

液晶の統計物理

—低分子から高分子まで—

名古屋大学名誉教授 木村初男

§ 1. 液晶—どこが面白い？

- ☆「液晶は beautiful で mysterious だから大好きだ。」P.G.de Gennes^{*)}: *The Physics of Liquid Crystals* 初版(1974)序文[*] 1991年度ノーベル物理学賞受賞者]
- ☆「液晶ディスプレイ競争力 米、強化へ国家計画。国防総省中心5年で600億円。」朝日新聞：1994年4月30日朝刊見出し。
- ☆「「複雑液体」は、最近いろいろの形で脚光を浴び出しており、*Physical Review* 誌でも、1990年から一つのセクションとして分類されるようになった。」米沢富美子：固体物理1994年4月号 複雑液体の物理 特集号 p.1「複雑液体—どこが面白い」

「複雑液体」或はその同義語として「ソフトマテリアル」と呼ばれる分野 [液晶・高分子・生体膜・コロイド・エマルジョン・ゲル・等々] が、いま世界的に物性物理学の新しい研究対象として注目を集めつつある。それは何故だろう？

物理現象の面白さは古くから関心の的だった。1888年植物学者ライニッツアーが液晶状態を発見。以来、その多彩さ・思いがけ無さの発見が近年加速されている。de Gennes の本は第2版 (1993)で初版の倍近くのページ数になった。そもそも、人間はじめ生物の体はソフトマテリアルで出来ている。筋肉は高分子だし生体膜は液晶だ。生物機能のカギを握るのはソフトマテリアルである。また人間は地球上に現われたその時から、ソフトマテリアルを着物・食べ物として生きて来た。重要であることは良く判っていた。化学者・生物学者・技術者は昔から面白がって研究して来た。

複雑すぎると敬遠して来た物理学者が、何故いま関心を持ち始めたのか？ここ2～30年の間に、物理学者が複雑な系を捉える方法を身につけ始め、物理の問題として何とか扱えそうだという期待が出て来た。研究手段としてのコンピューターの役割も増大している。この期待の実現は若手の活躍にかかっている。

一方、工業材料としての開発要求が液晶研究を引っ張って来たため、研究が応用に偏っている (研究費や人材の使われ方も) ことも否めない。しかし指摘されている液晶の応用可能性30項目以上のうち、実用化されているのは僅か2～3項目のディスプレイ技術に過ぎない。いくら豊かな応用可能性があっても総合的・基礎的研究が伴わなければ実現は遠い。この面でも、旧来の常識に捉われない若手による breakthrough が望まれる。

§ 2. 液晶をどう捉えるか？

結晶中では構成要素（分子と呼ぶ）の重心は3次元周期格子上に規則正しく配置されているが、液体では分子重心の配置は無秩序である。この違いはX線回折パターンで明瞭に示される。分子が異方的な（細長い或は平べったい）形の場合に、中間状態として

- (1) 重心の配置は無秩序で、方位が1方向に揃った状態（ネマチック相）、
- (2) 分子方位は1方向に揃い、重心が1次元又は2次元の周期的配列をした状態（スメクチック相又はコラーナ相）がある。これらを液晶状態（又は中間相）と呼ぶ。

液晶状態は、通常の低分子のいわゆる液晶のほかに、生体高分子溶液、生体膜、界面活性剤－水系、コロイド溶液、高分子液晶などさまざまな系で普遍的に見られる。

液晶は力学的には流れる液体である。複雑な構造をもった液体という意味で、複雑液体とも呼ばれる。以下一番基本的な液晶状態であるネマチック相を中心に考える。

〔配向ベクトルと秩序パラメーター〕

液晶状態では物性が方向によって異なる。液晶＝異方性液体。例えば液晶の磁化率（反磁性）は、ある方向で最大値 $\chi_{\parallel}$ をとり、それと直角な方向で最小値 $\chi_{\perp}$ をとる。液晶中の各点 r で磁化率最大の方向を単位ベクトル n で表す。 n を配向ベクトルという。 n の方向と $-n$ の方向は同等である。

$\chi_a \equiv \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ という量を考えてみよう。 χ_a はネマチック相では $\neq 0$ だが温度を上げて等方相（普通の液体相：分子の重心配置も方位も無秩序等方的）になれば、0になる。そこで、 χ_a をネマチック相を表す秩序パラメーターと見做しても良いが、その代わりに $\chi_a/n(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \equiv S$ を使う。 $\chi_{\parallel}$ と $\chi_{\perp}$ は、分子長軸に平行及び垂直な方向の1分子当たりの磁化率、 n は液晶の分子数密度。すると、 S は分子の長軸が n の方向にどれほど揃っているかを表す配向の秩序パラメーターである。

$$S = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N P_2(\cos \theta_i) \right\rangle \quad (1)$$

但し、 θ_i は i 番目の分子の長軸が n となす角、 N は全分子数、 $P_2(x)$ は2次のルジャンドル関数。 $\langle \cdots \rangle$ は熱平均。 S は n を $-n$ に変えても変らない。

温度 T_c 以上で $S=0$ （等方相）。ネマチック－等方相転移（1次温度相転移）、温度 T_c を澄明点（clearing point）という。

§ 3. 棒状分子系の統計理論

〔相転移の現象論：はじめに相転移ありき〕

一様なネマチック相： n は至る所一定。単位体積当たりの自由エネルギーが

$$F = \text{const.} + (a/2)(T - T_0) S^2 - (b/3) S^3 + (c/4) S^4 \quad (2)$$

講義ノート

と書かれるとする。(ランダウ・ドジャン展開) a, b, c, T_0 は正の一定値, T は温度。方程式 $\partial F / \partial S = 0$ を解いて、自由エネルギーを最低にする状態を求めよ。

[解] $T > T_c \equiv T_0 + 2b^2/9ac$ で $S=0 \rightarrow$ 等方相、

$$T \leq T_c \text{ で } S = b/2c [1 + \{1 - 4ac(T - T_0)\}^{1/2}] \geq S_c \equiv 2b/3c$$

$\rightarrow$ ネマチック相。

$$T = T_c \text{ で 1 次温度相転移。転移の潜熱 } Q_c = 2ab^2T_c/9c^2$$

[相転移の分子論：何故液晶になるか？]

分子間の引力ポテンシャル：(Maier-Saupeの分散力モデル：1959)

$$U_{ij} = -C(r_{ij}) - A(r_{ij}) P_2(\cos \theta_{ij}) \quad (3)$$

分子は剛体の棒である：(Onsagerの斥力モデル：1942, 1949)

ポテンシャル

$$\phi_{ij} = \begin{cases} +\infty : i, j \text{ 分子が交差する場合} \\ U_{ij} : \text{その他の場合} \end{cases} \quad (4)$$

で相互作用する N 個の剛体棒状分子からなる系は、引力ポテンシャルが低く、packing entropy: $\Sigma = Nk \log \{V - Nv_{ex}/2\}$ が大きい状態として、低温・高密度でネマチック相を実現する。 v_{ex} は 2 分子間の排除体積の平均値。

[平均場近似理論]

$$F/NkT = \text{const.} + \int f(X_i) \ln f(X_i) dX_i - (1/2) \iint f(X_i) f(X_j) b(X_i, X_j) dX_i dX_j \quad (5)$$

但し、 $X_i = (x_i, y_i, z_i, \theta_i, \phi_i, \psi_i)$

$$b(X_i, X_j) = \begin{cases} -1 : i, j \text{ 分子が交差する場合} \\ -U_{ij}/kT : \text{その他の場合} \end{cases} \quad (6)$$

一体分布関数 $f(X_i)$ を自由エネルギー極小の条件

$$\delta F / \delta f = 0$$

から求め、相転移を論ぜよ。

[解] $f = f(\theta_i)$ [軸対称]，分子を長さ $L + D$ ，直径 D の剛体冠球円柱とすると、

$\Gamma \equiv A/kT + 5\pi n\Delta v/32 \geq \Gamma_c \equiv 4.54$ の場合、 S は self-consistent equation

$$S = I_1(\Gamma S) / I_0(\Gamma S) \quad (7)$$

から求められる (ネマチック相)。但し、

$$I_n(\eta) \equiv \int \exp\{\eta P_2(x)\} \{P_2(x)\}^n dx, \quad (n=0, 1) \quad (8)$$

$$A \equiv n \int A(r_{ij}) dr_{ij}, \quad \Delta v \equiv 2DL^2$$

とおいた。結果の要点は

$\Gamma < \Gamma_c$ の場合は $S=0$ (等方相)。

$\Gamma = \Gamma_c$ で、ネマチックー等方(N-I) 1次相転移。温度相転移(thermotropic P.T.)も濃度相転移(lyotropic P.T.)も有り得る。転移点では、 $S = S_c \equiv 0.43$,

転移エントロピーは、 $Q_c/T_c = 0.83(1 - 5\pi n \Delta v / 32 \Gamma_c) \text{ cal/mol.deg.}$

実験値は $S_c = 0.2 \sim 0.4$, N-I 転移エントロピー $\sim 0.5 \text{ cal/mol.deg.}$

このような、極めて単純だが本質を突いたモデル化と平均場近似の理論によって、広い範囲の液晶の性質が良く理解出来ることが示される。

§ 4. 高分子液晶

[棒状生体高分子の溶液]

タバコモザイクウイルス(TMV), ポリペプチド(PBLG, etc.), 核酸(DNA)など生体高分子は適当な溶媒の中で剛直な棒状の形を取り、その溶液は或る濃度以上で液晶相(ネマティック相、コレステリック相、スメクティック相、コラムナー相等)になる。これらの濃度相転移は前節の剛体棒モデル分子論でかなり良く理解できる。

[屈曲性主鎖型高分子液晶]

棒状低分子(モノマーという)が鎖状に M 個重合した ($M \gg 1$) 高分子 N 個 ($N \gg 1$) の系も液晶になる。一本の高分子の形はぐにやぐにや折れ曲がったランダムなもの(その詳細はまだ良く判っていない)でも、全体で MN 個のモノマーの一体分布関数 $f(X)$ は液晶の特徴を示す。棒状低分子の系と違うところは、モノマーが互いにつながっていて自由な回転が出来なくなっていることである。モノマーを、長さ L 直径 D の剛体円柱とし、モノマー間の相互作用ポテンシャルは(4)と同じと仮定すると、高分子系の自由エネルギー F は平均場近似で、

$$F/MNkT = \text{const.} + (L/4l) \int \{ \nabla f(X) \}^2 / f(X) dX \\ - (1/2) \iint f(X) f(X') b(X, X') dX dX' \quad (9)$$

と表される。ここで、高分子を曲げ弾性率 κ の弾性的ひもと見做し、 $l = 2\kappa / kT$ は一個の高分子の持続長、 $ML \gg l$ と仮定している。(9)式の右辺第2項(エントロピー項)は(5)式の対応する項と形が違っている。これは高分子ではモノマーの回転が制限を受けるためである。[この項の形は Khokhlov-Semenov(1981)による。]

この F を使って論じると、高分子系の N-I 相転移について、

$\Gamma l/L = 13.3$ で1次相転移(濃度相転移或は温度相転移)が起こり、相転移点でのネマチック配向秩序パラメーターの値は $S_c = 0.357$, 転移の潜熱は、

$$Q_c = -0.064AM \{ 1 + L (kT_c)^2 / 2\kappa A \}$$

与えられる。但し Γ は § 3 で定義したものと同じ、 T_c は相転移条件から決まる転移温

度。

十分長い（重合度 M が大きい）屈曲性高分子鎖系では、N-I相転移温度や相転移濃度が重合度 M に依らず一定値になるなど、種々の特徴がこの理論によって良く理解出来る。しかし、平均場近似理論だけでは、相転移に当たって個々の高分子鎖の形態がどのように変化するかについては何にも言えない。同じモデルに基づく計算機シミュレーションによれば、ネマチック相では配向秩序パラメーターの成長につれて、高分子の慣性半径が異方的になることが見られる。

このように液晶秩序の特徴を分子配向秩序パラメーターで表現するならば、その基本的なところは、比較的簡単な分子モデルと平均場近似を用いた理論によって捉えることが出来るように見える。講義では、具体的な事例に即して、これらのことを話してみたい。

参考文献

- 1) de Gennes & Prost: *The Physics of Liquid Crystals*. 2nd ed. (1993, Oxford UP)
- 2) Chandrasekhar: *Liquid Crystals*. 2nd ed. (1992, Cambridge UP)
- 3) 岡野・小林共編：液晶・基礎編（1985、培風館）
- 4) 木村：構造相転移と液晶（物理学最前線22、1988、共立）
- 5) 木村：液晶の分子論：棒状分子の奇妙な振舞：日本物理学会誌 46巻1号(1991)16