

# 液晶を分散媒としたコロイド系<sup>1</sup>

## — 液晶の変形が媒介する粒子間相互作用 —

産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 福田 順一<sup>2</sup>

(2009年12月15日受理)

液晶をベースとした新たな複合材料として注目されている、液晶を分散媒としたコロイド系について、その性質、挙動の理論的理解を目指した試みを紹介する。特に重点を置くのは、ネマチック液晶の弾性変形を媒介とした粒子間相互作用である。そのような相互作用を解析的に求める手法、および数値的に決定する試みについて述べる。

### 1 はじめに

ここ10年ほどの液晶研究において、液晶を分散媒としたコロイド系（液晶コロイド系）に多くの注目が集まっている [1]。液晶中にコロイド粒子<sup>3</sup>を分散させる試み自体は過去にもあったものの [2]、一気に注目を集めるようになったきっかけは、コロイド粒子が液晶中で直鎖状に並ぶことをデモンストレーションした実験であろう ([3]。この実験の写真は、Science誌5307号の表紙を飾った)。外場などを何も加えずに、特に異方性もないコロイド粒子が直鎖状に並ぶといった現象は、それまでのコロイド科学では全く見られたことはなく、この実験はかなりのインパクトを持って受け止められた。近年では、液晶に関する国際会議において液晶コロイドのセッションが必ず設けられていて、活発な議論が行なわれている。液晶とコロイドという、これまで別個に考えられていた系を融合することで、それまで知られていない多様な性質、現象が現れることが、液晶コロイド系を基礎科学研究の、そして応用研究の魅力的な対象にしているのであろう。

液晶コロイド系がなぜ興味を持たれているかを、改めて学術的な立場から考えると、

1. コロイド粒子のまわりで液晶が様々な配向構造を取りうる。
2. コロイド粒子のまわりの液晶配向の弾性変形を媒介として、粒子同士が実効的に相互作用をする。
3. 上述の相互作用の結果、コロイド粒子が集合体として様々な高次構造を取りうる。

<sup>1</sup>本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

<sup>2</sup>E-mail: fukuda.jun-ichi@aist.go.jp

<sup>3</sup>本稿では、固体粒子、および表面張力の効果が十分強く球形を常に保つ液滴を総称して「コロイド粒子」と呼んでいる。実際、文献 [3] ではコロイド粒子として水滴を扱っている。

を挙げるができるであろう。1. は「(1つの) コロイド粒子のまわりで液晶がどのような配向構造を取るか」という問題に結びつくが、この一見簡単そうに見える問題の答えは、決して単純ではない。コロイド表面に対して液晶がどのように配向するか (アンカリング)、アンカリングがどの程度強いのか、そして粒子の大きさに依存して、様々な配向構造を取ることが知られている。特にアンカリングが強い場合には、液晶配向は強い歪みを強いられ、その結果として様々な位相欠陥が生じる。コロイド粒子に伴う位相欠陥については以下の2節で簡単に触れるが、液晶は様々な位相欠陥を直接観測することができるという点で、位相欠陥についての格好の研究対象として長く認知されていること、コロイド粒子に付随して生じる欠陥は位相欠陥のバラエティに新たな1ページを加えたことを、ここでは指摘しておく。

また2. であるが、コロイド粒子が2つ以上液晶中に存在すれば、コロイド粒子の存在による液晶配向の弾性変形は粒子の配置に依存する。すなわち媒質である液晶の弾性エネルギーが粒子の相対的な位置に依存することになり、このことから粒子間に実効的な相互作用エネルギーが存在することになる。そのような相互作用の存在によって、3. に挙げたように、コロイド粒子が集合体として様々な高次構造を取ることとなる。最初に述べた直鎖状の構造もその典型例の1つであるし、液晶を媒介とした相互作用の結果として、2次元結晶状の構造が生じることも知られている [4,5]。液晶は電場、磁場、あるいは流れ場といった外場に対して容易に応答するので、コロイド粒子がなす格子の間隔などを外場で制御することが可能となる [6,7]。このような性質を利用して、外場によってその特性が制御できる光学材料としての応用の可能性が模索されている [8]。

本稿では、液晶コロイド系の特徴的な性質に関するこれまでの研究のうち、2. で述べた液晶の弾性変形を媒介としたコロイド粒子間の相互作用に関する理論的研究を中心に述べる。液晶には分子の回転対称性、並進対称性に基づく種々の相があることが知られているが (例えば [9,10])、ここでは、分子の回転対称性のみが失われている (重心の並進秩序がない) ネマチック相に議論を限定する。アンカリングが弱い場合など、液晶の弾性変形が小さいと見なせる場合には、ある程度解析的な取り扱いが可能である。その準備として、2節では1つのコロイド粒子のまわりで液晶がどのような配向構造を取るかについて、また3では粒子間相互作用に関するこれまでの実験的研究について概説する。そして4節で基礎的な概念などを導入したのち、5節では粒子間相互作用に関する解析的な議論について紹介する。液晶の弾性変形が必ずしも小さくない場合や、後に述べるような位相欠陥が液晶中に生じる場合には、ネマチック液晶の弾性エネルギーに本質的に非線形性が入っていることもあり、解析的な扱いは困難である。そのような場合における数値計算を用いた研究について、主に筆者によるものを6節では紹介する。

## 2 1つの粒子のまわりの液晶配向: 粒子に伴う位相欠陥

前述の通り、1つのコロイド粒子の液晶配向構造は、理論の立場からは決して単純な問題ではない。粒子表面のアンカリングなどの諸条件によって様々な配向構造を取るし、位相欠陥が生じるケースも非常に多い。粒子間相互作用について述べる前に、1つのコロイド粒子のまわりで液晶がどのような配向構造を取るかについて簡単にまとめておく。位相欠陥が光学顕微鏡などで直接観

測できることは液晶の興味深い特徴であるし [9, 10], 位相欠陥の理論に関するレビューも数多く存在する [11-14] が, ここでは位相欠陥に関する詳細は省き, 液晶コロイド系において重要となるものに限定して紹介する.

一様に配向したネマチック液晶中に球状のコロイド粒子を1つ置いた場合, アンカリングが弱ければ, 液晶配向は一様状態からわずかにしか乱されない. しかしアンカリングが十分強ければ, コロイド粒子の表面, あるいはバルクの液晶中に位相欠陥が生じる. それを図示したのが, 図1である. 位相欠陥の出来方はアンカリングの種類によって異なる. 平行アンカリングの場合には, コロイド粒子の北極と南極に相当する場所に表面欠陥が生じる (図1(a)) [15, 16]. これらの欠陥はブージャム (boojum) と呼ばれる<sup>4</sup>.

それに対し, 粒子表面のアンカリングが垂直な場合は, あるアンカリングの強さにおいて, 表面の赤道に相当するところに線状の欠陥が生じる (図1(b)). さらにアンカリングが強くなると, その欠陥が表面から離れ, 粒子を取り囲むような環状の構造を取る (図1(c)) [16-22]. そのような線状の欠陥は, 構造の類似性からサターンリング (Saturn ring) と呼ばれる. 粒子から十分離れたところでは一様配向になるというトポロジーの要請から, この線欠陥のチャージは  $-1/2$  になる<sup>5</sup>. またコロイド粒子が十分に大きい場合には, 線張力によってサターンリングが収縮し, ほぼ点状に見える欠陥となる (図1(d)). [3, 16, 20-23]. そのような欠陥はヘッジホッグ (hedgehog, はりねずみの意) と呼ばれる. ここで現れるヘッジホッグのチャージは  $-1$  であり, 双曲型 (hyperbolic) のヘッジホッグと呼ばれる<sup>6</sup>. 強い垂直アンカリングを表面で示す粒子は, チャージ  $+1$  の欠陥と見なすことができるので, チャージ  $-1$  のヘッジホッグと対になることで, 粒子から十分離れたところで一様配向になる (チャージ  $0$ ) というトポロジーの要請を満たすことができる. 言い方を変えると, 粒子のアンカリングが十分強く  $+1$  のチャージを持つと見なせる場合は, 無限遠で一様配向を実現するためには, 何らかの欠陥が出来ることにより粒子のチャージがキャンセルされることが必須となる. その結果としてできるのが, サターンリング, あるいはヘッジホッグ欠陥ということになる.

サターンリング構造は理論の立場から予想されてはいたが [17], 筆者の知る限りにおいて, Poulinら [3] が実験的にその存在を証明する以前に, コロイド粒子にヘッジホッグ欠陥が伴う構造を理論の立場から予測した研究は存在しない. サターンリング構造は, アンカリングが弱い場合の配向構造から容易に類推可能であるが, そこから対称性の低いヘッジホッグを伴う構造に移るとい

<sup>4</sup>ブージャムという言葉は, もともとルイス・キャロルの詩「スナーク狩り」に出てくるものであり, N.D. Mermin が超流動  $\text{He}^3$  の液滴の構造を名付けるためにそこから取ったものである (参照: N.D. Mermin, "Boojums All the Way through: Communication Science in a Prosaic Age" (Cambridge University Press, 1990) および <http://www.news.cornell.edu/stories/Sept05/Mermin.profile.ak.html> ).

<sup>5</sup>線欠陥のチャージは, 欠陥によって貫かれているある平面上で欠陥を取り囲む閉曲線を考え, そこで一周すると配向ベクトル  $\mathbf{n}$  (4.1節参照) が何回回転するかで定義される.  $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  が等価であることから, 半整数回の回転 (すなわちチャージ) も許される. 点欠陥のチャージの定義は線欠陥ほど自明ではないが (位相不変量によって定義する方法もある [12, 14]), 本稿で現れる点欠陥は局所的に回転対称性を持つので, 回転対称軸を含む平面上で, 欠陥を取り囲む閉曲線を用いてチャージを定義するのが最もわかりやすい.

<sup>6</sup>ただし3次元ネマチック系では, チャージの符号は実は意味を持たない. すなわち, ある (孤立した) 欠陥は, 絶対値が同じで符号の異なる欠陥に連続的に変化させることができる. それを最もわかりやすく示したのものとして, [39] の Fig. 2, および [14] の Figure 12.15 が挙げられる. 脚注5の定義では,  $\mathbf{n}$  の回転がある平面上に制限されていることが暗黙のうちに仮定されており, その場合はチャージの符号には明確な意味がある.

のは、理論家の想像の範疇を超えていたのであろう。このようなことから、粒子のまわりの液晶配向を理論的に予測することは決して単純な問題ではないことがわかる。ちなみに、粒子が大きい場合にヘッジホッグを伴う構造の方が実現される理由としては、ヘッジホッグを伴う構造におけるネマチック液晶の自由エネルギーが粒子の大きさ  $a$  に比例するのに対し、サターンリング構造の自由エネルギーは  $a \ln a$  とスケールする（すなわち、線欠陥の単位長さあたりの自由エネルギーに  $\ln a$  が含まれる [9]）ことが挙げられる [21, 22]。

最後に指摘しておきたいのは、コロイド粒子の周りの、欠陥を含む液晶場の対称性についてである。ブージャム、およびサターンリングが生じる場合は、液晶場は  $D_{\infty h}$  の対称性を持つ。それに対し、ヘッジホッグの欠陥が粒子に伴う場合には、赤道面に関する鏡映対称性が失われているので、液晶場の対称性は  $C_{\infty v}$  となる<sup>7</sup>。あとで見るように、コロイド粒子のまわりにおける液晶場の対称性は、相互作用の定性的な振舞いに決定的な影響を与える。

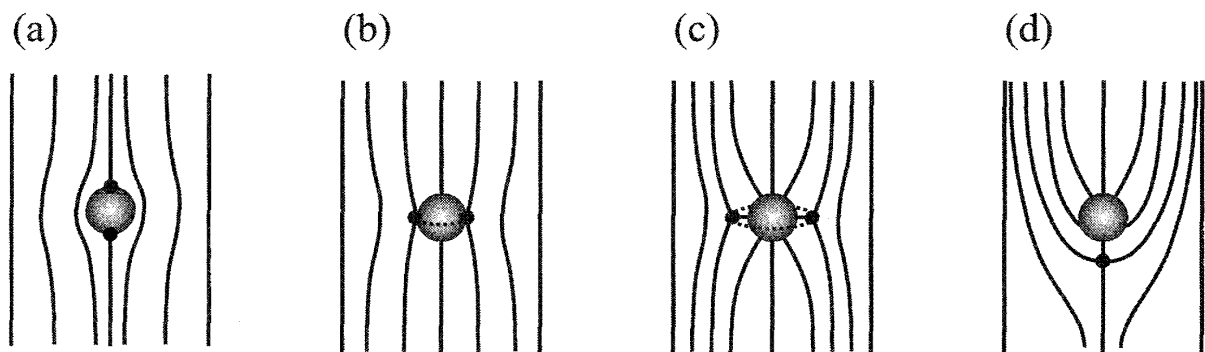


図 1: 一様配向したネマチック液晶中の球状粒子近傍に生じる位相欠陥。太い線は、その接線方向にネマチック液晶が配向していることを示している。欠陥の位置はやや大きな黒丸で、線欠陥は点線で描いている。(a) ブージャム欠陥（粒子表面は平行アンカリング）、(b) 表面にできる環状の欠陥、(c) サターンリング、(d) ヘッジホッグ。

### 3 液晶中におけるコロイド粒子間相互作用: 実験のレビュー

分散媒が液晶であるかどうかにかかわらず、コロイド系において粒子間の相互作用がどのように振る舞うかを実験によって直接決定することは、コロイド系の挙動の理解に極めて有用な情報をもたらすことから、コロイド科学の重要な研究主題の1つである。液晶を分散媒としたコロイド系については、筆者の知る限りでは主に次の3つの方法を用いて測定が行われてきた。

1. 粒子の運動から求める
2. 光学ピンセットを用いる
3. 磁場を用いる

<sup>7</sup>ただし、ねじれ変形が自発的に生じ、結果として鏡映対称性が失われた構造となる（前者の場合は  $D_{\infty}$ 、後者は  $C_{\infty}$ ）可能性も指摘されている [21]。しかし筆者の知る限り、この鏡映対称性の欠如を実験的に証明した研究は、液晶コロイド系については存在しない。

1. の粒子の運動から求めるというのは、粒子がまわりの媒質から力を受けて運動する場合に、Reynolds 数が十分小さければ、粒子が媒質から受ける力は粘性力と等しいという事実から求めるものである。粘性力は、媒質の粘性と粒子の動く速度がわかれば求まるので、結局は粒子の動く速度を測定すれば、粒子が媒質から受ける力が求まることになる。液晶中のコロイド粒子間の相互作用を最初に実験的に求めた Poulin らの研究 [24] は、この方法に依っている。

1. の方法については、粒子間力がある程度大きくなければならない（液晶コロイド系において注目する力はほとんどの場合長距離力なので、問題になることはあまりないが）、さらに液晶の粘性には異方性がある [9] ので、Stokes 抵抗の式がナイーブに適用できるのか、必ずしも明確ではないという問題点があるが、粒子の運動を撮影して画像解析すればよいという簡便さのメリットは大きいので、後に続く多くの実験研究 [25–29] でも、この方法が主に用いられている。

2. の光学ピンセット [30] を用いてコロイド粒子間相互作用を測定する方法は、液晶コロイド系については矢田ら [31] が最初に用いた。彼らの方法は、粒子をトラップできる力の強さとレーザーの照射強度との関係を別個に実験的に求め、ある配置において粒子がトラップできなくなる照射強度を測定することで粒子に働く力の強さを求めるというものである。矢田らは粒子間力の距離依存性のみならず、2次元平面における、ヘッジホッグを伴う粒子のまわりの力場を求めることにも成功した。ほぼ同じアイデアに基づく粒子間力の測定が、Smalyukh らによっても行なわれている [32]。また高橋ら [29,33,34] は矢田、Smalyukh らとは異なったアイデアを用いている。すなわち照射点まわりでは、そこからの距離の2乗に比例するような調和型のポテンシャルが粒子をトラップするとし、照射点から粒子がどれだけ離れているかを測定することで粒子間力を求めるものである。

光学ピンセットを用いる方法には、照射強度が強すぎると液晶場自体を変形してしまう [35] という問題点があり、照射強度の選択には注意を要するが、任意の位置における力を、強さだけでなく方向も簡便に求められること、および測定が純粋に静的な過程に基づいているので、1. のように液晶の異方性に基づく複雑な流体力学について考えなくて済むことが、この方法の大きな利点である。

3. の磁場を用いる方法の原理は単純で、系に磁場を加え、媒質からコロイド粒子が受ける力が磁気的な力と釣り合うという状況を実現することで、粒子間相互作用を求めようというものである（もちろんここではコロイド粒子として、磁性を持ったものを用意する）。この手法を用いた研究としては、鉄の粒子を用いた Noël らの仕事 [36]、および超常磁性体<sup>8</sup>からなる粒子を用いたスロベニアのグループの仕事 [26,37] がある。もちろん、磁場があまりに強いと、磁場による液晶配向の変化を考えなければならないが、実際の実験では弱い磁場 (< 10mT) を用いることでそのような影響を排除している。

光学ピンセットと同様、純粋に静的な過程で測定できるので、液晶の流体力学についての考察を避けることができるのが、この手法の利点の1つである（ちなみに、[26] では、1. の手法も同時に試み、1. の手法の妥当性のある程度肯定的に議論している）。またこの手法の精度は極めて高

<sup>8</sup>強磁性体の微粒子からなり、磁場がない状況では巨視的な自発磁化を持たないが、磁場をかけると、常磁性体よりもはるかに大きな感受率による磁化を示す。

く、薄い液晶セルにおける指数関数的な相互作用の減衰を証明することにも成功している [37].

これらの実験で得られた事実を、特に粒子間力  $F$  (あるいはポテンシャル  $U$ ) の粒子間距離  $r$  に対する依存性に着目して、箇条書きにまとめると、

1. ヘッジホッグを伴う球状粒子同士は、粒子に対してヘッジホッグの位置が同じ方向にある場合は、 $r$  が十分大きい場合は  $F \propto r^{-4}$  (あるいは  $U \propto r^{-3}$ ) と振る舞う [24, 29, 31–33, 36].
2. それに対して、ヘッジホッグの位置が反対にある場合は、 $F \propto r^{-3.6}$  と振る舞う [33].
3. 表面が平行アンカリングを示す粒子同士については、 $F \propto r^{-6}$  (あるいは  $U \propto r^{-5}$ ) と振る舞う [25, 26].
4. サターンリングを伴う粒子とヘッジホッグを伴う粒子同士の相互作用は  $F \propto r^{-5}$  と振る舞う [27].
5. ほとんど距離に依存しない引力 (あるいは  $U \propto r$ ) を粒子同士が示すケースも存在する [24, 33].
6. 粒子が非常に薄い液晶セル中にある時には、 $U$  は減衰長がセル厚に比例する指数関数に従って減衰する [37].

となる。また、相互作用の方位角  $\theta$  に対する依存性 (バックグラウンドのネマチック液晶の配向方向と、粒子同士を結ぶベクトル  $r$  とのなす角を  $\theta$  とする) については、ヘッジホッグを伴う粒子同士に働く力が、双極子同士の相互作用  $U \propto (1 - 3 \cos^2 \theta)/r^3$  から導かれるものと比較的良く一致していること [31] などが明らかになっている。

これらの事実から、ヘッジホッグを伴う粒子はあたかも双極子として、表面が平行アンカリングを示す粒子、あるいはサターンリングを伴う粒子 (これらの粒子のまわりの液晶配向は  $D_{\infty h}$  の対称性を持つ) は四重極子として振る舞うと理解できることがわかる。ただし、短距離においてはヘッジホッグ欠陥の存在による斥力が存在すること、あるいは 2. で述べた  $F \propto r^{-3.6}$  という振る舞いなど、単純な双極子相互作用としては理解できない挙動も存在する。これらの実験事実に対する理論的説明について、以下では述べてゆく。

## 4 基礎概念の導入

本節では、液晶中の粒子間相互作用を理論的に議論するために必要な基礎概念のいくつかを紹介する。液晶の理論にあまりなじみのない読者を想定して書いたものなので、そうでなければ、本節は読み飛ばしても差し支えない。

### 4.1 Frank の弾性エネルギー

「はじめに」で述べたように、ここではコロイド粒子を分散させる液晶としてはネマチック液晶に議論を限定する。ネマチック液晶においては分子の重心は一様に分布しているので、分子の配

向秩序のみが重要になる。ネマチック液晶においては、ある位置における配向秩序を特定するのに、配向ベクトル (director) と呼ばれる単位ベクトル  $\mathbf{n}$  を用いる (単位ベクトルなので、 $|\mathbf{n}| = 1$  である)。通常は分子がある方向に頭と尾を向ける確率はほぼ等しく、その結果として  $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  は状態として区別できず等価となる。

液晶の配向秩序に由来する自由エネルギーをここで導入する。もちろん  $\mathbf{n}$  が空間的に一様な状態が最も自由エネルギーの小さい状態であるので、 $\mathbf{n}$  の空間的非一様性に起因する自由エネルギーをここでは考える。分子の特徴的な長さ  $a$  に比べて  $\mathbf{n}$  の空間変化の特徴的な長さは十分大きく、配向はゆっくり変化するとする ( $a\nabla\mathbf{n} \ll 1$ )。すると空間微分に関する展開が可能となるが、電場や磁場などの外場が存在しなければ、一様配向である限り  $\mathbf{n}$  がどちらを向いていても自由エネルギーは同じなので、空間微分に関するゼロ次の項は現れない。通常は空間微分に関して2次の項まで考える。 $\mathbf{n}$  のまわりの局所的な回転不変性、および  $\mathbf{n}$  に関して偶数次である ( $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$  としても自由エネルギーは不変でなければならない) という要請を考慮すると、自由エネルギー密度は

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] - \frac{1}{2}(K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}) + K_{13}\nabla \cdot (\mathbf{n}\nabla \cdot \mathbf{n}) \quad (1)$$

となる [9, 10, 38]。この式は Frank の弾性エネルギーと呼ばれる。キラリティのある液晶においては、空間反転に対して不変でない  $\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}$  の1次の項が存在しうるが、空間反転に対し不変なネマチック液晶については、そのような項は存在し得ない。また、弾性定数は力の次元を持ち、低分子液晶における典型的な値は 10 pN 程度である。

$K_{11}$ ,  $K_{22}$ ,  $K_{33}$  の項に対応する変形は、それぞれ広がり (splay) 変形、ねじれ (twist) 変形、曲げ (bend) 変形と呼ばれる。 $(K_{22} + K_{24})$ ,  $K_{13}$  に比例する項は、それぞれガウスの定理により表面積分に変換することができる。以下の議論においては、これらの項は重要な役割を果たさない。

式(1)に基づいた解析的議論は、しばしば非常に複雑なものになってしまう。便宜上よく行なわれる単純化として、 $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ ,  $K_{24} = K_{13} = 0$  とするというものがある。その時には式(1)は

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2}K(\partial_i n_j)(\partial_i n_j) \quad (2)$$

となる。ここで、繰り返し現れる添字  $i, j$  については、空間成分  $x, y, z$  について和を取っている。ここでは弾性定数は  $K$  という1つのみが現れるので、このような取り扱いのことを一定数近似と呼ぶ。式(1)と(2)を比較してわかるように、後者は数学的取り扱いが圧倒的に簡単であるが、 $|\mathbf{n}| = 1$  であるという拘束条件が、Frank の弾性エネルギーの解析的取り扱いを依然として容易でないものになっている (例えば、 $\mathbf{n} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$  と書いた時、式(2)から導かれる Euler-Lagrange 方程式は、 $\theta, \phi$  に関して非線形になるので、3次元系において一般的には解析的に解くことはできない [39])。

Frank の弾性エネルギーに特徴的な性質の1つは、式(1)の形からわかるように、(キラリティのある場合を除いて) 特徴的な長さが存在しないことである。自由エネルギーに特徴的な長さが存

在しないことが、後に述べるようにコロイド粒子間力が長距離力であることの原因である（自由エネルギーに「質量」に相当する項が存在しないから長距離力になるとも言える）。キラリティのないネマチック液晶において、特徴的な長さの1つは系のジオメトリが決めるものである。また、この後で述べるアンカリングの自由エネルギー、あるいは電場、磁場といった外場による自由エネルギーといったものとの兼ね合いで出てくる相関長も、特徴的な長さとなりうる。

## 4.2 アンカリングの現象論的取り扱い

平板基板、あるいはコロイド粒子などの表面において、液晶分子がある特定の方向に配向しようとする傾向のことを（表面）アンカリングと呼ぶ [9, 40, 41]。アンカリングの起源としては、液晶分子と基板表面をなす分子（高分子であることが多い）との相互作用 [42]、および基板表面の微細な凹凸に由来する液晶の弾性変形 [43, 44] などが議論されているが、分子論的な描像からアンカリングの諸性質を定量的に評価することは決して容易ではなく、アンカリングの理論的取り扱いとしては、現象論によるものが多い。

現象論的取り扱いとして最もわかりやすいのは、（単位面積あたりの）表面アンカリングの自由エネルギーが、表面における配向ベクトル  $\mathbf{n}$  の関数として書けるというものである。ここでは表面と液晶分子との長距離相互作用は考慮されていないが、多くの現実的な問題ではそのような取り扱いが許される。アンカリングエネルギー（表面積あたり）の関数形として最も単純なのは、表面の法線ベクトルを  $\boldsymbol{\nu}$  とすると、

$$f_a = W(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^2 \quad (3)$$

である [45]。  $W$  はアンカリングの性質と強さを特徴づけるパラメタであり、  $W < 0$  の場合は、液晶分子は表面に対して垂直になろうとする傾向がある。それに対して、  $W > 0$  であると、分子は液晶表面に対して平行になろうとし、表面に平行であれば特にどちらの方向を向いてもエネルギー的には等価である。また液晶の研究においてよく行なわれるのは、表面を布などでこすって（ラビング）、液晶がラビングの方向に配向する傾向を持たせることである。そのような場合は、  $\boldsymbol{\nu}$  の代わりにラビングの方向を特徴づけるベクトルを用い、  $W < 0$  とすればよい。原理的には  $\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}$  の高次の項を取り入れてもよいが（  $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  が等価なので、奇数次の項は許されない）、通常の議論においては2次までで十分である。式 (3) は、しばしば Rapini-Papoular のアンカリングエネルギーと呼ばれる。

4.1 で導入した Frank の弾性定数  $K$ （ここでは添字を省略している）、およびアンカリングの強さを特徴づけるパラメタ  $W$  から、長さの次元を持った量  $\xi_a = K/W$  を作ることができる。系のジオメトリを特徴づける長さ  $R$ （コロイド系であればコロイド粒子の大きさ）よりも  $\xi_a$  が長ければアンカリングは弱い、短ければ強いと言える。別の言い方をすれば、  $WR/K \gg 1$  であればアンカリングは強い、  $WR/K \ll 1$  であればアンカリングは弱いと言える。



### 4.3 Landau-de Gennes の理論

上述のような配向ベクトル  $\mathbf{n}$  を用いたネマチック液晶の記述は、多くの理論的考察において極めて有用であるが、数値計算に適用する際には、

1.  $|\mathbf{n}| = 1$  という束縛条件が存在する
2.  $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  が等価であるということを別個に考慮しなければならない
3. 位相欠陥において、 $\mathbf{n}$  が定義できない (特異点になる)

ということが問題になりうる。特に特異点の出現は致命的な問題になることがある。ネマチック液晶の欠陥を特に数値的に記述するには、ここで述べる Landau-de Gennes の理論 [9,46] が有用になる。Landau-de Gennes の理論は、もともと等方相とネマチック相間の相転移点近傍の液晶の挙動を議論するために導入されたものであるが、その有用性は広く認識されており、例えば欠陥の微細構造を理論的に調べるといった研究 [47] にも用いられている。ここでは Landau-de Gennes の理論の主要な部分のみを述べる。テクニカルな部分も含んだ詳細なレビューとしては、例えば [48] を参照していただきたい。

Landau-de Gennes の理論においては、液晶の配向秩序は 2 階のテンソルを秩序変数として用いて記述する。液晶分子は一軸的な構造をしていて、その対称軸を示す方向が  $l$  である ( $l$  は単位ベクトル) とすると、秩序変数は

$$Q_{ij} = \left\langle \left( l_i l_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \right\rangle \quad (4)$$

で定義される。ここで  $\langle \dots \rangle$  は統計平均、 $\delta_{ij}$  は Kronecker のデルタである。この定義から明らかのように、 $Q_{ij} = Q_{ji}$  (対称テンソル) であり、 $\text{Tr}Q = Q_{ii} = 0$  である (以下では特に断りがない限り、繰り返し現れる添字については、空間成分  $x, y, z$  について和を取るものとする)。それゆえ、 $Q_{ij}$  の独立な成分は 5 つである。

$Q_{ij}$  は対称テンソルなので対角化することができ、その固有ベクトルは直交系をなす。その固有ベクトルを  $\mathbf{n}, \mathbf{m}, \mathbf{n} \times \mathbf{m}$  (いずれも単位ベクトル) とすると、 $Q_{ij}$  は

$$Q_{ij} = Q_0 \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + Q_1 (m_i m_j - (\mathbf{n} \times \mathbf{m})_i (\mathbf{n} \times \mathbf{m})_j) \quad (5)$$

と書ける。上で述べた  $Q_{ij}$  の性質を式 (5) が満たしていることは、容易に確かめることができる。 $Q_1 = 0$  の場合、 $Q_{ij}$  は  $\mathbf{n}$  のまわりの回転に対して対称であり、一軸的である。 $\mathbf{n}$  は、これまで述べた配向ベクトルに他ならない。つまり、 $Q_{ij}$  には配向ベクトル ( $\mathbf{n}$ ) の情報と、配向秩序の強さ ( $Q_0$ ) の情報が同時に含まれていることになる。また、 $Q_{ij}$  は  $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$  の変換に対し不変であるので、 $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  に関する対称性が自然に取り込まれている。 $Q_1 \neq 0$  の場合は、 $\mathbf{n}$  のまわりの回転対称性が破れており、 $Q_{ij}$  は二軸的である。バルクで二軸性を示すネマチック液晶 [49] については近年盛んに研究が行われているが、ここでは取り上げない。

次にこの秩序変数  $Q_{ij}$  を用いて、自由エネルギー密度を記述する。まず空間微分に依存しない項としては、次のような Landau 展開を考える。

$$f_{\text{LdG-bulk}} = \frac{1}{2}a\text{Tr}Q^2 - \frac{1}{3}b\text{Tr}Q^3 + \frac{1}{4}c(\text{Tr}Q^2)^2 \quad (6)$$

ここで  $\text{Tr}Q^2 = Q_{ij}Q_{ij}$ ,  $\text{Tr}Q^3 = Q_{ij}Q_{jk}Q_{ki}$  であり、 $Q_{ij}$  のみからできる（回転不変という意味での）スカラー量は、これら2つで尽きている（例えば、 $\text{Tr}Q^4 = 1/2(\text{Tr}Q^2)^2$ ）。また、 $\text{Tr}Q$  は0であることを注意）。 $a, b, c$  は物質と温度によって決まるパラメータであり、 $c > 0$  である。通常の Landau 理論においては、 $a$  の温度依存性が最も重要であり、 $a$  を温度の線形関数であると仮定する。式(6)から、 $a > b^2/27c$  においては等方相 ( $Q_{ij} = 0$ ) が、 $a < b^2/27c$  においては一軸性のネマチック相（式(5)において、 $Q_0 \neq 0, Q_1 = 0$ ) が、熱力学的に安定であることがわかる。すなわち  $a = b^2/27c$  がネマチック-等方相転移点を与えることになる。また、ネマチック相における  $Q_0$  の符号は、 $b$  の符号と一致する。このように、式(6)は液晶の相転移を記述するものである。式(6)の重要な性質の1つは、 $Q_{ij}$  について3次の項の存在が許されていることである。これは  $Q_{ij}$  と  $-Q_{ij}$  が物理的状態として等価ではないことに起因している。ベクトルからは3次のスカラー量は構築できないので、ここにベクトルとテンソルの大きな違いの1つがある。その結果として、ネマチック-等方相転移は1次転移となる。

次に空間微分に依存する項（弾性エネルギー）について述べる。空間微分について2次、 $Q_{ij}$  について2次までの項を考えると、 $Q_{ij}$  と空間微分からなる、回転と空間反転に対して不変なスカラー量は、 $\partial_k Q_{ij} \partial_k Q_{ij}$  と  $\partial_j Q_{ij} \partial_k Q_{ik}$  の2つである（他のスカラー量は、表面積分に落とせる量を除いて、これらの2つと等価になる。また、空間反転に対して不変でない量としては、空間微分について1次の  $Q_{ij} \epsilon_{ikl} \partial_k Q_{lj}$  がある）。よって、配向秩序の空間変化に起因する弾性エネルギーは

$$f_{\text{LdG-el}} = \frac{1}{2}L_1 \partial_k Q_{ij} \partial_k Q_{ij} + \frac{1}{2}L_2 \partial_j Q_{ij} \partial_k Q_{ik} \quad (7)$$

と書ける。

前述の通り、 $Q_{ij}$  を用いた記述では、 $\mathbf{n}$  と  $-\mathbf{n}$  が等価であるという対称性が自然に取り込まれているし、 $Q_{ij}$  には  $|\mathbf{n}| = 1$  といったような特段の束縛条件も存在しない。さらに、位相欠陥を含む系においても、 $Q_{ij}$  は特異性を持たない（Frank の弾性と異なり、 $Q_0, Q_1$  の値を空間的に変えることにより、欠陥における弾性エネルギーを緩和することができる）。これらの特徴から、Landau-de Gennes 理論は、特に欠陥を含むネマチック液晶系の数値計算に非常に適した理論である。ただし、Landau-de Gennes 理論の問題点として、Frank の弾性エネルギーと違って自由エネルギーの形が一意に決まらないこと、および弾性定数が2つしかないことである（Frank の弾性エネルギーより弾性定数が1つ少ないのは、Landau-de Gennes の弾性エネルギーが  $K_1 = K_3$  としていることに相当するからである）。 $Q_{ij}$  に関してより高次の項が考えられることが、形が一意に決まらないことの原因であるが、高次の項を弾性エネルギーに取り入れるることによって、 $K_1 \neq K_3$  を実現するという試みも存在する [50]。

最後に、Landau-de Gennes の自由エネルギーには特徴的な長さが存在し、その1つは  $\xi_c = \sqrt{L_1/|a|}$  で表される。この長さは、ネマチック液晶中における位相欠陥の大きさに相当し、典型

的な大きさは 10 nm 程度である.

## 5 相互作用に関する解析的議論

本節では、液晶の弾性変形が媒介するコロイド粒子間相互作用に関する解析的議論を紹介する. これまでの相互作用の解析的計算のほとんどにおいて、相互作用を求めるために行なわれているのは、

1. コロイド粒子を2つ含む系の全自由エネルギー (Frank の弾性エネルギーとアンカリングのエネルギーの和) を配向ベクトル, およびコロイド粒子の位置の (汎) 関数として書き下す
2. 全エネルギーを最小化する配向ベクトルのプロファイルを, Euler-Lagrange 方程式を解くことにより求める
3. 求めた配向ベクトルのプロファイルを元の全自由エネルギーに代入すれば, 全自由エネルギーはコロイド粒子の位置の関数になる. それが相互作用のエネルギーに他ならない

というものである. この手法は, ネマチック液晶に限らず, 秩序変数で表記される何らかの内部自由度を持った液体中での, コロイド粒子間の平均場的な相互作用について一般的に適用できるものである.

ただ前節でも述べたように, ネマチック液晶の弾性に必然的に含まれる非線形性により, 解析的に解ける問題設定をするにはいくつかの仮定をしなければならない. ほとんど全ての解析的議論においてなされている仮定は, 媒質であるネマチック液晶はほぼ一様な配向をしており, コロイド粒子の存在による配向の変化はわずかであるとするものである. 一様配向方向 ( $n_0$  とする) を  $z$  方向にとると,  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, \sqrt{1 - n_x^2 - n_y^2})$  と書くことができ, Frank の弾性エネルギーを  $n_x, n_y$  に関する展開の形で書くことができる. 配向の変化が小さいとすれば,  $n_x, n_y$  について最低次である 2 次までで展開を打ち切ることができ, Frank の弾性エネルギー密度は, 表面積分に落とせる項を除くと

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} \{ K_{11}(\partial_x n_x + \partial_y n_y)^2 + K_{22}(\partial_y n_x - \partial_x n_y)^2 + K_{33}[(\partial_z n_x)^2 + (\partial_z n_y)^2] \} \quad (8)$$

あるいは一定数近似のもとでは

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} K \{ (\nabla n_x)^2 + (\nabla n_y)^2 \} \quad (9)$$

となる [9].

アンカリングのエネルギーについても同様のことが言え, 何らかの仮定に基づく単純化をしなければならない. ただアンカリングのエネルギーの取り扱い, 現象論的なものや, 式 (3) を直接取り扱うものなどが存在する.

液晶中の粒子間相互作用を最初に理論的に取り扱った仕事は, 筆者の知る限りでは Lopatnikov と Namiot によるもの [51] である. また, Ramaswamy らによる現象論 [52] も, 先駆的な仕事の

1つとして知られている。ただしこれらの議論は、後のより洗練された議論に包含されると考えることができる。ここでは、現象論的な取り扱いとして Lubensky らによる研究 [39] を、粒子の幾何学的な形状と相互作用の関係に関するより詳細な議論として Lev らによる研究 [53, 54] を紹介する。最後に、有限系においては粒子間相互作用はどのような影響を受けるかといった観点から、液晶セル中における粒子間相互作用の解析計算 [55, 56] について述べる。

## 5.1 Lubensky らによる現象論

Lubensky らによる現象論 [39] においては、粒子は一種の双極子であり、一連のモーメント（偶数次）で特徴づけられていると見なしている。 $\alpha$  番目の粒子の双極子モーメントの方向を特徴づける単位ベクトルを  $e^\alpha$  とすると、その粒子の双極子、および四重極子モーメントは  $\mathbf{p}^\alpha = p e^\alpha$ ,  $c_{ij}^\alpha = c(e_i^\alpha e_j^\alpha - \frac{1}{3}\delta_{ij})$  となる。ここで  $p, c$  はそれぞれ双極子、四重極子モーメントの大きさである。すると双極子モーメント密度、および四重極子モーメント密度は  $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha \mathbf{p}^\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\alpha)$ , および  $C_{ij}(\mathbf{r}) = \sum_\alpha c_{ij}^\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}^\alpha)$  となる。

$e^\alpha$  は局所的な配向ベクトル  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  に平行となる。前置きで述べたように、ここでは媒質であるネマチック液晶はほぼ一様な配向をしており、第1近似としては、 $e^\alpha$  は一様配向方向  $\mathbf{n}_0$  ( $z$  方向にとる) と平行であるとしてよい。すなわち、意味のある物理量としては  $P_z$  および  $C_{zz}$  を考えればよいことになる。

このことを踏まえて、 $\mathbf{P}$  および  $C_{ij}$  と  $\mathbf{n}$  との相互作用を考える。相互作用の自由エネルギーを考えるためには、 $\mathbf{n}, \mathbf{P}, C_{ij}$ , および空間微分からなる（回転不変性を持つ）スカラーを考えればよい（Frank の弾性エネルギーなどと同様、 $\mathbf{n}$  について偶数次であるという要請も考慮する）。結果的に  $n_x, n_y$  について最低次の寄与を与える項を書き下すと、 $\mathbf{P}$ , および  $C_{ij}$  に関する相互作用エネルギー密度はそれぞれ

$$f_P = -4\pi K(\mathbf{P} \cdot \mathbf{n})(\nabla \cdot \mathbf{n}) \quad (10)$$

$$f_C = 4\pi K(\nabla \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \cdot \nabla(n_i C_{ij} n_j) \quad (11)$$

と書ける。その他にも上記の要請を満たすスカラーは作ることができるが（例えば  $P_i n_j \partial_j n_i$ ,  $C_{ij} \partial_k n_i \partial_k n_j$  など）、これらは部分積分を施せば式 (10), (11) と等価になるか、 $n_x, n_y$  についてより高次の寄与しか与えない。 $f_C$  について直感的な理解をすることは容易ではないが、 $f_P$  については、双極子の存在が広がり変形 ( $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$ ) を誘起することが見て取れる。このことは図 1(d) にある、ヘッジホッグ欠陥を伴う粒子近傍の液晶配向の定性的な挙動と合致する。

ここでは簡単のために一定数近似を考えると、式 (9), (10), (11) から、系の全自由エネルギーは

$$F = K \int d\mathbf{r} \sum_{\mu=x,y} \left\{ \frac{1}{2}(\nabla n_\mu)^2 - 4\pi P_z \partial_\mu n_\mu + 4\pi(\partial_z C_{zz})\partial_\mu n_\mu \right\} \quad (12)$$

と書ける。式 (12) から導かれる Euler-Lagrange 方程式は、

$$\nabla^2 n_\mu - 4\pi \partial_\mu (P_z(\mathbf{r}) - \partial_z C_{zz}(\mathbf{r})) = 0 \quad (13)$$

となり、無限遠で  $n_\mu = 0$  となる解は

$$n_\mu(\mathbf{r}) = - \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \partial'_\mu (P_z(\mathbf{r}') - \partial'_z C_{zz}(\mathbf{r}')) \quad (14)$$

である。式(14) (あるいは(13)) を式(12) に代入して  $n_\mu$  を消去すると、系の全自由エネルギーは  $P_z(\mathbf{r})$  および  $C_{zz}(\mathbf{r})$  の汎関数として

$$\frac{F}{4\pi K} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \left\{ P_z(\mathbf{r}) V_{PP}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') P_z(\mathbf{r}') + C_{zz}(\mathbf{r}) V_{CC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') C_{zz}(\mathbf{r}') \right. \\ \left. + V_{PC}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [P_z(\mathbf{r}') C_{zz}(\mathbf{r}) - P_z(\mathbf{r}) C_{zz}(\mathbf{r}')] \right\} \quad (15)$$

$$V_{PP}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{r^3} P_2(\cos \theta) = \frac{1}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ V_{CC}(\mathbf{r}) = \frac{24}{r^5} P_4(\cos \theta) = \frac{1}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta) \quad (16) \\ V_{PC}(\mathbf{r}) = \frac{6}{r^4} P_3(\cos \theta) = \frac{\cos \theta}{r^4} (15 \cos^2 \theta - 9)$$

という2体の相互作用として書ける。ただし、式(16)で  $r = |\mathbf{r}|$ ,  $\theta$  は  $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{n}_0$  ( $z$  軸) がなす角度,  $P_n(\cos \theta)$  は Legendre の多項式である。当然のことであるが,  $V_{PP}$ ,  $V_{CC}$ , および  $V_{CP}$  はそれぞれ双極子間, 四重極子間, および双極子-四重極子間の相互作用を表すポテンシャルであり, 特に  $V_{PP}$  は平行な双極子間の相互作用の形として, 電磁気学などでおなじみのものである。

双極子モーメント, 四重極子モーメントの大きさが  $p_i, c_i$  ( $i = 1, 2$ ) で表される, 位置  $\mathbf{r}_i$  にある2つの粒子を考えると,  $P_z(\mathbf{r}) = \sum_{i=1,2} p_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ ,  $C_{zz}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1,2} (2/3) c_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  となるので, それらの粒子間の相互作用ポテンシャルは

$$U(\mathbf{R}) = 4\pi K \left\{ p_1 p_2 V_{PP}(\mathbf{R}) + \frac{4}{9} c_1 c_2 V_{CC}(\mathbf{R}) + \frac{2}{3} (c_1 p_2 - c_2 p_1) V_{PC}(\mathbf{R}) \right\} \quad (17)$$

と表される。ただし,  $\mathbf{R} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$  は粒子間距離を表すベクトルである。より具体的なケースとして, ヘッジホッグ欠陥を伴う2つの球状粒子の中心が  $z$  軸上に存在するケースを考える (それぞれのヘッジホッグ欠陥は, 粒子に対して  $-z$  の方向にあるとする。その場合に双極子モーメントは  $+z$  の方向を向いているとして符号を定義する)。この場合, 双極子および四重極子の強さは, 粒子半径を  $a$  とすると, 1程度の正の定数  $\alpha, \beta$  を用いて  $p = \alpha a^2$ ,  $c = -3\beta a^3/2$  と表されることが知られている<sup>9</sup>。すると式(17)は, 粒子間距離  $R$  に対して

$$\frac{U(\mathbf{R})}{4\pi K} = -2\alpha^2 a_1^2 a_2^2 \frac{1}{R^3} + 6\alpha\beta a_1^2 a_2^2 (a_1 - a_2) \frac{1}{R^4} + 24\beta^2 a_1^3 a_2^3 \frac{1}{R^5} \quad (18)$$

と振る舞うことがわかる。ただし,  $a_1, a_2$  はそれぞれ  $-z$  側,  $+z$  側にある粒子の半径である。

式(18)からわかることは, まず支配的な項として,  $1/R^3$  に比例する双極子相互作用が存在することである。負の符号から, 双極子相互作用は引力であることもわかる。このような配置の双極子が引力相互作用をすることは, 磁気双極子の振舞いを考えれば直感的に明らかである。また,

<sup>9</sup>  $p$  および  $c$  を求める議論は, [39] において, 欠陥を含み, 表面での境界条件 (垂直アンカリング), および無限遠における漸近的振舞いを正しく再現する配向プロファイルを仮定することで行なっている。  $p, c$  の  $a$  依存性は, 単純な次元解析によって理解することもできるが,  $c$  の符号については, 直感的議論からは必ずしも明らかにはならない。

$1/R^5$  に比例する四重極子間相互作用は斥力の寄与をする。ヘッジホッグを伴う粒子同士が双極子相互作用の形を示すことは、上述のように実験的にも確認されている。

興味深いのは、双極子-四重極子相互作用を表す、 $1/R^4$  に比例する第2項である。この項は粒子半径が等しくない場合にのみ存在し、 $a_1 < a_2$  (すなわち、 $+z$  側にある粒子の方が大きい) の時に引力相互作用がより強くなることがわかる。この事実は、最近の実験、および数値計算によって正しいことが確認されている [34]。また片方の粒子が双極子モーメントを持たないような場合では、この  $1/R^4$  の項がポテンシャルにおいて支配的になる。サターンリングを伴う粒子は双極子モーメントを持たないと考えられるので、そのような粒子と、ヘッジホッグを伴う粒子同士の相互作用ポテンシャルは  $1/R^4$  と振る舞うことが期待される。粒子間力が  $1/R^5$  に比例するという形で、この予想は実験的に確かめられている [27]。

最後に指摘しておく、Ramaswamy らの議論 [52] においては、コロイド粒子の存在は、コロイド粒子の濃度場  $\rho(\mathbf{r})$  という形で現れるとし、 $\rho$  と  $\mathbf{n}$  の相互作用として、式 (11) の  $n_i C_{ij} n_j$  を  $\rho$  で置き換えた形を考えた。その結果として、彼らは式 (15) において  $C_{zz} \rightarrow \rho$ ,  $V_{PP}, V_{PC} \rightarrow 0$  としたものを得た。すなわち粒子同士の相互作用は、ポテンシャルが  $1/R^5$  に比例する四重極子同士のものであるという結論になる。彼らの議論はある種の状況には適用できるものの、コロイド粒子の存在がスカラー場によってのみ記述できるとしたので、その記述にベクトル場を必要とする双極子同士の相互作用を導き出すことができなかつたことになる。

## 5.2 Lev らによる議論

Lubensky らによる議論は、液晶コロイド系の粒子間相互作用の定性的な性質について非常にわかりやすい理解を与えるが、ある大きさ、形状、表面アンカリングの性質を持つ粒子がどのような相互作用を示すかといった問いには、必ずしも直接的な答えを与えない。そのような問いに答えるための、ある程度統一的な理論的枠組みを与えたのが、Lev らによる研究 [53,54] である。特に粒子の形状の対称性と相互作用の性質との関連を与えたという点で、彼らの研究は重要である。

彼らの議論もまた、コロイド粒子を含む系の全自由エネルギーを配向ベクトルの汎関数として書き下すことから始める。ここで重要な仮定の1つとして、コロイド粒子の表面アンカリングは十分弱く、粒子の内部にも仮想的な配向ベクトル場  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  が、連続な場として定義できるとしている。すなわち、配向ベクトル場はコロイド粒子内も含めた全空間において連続な場として定義できるとする<sup>10</sup>。粒子の表面アンカリングが強い場合には、前に見たように位相欠陥が粒子近傍に生じるので、配向ベクトル場を全空間で連続な場として定義できないが、コロイド粒子と位相欠陥を取り囲む殻のようなもの(彼らはそれを“coat”と呼んでいる)を考え、その外は実際の配向ベクトル場、中は仮想的な配向ベクトル場(連続)が占めていると考える。また、粒子(あるい

<sup>10</sup>  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  が全空間で定義できるということは、Lubensky の議論においても暗黙のうちに仮定されている。また、このような仮定に基づかない考察としては、Pergamenschik と Uzunova によるものがある [57]。彼らの議論では粒子(あるいは殻)の外の空間の  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  のみを考え、粒子(殻)の表面の  $\mathbf{n}$  の分布がわかれば相互作用ポテンシャルが導かれることを示した。ただし、具体的な問題について表面の  $\mathbf{n}$  の分布をどう求めるのかという処方箋を彼らは示していないし、対称性と相互作用の関係に関する彼らの結論は、Lev らの結論と本質的に同じである。

は殻)の外においては  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  は一様配向  $\mathbf{n}_0$  ( $z$  方向に取る) からのずれは小さいとし, 中の仮想的な配向ベクトル場も, 同様に  $\mathbf{n}_0$  からのずれは小さいものとして考える. すると, 液晶の弾性エネルギーは  $n_x, n_y$  で表される式 (8) あるいは (9) を全空間にわたって積分したものの, すなわち  $F_{\text{Frank}} = \int d\mathbf{r} f_{\text{Frank}}$  となる.

コロイド粒子のアンカリングのエネルギーとしては, 式 (3) を粒子 (あるいは殻) の表面で積分したもの, すなわち

$$F_s = \sum_p \oint_{S_p} dS W(\mathbf{s}) [\mathbf{n}(\mathbf{s}) \cdot \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})]^2 \quad (19)$$

となる. ただし  $p$  は複数の粒子 (殻) を識別する添字,  $S_p$  は粒子 (殻)  $p$  の表面,  $dS$  は表面の面積要素であり,  $\mathbf{s}$  は粒子 (殻) 上の 1 点の位置を表すベクトルである.

$\mathbf{n}$  は粒子内部においても定義でき, しかもその一様配向からのずれは小さいと仮定しているので, 式 (19) の  $\mathbf{n}(\mathbf{s})$  を粒子の代表点 (球であればその中心, など)  $\mathbf{R}$  のまわりで  $n_x, n_y$  および空間微分について展開することができる (なお以下では混乱が生じない限り, 粒子に関する添字  $p$  を省略する). 空間に固定した  $xyz$  座標系で  $(n_x, n_y, 0) = \mathbf{n}_\perp$  とし, 粒子に固定した座標系の基底を  $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3)$  とすると,  $F_s$  を展開した  $\mathbf{n}_\perp$  について 1 次, 空間微分について 2 次までの項は, 1 つの粒子について<sup>11</sup>

$$F_s = \oint dS W(\mathbf{s}) [\mathbf{n}_0 \cdot \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s})]^2 + A_m [\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{n}_\perp(\mathbf{R})] \quad (20)$$

となる. ただし,  $A_m$  は  $\mathbf{R}$  に関する微分演算子で,

$$A_m = [\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{k}_l] \{ \alpha_{lm} + \beta_{lms} (\mathbf{k}_s \cdot \nabla_{\mathbf{R}}) + \gamma_{lmst} (\mathbf{k}_s \cdot \nabla_{\mathbf{R}}) (\mathbf{k}_t \cdot \nabla_{\mathbf{R}}) \} \quad (21)$$

$$\alpha_{lm} = 2 \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \nu_m(\mathbf{s}) \quad (22)$$

$$\beta_{lms} = 2 \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \nu_m(\mathbf{s}) (\mathbf{s} - \mathbf{R})_s \quad (23)$$

$$\gamma_{lmst} = \oint dS W(\mathbf{s}) \nu_l(\mathbf{s}) \nu_m(\mathbf{s}) (\mathbf{s} - \mathbf{R})_s (\mathbf{s} - \mathbf{R})_t \quad (24)$$

である. ここで  $\nu_l(\mathbf{s}) = \boldsymbol{\nu}(\mathbf{s}) \cdot \mathbf{k}_l$ ,  $(\mathbf{s} - \mathbf{R})_s = (\mathbf{s} - \mathbf{R}) \cdot \mathbf{k}_s$  である. また  $l, m, s, t = 1, 2, 3$  であり, 以前と同様, 繰り返し現れる添字については, 和を取っている. ここで現れるテンソル  $\alpha_{lm}$ ,  $\beta_{lms}$ ,  $\gamma_{lmst}$  は, 粒子 (殻) の形状, およびアンカリングの性質を特徴づけるものであり, 後に見るように, 相互作用の性質の理解にあたって重要となってくる.

式 (20) の第 1 項は, コロイド粒子が  $\mathbf{n}_0$  に対してどのような配向をしているかに依存するので, 粒子の配向が固定されていると考えた場合は考慮する必要はない. よってコロイド粒子間の相互作用を求めるためには,  $F_{\text{Frank}}$  と式 (20) の第 2 項を  $\mathbf{n}_\perp$  について最小化し, 全エネルギーを求める. 原論文 [53, 54] においては,  $K_{11}, K_{22}, K_{33}$  が等しくないより一般的な場合を考えているが, ここでは簡単のため 1 定数近似の結果のみについて紹介する. 粒子  $p$  (位置  $\mathbf{r}_p$ ) と  $p'$  ( $\mathbf{r}_{p'}$ ) との

<sup>11</sup> $\mathbf{n}_\perp$  について 2 次までの項を考えることで, 他の粒子の存在による相互作用のスクリーニングが議論できる [54]. しかし, そのようなスクリーニングは, 考えている 2 つの粒子の間に他の粒子が多数存在する場合に生じるものであり, 粒子が十分希薄である場合, あるいは単に 2 体の相互作用だけを考えた場合は, そのようなスクリーニングは無視してもよい.

相互作用ポテンシャルは、式 (21) の  $\mathbf{R}$  を  $\mathbf{r}_p$ , および  $\mathbf{r}_{p'}$  で置き換えたものをそれぞれ  $\mathcal{A}_m^p, \mathcal{A}_m^{p'}$  とすると、

$$U(\mathbf{r}_{pp'}) = -\frac{1}{4\pi K} \sum_{m=1,2} \mathcal{A}_m^p \mathcal{A}_m^{p'} \frac{1}{|\mathbf{r}_{pp'}|} \quad (25)$$

となる。ただし、 $\mathbf{r}_{pp'} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$  である。また、ここでは  $\mathbf{k}_3 \parallel \mathbf{n}_0$  としている。

ここで相互作用の性質を決める決定的な役割を果たしているのは、演算子  $\mathcal{A}$  である。具体的なケースをいくつか考えよう。まず、 $\alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$  の場合を考える（そうでない場合は、後で議論する）。すると相互作用ポテンシャルは、 $\beta_{lms}, \gamma_{lmst}$  を用いて具体的に書き下すと、

$$\begin{aligned} 4\pi KU(\mathbf{r}) = & \beta_{3ms}^p \beta_{3ms'}^{p'} (\mathbf{k}_s^p \cdot \nabla) (\mathbf{k}_{s'}^{p'} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \\ & + \left[ \beta_{3ms'}^{p'} \gamma_{3mst}^p (\mathbf{k}_t^p \cdot \nabla) - \beta_{3ms}^p \gamma_{3ms't'}^{p'} (\mathbf{k}_{t'}^{p'} \cdot \nabla) \right] (\mathbf{k}_s^p \cdot \nabla) (\mathbf{k}_{s'}^{p'} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \\ & - \gamma_{3mst}^p \gamma_{3ms't'}^{p'} (\mathbf{k}_s^p \cdot \nabla) (\mathbf{k}_t^p \cdot \nabla) (\mathbf{k}_{s'}^{p'} \cdot \nabla) (\mathbf{k}_{t'}^{p'} \cdot \nabla) \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (26)$$

となる。ただし、ここでは  $|\mathbf{r}_{pp'}|$  を  $r$  と記しており、 $m$  については 1, 2 の、 $s, t, s', t'$  についてはそれぞれ 1, 2, 3 の和を取っている。また、 $\beta_{lms}, \gamma_{lmst}, \mathbf{k}_s$  については、それぞれ粒子  $p, p'$  に付随する量であることを明記している。まず式 (26) の第 2 行であるが、これは粒子  $p$  と  $p'$  の形状（すなわちテンソル  $\beta, \gamma$ ）が同じであればゼロとなるので、粒子の形状が違う場合にのみ存在する項である。これは前節の Lubensky らの議論において、球状粒子の大きさが異なる場合にのみ存在する、式 (18) の右辺第 2 項に相当する。以下では簡単のため、粒子  $p$  と  $p'$  の形状は同じであるとする（添字  $p, p'$  も省略する）。

長距離で支配的になる項は、式 (26) の第 1 項、すなわち  $\beta_{3ms}^p \beta_{3ms'}^{p'} \{3(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r})(\mathbf{k}_{s'} \cdot \mathbf{r})/r^5 - \delta_{ss'}/r^3\}$  である。これは、ポテンシャルが距離の 3 乗に反比例する双極子型の相互作用である。ただし粒子の形状が、 $\mathbf{k}_s$  のうちの 2 本が張る平面 3 枚すべてについて鏡映対称性を持っていれば、 $\beta_{lms}$  の定義 (23) によって、 $\beta_{lms}$  の成分は全てゼロになる。よって、双極子型の相互作用が存在するためには、それらの鏡映対称性のうちのどれか 1 つが破れていなければならないということが結論される。特に、図 1(d) で示されているような、ヘッジホッグ欠陥を伴う球状粒子の場合、 $z$  方向 ( $\mathbf{n}_0$  方向) に垂直な平面、すなわち  $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  が張る平面について鏡映対称性が破れている。 $z$  軸に関する回転対称性を考慮すると、 $\beta_{3ms}$  のうちのゼロでない成分は  $\beta_{311} = \beta_{322}$  ( $= \beta$  とする) であり、 $\mathbf{r}$  と  $\mathbf{n}_0$  ( $z$  軸) がなす角度を  $\theta$  とすると、

$$4\pi KU(\mathbf{r}) = \beta^2 \frac{(1 - 3 \cos^2 \theta)}{r^3} \quad (27)$$

という、式 (16) にも現れた、よく知られた双極子型の相互作用の形を得る。

$\mathbf{k}_s$  のうちの 2 本が張る平面 3 枚すべてについて、粒子が鏡映対称性を持てば、双極子型の相互作用は存在しない。その場合は、支配的な項は式 (26) の最後の項になる。最もわかりやすい球状粒子（アンカリング強度  $W$ , 半径  $a$ ）の場合、

$$\gamma_{lmst} = \Gamma(\delta_{lm}\delta_{st} + \delta_{ls}\delta_{mt} + \delta_{lt}\delta_{ms}), \quad \Gamma = \frac{4\pi W a^4}{15} \quad (28)$$



となるので、相互作用ポテンシャルは

$$4\pi KU(\mathbf{r}) = 12\Gamma^2 \frac{35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3}{r^5} \quad (29)$$

という、式(16)の2番目にも現れた四重極子型の相互作用の形となる。

ここで、前に保留したケース、すなわち  $\alpha_{3m}$  ( $m = 1, 2$ ) のどちらか (あるいは両方) がゼロではない場合を考える。その場合、長距離における相互作用ポテンシャルは

$$4\pi KU(\mathbf{r}) \simeq -(\alpha_{31}^2 + \alpha_{32}^2) \frac{1}{r} \quad (30)$$

と、Coulomb型の相互作用となることがわかる。それではどのような場合にこのようなCoulomb型の相互作用が実現されるかが問題となるが、先ほどと同様に粒子の鏡映対称性を考える。すると  $z$  方向 ( $\mathbf{n}_0$  方向) に垂直な平面 ( $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$  が張る平面) について鏡映対称性があると、 $\alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$  となる。また、 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3$  が張る平面について鏡映対称性があると  $\alpha_{32} = 0$  に、 $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$  が張る平面について鏡映対称性があると  $\alpha_{31} = 0$  となる。それゆえ、Coulomb型の相互作用が存在するためには、 $\mathbf{n}_0$  に垂直な平面、およびその平面に垂直な平面両方に関する鏡映対称性が破れていなければならないことが結論される。

このようなCoulomb型の相互作用と粒子の形状の対称性との関係は理論の帰結として非常に興味深いものの、筆者の知る限りではこのCoulomb型の相互作用を実験で直接観測した例はない。その理由の1つとしては、Coulomb型の相互作用を実現するためには、粒子に外からトルクを加えなければならないことがある。実際、粒子のまわりの配向の変形が  $\sim 1/r$  ( $r$ : 粒子からの距離) で減衰するためには、外からトルクを加えなければならないことが示されているし ([9] の p.157), Pergamenschik と Uzunova [57] によって、外から加えられたトルクとCoulomb型の相互作用についての議論がなされている。トルクを粒子に加える最も簡単な方法は電場、あるいは磁場といった外場を用いることであるが、そうすると粒子のまわりの液晶変形は、外場によって決まる減衰長 (外場の強さに逆比例) で減衰する [9] ので、相互作用も同様の性質を持ち、減衰長よりも短い範囲でしかCoulomb相互作用を観測できないことになる。それゆえ印加できる外場は非常に弱いものになり、Coulomb相互作用の実験的観測を難しくしていると考えられる。

ちなみに、Lopatnikov と Namiot の議論 [51] では、粒子と液晶場との相互作用を一般的に  $\int dr g(\mathbf{r}, \mathbf{n}(\mathbf{r}))$  と書くことから始めている。それを配向ベクトルの微小変化  $\mathbf{n}_\perp$  で展開してその最低次を取ると  $\int dr \mathbf{n}_\perp \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{b} = (\partial g / \partial n_x) \mathbf{e}_x + (\partial g / \partial n_y) \mathbf{e}_y$  ( $\mathbf{e}_i$  は、 $i$  方向の単位ベクトル) となり、さらに  $\mathbf{b}(\mathbf{r})$  を空間微分で展開している。空間微分についてゼロ次の項は上のトルクの議論から、外からトルクがかかっていない限りゼロであるとし、 $\mathbf{b}$  の展開は空間微分の1次から始まっている。これはまさに、式(20), (21)において、 $\alpha_{lm} = 0, \beta_{lms} \neq 0$  とすることに相当するので、液晶中の粒子間相互作用は双極子型のものであるという結論を導いている (ただし、 $\beta_{lms} = 0$  である可能性については言及していない)。

このように、Levらの議論は、液晶中の粒子間相互作用を具体的に計算する処方箋を与えたという点で、また粒子の形状とその対称性の重要さを指摘した点で意義深いものである。

### 5.3 液晶セル（有限系）における相互作用

ここまでに述べた議論はすべて、液晶は無限媒質であることを仮定している。しかしながら、実験においては平行平板にはさんだセルなどの有限系を取り扱うこととなる。そのような有限系におけるコロイド粒子間相互作用は無限系と定性的、定量的にどう異なるのかという問いに対して、筆者らが行なった研究 [55,56] をここでは紹介する。

議論の大枠は前節 5.2 の Lev らによるものと同じであるが、ここでは  $z = 0, z = d$  とで表される 2 枚の平面（セル表面）で挟まれた厚さ  $d$  の液晶セルを考える。コロイド粒子が存在しない時には、液晶はセル表面と垂直に配向（つまり  $\mathbf{n}_0$  は  $z$  軸に平行）しているとする。簡単のため  $z = 0, d$  では強い垂直アンカリングをしておき、配向は固定されている（つまり  $n_{x,y} = 0$ ）とする。図 2 に、今述べた系のジオメトリを図式的に示している。すると  $\mathbf{n}_{x,y}(\mathbf{r})$  の Fourier 変換は

$$n_{x,y}(\mathbf{q}_\perp, q_z) = \int d\mathbf{r}_\perp \int_0^d dz n_{x,y}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{r}_\perp} \sin q_z z \quad (31)$$

と書ける。ただし、 $\mathbf{q}_\perp = (q_x, q_y)$  はセル表面に平行な波数成分であり、 $q_z = m\pi/d$  ( $m$  は正の整数) である。また、ここでも 1 定数近似を仮定すると、Frank の弾性エネルギーは  $n_{x,y}(\mathbf{q}_\perp, q_z)$  を用いて

$$F_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} K \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{q}_\perp \cdot \frac{2}{d} \sum_{m=1}^{\infty} \left( q_\perp^2 + \left( \frac{m\pi}{d} \right)^2 \right) \sum_{l=x,y} n_l(\mathbf{q}_\perp, m\pi/d) n_l(-\mathbf{q}_\perp, m\pi/d) \quad (32)$$

と書ける。アンカリングのエネルギー（1つの粒子について）は、前節 5.2 と同様に定義した演算子  $\mathcal{A}_t$  を用いて<sup>12</sup>,

$$F_s = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{q}_\perp \cdot \frac{2}{d} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{t=1,2,3} [\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{n}_\perp(\mathbf{q}_\perp, m\pi/d)] \mathcal{A}_t \left( e^{i\mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{R}_\perp} \sin \frac{m\pi R_z}{d} \right) \quad (33)$$

となる。

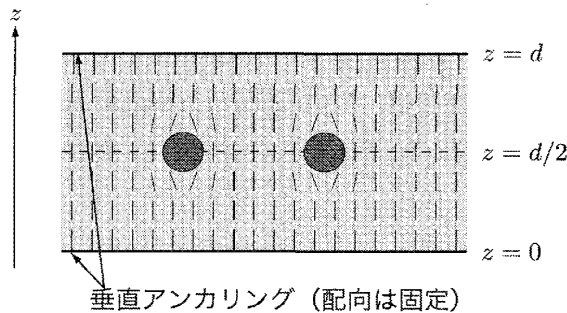


図 2: 液晶セルのジオメトリの模式図。本節の後半の議論では、粒子は  $z = d/2$  で表される平面上（自己エネルギーが最小になる）に存在すると仮定している。またこの図では、粒子表面は弱い平行アンカリングを示すとしている。

<sup>12</sup> $m$  は添字として重複しているので、ここでは  $t$  を用いる。

今までの議論と同様、全自由エネルギー  $F_{\text{Frank}} + F_s$  を最小化する  $n_{x,y}(\mathbf{q}_\perp, m\pi/d)$  を求めて、元の  $F_{\text{Frank}} + F_s$  に代入することにより、粒子の位置の関数としての全自由エネルギーが求められる。粒子  $p$  の位置を  $\mathbf{r}_p$  とし、前節 5.2 と同様に  $\mathcal{A}_t^p$  を定義すると、全自由エネルギーは

$$F = \sum_p F_p(\mathbf{r}_p) + \sum_{p < p'} U(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) \quad (34)$$

$$F_p(\mathbf{r}_p) = \frac{1}{8\pi K} \sum_{t=1,2} \mathcal{A}_t^p \mathcal{A}_t^{p'} h_1(\mathbf{r}_{pp'\perp}, r_{pz} + r_{p'z})|_{\mathbf{r}_p=\mathbf{r}_{p'}} \quad (35)$$

$$U(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) = -\frac{1}{4\pi K} \sum_{t=1,2} \mathcal{A}_t^p \mathcal{A}_t^{p'} \{h_1(\mathbf{r}_{pp'\perp}, r_{pz} - r_{p'z}) - h_1(\mathbf{r}_{pp'\perp}, r_{pz} + r_{p'z})\} \quad (36)$$

となる、ただし、前節 5.2 と同様、 $\mathbf{r}_{pp'} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_{p'}$  であり、 $\mathbf{k}_3 \parallel \mathbf{n}_0$  としている。また、

$$h_1(\xi, \eta) = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \eta^2}} + \sum_{m=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + (\eta - 2md)^2}} + \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + (\eta + 2md)^2}} - \frac{1}{md} \right\} \quad (37)$$

$$= \frac{2}{d} \sum_{m=1}^{\infty} K_0(m\pi\xi/d) \cos(m\pi\eta/d) - \frac{1}{d} \left( \gamma + \ln \frac{\xi}{4d} \right) \quad (38)$$

である。ここで  $K_0$  は変形ベッセル関数であり、式 (37) と (38) は等価である [55]。式 (35) は粒子  $p$  の位置  $\mathbf{r}_p$  のみで決まるものであり、これは粒子の自己エネルギーに相当する。式 (36) は粒子  $p, p'$  の相互作用ポテンシャルである。

式 (35), (36) は複雑な形をしているので、ここで粒子は球形であることを仮定して、具体的な議論をする。この場合、 $t = 1, 2$  について  $\mathcal{A}_t^p = 2\Gamma \frac{\partial}{\partial r_{pz}} \mathbf{k}_t \cdot \nabla_{\mathbf{r}_p}$ ,  $\Gamma = 4\pi W a^4/15$  ( $W$ : 式 (3), あるいは (19) のアンカリング強度,  $a$ : 粒子半径) となる (式 (28) を参照)。すると自己エネルギー (35) は、

$$F_p(\mathbf{r}_p) = \frac{3\Gamma^2}{8\pi K} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \frac{1}{|r_{pz} + md|^5} \quad (39)$$

となる。系の対称性から明らかなように、 $F_p$  は位置ベクトルの  $z$  成分  $r_{pz}$  のみに依存し、 $r_{pz} = d/2$  について対称である。また、 $F_p$  は  $r_{pz} = d/2$  で最小となり [55]、セル表面の近傍では、粒子とセル表面間の距離の  $-5$  乗で  $F_p$  は発散する。 $F_p$  は 2 枚のセル表面と粒子との相互作用と考えることもできるし、他に力が働かなければ、粒子はセルの中心、すなわち  $r_{pz} = d/2$  に存在することとなる。

また、相互作用ポテンシャル (36) は、

$$U_{pp'}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) = \frac{24\Gamma^2}{\pi K} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ \frac{P_4(\hat{\xi}_1(m) \cdot \mathbf{e}_z)}{|\xi_1(m)|^5} + \frac{P_4(\hat{\xi}_2(m) \cdot \mathbf{e}_z)}{|\xi_2(m)|^5} \right] \quad (40)$$

と書ける。ここで  $P_4(x) = (1/8)(35x^4 - 30x^2 + 3)$  は 4 次の Legendre 多項式であり、

$$\xi_1(m) \equiv (r_{px} - r_{p'x}, r_{py} - r_{p'y}, r_{pz} - r_{p'z} + 2md) \quad (41)$$

$$\xi_2(m) \equiv (r_{px} - r_{p'x}, r_{py} - r_{p'y}, r_{pz} + r_{p'z} + 2md) \quad (42)$$

を定義した. さらに,  $i = 1, 2$  に対して,  $\hat{\xi}_i(m) = \xi_i(m)/|\xi_i(m)|$  である.

式 (40) は, 距離が  $|\xi_i(m)|$  ( $i = 1, 2$ ) である無限個の粒子対が, 四重極子間の相互作用 (式 (16) の  $V_{CC}$  を参照) をしていると解釈できる. それをよりわかりやすく図示したのが, 図 3 である. 図 3 からわかるように, 粒子  $p'$  は粒子  $p$ , およびその一連の鏡像と相互作用していると解釈することができる. このような鏡像を用いた考え方は電磁気学などでよく現れるものであるが, 1 定数近似における液晶の問題では, Euler-Lagrange 方程式が Poisson 方程式になることから, この類似は自然なものである.

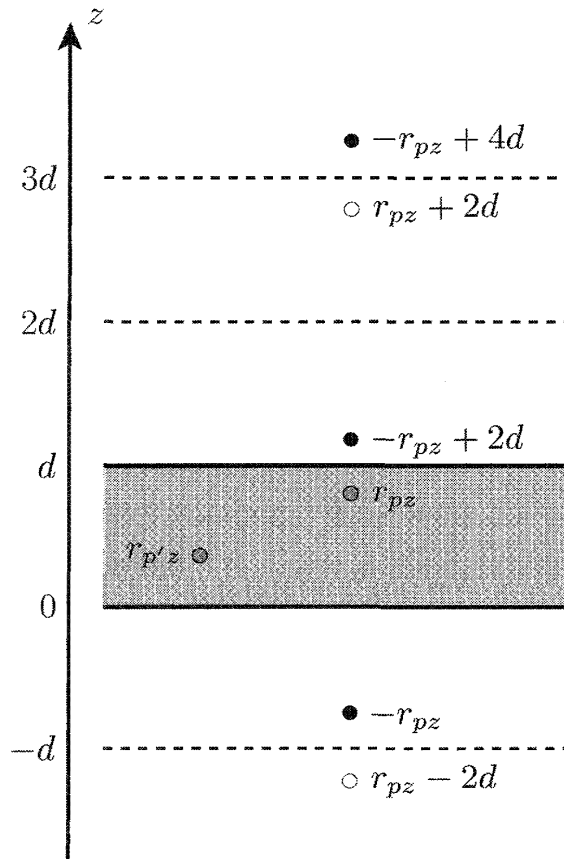


図 3: 鏡像に関する説明図. 黒丸 ( $z$  座標が  $-r_{pz} + 2md$ ) は奇数回, 白丸 ( $z$  座標が  $r_{pz} + 2md$ ) は偶数回鏡映されたイメージ. 影がついた領域は, 液晶が実際に占めている領域.

さらに単純化した問題として, 上述のように  $r_{pz} = d/2$  において自己エネルギーが最小化されるので, 全ての粒子について  $r_{pz} = d/2$  であるとする. このとき, 粒子間距離は  $|r_{pp'\perp}|$ , すなわち  $r_{pp'}$  の  $xy$  成分の絶対値となり, 以下ではこれを単に  $r$  と表記する. またここでは, まず短距離の極限 ( $r \ll d$ ), および長距離の極限 ( $r \gg d$ ) を考える. 前者においては,  $h_1$  として式 (37) を考えると, 短距離の極限ではその第 1 項が主要な寄与をする. すると相互作用ポテンシャルは,

$$U(r) \simeq \frac{9\Gamma^2}{\pi K} \frac{1}{r^5} \quad (43)$$

となる. これは距離の 5 乗に反比例する通常の四重極子間相互作用であり, 斥力となる. 短距離の極限では, セル表面は粒子対から非常に遠いところにあり, 有限系であるという影響が現れな

いという意味で、この結果は自然なものである。

それに対し、後者の場合は、 $h_1$  として式 (38) の形を考える。球状粒子に対しては、式 (38) において奇数の  $m$  の寄与、および最後の項の寄与はキャンセルすることがわかる<sup>13</sup>。変形ベッセル関数  $K_0(x)$  は、大きい  $x$  に対して  $K_0(x) \simeq e^{-x} \sqrt{\pi/2x}$  と振る舞うので、長距離の極限では  $m = 2$  の項が支配的な寄与をする。すると相互作用ポテンシャルは

$$U(r) \simeq \frac{\Gamma^2}{\pi K} \frac{16\pi^2}{d^3} \Delta_{\perp} K_0 \left( \frac{2\pi r}{d} \right) \quad (44)$$

$$\simeq \frac{\Gamma^2}{\pi K} \frac{32\pi^4}{d^5} \sqrt{\frac{d}{r}} \exp \left( -\frac{2\pi r}{d} \right) \quad (45)$$

となることがわかる。ただし、式 (44) において、 $\Delta_{\perp}$  は  $xy$  平面内における 2 次元 Laplacian である。式 (45) からわかるように、 $U(r)$  は  $r$  に対して、減衰長  $\xi_d = d/2\pi$  で指数関数的に減衰する。

長距離において相互作用ポテンシャルが指数関数的な減衰を示す理由としては、式 (32) を見ればわかりやすいであろう。 $z$  方向について系が制限されていることから、 $n_{\perp}^2$  の前の係数が  $q_{\perp}^2 + (m\pi/d)^2$  と、有限の「質量」( $m \neq 0$ ) を持つような形になっている。その結果として、質量で決まる減衰長を持つ指数関数的な減衰を、相互作用ポテンシャルは示す<sup>14</sup>。

$r \ll d$  あるいは  $r \gg d$  とは限らない任意の  $r$  について  $U(r)$  を評価するためには、式 (36) を数値的に評価しなければならない。球状粒子に対して、 $U(r)$  の  $r$  依存性を評価したのが、図 4 である。太線が計算した  $U(r)$  であり、点線 (直線) は式 (43) で表される  $U(r) \sim r^{-5}$  のベキ則、一点鎖線は式 (45) で表される  $U(r) \sim \sqrt{d/r} \exp(-2\pi r/d)$  の指数関数を示している。図 4 からわかることは、 $r \lesssim 0.8d$  ではベキ則で、 $r \gtrsim 0.8d$  では指数関数で、 $U(r)$  の振舞いは非常に良く記述できていることである。

最後に、実験との比較について述べておく、Vilfan ら [37] は、表面が垂直アンカリングをするネマチック液晶セル中で、平行アンカリングを示す球状粒子同士の相互作用ポテンシャル  $U(r)$  を測定し、(1) 短距離では、 $U(r) \sim r^{-\beta}$ ,  $\beta = 5.1$  あるいは  $5.4$  というベキ則に従う、(2)  $U(r)$  は長距離では指数関数的に減衰し、減衰長は  $\xi_d = 0.18d$  あるいは  $0.14d$  となる、(3) ベキ則と指数関数の振る舞いとの間の変移は、 $r \simeq 0.9d$  で起こる (2つの数字は、異なる粒径の粒子に対して得られたもの)、という結果を得た。これらの実験結果は、理論計算の結果 ( $\beta = 5$ ,  $\xi_d = d/2\pi \simeq 0.16d$ , 変移が起こるのが  $r \simeq 0.8d$ ) と極めて良い一致を示している。すなわち、液晶セルという有限系における液晶を媒介とした粒子間相互作用は、ここで紹介した理論計算によって非常によく説明できることがわかる。

<sup>13</sup>もちろんこのことは直接計算することで確かめられるが、「平面  $z = d/2$  に関する対称性から、 $z = d/2$  において  $n_{x,y} = 0$  となるので、 $m$  が奇数の場合は式 (31) の Fourier 変換がゼロになる」というのが一番直観的にわかりやすいであろう。

<sup>14</sup>3次元において、 $(q^2 + \xi_d^{-2})^{-1}$  の Fourier 変換が、減衰長  $\xi_d$  の Yukawa ポテンシャル  $r^{-1} \exp(-r/\xi_d)$  となるのは周知の事実であろう。今の場合は 2次元空間における Fourier 変換を考えることになるので、Yukawa ポテンシャルの代わりに  $K_0(r/\xi_d)$  が出てくる。

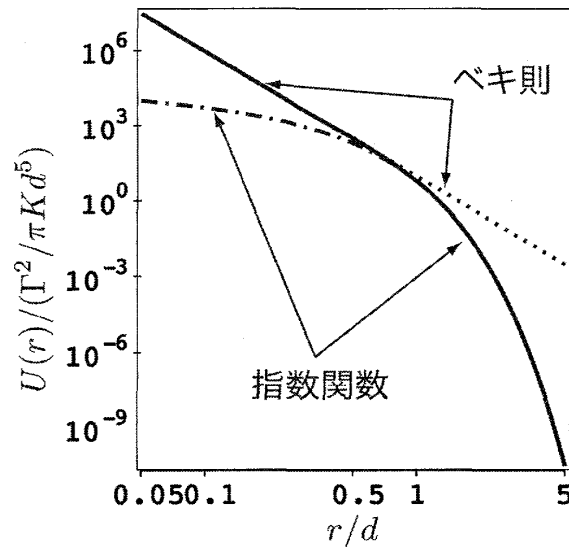


図 4: 液晶セル中での、粒子間相互作用ポテンシャルの距離依存性についての両対数プロット。

## 6 相互作用の数値計算

前節で述べてきた解析的な取り扱い、液晶中のコロイド粒子間相互作用の本質を理解する上で極めて示唆に富むものであり、特に長距離の相互作用については実験ともよい一致を示すが、粒子間距離が小さく、粒子の間の液晶配向に大きな歪みが存在する場合など、解析的議論では必ずしも相互作用の定性的、定量的挙動が理解できないケースも存在する。そのような場合には、数値計算によるアプローチが必要不可欠となる。

液晶中のコロイド粒子間相互作用に着目した最初の数値計算は、Starkら [58] によって行なわれた。彼らは有限要素法を用いて、大きな球形の液晶ドロプレット中にある2つの小さなコロイド粒子の挙動を調べた。ただし彼らは液晶ドロプレットの表面で強い垂直アンカリングを仮定したので、液晶は一様配向ではなく、放射状の配向構造を取っている。また彼らが主に考えたのは、表面で強い垂直アンカリングを示す2つのコロイド粒子と1つのヘッジホッグを含む系<sup>15</sup>であり、その点でもこれまで紹介してきた系とはやや異なっている。

ヘッジホッグを伴う2つの粒子など、前に紹介したような系に直接対応する数値計算は、筆者らによって初めて行なわれた [59–61]。本節では、その数値計算の手法と結果について述べる。

### 6.1 数値計算の手法

球状の粒子を2つ含む無限系を取り扱うのに便利な座標系は双球座標系 (bispherical coordinates) である [62, 63]。2つの粒子の大きさは必ずしも同じでなくてもいいが、ここでは簡単のため同じ  $R_0$

<sup>15</sup>垂直アンカリングを表面で示すコロイド粒子がドロプレット内に1つだけ存在する系には、欠陥が存在しないと容易にわかる(粒子表面からドロプレット表面に向かう方向に液晶が配向している)。そこにもう1つのコロイド粒子(チャージ+1に相当)とヘッジホッグ(-1)を同時に入れることはトポロジー的に許されるので、今の場合、2つのコロイド粒子を含む液晶のドロプレット中には、1つのヘッジホッグ(あるいはそれとトポロジー的に等価な位相欠陥)が存在することがわかる。

であるとしておく ([34] では、粒子の大きさが異なる場合について考察を行なっている)。粒子の中心間距離が  $D (> 2R_0)$ 、中心の位置が  $z$  軸上  $z = \pm D/2$  であるとする、通常の間柱座標系  $(\rho, z, \phi)$  と双球座標系  $(\zeta, \mu, \varphi)$  との関係は

$$\rho = \frac{a \sin \mu}{\cosh \zeta - \cos \mu}, \quad z = \frac{a \sinh \zeta}{\cosh \zeta - \cos \mu}, \quad \phi = \varphi. \quad (46)$$

と書くことができる。ここで、 $a = \sqrt{(D/2)^2 - R_0^2}$  である。2つの粒子の外の空間は、双球座標系では  $-\zeta_0 < \zeta < \zeta_0, 0 \leq \mu \leq \pi$  という単純な長方形にマップできる。ただし、 $\zeta_0 = \cosh^{-1}(D/2R_0)$  である。粒子の表面は  $\zeta = \pm \zeta_0$  に、無限遠は  $\zeta = \mu = 0$  に相当するので、粒子表面、および無限遠における境界条件は容易に設定できる。以下の計算では、粒子表面では表面に垂直な配向（すなわち、式 (5) の  $\mathbf{n}$  を表面の法線方向に取る）、無限遠では  $z$  方向に平行な配向に固定することで、一様配向したネマチック液晶中に強い垂直アンカリングを示す粒子が2つ入っている状況を考えている。

またここでは、4.3節で紹介した Landau-de Gennes 理論に基づき、テンソルの秩序変数  $Q_{ij}$  を用いて液晶の配向秩序を記述する。系の自由エネルギー密度は式 (6) と (7) の和で表される。自由エネルギー、および秩序変数を規格化することで、 $C = 1$ 、および  $B = 3\sqrt{6}/9$  とおいても一般性は失われない。さらにここでは、 $A = (3\sqrt{6} - 8)/12$  とする。この場合、バルクの自由エネルギー (6) を最小にするのは、式 (5) において  $Q_0 = 1, Q_1 = 0$  とした一軸的な配向である。また以下では  $R_0$  を長さの単位とし、 $L_1 = 2.5 \times 10^{-5}, L_2 = 0$  としている。

なおここでは、計算を簡単にするために、 $z$  軸に関する回転対称性を仮定しているが、 $z$  軸近傍における  $Q_{ij}$  の取り扱いにはやや注意を要する。また、コロイド粒子の大きさ欠陥の特徴的な大きさがかけ離れていることに由来する数値的困難を解消するために、細かい空間解像度を要するところのみに細かい格子を動的に割り当てるアダプティブメッシュの方法を用いている。これらのテクニカルな詳細については、[22, 59] を参照されたい。

相互作用の評価としては、系の全自由エネルギーを求めること [59] と、粒子に働く力を求めること [60] が考えられる。前者については、単に自由エネルギー密度 (式 (6) と (7) の和) を空間積分すればよい。後者については、液晶の弾性ストレステンソルを積分すれば粒子に働く力を求めることができる。この系における弾性ストレステンソル  $\sigma_{ij}^e$  は、

$$\sigma_{ij}^e = -L_1 \partial_i Q_{kl} \partial_j Q_{kl} + (f_{\text{LdG-bulk}} + f_{\text{LdG-el}} - f_0) \delta_{ij} \quad (47)$$

と書ける [60]。ただし、 $f_0$  は無限遠の一様配向液晶における自由エネルギー密度である。配向ベクトル  $\mathbf{n}$  で配向秩序を記述する Frank 弾性に対するストレステンソルの導出は、[9] に丁寧に紹介されているが、それと全く同じ議論を用いれば式 (47) は導出できる。本来であれば、 $\sigma_{ij}^e$  を粒子表面で積分するというのが自然な発想であるが、粒子表面で式 (47) の微分をどう評価するかが必ずしも明確ではない。平衡状態であれば液晶中の任意の場所において力の釣り合いが成り立っていることから、粒子を囲む曲面をどのように取っても、粒子に働く力の評価はできる。そこでここでは、 $z = 0$  において  $\sigma_{zz}^e$  を積分することで、粒子に働く力を評価している（仮定している回転対

称性から明らかなように、粒子に働く力は $z$ 軸に平行である)。以下では、系の全自由エネルギーではなく、粒子に働く力の計算結果を紹介する。

## 6.2 ヘッジホッグを伴う粒子間の相互作用: 平行な「双極子」の場合

まずコロイド粒子とヘッジホッグのペア（以下では、「双極子」と呼ぶ）が平行である、すなわちコロイド粒子とヘッジホッグを結ぶベクトルの方向が2つの双極子で同じ場合を考える。この場合における粒子間力の距離依存性を、図5にプロットする（力 $f$ の符号は、斥力で正である）。図5には、 $D/R_0 = 3$ における2つの粒子のまわりの液晶配向の図も示している。図5から、粒子間の相互作用は短距離では斥力、長距離では引力になることがわかる。短距離斥力は、粒子の間にヘッジホッグ欠陥があるので、粒子間隔が狭まるとその間の液晶の弾性変形が著しく大きくなり、エネルギー的に好ましくなくなることによる。粒子が静止する（ $f = 0$ ）位置は $D/R_0 = 2.42$ と求まり、実験 [33] で得られた値  $D/R_0 = 2.47$  とよく一致している。

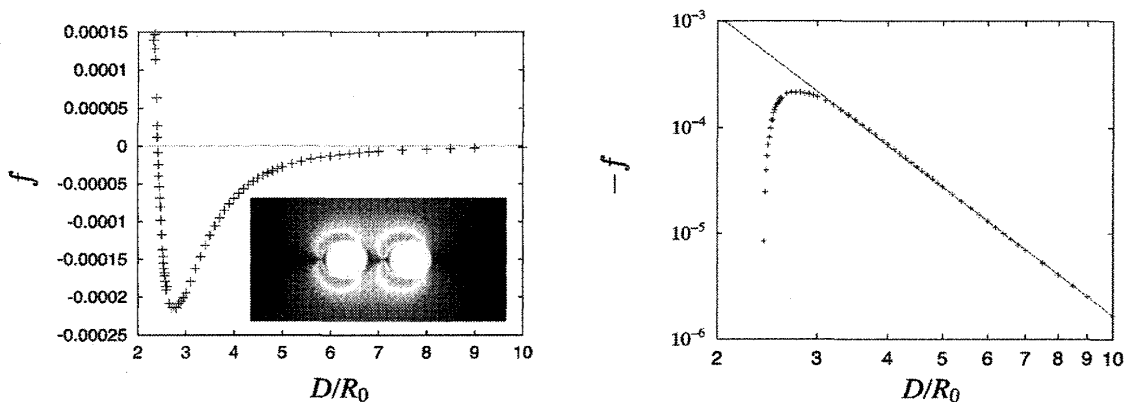


図 5: 平行な「双極子」同士が液晶を媒介として及ぼし合う力  $f$  の粒子間距離依存性. 左は通常のプロット, 右は  $-f$  の両対数プロット. 右のプロットの点線は  $-f \propto D^{-4.05}$  に相当. 左の図中にあるのは,  $D/R_0 = 3$  における配向プロファイルのプロット.  $Q_{zz}^2$  のグレースケールプロットであり ( $z$  方向は水平方向), 黒いところは  $z$  方向に配向していることを, 白いところは  $Q_{zz} = 0$  であることを示している.

図5の両対数プロットから、長距離引力を示す領域では、力 $f$ はべき則によく従っていることがわかる。べき則でフィットすると、 $f \propto D^{-4.05}$  という結果を得た。これは実験 [24, 29, 31–33, 36] によって得られた結果、および5節で紹介した解析的研究における双極子同士の相互作用の結果 ( $f \propto D^{-4}$ ) と一致している。このように、平行な双極子同士の相互作用は、長距離領域ではこれまでよく知られた電気、磁気双極子などの相互作用と同じように理解できることがわかる。

## 6.3 反平行な「双極子」の場合

続いて、コロイド粒子とヘッジホッグからなる双極子が反平行な方向を向いている状況を考える。反平行な状況としては2種類考えられるが、ヘッジホッグ同士が向き合っている状況では著



しい斥力が働き、双極子が違う方向を向く（すなわち、計算で仮定した回転対称性が破れる）ことが考えられるので、ここではもう1つのケース、すなわちヘッジホッグ同士は逆方向にあり、粒子の間にはヘッジホッグがない状況を考える。この場合の粒子間力の計算結果を図6に示す。粒子間力は常に斥力 ( $f > 0$ ) である。

図6の両対数プロットは、この場合も粒子間力がベキ則によく従っていることを示しているが、フィッティングの結果は、 $f \propto D^{-3.63}$  となる。この結果は、高橋らの実験 [33] によって正しいことが確かめられた。しかしながら、双極子同士の相互作用であるのならば、この場合も  $f \propto D^{-4}$  となることが期待されるのに対して、実際にはそうになっていないことも明らかになったわけである。この不一致の理由に対する1つの考え方は、非常に長距離であれば  $f \propto D^{-4}$  に漸近していくのであり、今回の数値計算、および実験で調べた粒子間距離というのは、そのような挙動になるには短すぎるというものである。実際、5節で紹介した解析的な議論から得られるのは、粒子間距離が大きい場合の漸近的な挙動であると理解すべきである。ただそうすると、前節で紹介した平行な双極子はなぜ本節の議論と同じ程度の距離で  $f \propto D^{-4}$  という理論とよく一致する挙動を示すのかという疑問が生じるであろう。このように、本節で得られた  $f \propto D^{-3.63}$  という結果を理解することは簡単ではない。液晶コロイド系における粒子間相互作用は解析的議論だけでは理解できないものがあるという好例を、ここに見ることができる。

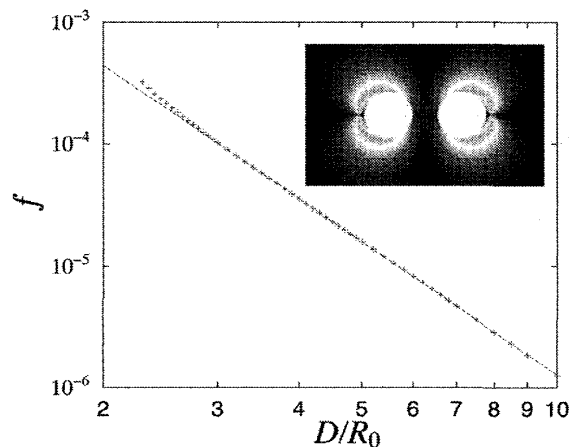


図6: 反平行な「双極子」同士が液晶を媒介として及ぼし合う力  $f$  の粒子間距離依存性の両対数プロット。点線は  $-f \propto D^{-3.63}$  に相当。図中にあるのは、 $D/R_0 = 3$  における配向プロファイルのプロット（詳細は図5と同様）。

#### 6.4 バブルガム構造における引力相互作用

Poulin らは彼らの液晶コロイド系に関する実験において、ヘッジホッグを伴う粒子だけでなく、複屈折を示す糸状の領域によって2つの粒子がつながった構造を見いだした [16, 24]。粒子に外力を加えて距離を大きくするとその糸状の領域が伸びることから、彼らはこの構造を「バブルガム」と名付けた。彼らはさらにバブルガム構造によって媒介される粒子間力を測定し、力が粒子間距離にほとんど依存しないことを見いだした [24]。

バブルガム構造には、配向の不連続としての欠陥は存在しないが、実験からはその構造が必ずしも明らかではなかった。[39]において、強い垂直アンカリングを示す粒子2つのまわりでの欠陥のない連続な配向構造（図7）が提案された<sup>16</sup>ので、この構造をヒントにバブルガム構造の平衡構造を決定し、粒子間力を求めた結果が図8である。図8では、バブルガム構造の配向のプロファイルも示している。この結果が示しているのは、例えばベキ則のような単純な振舞いをここでは示していないことである。特に、粒子間距離がある程度以上 ( $D/R_0 \gtrsim 4$ ) になると、粒子間力は距離にほとんど依存していないことがわかる。この結果は、上述の実験 [24] の結果を再現している。また高橋らがさらに精密な測定を行ない、図8の振る舞いに非常に近い結果を得ている [33]。

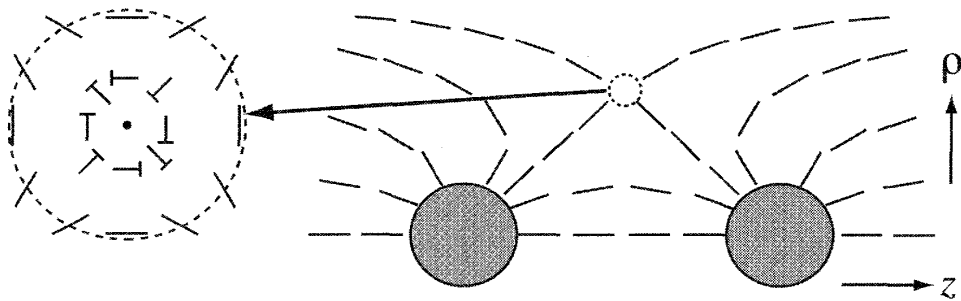


図7: [39]で提案された、強い垂直アンカリングを示す2つの粒子のまわりの、連続な（欠陥を含まない）配向構造の模式図。釘のように見えるものについては、釘の頭が紙面から手前に突き出ている。

粒子間力が距離にほとんど依存しないことを解析的に理解するのは容易ではないが、非常に定性的な議論としては、粒子間で配向の歪んだ領域の体積がおおよそ粒子間距離に比例するので、系の全弾性エネルギーが粒子間距離に比例する（つまり、その微分である力が粒子間距離に依存しない）と理解できる。似たような議論は、液晶がネマチック相と等方相の転移点直上にある時に、コロイド粒子間に生じるネマチック相領域（キャピラリ）によって媒介される力についても成り立ち、実際に距離にあまり依存しない粒子間力が実験 [64]、および数値計算 [65] によって確かめられている（実験は、正確には粒子と平板基板との間の相互作用を測定したものである）。このような性質も、液晶コロイド系の解析的議論だけでは理解しづらい一面を表している。

最後に、粒子間相互作用とは直接関係ないが、バブルガム構造の興味深い特徴について述べておく。もし2つの粒子が区別できるのであれば、図7の構造の鏡像は、もとの構造と重なることはない（丸い点線で囲まれた部分が、紙面について、および2つの粒子の中心を結ぶ線分に垂直な平面について、鏡映対称でないことに注意してほしい）。すなわち図7の構造はキラリティを持つということになる。もちろんいま考えている液晶自体、およびコロイド粒子は、それ自身と鏡像が区別がつかないものであるから、純粋に配向構造だけによってキラリティを示すという点で、バブルガム構造は興味深いものである。そのようなキラリティの存在は、ねじれネマチック液晶

<sup>16</sup>垂直アンカリングを示す粒子のチャージは、脚注5の考え方に従えば+1となるが、脚注6で述べたように、3次元ネマチック系ではチャージの符号に意味はない（つまり、一方の粒子のチャージは-1であると見なすこともできる）ので、2つの粒子の合計のチャージは2であるとも0であるとも考えることができる。後者の場合は、2つの粒子のまわりに位相欠陥が全く存在しないという状況が、トポロジ的には許される。

セルを用いた最近の実験で確かめられた [66].

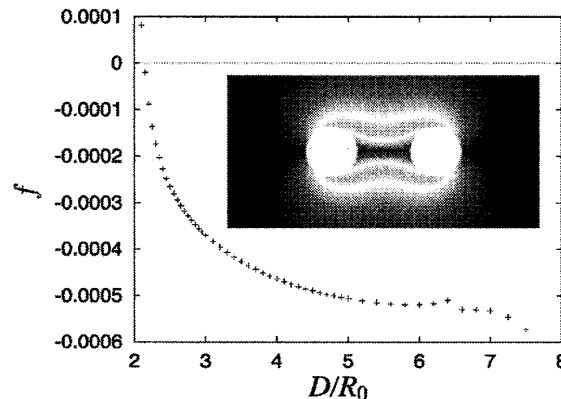


図 8: 「バブルガム構造」を媒介として粒子同士が及ぼし合う力  $f$  の粒子間距離依存性. 図中にあるのは,  $D/R_0 = 4$  における配向プロファイルのプロット (詳細は図 5 と同様).

## 7 終わりに

本稿では, 液晶を分散媒としたコロイド系について, 特に液晶が媒介する粒子間相互作用に着目して, その理論的理解の試みについて紹介した. ここでは, 上で触れることの出来なかった最近の発展について簡単に述べておく. まず, バブルガム構造のように, コロイド粒子が 2 つ以上あって初めて実現される液晶配向構造に, 最近注目が集まっている. バブルガム構造においては位相欠陥は存在しないが, 線欠陥が 2 つ (以上) のコロイド粒子を取り囲むように存在するという状況も考えることができる. そのような欠陥構造の可能性はまず数値計算によって指摘されたが [67, 68], 後にスロベニアのグループにより, 2 つのコロイド粒子を取り囲む様々な欠陥構造が実験的に再現された [69]. コロイド粒子のまわりを光で局所的に加熱することで等方相にし, 光を切ることでネマチック相にクエンチすることによって絡み合った線欠陥を生じさせるという, 非常に卓越したアイデアに基づいた実験である. スロベニアのグループでは数値計算も精力的に行なっており, 3 つ以上のコロイド粒子を取り囲む欠陥構造, および欠陥によってバインドされたコロイド鎖, 2 次元結晶の可能性も指摘している [69, 70]. このような複雑な欠陥構造は解析的に取り扱うことは非常に難しいが, 実験に先駆けてそのような構造の可能性が数値計算により指摘されたことは, 数値計算を含めた理論的研究の重要性を物語っている.

また, これまでのほとんど全ての液晶コロイド系の実験研究においては, 球状粒子, あるいは球形とみなせる液滴が用いられてきたが, 最近では球形に限らないコロイド粒子の研究も行われている. 例えば Tkalec らは, 棒状のコロイド粒子の液晶中での挙動を調べ, 2 つの粒子の相互作用の仕方, および粒子が引力によってバインドされてできる構造が球状粒子のそれよりもはるかにバラエティに富むことを示した [71]. また Mondiot らは, 細長い楕円体のコロイド粒子が, 球状のコロイド粒子と比べ液晶中における分散性が著しく良くなることを示した [72]. 細長い粒子はバックグラウンドの液晶配向と平行に配置すれば液晶の配向を大きく乱すことをしないので, 結

果的に粒子間相互作用が弱くなることがその原因である。

その他に、正多角形の薄い板をコロイド粒子として用い、その振る舞いを見る実験がごく最近行われた [73]. 多角形の辺の数が偶数だと四重極子的、奇数だと双極子的な振る舞いを示すことが明らかになったが、本質的には 5.2 節で紹介した Lev らの議論によって、この振る舞いは理解できる。しかし、ヘッジホッグを伴う球状粒子は、バックグラウンドの液晶配向に平行な双極子と理解できるのに対し、奇数角形はそれとは違い垂直な双極子として振る舞うことが興味深い。このように、コロイド粒子の形状によってその挙動が著しく左右されるということは、今後の新たな発見を予見させる。

本稿では、他のコロイド系とは異なる液晶コロイド系の際立った特徴のうちのほんの一部についてしか触れられなかったが、液晶コロイド系が近年さらに新たな展開を見せていること、そして実験、理論、および数値計算どの観点からも物性物理学の興味深い研究対象であることを理解していただけたら幸いである。

## 謝辞

ここで紹介した研究のうち、筆者によるものかなりの部分は、筆者が JST ERATO 横山液晶微界面プロジェクトに在籍していた時に行なったものです。そこで液晶コロイド系について研究する機会を与えていただき、貴重な議論、助言をいただいた横山浩プロジェクトリーダー（現 ケント州立大学、アメリカ）、米谷慎グループリーダー（現 産業技術総合研究所）に深く感謝いたします。また、解析的研究に関する共同研究者である Bohdan I. Lev 教授（ウクライナ国立科学アカデミー）、Slobodan Žumer 教授（リュブリャナ大学、スロベニア）、数値的研究に関する共同研究者である Holger Stark 教授（ベルリン工科大学、ドイツ）に感謝いたします。また研究にあたって、Philippe Poulin 博士（CNRS、フランス）、木村康之教授、高橋賢治氏、木下隆裕氏（以上、九州大学）、Mojca Vilfan 博士（Jožef Stefan 研究所、スロベニア）には、実験についての議論をしていただき、貴重なコメント、励ましをいただきました。ここに記し感謝いたします。

最後に、本稿を書く機会、および貴重なコメントをいただいた荒木武昭准教授（京都大学）に感謝いたします。

## 参考文献

- [1] レビューとしては、例えば P. Poulin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4**, 66 (1999); H. Stark, *Phys. Rep.* **351**, 387 (2001); J. Fukuda, *J. Phys. Soc. Japan* **78**, 041003 (2009). 液晶コロイド系をテーマにした Workshop の Proceedings としては、*Proc. ESF PESC Exploratory Workshop Liquid Crystal Colloid Dispersions* (ed. D. J. Cleaver and P. Zihlerl), *J. Phys.: Condens. Matter* **16** No. 19 (2004).
- [2] P. Poulin, V.A. Raghunathan, P. Richetti, and D. Roux, *J. Phys. II* **4**, 1557 (1994).

- [3] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, *Science* **275**, 1770 (1997).
- [4] V. G. Nazarenko, A. B. Nych, and B. I. Lev, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 075504 (2001); I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, V.G. Nazarenko, and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117801 (2004); A. B. Nych, U. M. Ognysta, V. M. Pergamenshchik, B. I. Lev, V. G. Nazarenko, I. Musėvič, M. Škarabot, and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 057801 (2007).
- [5] I. Muševič, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Žumer, *Science* **313**, 954 (2006).
- [6] J.-C. Loudet and P. Poulin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165503 (2001).
- [7] T. Yamamoto, J. Yamamoto, B.I. Lev and H. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2187 (2002).
- [8] M. Humar, M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, I. Poberaj, D. Babic and I. Muševič, *Eur. Phys. J. E* **27**, 73 (2008).
- [9] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1993).
- [10] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Cambridge University Press, 1992).
- [11] N.D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 591 (1979).
- [12] H.-R. Trebin, *Adv. Phys.* **31**, 195 (1982).
- [13] P. Chaikin and T. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [14] M. Kleman and O.D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction* (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [15] G.E. Volovik and O.D. Lavrentovich, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **85**, 1997 (1983) [*Sov. Phys. JETP* **58**, 1159 (1984)].
- [16] P. Poulin and D.A. Weitz, *Phys. Rev. E* **57**, 626 (1998).
- [17] E.M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **51**, 1330 (1995).
- [18] O. Mondain-Monval, J.C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki and P. Poulin, *Eur. Phys. J. B* **12**, 167 (1999).
- [19] Y. Gu and N.L. Abbott, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4719 (2000).
- [20] R.W. Ruhwandl and E.M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **56**, 5561 (1997).

- [21] H. Stark, *Eur. Phys. J. B* **10**, 311 (1999).
- [22] J. Fukuda, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Eur. Phys. J. E* **13**, 87 (2004).
- [23] J. Fukuda, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **65**, 041709 (2002).
- [24] P. Poulin, V. Cabuil, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4862 (1997).
- [25] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A.V. Kachynski, and P. N. Prasad, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 157801 (2005).
- [26] J. Kotar, M. Vilfan, N. Osterman, D. Babič, M. Čopič, and I. Poberaj, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207801 (2006).
- [27] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, I. Mušević, M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, I. Poberaj, and D. Babič, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217803 (2008).
- [28] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Mušević, *Phys. Rev. E* **77**, 031705 (2008).
- [29] K. Takahashi, M. Ichikawa and Y. Kimura, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 075106 (2008).
- [30] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 156 (1970).
- [31] M. Yada, J. Yamamoto and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185501 (2004).
- [32] I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad and O. D. Lavrentovich, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 021913 (2005).
- [33] K. Takahashi, M. Ichikawa and Y. Kimura, *Phys. Rev. E* **77**, 020703(R) (2008).
- [34] 高橋賢治, 修士論文(2008); T. Kishita, K. Takahashi, M. Ichikawa, J. Fukuda and Y. Kimura *Phys. Rev. E* **81**, 010701(R) (2010).
- [35] I. Mušević, M. Škarabot, D. Babič, N. Osterman, I. Poberaj, V. Nazarenko, and A. Nych, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187801 (2004).
- [36] C. M. Noël, G. Bossis, A.-M. Chaze, F. Giulieri, and S. Lacis, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217801 (2006).
- [37] M. Vilfan, N. Osterman, M. Čopič, M. Ravnik, S. Žumer, J. Kotar, D. Babič, and I. Poberaj, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 237801 (2008).
- [38] C.W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933); H. Zocher, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 (1933); F.C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958); J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **54**, 337 (1971).

- [39] T. C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, and H. Stark, *Phys. Rev. E* **57**, 610 (1998).
- [40] H. Yokoyama, in P.J. Collings and J.S. Patel (ed.), *Handbook of Liquid Crystal Research* (Oxford University Press, Oxford, 1997), Chap. 6.
- [41] 横山浩, *液晶* **3**, 25 (1999); **4**, 63 (2000); 木村初男, *液晶* **10**, 159 (2006).
- [42] J. Cheng and G.D. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 444 (1979); J.M. Geary, J.W. Goodby, A.R. Kmetz and J.S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62**, 4100 (1987); S. Ishihara, H. Wakemoto, K. Nakazima and Y. Matsuo, *Liq. Cryst.* **4**, 669 (1989).
- [43] D.W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972). *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **23**, 215 (1973).
- [44] J. Fukuda, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 187803 (2007); *ibid.* **99**, 139902(E) (2007); J. Fukuda, J.S. Gwag, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **77** 011702 (2008).
- [45] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
- [46] P.G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193 (1971).
- [47] N. Schopohl and T.J. Sluckin, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2582 (1987).
- [48] E.F. Gramsbergen, L. Longa, and W.H. de Jeu, *Phys. Rep.* **135**, 195 (1986).
- [49] L.A. Madsen, T.J. Dingemans, M. Nakata, and E.T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145505 (2004); B.R. Acharya, A. Primak, and S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 145506 (2004);
- [50] D.W. Berreman and S. Meiboom, *Phys. Rev. A* **30**, 1955 (1984).
- [51] S.L. Lopatnikov and V.A. Namiot, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **25**, 361 (1978) [*Sov. Phys. JETP* **48**, 180 (1978)].
- [52] S. Ramaswamy, R. Nityananda, V.A. Raghunathan, and J. Prost, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **288**, 175 (1996).
- [53] B.I. Lev and P.M. Tomchuk, *Phys. Rev. E* **59**, 591 (1999).
- [54] B.I. Lev, S.B. Chernyshuk, P.M. Tomchuk, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **65**, 021709 (2002).
- [55] J. Fukuda, B.I. Lev, K.M. Aoki and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **66**, 051711 (2002); J. Fukuda, B.I. Lev and H. Yokoyama, *J. Phys.: Condensed Matter* **15**, 3841 (2003).
- [56] J. Fukuda and S. Žumer, *Phys. Rev. E* **79**, 041703 (2009).

- [57] V.M. Pergamenschchik and V.O. Uzunova, *Eur. Phys. J. E* **23**, 161 (2007); *Phys. Rev. E* **76**, 011707 (2007).
- [58] H. Stark, J. Stelzer, and R. Bernhard, *Eur. Phys. J. B* **10**, 515 (1999).
- [59] J. Fukuda, H. Stark, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **69**, 041706 (2004).
- [60] J. Fukuda, H. Stark, M. Yoneya and H. Yokoyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **435**, 723 (2005).
- [61] J. Fukuda and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 148301 (2005).
- [62] P.M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill, New York, 1953).
- [63] J.-R. Roan and T. Kawakatsu, *J. Chem. Phys.* **116**, 7283 (2002).
- [64] K. Kočevár, A. Borštnik, I. Muševič, and S. Žumer, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5914 (2001); A. Borštnik Bračič, K. Kočevár, I. Muševič, and S. Žumer, *Phys. Rev. E* **68**, 011708 (2003).
- [65] H. Stark, J. Fukuda and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 205502 (2004).
- [66] U. Tkalec, M. Ravnik, S. Žumer, and I. Muševič, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 127801 (2009).
- [67] O. Guzmán, E. B. Kim, S. Grollau, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 235507 (2003).
- [68] T. Araki and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 127801 (2006).
- [69] M. Ravnik, M. Škarabot, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Muševič, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247801 (2007).
- [70] M. Ravnik and S. Žumer, *Soft Matter* **5**, 269 (2009); *ibid.* **5**, 4520 (2009).
- [71] U. Tkalec, M. Škarabot, and I. Muševič, *Soft Matter* **4**, 2402 (2008).
- [72] F. Mondiot, S. Prathap Chandran, O. Mondain-Monval, and J.-C. Loudet, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 238303 (2009).
- [73] C.P. Laponite, T.G. Mason and I.I. Smalyukh, *Science* **326**, 1083 (2009).