

Translational な Melting と Orientational Melting^{*)}

— 液 晶 の 理 論 —

東大・物性研：小 林 謙 二

(1 月 1 9 日 受 理)

§ 1. Introduction

最近，ディスプレイ用や非破壊検査用などの応用面において液晶というものが，にわかに脚光を浴びてきた。これに關してはいろいろな解説¹⁾が書かれているが，古畑氏らの解説にも示されているように，その物性論的基礎づけに關しては，全く手がつけられていないと言える段階であるように思われる。すなわち，今までの主な理論というと，1916年に Max Born²⁾ が提出した³⁾ Orientational Melting の理論を発展させた Maier-Savpe の理論⁴⁾ と弾性論的見地からしらべた Oseen-Frank⁴⁾ (dislocation の成長に關する Frank-Reed の理論の当人) の理論があるだけと言ってよい。最近，de Gennes はじめ，フランスの Orsay Group はこの Frank の弾性理論を用いて，いろいろな理論を展開しているが，固体物理家の感覚からすればもう少しミクロな見地からの理論があってもよいと思われる。ここでは，格子がとけているということを explicit に入れた理論を展開したい。

§ 2. Formulation

⁵⁾ 堀氏の解説にも示されているように，液晶状態になる物質は芳香族化合物に多く，その分子は一般に細長く，棒状のことが多い。そこで，今，分子の重心の座標を $\vec{q} = (ax, ay, az)$ とし，分子の方向を表わす angular coordinates を (θ, φ) とすると，2つの分子間の相互作用エネルギーは次のようになる。

*) A preliminary note will be published in Phys. Letters A (Jan./Feb. '70)

小林謙二

$$U(\vec{q}_1, \theta_1, \varphi_1; \vec{q}_2, \theta_2, \varphi_2) = V(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) \\ + W(|\vec{q}_1 - \vec{q}_2|) \cdot P_2(\cos r) \quad (1)$$

ここで、第1項の V は通常の short-range central force を表わす項で、液体論でよく使われる simple liquid のポテンシャルである。第2項は Orientational force に対応する項で、 P_2 は Legendre Polynomial (2次)、 r は分子軸のなす角である。これは、固体水素などの homonuclear molecule の melting でよく用いられているものである。

今、Kirkwood-Monroe⁶⁾ に従い、1体の分布関数 $f(\vec{q}, \theta, \varphi)$ を reciprocal lattice vector の Fourier 級数に展開し、その最小の vector に対応するものだけをとると、次の結果が得られる。

$$\lambda \cdot f(\vec{q}, \theta, \varphi) = \exp [(\alpha \cdot \sigma + \beta \cdot \tau \cdot P_2(\cos \theta)) \\ \times (\cos(2\pi x) + \cos(2\pi y) + \cos(2\pi z))] \quad (2)$$

ここで、今、上述の最小の reciprocal lattice vector を $\vec{p}$ とすると、 α と β は

$$\alpha(T) = \frac{-1}{kT} \cdot \frac{N}{v} \int d^3\vec{q} \cdot V(|\vec{q}|) e^{i\vec{p} \cdot \vec{q}} \\ \beta(T) = \frac{-1}{kT} \cdot \frac{N}{v} \int d^3\vec{q} \cdot W(|\vec{q}|) e^{i\vec{p} \cdot \vec{q}} \quad (3)$$

となる。ここで体積 v 中に N 個の分子が入っているとした。

また、 λ は分布関数 f に対する規格化因子であり、nematic な液晶を取り扱うとすると、

$$\lambda = 4\pi \int_0^1 dz \cdot I_0^3(\alpha\sigma + \beta\tau \cdot P_2(z)) \quad (4)$$

ここで、 I_0 は0次の modified Bessel function である。

ここに現われた σ と τ がそれぞれ、translational な order parameter と orientational な order parameter であり、それらは、 $S = \alpha\sigma$ 、 $t = \beta\tau$ という変数を用いると、いわゆる consistency equa-

Translational な Melting と Orientational Melting
tion から決定される：

$$\frac{3s}{\alpha} = \frac{d \ln \lambda(s, t)}{ds}, \quad \frac{3t}{\beta} = \frac{d \ln \lambda(s, t)}{dt} \quad (5)$$

この方程式を解くことにより，

crystal ($s \neq 0, t \neq 0$) $\rightleftharpoons$ nematic 液晶 ($s \neq 0, t = 0$) $\rightleftharpoons$ isotropic liquid ($s = 0, t = 0$) の相転移を可成り comprehensive に記述することができる。

3)
前述の Maier-Saupe の理論³⁾ では orientational な order parameter だけを考え，translational order parameter を考えていないので crystal $\rightleftharpoons$ nematic 液晶の相転移を記述できない。

さて，今 (5) 式で $S = 0$ とおき， t だけの方程式を解くと， $1/\beta(T) = 0.186$ の時に $t = 0 \rightarrow t = 3.35$ への 1 次の相転移 (nematic 相 $\rightleftharpoons$ isotropic liquid) が得られ，これは実験事実と対応している。

また，Smectic 液晶に対しては，(すなわち，2次元的には格子はとけているが，ある方向に対しては格子ができています)，(5) 式の λ の代りに，

$$\lambda = 4\pi \int_0^1 dz \cdot I_0(s + t \cdot P_2(z)) \quad (6)$$

が用いられ，(5) 式の左辺の 3 の代りに 1 を用いなければならない。これらは計算機を用いて容易に計算され，graphical にとける。

いずれ，詳しい結果は近々発表したい。

§ 3. Concluding Remarks

以上述べたような簡単なことは，もしも Kirkwood 教授が生きていたら，既にやっちゃっていると思われるが，筆者の知る限り，まだ指摘した人がいないようなので，敢えて提出した次第である。

ここでの理論は，主として温度によってとける，いわゆる thermotropic 液晶について考えたが，石けんが水という溶媒にとけて液晶になると言ったような¹⁾ Lyotropic 液晶¹⁾ も同じようにして取り扱えると思われる。

小林謙二

また、温度を上げてゆくと、最初に translational な order がとけるのが、ここで考察した液晶であるが、逆に、最初に orientational な order がとけ、次に translational な order がとけるものが hydrogen halides⁷⁾ や固体水素、ちっ素⁸⁾ などのいわゆる hindered rotation という概念で扱われているものであると思われる。

最後に、“生物物理学という母屋の前にたむろしている食客三千人”の一人としての“遠ぼえ”を書かして頂きたい。すなわち、生体高分子の π -電子理論という面から、生物物理学という砦に攻め入るほかに（これは、既に可成りの段階まで進んでいる）、水素結合という面と液晶（特に、Lyotropic 液晶）という面から攻め入る作戦も、もっと積極的に押し進められないであろうか？そして、これらの Blitz-Krieg を完遂することにより、最近、メスを入れられてきた⁹⁾ 人間の精神作用（記憶、眠り、思考）が物質的見地から説明されたとき、古来からの唯物論と唯神論は aufheben (?) され、科学はその主な役割を終え、あとは応用科学の時代になるのではなかろうか？ いづれにしても、物性論の真空地帯をうすめてゆく仕事は可成り大切なことのように思われる。

[付 記]

1969年の12月号に出た愚生のノート¹⁰⁾ で decoupling に関しては、Callen の切断を用いて、short-range order μ は $\langle S_z \rangle \mu$ に、すべておき換えた方がよいように思われるので、ここに付記させていただきます。

[追 記]

前述の orientational order parameter τ を決める式について少し注釈をつけておきたい。もしも、 τ として“純粹”な orientational order parameter を採用すると、 τ を決める式は次のようになる。

$$\tau = \frac{\int_0^1 dz P_2(z) \cdot I_0^3(\alpha \cdot \sigma + \beta \cdot \tau \cdot P_2(z))}{\int_0^1 dz \cdot I_0^3(\alpha \cdot \sigma + \beta \cdot \tau \cdot P_2(z))}$$

このパラメータを用いた方が通常の実験と比較し易い。

Translational な Melting と Orientational Melting
文 献

- 1) 古畑, 鳥山, 野村: 固体物理 4 (1969) 242, 303;
中田一郎: 日本物理学会誌 (1969) 12月号;
G.H.Brown et al: "Liquid Crystals" (Gordon and Breach, 1966).
- 2) M.Born: Sker. König. Preuss. Akad. Wiss. (1916) 614.
- 3) W.Maier and A.Saupe: Z.Naturforsch. 14a (1959) 882;
ibid 15. a (1960) 287; ibid 16. a (1961) 816.
- 4) C.W.Oseen: Trans. Farad. Soc. 29 (1933) 883;
F.C.Frank: Discuss. Farad. Soc. 25 (1958) 19.
- 5) 堀 文一: エレクトロニクス (1969) 12月号, 41 ページ
- 6) J.G.Kirkwood and E.Monroe: J.Chem. Phys. 9 (1941) 514.
- 7) K.K.Kobayashi et al: Phys. Letters. 28A (1969) 718;
T.J.Krieger and H.M.James: J.Chem. Phys. 22 (1954) 796.
- 8) 中村 et al.: 日本物理学会誌 (1968) 1月号.
- 9) 大木幸介: 「人間の分子像」(紀ノ国屋書店).
- 10) 小林謙二: "Long-Range and Short-Range Orders in Order-Disorder Ferroelectrics (I)": 物性研究 (1969) 12月号.