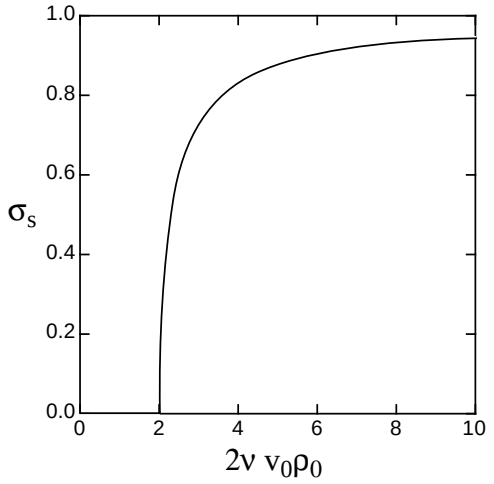

FIG. 8: 等方相 − スメクチック相の２次相転移。縦軸はスメクチック相の秩序パラメーター，横軸は $2\nu(v_0\rho_0)$ を示す。$v_o\rho_0$ は液晶分子の体積分率である。

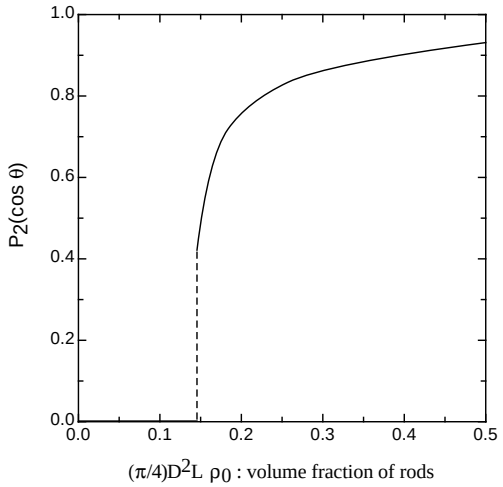

FIG. 9: 棒状分子 $(L/D = 50)$ の等方相 − ネマチック相の１次相転移。縦軸は配向秩序パラメーター，横軸は棒状分子の体積分率 $((\pi/4)D^2L\rho_0)$ を示す。

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 [66]。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。すべての秩序相を斥力モデルで記述することは現在でも難問の一つである。

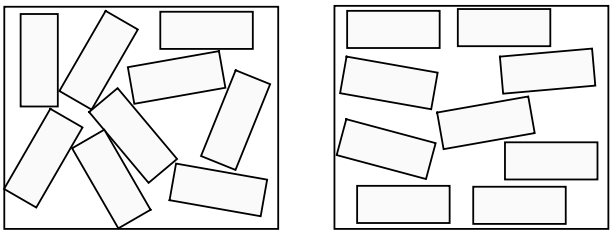

FIG. 10: 棒状分子の同じ濃度（同じ体積分率）での等方相（左）とネマチック相（右）を示す。等方相では，分子の配向対称性は最大であるが，個々の棒状分子を動かすためには隣の分子が邪魔をするので自由に動ける領域は少ない。一方，ネマチック相では配向対称性が破れることによる配向のエントロピー (S_{or}) は減少するが，分子が配向し各分子が配向軸方向に自由に動くことが出来る。つまり分子が配向することで十分な並進エントロピー $S_{tr}(\rho)$ を確保することが出来，$S_{tr}(\rho) > S_{or}(\rho)$ となる。熱平衡状態ではエントロピーが自由エネルギーを最小にしネマチック相が安定となる。

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 (19) に代入すると，

$$\begin{aligned} F/k_BT &= -S/k_B, \\ &= \rho_0\Big[\ln[\rho_0/\mathrm{e}] + \int f(\Omega)\ln[4\pi f(\Omega)]d\Omega \\ &\quad + \frac{1}{2}\rho_0\int\int \beta_1(\Omega_1,\Omega_2)f(\Omega_1)f(\Omega_2)d\Omega_1 d\Omega_2\Big] \end{aligned} \tag{24}$$

$d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$ となる [67]。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_{tr}) を示す。式 (24) 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

$$\beta_1(\Omega_1,\Omega_2) \approx 2L^2D\sin\gamma(\Omega_1,\Omega_2), \tag{25}$$

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

$$\sin\gamma(\Omega_1,\Omega_2) \simeq \frac{\pi}{4} - \frac{5\pi}{32}P_2(\cos\theta_1)P_2(\cos\theta_2), \qquad (26)$$

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 (24)) 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 (26) を式 (24) 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 9 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

$$\phi_{NI} = 7.28(D/L), \qquad (27)$$

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 10 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 [68]。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 [69]。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。エントロピーが引き起こす秩序相は柔らかい。

VI. 液晶複合系

ネマチック相が安定になると系は連続体として見ることができる。液晶分子の配向状態は配向ベクトルで記述される。配向ベクトルが場所的に一様でない場合，この配向ベクトルには配向ひずみを解消するような復元力が働く。この復元力は，広がり，曲がり，ねじれの 3 つのモードをもつフランクの弾性自由エネルギーによって表される [70]。

このような液晶場に高分子やコロイド粒子などの非液晶粒子を混合させた液晶複合系では，様々な新しい相分離現象が起こる。例えば,（１）液晶分子と高分子の混合系では，液晶分子の等方相 – ネマチック相転移温度以下で高分子を添加していくと，熱平衡状態において高分子の多い等方相と液晶分子の多い液晶相（ネマチック相等）の 2 相に相分離する（図 11）[71, 72]。ネマチック液晶の弾性エネルギーのひずみを小さくしようとして粒子を排除し，殆ど純粋なネマチック相と高分子が多い等方相の 2 相に相分離する。配向ひずみを少なくするには相分離するほうが自由エネルギーを下げる。この系は高分子分散液晶とよばれ，相分離を利用してネマチック相を高分子のマトリックス中にいかに分散させるかが応用上重要となる [10]。（２）液晶分子とコロイド粒子の混合系では，図 11 の等方相からネマチック相へ温度クエンチすると，コロイド粒子がネマチック相中でネットワーク構造を形成し，細胞状の構造 (cellular structure) をした相分離パターンが観測される [73]。図 12 はこの構造の模式図を示す。コロイド粒子はネマチックドメイン間の狭い領域に密に閉じこめられ，固体的な性質を持つようになる。この状態で，貯蔵弾性率は 10^5[Pa] 程度のゴム並の高い値をもつ [74]。コロイドの濃度の増加につれてドメインのサイズは１０〜１００ μm の範囲で小さくなっていく。（３）光学的に等方的なブルー

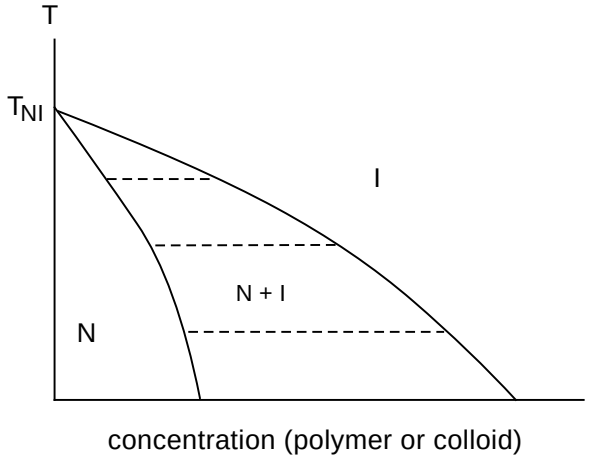

FIG. 11: ネマチック液晶と非液晶分子の混合系の相図。縦軸は温度，横軸は高分子やコロイド粒子などの非液晶分子の濃度を示す。共存曲線（実線）の内側では，等方相 (I) とネマチック相 (N) の２相に相分離する。

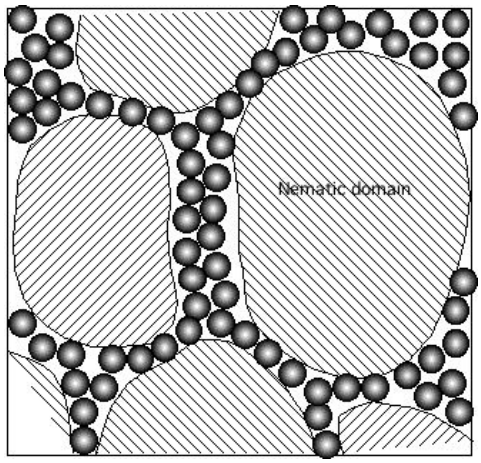

FIG. 12: ネマチック相にコロイド粒子を混ぜたときに現れる相分離構造。

相の発現温度範囲は少量の高分子を加えることで拡大させることが出来，高分子安定化ブルー相が現れる [75]。（４）液晶溶媒中に液晶ゲルを溶かした系では，温度変化による液晶ゲルや液晶溶媒の配向秩序化によって，２段階の体積相転移が起こる [76]。（５）長い棒状分子溶液にコロイド粒子を添加することでラメラ相や結晶相などが現れる [31]。

巨視的ではない相分離モルフォロジーも，ネマチック液晶

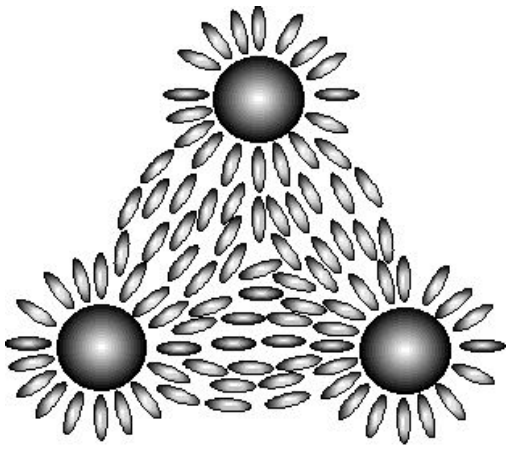

FIG. 13: 強くアンカリングされている場合のコロイド粒子の周りのネマチック液晶。

中に，界面活性剤ミセル [77–79]，コロイド粒子 [11, 73, 80–83]，液滴 [84] 等を分散させた系で観測されている。配向したネマチック相にコロイドのような大きな分子が混ざると配向を乱される。この弾性エネルギーはなるべくひずみを少なくすることで自由エネルギーを最小にする。その結果，ネマチック場中でのコロイド粒子間には配向ひずみを起源とした弾性エネルギーに伴う長距離力が働き，ネマチック相中でコロイド粒子が数珠状に並んだり [81]，液滴が結晶構造 [84] を作ったりする。ネマチック液晶と界面活性剤ミセルの混合系では，液晶分子が粒子の表面に対して垂直方向に強くアンカリングされている場合（図 13)，図 11 の等方相とネマチック相の共存曲線の内側に透明ネマチック相 (Transparent nematic phase) が現れる [77, 78]。コロイド粒子の様な非液晶粒子を混合することで，液晶場のフラストレーションにより粒子の表面近傍で配向場の欠陥である，双曲型ヘッジホック (Hyperbolic hedgehog) や土星環欠陥 (Saturn ring) などが現れる [11, 85]。このような異方性をもつ液晶場に微粒子を混合させた系を液晶コロイドや液晶エマルションと呼ぶ。弾性場を光学的に制御することで，可視光サイズの超構造（液晶フォトニクス）を作ることが可能になり，今後の光学材料として注目されている。

配向ひずみに伴う長距離力は空気・水界面における界面活性剤分子が作る液晶単分子膜においても重要である[86, 87]。３次元のバルクの液晶では見られない２次元のパターン形成や電気光学特性などが起こる。３章で説明したようなスメクチック相などの液晶相を基礎とした様々な液晶複合系も存在する。

液晶分子と高分子，液晶分子と界面活性剤分子，液晶分子とゲル，液晶分子と生体膜などの液晶複合系を用いて，液晶場を有効に使った液晶場中での粒子の分散安定性に関する研究は，基礎的にも応用的にも今後重要となることであろう。

VII. ソフトマターフォーラムについて

今年はソフトマターフォーラムの主査ということもあり，すこしでも液晶とソフトマターの関係を理解してもらえればと思い筆をとった。この総説では物理的概念を中心に書いたが，液晶学会におけるソフトマターフォーラムは，ソフトマターで作られる液晶状態に関する，物理・化学・生物を含む学際領域のフォーラムである。様々な分野の学生・研究者がこの分野に興味をもって戴ければと思う。液晶の持つエントロピーをいかに有効にデザインするかが，この分野の今後の発展において重要なテーマとなるのではないだろうか。液晶学会初代会長の岡野光治先生がつくられた「生体関連・リオトロピックフォーラム」を継承した「ソフトマターフォーラム」のますますの発展を祈る。

最後に，この総説を書くに当たって，Cates 氏 [88] と Holyst 氏 [89] の解説が役に立った。一読されることをお勧めする。いくつかの図を作成してくれた古庄武史君，快く写真を提供していただいた今井正幸氏，原稿にたいして有益なコメントをしていただいた山本潤氏，奥薗透氏に感謝いたします。

[1] P. G. de Gennes: *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 645 (1992)

[2] P. G. de Gennes: *Simple Views on Condensed Matter*, World Scientific, Singapore (1992)

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

[4] 日本学術振興会編: 液晶辞典，培風館 (1989)

[5] M. Warner and E. M. Terentjev: *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford University Press, Oxford (2003)

[6] E. A. DiMarzio and J. Kasianowicz: *J. Chem Phys.*, **119**, 6378 (2003)

[7] A. Matsuyama: *J. Phys.: Condens. Matter*, **17**, S2847 (2005)

[8] A. M. F. Neto and S. R. A. Salinas: *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*, Oxford University Press, Oxford (2005).

[9] R. Mezzenga, P. Schurtenberger, A. Burbidge, and M. Michel: *Nature Material*, **4**, 729 (2005)

[10] P. S. Drzaic: *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995)

[11] H. Stark: *Phys. Rep.*, **351**, 387 (2001)

[12] 好村滋行: 日本液晶学会誌, **10**, 8 (2006).

[13] A. P. Gast, C. K. Hall and W. B. Russel: *J. Colloid Interface Sci.*, **96**, 251 (1983).

[14] S. Asakura and F. Oosawa: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1255 (1954).

[15] M. E. Cates and M. R. Evans eds.: *Soft and Fragile Matter*, Institute of Physics Publishing, Bristol, (2000)

[16] H. M. W. Lekkerkerker, W. C. K. Poon, P. N. Pusey, and A. Stroobants: *Europhys. Lett.*, **20**, 559 (1992)

[17] D. H. Atha and K. C. Ingham: *J. Biol. Chem.*, **256**, 12108 (1981)

[18] M. Caffrey: *J. Struct. Biol.*, **142**, 108 (2003).

[19] S. Tanaka, S. U. Egelhaaf, and W. C. K. Poon: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 128102 (2004)

[20] J. Janzen and D. E. Brooks: *Clinical Hemorheology.*, **9**, 695 (1989)

[21] E. J. Meijer and D. Frenkel: *J. Chem. Phys.*, **94**, 2269 (1991)

[22] M. J. Hagen and D. Frenkel: *J. Chem. Phys.*, **101**, 4093 (1994)

[23] M. Dijkstra: *Phys. Rev. E*, **66**, 021402 (2002).

[24] R. P. Sear: *Phys. Rev. E*, **61**, 651 (2000)

[25] M. Schmidt, A. R. Denton, and J. M. Brader: *J. Chem. Phys.*, **118**, 1541 (2003)

[26] N. Urakami, M. Imai, Y. Sano and M. Takasu: *J. Chem. Phys.*, **111**, 2322 (1999)

[27] G. A. Vliegenthart, A. van Blaaderen, and H. N. W. Lekkerkerker: *Faraday Discuss.*, **112**, 173 (1999)

[28] H. M. W. Lekkerkerker and A. Stroobants: *Nuovo Cimento D*, **16**, 949 (1994)

[29] A. Matsuyama: *Eur. Phys. J. E*, **6**, 15 (2001)

[30] Z. Dogic: *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 165701 (2003)

[31] M. Adams, Z, Dogic, S. L. Keller, and S. Fraden: *Nature*, **393**, 349 (1998).

[32] Z. Dogic, K. R. Purdy, E. Grelet, M. Adams and S. Fraden: *Phys. Rev. E*, **69**, 051702 (2004)

[33] W. Helflich: *Z. Naturforsch.*, **33A**, 305 (1978)

[34] C. Ligoure, G. Bouglet, G. Porte and O. Diat: *J. Phys. II*, **7**, 473 (1997)

[35] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry* ,Cornell University, Ithaca (1953)

[36] J. T. Brooks and M. E. Cates: *J. Chem. Phys.*, **99**, 5467 (1993)

[37] M. F. Ficheux, A. M. Bellocq and F. Nallet: *Eur. Phys. J. E*, **4**, 315 (2001)

[38] F. Nallet, R. Laversanna, and D. Roux: *J. Phys. II*, **3**, 487 (1993)

[39] M. Imai, R. Mawatari, K. Nakaya, and S. Komura: *Eur. Phys. J. E*, **13**, 391 (2004)

[40] T. Masui, M. Imai, K. Nakaya and T. Taniguchi: *J. Chem. Phys.*, **124**, 074904 (2006)

[41] M. W. Matsen and M. Schick: *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2660 (1994)

[42] M. W. Matsen and M. Schick: *Macromolecules*, **27**, 4014 (1994)

[43] M. Dubois, T. G. Krzywicki and B. Cabane: *Langmuir*, **9**, 673 (1993)

[44] A. Monnier: *Science*, **261**, 1299 (1993)

[45] D. D. Archibald and S. Mann: *Nature*, **364**, 430 (1993)

[46] W. Gozdz and R. Holyst: *Phys. Rev. E*, **54**, 5012 (1996)

[47] 沓水祥一: 日本液晶学会誌, **9**, 158 (2005)

[48] 西山伊佐: 日本液晶学会誌, **7**, 40 (2003)

[49] K. Saito: *Netsu Sokutei*, **32**, 133 (2005)

[50] M. Yoneya, M. Nishikawa, and H. Yokoyama: *J. Chem. Phys.*, **121**, 7520 (2004)

[51] M. L. McMillan: *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971); **6**, 936 (1971)

[52] J. G. Kirkwood and E. Monroe: *J. Chem. Phys.*, **9**, 514 (1941)

[53] A. Matsuyama: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 034604 (2006)

[54] M. Nonomura, K. Yamada and T. Ohta: *J. Phys. Condense. Matter*, **15**, L423 (2003)

[55] M. P. Allen, G. T. Evans, D. Frenkel and B. M. Mulder: *Adv. Chem. Phys.*, **136**, 1 (1993)

[56] M. Hoshino, H. Nakano and H. Kimura: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **47**, 740 (1979)

[57] R. Alben: *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 778 (1973)

[58] B. M. Mulder: *Phys. Rev. A*, **39**, 360 (1989)

[59] R. Holyst and A. Poniewierski: *Mol. Phys.*, **69**, 193 (1990)

[60] M. Schmidt: *Phys. Rev. E*, **63**, 010101(R) (2000)

[61] J. A. C. Veerman and D. Frenkel: *Phys. Rev. A*, **43**, 4334 (1991); **41**, 3237 (1990)

[62] J. A. Cuesta and D. Frenkel: *Phys. Rev. A*, **42**, 2126 (1990)

[63] 渡辺順次: 日本液晶学会誌, **7**, 22 (2003)

[64] W. Maier and A. Saupe: *Z. Naturforsch*, **14a**, 882 (1959)

[65] A. Matsuyama and T. Kato: *J. Chem. Phys.*, **108**, 2067 (1998)

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

[67] A. Matsuyama and T. Kato: *J. Chem. Phys.*, **105**, 1654 (1996)

[68] M. Doi and S. F. Edwards: *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York (1986)

[69] B. J. Alder and T. E. Wainwright: *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957)

[70] F. C. Frank: *Discuss. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958)

[71] C. Shen and T. Kyu: *J. Chem. Phys.*, **102**, 556 (1995)

[72] 松山明彦: 日本液晶学会誌, **5**, 225 (2001)

[73] V. J. Anderson, E. M. Terentjev, S. P. Meeker, J. Crain and W. C. Poon: *Eur. Phys. J. E*, **4**, 11 (2001)

[74] V. J. Anderson, E. M. Terentjev: *Eur. Phys. J. E*, **4**, 21 (2001)

[75] 菊池裕嗣: 日本液晶学会誌, **9**, 14 (2005)

[76] 裏山健治, 新井裕子, 滝川敏算: 日本液晶学会誌, **9**, 168 (2005)

[77] J. Yamamoto and H. Tanaka: *Nature*, **409**, 321 (2001)

[78] 山本潤: 日本液晶学会誌, **4**, 248 (2000)

[79] M. Caggioni, A. Giacometti, T. Bellini, N. A. Clark, F. Mantegazza and A. Maritan: *J. Chem. Phys.*, **122**, 214721 (2005)

[80] P. Poulin, V. A. Raghunathan, P. Richetti and D. Roux: *J. Phys. II*, **4**, 1557 (1994)

[81] J. C. Loudet, P. Barois and P. Poulin: *Nature*, **407**, 611 (2000)

[82] M. Yada, J. Yamamoto, H. Yokoyama: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 185501 (2004)

[83] J. Fukuda and H. Yokoyama: *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 148301 (2005)

[84] V. G. Nazarenko, A. B. Nych and B. I. Lev: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 075504 (2001)

[85] T. C. Lubensky, D. Petty and N. Currier: *Phys. Rev. E*, **57**, 610 (1998)

[86] T. Okuzono, Y. Tabe and H. Yokoyama: *Phys. Rev. E*, **69**, (2004).

[87] 多辺由佳: 日本液晶学会誌, **7**, 314 (2003)

[88] M. E. Cates: cond-mat/0411650 (2004)

[89] R. Holyst: *Soft Matter*, **1**, 329 (2005)