

ソフトマター物理学

液晶

畝山多加志

1 液体・結晶・液晶

コロイド分散系では球状の粒子の間に働く実効的な相互作用によってコロイド粒子同士が凝集するか安定に分散できるかが決まっていた。コロイド同士が凝集するような状況においては、コロイドが凝集してできる構造は高密度であり、熱力学的に安定な状態では粒子が周期的に配列した結晶を形成する。これは原子や分子が組む結晶と同様の構造である。従って、系の構成要素の大きさによらず、相互作用が強い状態においては結晶が、相互作用が弱い状態においては液体（あるいは場合によっては気体）が形成されると期待される。

ところが、これは一般には正しくない。系の構成要素が球形であるときはよいのだが、構成要素が細長い棒状粒子だったり、平べったい円板状粒子だったりすると挙動はさほど単純ではなくなる。棒状や円板状のコロイド粒子分散系や、形状が棒状や円板状に近い分子からなる物質においては、結晶でも液体でもない構造が熱力学的に安定に実現されることがある。例えば、棒状の分子からなる物質を考える。十分低温で相互作用が強いと分子は周期的に配列して結晶を形成する。ただし、分子は棒状であるから、結晶は等方的ではなく、どちらかの方向に軸がそろったようなものとなっていると考えられる（図 1(a)）。十分高温で相互作用が弱いと、分子は密に詰まったまま好き勝手な位置と方向を取れるようになるはずであり、この状態は液体に相当する（図 1(b)）。これらの中間の領域ではいくつかの構造が実現される。例えば、分子の位置は液体のように乱雑になっているが軸の方向だけはどちらかに揃っているような状態が実現される。これはネマティック相と呼ばれる（図 1(c)）。また、結晶構造の持っていた秩序を一部だけ保って、層状構造を形成しているが層内の位置は液体のように乱雑という構造も実現される。こちらはスメクティック相と呼ばれる（図 1(d)）。細かく分類すると実に多様な相があるのだが、液体と結晶の中間に相当する秩序を持つような状態をまとめて液晶と呼ぶ。

ここでは最も単純な液晶であるネマティック液晶に限定して、どのように有効自由エネルギーを表現すればよいか、液晶相の安定性はどのように決まるのか等を議論する。

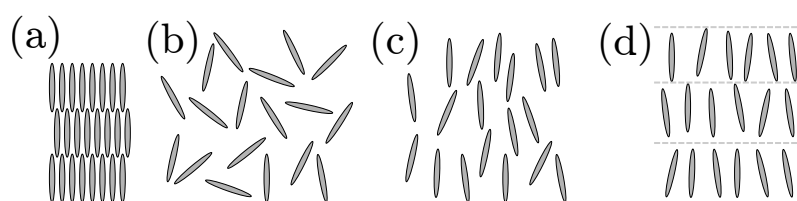


図 1: 棒状分子の形成する液晶のイメージ。(a) 結晶状態。分子は周期的に並んでいる。(b) 一様な液体状態。重心の配置は丸い粒子からなる液体と同じく周期的な秩序を持たない。配向も一様にばらばらである。(c) ネマティック液晶状態。分子は平均してどちらかの方向に揃っているが、重心位置は秩序を持たない。(d) スメクティック液晶状態。ネマティック液晶と同様に分子の方向が揃っているのに加え、重心位置は層状秩序を持つ（灰色の破線が層と層の境界を表す）。層内では位置秩序はない。

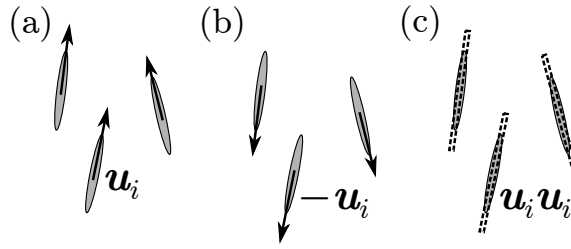


図 2: 液晶分子の配向の表現。(a) 各分子の向いている方向の単位ベクトル u_i を用いたもの。(b) (a) の逆の向き $-u_i$ を用いたもの。分子の対称性から配向は変わらないはずだが、(a) の表現では配向が変わってしまう。(c) 2 階のテンソル $u_i u_i$ を用いたもの。こちらは (a) と異なり、 $-u_i$ を用いても変わらない。

2 ネマティック液晶の理論

2.1 オーダーパラメータ

ネマティック液晶を記述するためには、まず液晶を形成する分子の方向が揃った状態というのを何とかして表現する必要がある。相分離系では濃度ゆらぎを使ってオーダーパラメータを表現していたが、液晶系を記述するのに適切なオーダーパラメータを考える必要があるのである。単純に考えると、各分子の向いている方向から配向場を定義するのがよさそうである (図 2(a))。つまり、 i 番目の分子が位置 r_i にあり、向いている方向を単位ベクトル u_i で表現するとすれば

$$\hat{b}(r) = \sum_{i=1}^N u_i \delta(r - r_i) \quad (1)$$

のような配向場を定義する。ただし N は系に含まれる分子の数である。あとは配向場に対して拘束をかけた有効自由エネルギー汎関数を求めればよさそうだが、この配向場には問題がある。

液晶分子の向いている方向を示すのに単位ベクトル u_i を使ったが、対称性から u_i を $-u_i$ にしても状態は変わらないはずである。ところが、上記の配向場ではこの対称性を満たさない (図 2(b))。これは配向場 $\hat{b}(r)$ のような量はオーダーパラメータとしては使えないということの意味する。そこで、次のような場を考える。

$$\hat{Q}(r) = \sum_{i=1}^N \left(u_i u_i - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \delta(r - r_i) \quad (2)$$

ここで、 $u_i u_i$ はベクトル u_i から形成される 2 階のテンソルを意味するものとする。2 つのベクトル a, b に対して、成分表示を使ってやれば $(ab)_{\alpha\beta} = a_\alpha b_\beta$ である。この操作はベクトル同士のある種の積とみなせ、テンソル積あるいはダイアッドなどと呼ばれる。また、 $\mathbf{1}$ は 2 階の単位テンソルである。成分表示では Kronecker の δ で表現できる。 $(\mathbf{1})_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$ このように定義された $\hat{Q}(r)$ は u_i を $-u_i$ に変えても不変であるから、液晶秩序を適切に記述できる (図 2(c))。なお、 $(1/3)\mathbf{1}$ を引いているのは、もしも u_i が一様に分布していればオーダーパラメータは平均でゼロになってほしいためである。実際、ある分子に着目して u が一様な分布をしているとして uu の平均を求めると

$$\begin{aligned} \int du uu \frac{1}{4\pi} &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \sin\phi \begin{bmatrix} \sin^2\phi \cos^2\theta & \sin^2\phi \sin\theta \cos\theta & \sin\phi \cos\phi \cos\theta \\ \sin^2\phi \sin\theta \cos\theta & \sin^2\phi \sin^2\theta & \sin\phi \cos\phi \sin\theta \\ \sin\phi \cos\phi \cos\theta & \sin\phi \cos\phi \sin\theta & \cos^2\phi \end{bmatrix} \\ &= \frac{1}{4\pi} \begin{bmatrix} \pi \times 4/3 & 0 & 0 \\ 0 & \pi \times 4/3 & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi/3 \end{bmatrix} = \frac{1}{3} \mathbf{1} \end{aligned} \quad (3)$$

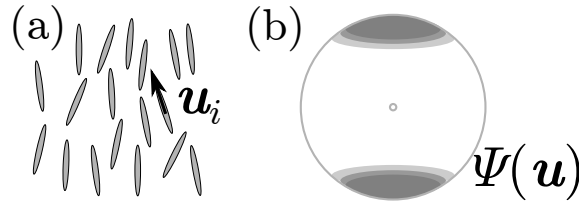


図 3: 液晶の配向分布。(a) 多数の液晶分子はそれぞれ別の方向を向いている。方向はベクトル u_i で表現される。(b) 位置を無視して配向についてのみ着目することになれば、配向分布 $\Psi(\mathbf{u})$ を指定することで液晶の状態を決められる。

となる。このような $\hat{Q}(\mathbf{r})$ を用いると適切な拘束がかけられる。また、 $\hat{Q}(\mathbf{r})$ については $\text{Tr} \hat{Q}(\mathbf{r}) = 0$ が成立する。ただし、 Tr はトレース (対角和) を表す。これは任意の単位ベクトル \mathbf{u} に対して

$$(\text{Tr} \mathbf{u}\mathbf{u}) - 1 = (\sin^2 \phi \cos^2 \theta + \sin^2 \phi \sin^2 \theta + \cos^2 \phi) - 1 = 0 \quad (4)$$

が成立するためである。さらに、 $\hat{Q}(\mathbf{r})$ は定義より対称テンソルである (添字を入れ替えても変わらない)。添字表記を使えば

$$\hat{Q}_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left(u_{i\alpha}u_{i\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left(u_{i\beta}u_{i\alpha} - \frac{1}{3}\delta_{\beta\alpha} \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \hat{Q}_{\beta\alpha}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

つまり、 $\hat{Q}(\mathbf{r})$ は完全に無秩序であればゼロになるのに加え、常にトレースがゼロ ($\text{Tr} \hat{Q}(\mathbf{r}) = 0$) という性質を持つ対称テンソルである。

しかし、部分分配関数を計算するのは一般に極めて複雑である。そこでまず現象論的どのような有効自由エネルギーが許されるのかを考えて有効自由エネルギーを組み立ててみる。空間的に一様であれば局所的に単位体積当たりの有効自由エネルギーを考えるだけで十分なはずである。また、オーダーパラメータを Q と書くことにする。まず、一様なバルクでは系全体を適当な方向に回転させてみても有効自由エネルギーは変わらないはずである。従って有効自由エネルギーは Q そのものに依存するのではなく、 Q から計算される回転について不変なスカラー量で書かれるべきである。3次元空間では2階のテンソルについては $\text{Tr} Q$, $\text{Tr} Q^2$, $\text{Tr} Q^3$ が回転について不変なスカラー量である。ただし、 $\text{Tr} Q = 0$ は分布によらず常に成立するので、実質 $\text{Tr} Q^2$, $\text{Tr} Q^3$ の2つが使えるスカラー量である。有効自由エネルギーを $\text{Tr} Q^2$, $\text{Tr} Q^3$ で展開するとして、 Q について適当な次数、ここでは4次までを考えると

$$\frac{\mathcal{F}(Q)}{Vk_B T} \approx \frac{1}{2}A \text{Tr} Q^2 + \frac{1}{3}B \text{Tr} Q^3 + \frac{1}{4}C (\text{Tr} Q^2)^2 \quad (6)$$

のような形が考えられる。ただし V は系の体積であり、 A, B, C は定数である。この有効自由エネルギーは Landau-de Gennes 自由エネルギーと呼ばれる。

2.2 配向分布に対する有効自由エネルギー汎関数

現象論的な Landau-de Gennes 自由エネルギーは有用であるが液晶を形成する分子間の相互作用がどのようにパラメータと関係してくるのがわかりづらい。そこで、もう少し詳細な記述に戻って考えてみる。

配向が空間的に一様であるとする、密度の代わりに配向分布を考えることができる。 N 個の分子を考えると配向分布は

$$\hat{\Psi}(\mathbf{u}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{u} - \mathbf{u}_i) \quad (7)$$

と書ける。濃度場に対する有効自由エネルギー汎関数を求めたのと同様に、この密度分布を $\Psi(\mathbf{u})$ に拘束することで液晶系の有効自由エネルギー汎関数を求めることができると期待できる (図 3)。液晶分子間の相互作用としては 2 つの分子間に働くものを考えるとして、

$$U(\{\mathbf{u}_i\}) = \frac{\nu}{2N} k_B T \sum_{i,j} v(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) \quad (8)$$

のように表現できるものとする。ただし、 ν は単位体積あたりの分子数 (数密度) とする。因子 ν/N は全ての分子のうち、周辺にある一部の分子のみとしか相互作用しないことを表している。 $v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')$ は例えば

$$v(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = -\epsilon(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}')^2 \quad (9)$$

あるいは

$$v(\mathbf{u}, \mathbf{u}') = 2bL^2 |\mathbf{u} \times \mathbf{u}'| \quad (10)$$

のような形が採用されることが多い。 $\epsilon > 0$ は相互作用の強さを表すパラメータ、 b, L は液晶分子の太さと長さを表すパラメータである。 \mathbf{u} と \mathbf{u}' が平行ならゼロ、 \mathbf{u} と \mathbf{u}' が直行していればエネルギーは最大となる。部分分配関数を考える。

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}[\Psi(\cdot)] &= \int d\{\mathbf{u}_i\} \delta[\Psi(\cdot) - \hat{\Psi}(\cdot)] \exp \left[-\frac{U(\{\mathbf{u}_i\})}{k_B T} \right] \\ &= \int \mathcal{D}h d\{\mathbf{u}_i\} \exp \left[i \int d\mathbf{u} [\Psi(\mathbf{u})h(\mathbf{u}) - \hat{\Psi}(\mathbf{u})h(\mathbf{u})] - \frac{N\nu}{2} \int d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \hat{\Psi}(\mathbf{u})v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')\Psi(\mathbf{u}') \right] \\ &= \int \mathcal{D}h \exp \left[i \int d\mathbf{u} \Psi(\mathbf{u})h(\mathbf{u}) \right] \mathcal{Q}^N[h(\cdot)] \end{aligned} \quad (11)$$

ただし、

$$\mathcal{Q}[h(\cdot)] = \int d\mathbf{u} \exp \left[-\frac{i}{N} h(\mathbf{u}) - \frac{\nu}{2} \int d\mathbf{u}' v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')\Psi(\mathbf{u}') \right] \quad (12)$$

とした。

$h(\mathbf{u})$ についての汎関数積分をもっとも確率の高い値 $h^*(\mathbf{u})$ を用いて近似する (鞍点近似)。

$$\mathcal{Z}[\Psi(\cdot)] \approx \exp \left[i \int d\mathbf{u} \Psi(\mathbf{u})h^*(\mathbf{u}) \right] \mathcal{Q}^N[h^*(\cdot)] \quad (13)$$

ただし $h^*(\mathbf{u})$ は次式より与えられる。

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta h(\mathbf{u})} \left[i \int d\mathbf{u} \Psi(\mathbf{u})h(\mathbf{u}) + N \ln \mathcal{Q}[h(\cdot)] \right] \Big|_{h(\cdot)=h^*(\cdot)} \\ &= i\Psi(\mathbf{u}) - i \frac{N}{\mathcal{Q}[h^*(\cdot)]} \exp \left[-\frac{i}{N} h^*(\mathbf{u}) - \frac{\nu}{2} \int d\mathbf{u}' v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')\Psi(\mathbf{u}') \right] \end{aligned} \quad (14)$$

これを $h^*(\mathbf{u})$ について解けば

$$ih^*(\mathbf{u}) = -N \ln \Psi(\mathbf{u}) - N \ln \frac{\mathcal{Q}[h^*(\cdot)]}{N} - \frac{N\nu}{2} \int d\mathbf{u}' v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')\Psi(\mathbf{u}') \quad (15)$$

得られる。従って、以下の有効自由エネルギー汎関数が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}[\Psi(\cdot)]}{k_B T} &\approx \int d\mathbf{u} \Psi(\mathbf{u}) \left[N \ln \Psi(\mathbf{u}) + N \ln \frac{\mathcal{Q}[h^*(\cdot)]}{N} + \frac{N\nu}{2} \int d\mathbf{u}' v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')\Psi(\mathbf{u}') \right] - N \mathcal{Q}^N[h^*(\cdot)] \\ &\approx N \int d\mathbf{u} \Psi(\mathbf{u}) \ln \Psi(\mathbf{u}) + \frac{N\nu}{2} \int d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \Psi(\mathbf{u})v(\mathbf{u}, \mathbf{u}')\Psi(\mathbf{u}') - N \ln N \end{aligned} \quad (16)$$

最後の項は一定なので無視しても差し支えない。また、系の体積を V とすれば数密度と V は $\nu = N/V$ と関係づけられる。従って単位体積当たりの有効自由エネルギー汎関数として

$$\frac{\mathcal{F}[\Psi(\cdot)]}{V} \approx \nu k_B T \int du \Psi(u) \ln \Psi(u) + \frac{\nu^2 k_B T}{2} \int dud u' \Psi(u) v(u, u') \Psi(u') \quad (17)$$

が得られる。右辺の第 1 項は配向方向の自由度に対するエントロピーの寄与に相当する。第 2 項は液晶分子間に働く相互作用の寄与である。この有効自由エネルギー汎関数は Onsager モデルと呼ばれる。

2.3 オーダーパラメータについての展開

配向分布 $\Psi(u)$ とオーダーパラメータ Q は

$$Q = \int du \left(uu - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \Psi(u) \quad (18)$$

のように関連付けられるはずである。何らかの方法で $\Psi(u)$ についての有効自由エネルギー汎関数をオーダーパラメータ Q についての有効自由エネルギーに変形できればよい。また、相互作用としては

$$v(u, u') = -\epsilon \left(uu - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) : \left(u'u' - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \quad (19)$$

という形を採用することにする。ここで、 $A : B = A_{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}$ はダイアディック積と呼ばれる 2 階のテンソル 2 つから得られるスカラーである。(ベクトル同士の内積の一般化と思えばよい。) これは定数を除いて $v(u, u') = -\epsilon(u \cdot u')^2$ と等しい。このとき、

$$\begin{aligned} \int dud u' \Psi(u) v(u, u') \Psi(u') &= -\epsilon \int dud u' \left(uu - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \Psi(u) : \left(u'u' - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \Psi(u') \\ &= -\epsilon Q : Q = -\epsilon \text{Tr} Q^2 \end{aligned} \quad (20)$$

となることを使えば有効自由エネルギーは

$$\frac{\mathcal{F}[\Psi(\cdot)]}{V} \approx \nu k_B T \int du \Psi(u) \ln \Psi(u) - \frac{\epsilon \nu^2 k_B T}{2} \text{Tr} Q^2 \quad (21)$$

と書き直せる。あとはエントロピーの部分を Q で表現すればよい。

単純に上記の関係式を使って拘束をかける方法は残念ながらうまく計算を進められない。そこで、少し考え方を变えて、オーダーパラメータ Q が与えられたときに最も実現確率が高くなるような $\Psi(u)$ を求め、その関係を使って配向分布をオーダーパラメータの関数として表現することを考える。相互作用部分は Q が拘束されているときは一定なので、しばらくは考えなくてよい。つまり、ここからしばらくは有効自由エネルギー汎関数のうち $\Psi(u)$ に依存する部分のみを考えて

$$\frac{\mathcal{F}[\Psi(\cdot)]}{V} = \nu k_B T \int du \Psi(u) \ln \Psi(u) \quad (22)$$

としても問題ない。この有効自由エネルギー汎関数をオーダーパラメータが Q になるように最小化してやれば、そのときの $\Psi(u) = \Psi^*(u)$ は熱力学的に最も実現しやすい分布関数とみなせるであろう。

拘束条件下での最小化は Lagrange 未定乗数を用いればよいので、

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\delta}{\delta \Psi(u)} \left[\frac{\mathcal{F}[\Psi(\cdot)]}{V} + \Lambda : \left[\int du \left(uu - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \Psi(u) - Q \right] \right] \Big|_{\Psi(\cdot) = \Psi^*(\cdot)} \\ &= \nu k_B T [\ln \Psi^*(u) + 1] + \Lambda : \left(uu - \frac{1}{3} \mathbf{1} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

および拘束条件を満たすように $\Psi^*(\mathbf{r})$ と Λ を決める。 Λ は Lagrange 未定乗数に相当する 2 階のテンソルである。なお、 $\mathbf{u}\mathbf{u} - 1/3$ はトレースがゼロの対称テンソルなので、 Λ もトレースがゼロの対称テンソルとなる¹。 $\Psi^*(\mathbf{u})$ について規格化条件に注意して変形すると

$$\Psi^*(\mathbf{u}) = \frac{\exp\left[-\Lambda : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]}{\int d\mathbf{u} \exp\left[-\Lambda : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]} \quad (24)$$

が得られる。オーダーパラメータが Q になっているためには

$$Q = \frac{\int d\mathbf{u} \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right) \exp\left[-\Lambda : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]}{\int d\mathbf{u} \exp\left[-\Lambda : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]} \quad (25)$$

である。ネマティック秩序が弱ければ Q はゼロに近いと期待できるので、 Λ もやはりゼロに近いはずである。そこで Λ について展開してやれば少し煩雑だが次式を得る。

$$\begin{aligned} Q_{\alpha\beta} &\approx \frac{\int d\mathbf{u} \left(u_\alpha u_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\right) \left[1 - \Lambda : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]}{\int d\mathbf{u} \left[1 - \Lambda : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]} \\ &\approx -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{u} \left(u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta - \frac{1}{9}\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta}\right) \Lambda_{\gamma\delta} = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{u} u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta \Lambda_{\gamma\delta} \end{aligned} \quad (26)$$

ここで、対称性より $u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta$ についての積分で非ゼロの値を持つのは $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ のうち 2 つづつが同じであるか、すべてが同じである場合だけである。前者は

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{u} u_x u_x u_z u_z &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \sin\phi (\sin^2\phi \cos^2\phi \cos^2\theta) \\ &= \frac{1}{4} \int_{\cos\phi=-1}^{\cos\phi=1} d(\cos\phi) (\cos^2\phi - \cos^4\phi) = \frac{1}{15} \end{aligned} \quad (27)$$

となり、後者はそもそも $\text{Tr} \Lambda = 0$ より Q の式においては勝手に消える。従って

$$Q_{\alpha\beta} \approx -\frac{1}{15} (\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \Lambda_{\gamma\delta} = -\frac{2}{15} \Lambda_{\alpha\beta} \quad (28)$$

とできる。 $\Psi^*(\mathbf{u})$ は結局

$$\Psi^*(\mathbf{u}) = \frac{\exp\left[\frac{15}{2}Q : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]}{\int d\mathbf{u} \exp\left[\frac{15}{2}Q : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right]} \approx \frac{1}{4\pi} \left[1 + \frac{15}{2}Q : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right] \quad (29)$$

となる。

これで配向分布の近似形がオーダーパラメータ Q を使って表現できるようになった。有効自由エネルギーを書き換えると Q について最低次を残して

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}(Q)}{V} &\approx \nu k_B T \int d\mathbf{u} \Psi^*(\mathbf{u}) \ln \left[1 + \frac{15}{2}Q : \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right)\right] - \frac{\nu^2 k_B T \epsilon}{2} \text{Tr} Q^2 \\ &\approx \frac{15\nu k_B T}{2} Q : \int d\mathbf{u} \Psi^*(\mathbf{u}) \left(\mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{1}{3}\mathbf{1}\right) - \frac{\nu^2 k_B T \epsilon}{2} \text{Tr} Q^2 \\ &= \nu k_B T \frac{15 - \nu\epsilon}{2} \text{Tr} Q^2 \end{aligned} \quad (30)$$

¹拘束条件の数と Lagrange 未定乗数の数は同じでなければならない。

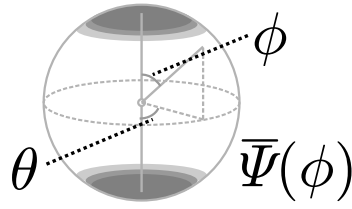


図 4: 対称軸まわりの回転について対称な配向分布。極座標 (θ, ϕ) で見たときに θ に依存しないため、配向分布は $\bar{\Psi}(\phi)$ のように表現できる。

となる。これは Landau-de Gennes 自由エネルギーの最低次の項と同じ形である。また、計算は相当大変になるが、原理的には展開の高次項まで残せば $\text{Tr } Q^3$ や $(\text{Tr } Q^2)^2$ の項も求められる。

得られた有効自由エネルギーを見ると $\nu\epsilon = 15$ とのとき $\text{Tr } Q^2$ の係数はゼロになる。つまり、相互作用が強くなったり分子の数密度が上がったりすると、 $\text{Tr } Q^2 = 0$ の状態は不安定になり、 $\text{Tr } Q^2$ が大きい状態が熱力学的に安定になるということである。これは一様等方相が不安定になってネマティック相に転移することに相当すると解釈できる。特に、相転移が温度変化によって生じているとすれば

$$A = \frac{3}{2}a(T - T^*) \quad (31)$$

のように書けるはずである。ただし $a > 0$ は定数であり、 T^* は一様等方相が不安定になる温度である。

2.4 スカラーオーダーパラメータ

ネマティック相が形成されたとすると、分子の軸はどちらかの方向へ配向しているはずであり、配向している方向に直交する方向についてはほぼ対称になっているものと期待できる。例えば、分子が z 方向に配向しているとすると、安定状態では x, y 方向については対称となっていると考えられる。このような場合にはオーダーパラメータとしてテンソル Q を用いずともスカラー量だけで配向の程度を表現することが可能となる。

x, y 方向について対称であるということは、極座標 (θ, ϕ) で表示すると分布関数が θ によらないということになる。従って ϕ についての分布関数 $\bar{\Psi}(\phi)$ のみを使って以下のように表現できることになる。(図 4 参照。)

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \sin \phi \begin{bmatrix} \sin^2 \phi \cos^2 \theta & \sin^2 \phi \sin \theta \cos \theta & \sin \phi \cos \phi \cos \theta \\ \sin^2 \phi \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \phi \sin^2 \theta & \sin \phi \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \phi \cos \theta & \sin \phi \cos \phi \sin \theta & \cos^2 \phi \end{bmatrix} \frac{\bar{\Psi}(\phi)}{2\pi} - \frac{1}{3} \mathbf{1} \\ &= \frac{1}{3} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \sin \phi \begin{bmatrix} -(3 \cos^2 \phi - 1)/2 & 0 & 0 \\ 0 & -(3 \cos^2 \phi - 1)/2 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \cos^2 \phi - 1 \end{bmatrix} \bar{\Psi}(\phi) \\ &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} -S/3 & 0 & 0 \\ 0 & -S/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2S/3 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (32)$$

ここで、 S は次式で定義されるスカラー量であり、スカラーオーダーパラメータなどと呼ばれる²。

$$S = \int_0^\pi d\phi \sin \phi \frac{3 \cos^2 \phi - 1}{2} \bar{\Psi}(\phi) \quad (33)$$

²配向している方向が S ではなく $2S/3$ になるような定義となっている。これは S の定義における被積分関数中の因子を $(3 \cos^2 \phi - 1)/2$ という形で 2 次の Legendre 多項式の形にするためである。

S の値の範囲は限定されており、常に $-1/2 \leq S \leq 1$ である。

さて、スカラーオーダーパラメータ S を使うと $\text{Tr } Q^2 = 2S^2/3$ および $\text{Tr } Q^3 = 2S^3/9$ であるから、Landau-de Gennes 自由エネルギーは S の関数として

$$\frac{\mathcal{F}(S)}{Vk_B T} \approx \frac{1}{3}AS^2 + \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 - \frac{1}{3}bS^3 + \frac{1}{4}cS^4 \quad (34)$$

のように書き直せる。ただし $b = -2B/9$, $c = 4C/9$ とした。(熱力学的に安定であるためには $c > 0$ である必要がある。また、このあとの計算からわかるようにネマティック相が発現するためには $b > 0$ となっている必要がある。) 熱力学的に安定なオーダーパラメータの値 S^* は

$$0 = \frac{1}{Vk_B T} \frac{\partial \mathcal{F}(S)}{\partial S} \Big|_{S=S^*} = [a(T - T^*) - bS^* + cS^{*2}]S^* \quad (35)$$

を満たし、かつ

$$0 < \frac{1}{Vk_B T} \frac{\partial^2 \mathcal{F}(S)}{\partial S^2} \Big|_{S=S^*} = a(T - T^*) - 2bS^* + 3cS^{*2} \quad (36)$$

であるようなものである。自由エネルギーが極大あるいは極小となる S^* の候補は

$$S^* = 0, \quad S^* = \frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4ac(T - T^*)}}{2c} \quad (37)$$

である。 $T > T^*$ においては $S^* = 0$ は安定である。つまり、 T^* は一様等方相が不安定になる温度である。また、 $b^2 < 4ac(T - T^*)$ では S^* は $S^* = 0$ 以外の実数解を持たない。このため、 $T > T^{**} = T^* + b^2/4ac$ においては一様等方相のみが安定に存在する。 $T < T^{**}$ では

$$S^* = \frac{b + \sqrt{b^2 - 4ac(T - T^*)}}{2c} \quad (38)$$

が安定である。この相はネマティック相と解釈できる。一様等方相の有効自由エネルギーは 0 となる。一方、ネマティック相の有効自由エネルギーは温度に依存して変化する。ネマティック相の有効自由エネルギーがちょうど 0 となる点が転移温度 T_c であるから、 $T = T_c$ において $S^* = S_c^*$ とすると

$$0 = \frac{1}{2}a(T_c - T^*)S_c^{*2} - \frac{1}{3}bS_c^{*3} + \frac{1}{4}cS_c^{*4} = \frac{1}{4}cS_c^{*2} \left[\left(S_c^* - \frac{2b}{3c} \right)^2 - \frac{4b^2}{9c^2} + \frac{2a}{c}(T_c - T^*) \right] \quad (39)$$

が成立する。すなわち、

$$S_c^* = \frac{2b}{3c}, \quad T_c = T^* + \frac{2b^2}{9ac} \quad (40)$$

となる。以上から、 $T^* \leq T < T_c$ においてネマティック相が最安定で一様等方相が準安定となる。 $T_c \leq T \leq T^{**}$ において一様等方相が最安定でネマティック相が準安定となる。さらに $T^{**} \leq T$ では一様等方相のみが安定に存在する³。

³このモデルでは $T < T^*$ では $S^* < 0$ で準安定な相が発現することになるが、ここでは考えない。