

液晶における種々の不安定性^{*)}

東京都立大学理学部 小林 謙二

Thermodynamic and Hydrodynamic Instabilities in Liquid Crystals

By Kenji KOBAYASHI

Department of Physics, Tokyo Metropolitan University, Tokyo

Abstract

Thermodynamic instabilities in liquid crystals are discussed with particular reference to a second order nematic $\leftrightarrow$ smectic A phase transition. Hydrodynamic instabilities in liquid crystals are reviewed and thermal convections, shear flow instabilities as well as electrohydrodynamic instabilities.

Contents

- §1. Introduction
- §2. Thermodynamic Instabilities (Equilibrium Structures)
 - 2-1. Molecular Theories of Liquid Crystals (Static Aspects)
 - 2-2. Polymorphism of Smectic Liquid Crystals
 - 2-3. Pretransitional Anomalies above a Second Order Nematic $\leftrightarrow$ Smectic A Transition
 - 2-3-1. Ginzburg-Landau-Type Theory
 - 2-3-2. Molecular Theory of Dynamic Fluctuations
- §3. Hydrodynamic Instabilities (Dissipative Structures)
 - 3-1. Thermal Convections in Nematic Liquid Crystals
 - 3-2. Shear Flow Instabilities in Nematic Liquid Crystals
 - 3-3. Electrohydrodynamic Instabilities in Liquid Crystals
- §4. Concluding Remarks

^{*)} このレビューは研究情報センター構想の一つのテストケースとして著者が基研に来所され、作製されたものである。

§ 1. はじめに

エドガー・アラン・ポオは自然哲学を論じた晩年の作品「ユリイカ」(1848年)の中で特異な空想力をもってこの宇宙を論じ、「神の心臓の鼓動」という表現により一種の振動宇宙論を述べ、我々の銀河を扁豆状をした星の集合体、星島、と呼んで、我が太陽は中心を遙かに離れたところのこの島の海辺近くにあると記している。これは、太陽は扁平な円盤上をした銀河系の渦状星雲の腕の部分にあるという現代天文学の成果の詩的な先駆をなすものであり、ポール・ヴァレリーと同様、彼の直覚、構想力には驚嘆の念を禁じ得ない。その彼が1837～1838年に書いた海洋航海小説「アーサー・ゴードン・ピムの物語」の中でピム達航海者が南海の群島の一つに上陸し、そこの土人の酋長のトゥー・ウィットの案内で島の奥地にわけ入り、奇妙な液体の流れている川に出くわす所がある。その部分を一部引用してみよう。

「奥地に入る一足ごとに、これまでに文明人の足跡を印したどの地方とも、まったく土地柄の違うところへ来たのだということを信じないわけにはいかなかった。どれもこれも、今まで見たこともないものばかりであった。木の茂りぐあいは、熱帯性や温帯性、ないし北の寒帯性とも似ていないし、すでに通り過ぎてきた超低緯度地方のものとも全然違っていった。それこそ、ここの岩石は、その大きさ、その色、その成層の点で世の常のものとは違っており、川そのものは、まさかと思われるかも知れないが、他の地方のそれとは似たところが殆どないので、味をみるのも気が進まなかったし、実を言えば、その性質が混じり気なしに天然のものであるとは、なかなか信じられなかったのである。われわれの通路と十文字になっているささやかな小川のところで、トゥー・ウィット(案内の土人の酋長)とその部下たちは足を止めてそれを飲んだ。その水の特徴がいかにも風変りなもので、われわれはそれを汚れているものと思い、どうしても飲んでみる気になれなかった。そしてしばらくあとになってから初めて、この群島の中にあるどの川にも、みんなこういう水が流れているのだということを合点した。この液体の性質をどうはっきりといい表わしたらよいか、わたしには見当がつかないし、簡単なことばで手っ取り早く説明するわけにはいかないのである。この液体は、すべて下り勾配になっている所を迅速に流れていたが、そういう所になら、普通の水でもやはり流れるに違いない。しかし、この液体は、小さい段々滝になって落ちるとき以外には、普通の水のように澄みきった色をしていなかった。とはいえ、実際には、その辺にある石灰

水と同じように、まったく無色透明で、両者の違いは外観だけであった。一見したところでは、とりわけ、やや傾斜している土地を流れているばあいには、濃度の点で、この液体はアラビア・ゴムと普通の水との濃い混和液に似ていた。しかし、そういうところは、この液体の異常な性質のうちでは、一番平凡な性質にすぎない。この液体は無色ではなく、また、なにかいつも一定の色をしているのでもない—流れているときには紫のあらゆる色合いを見る人の眼に感じさせたが、この点は、色合いがさまざまに変化して見える甲斐絹に似ていた」(ポオ全集 I 東京創元新社、より引用)。

この文章に現れている液体は1888年に植物学者 F. Reinitzer¹⁾ によって発見された「液晶 (liquid crystal, or, crystalline liquid)」に或る点では驚くべき程似ている。液晶は強い光散乱をするためにつねに濁っており、また、コレステリック液晶と呼ばれるものでは綺麗な色がついており、その色は周囲の温度や応力などによって敏感に変化する。液晶は20世紀の初めまでは当時の有力な化学者である Nernst や Tammann 達の反対にあい、仲々「市民権」が得られなかった。すなわち、濁っているのは不純物が入っているためだとか、crystallite が分散しているためだとかというような反論があったが、Otto Lehmann²⁾ や Rudolf Schenck 達³⁾ の精力的な研究により、「液晶」は一つの熱力学的な相 (phase) であるということが認められるようになり、Nernst 達もその反論を改めざるを得なくなった。この相の濁りは更に高い温度 (T_c : Clearing point) で完全に消えてしまう。液晶の研究は1920年代に第2の研究ピークを示し、フランスの Georges Friedel の Classic とも言える論文「物質の中間相」(Les états mésomorphes de la matière, 1922) で液晶は nematic, smectic, cholesteric 液晶の3種類に分類された。⁴⁾ また、この頃は Max Born⁵⁾ や Maurice de Broglie (Louis de Broglie の兄で X 線回折や光学の研究者であり、彼の示唆により弟の Louis は物質波の概念に到達した) による仕事、⁶⁾ H. Lorentz の弟子である Utrecht 大学の L. S. Ornstein⁷⁾ による swarm 理論 (E. Bose⁸⁾ による idea を発展させたもので約 10^5 個程の分子が一つの集団をつくって運動するという理論)、などが現われた。液晶の研究の第3のピークは1930年代に現れ、1933年の有名な Faraday Society の Meeting⁹⁾ に結集している。すなわち、液晶を3つの弾性定数をもつ流体 (連続体) と考える Oseen-Zocher¹⁰⁾ の連続体理論 (Continuum theory)、磁場によって液晶の配向方向を臨界的に変化させうるといふ Fréedericksz らの研究¹¹⁾ などがあげられる。その後は細々とした研究が主として

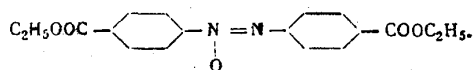
化学者 (Vorlander や Kast¹²⁾ ら) によってつづけられ、1958 年に Faraday Society の Meeting¹³⁾ などがあったが、液晶の研究が本格的になるのは RCA グループによる表示装置への応用という契機による 60 年代である。Kent State University の G.H. Brown らによって数回の国際会議や Meeting¹⁴⁾ が組織され、物性物理学の一分野として今では完全に市民権を獲得した。現在では室温で液晶になる MBBA¹⁵⁾ などが合成され、液晶時計や表示装置として液晶を用いた計算器も市販されている。

昨年、「物性研究」の編集者から基研に滞在して「物性研究」に液晶に関するレビューを書くようにとの依頼を受けたが、1972 年末までの液晶研究の成果はいくつかの成書や review article¹⁶⁾ にまとめられているので、ここでは「液晶における種々の不安定性」に焦点をあて、主として、1973 年以降に発表された論文を中心に話を進めてゆきたい。また、この review は Comprehensive なものではなく、筆者の興味あるものに偏ったものであることを予め注意しておきたい。§ 2 では熱力学的不安定性、つまり、液晶の相転移の静的ならびに動的側面について述べ、この結果生ずる平衡構造 (Equilibrium Structure) について論ずる。§ 3 では流体力学的不安定性、つまり、Convective Instability について述べ、このような平衡から遠く離れた点での広義の相転移の結果生ずる散逸構造 (Dissipative Structure : Prigogine 達¹⁷⁾ の命名) について記すことにしよう。

§ 2. 熱力学的不安定性 (平衡構造)

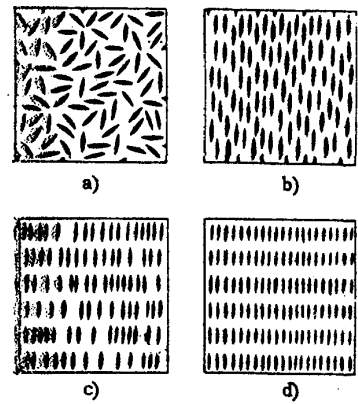
2-1. 液晶の相転移の分子論 (静的側面)

まず、液晶状態を示す典型的な分子の構造式を第 1 図に示した。すなわち、ボーリングのピンのような棒状分子やある種の液晶 (コレステリック液晶) では板状の分子であり、結晶状態は典型的な分子性結晶である。第 2 図の (d) に示したような一種の層状結晶をなしており、一つの面内では分子は規則正しく並んでおり (長距離秩序)、面間にも強い相関 (長距離秩序) が存在する。この結晶を熱してゆくと、ある温度で急に面内で



第 1 図 液晶になる典型的な分子
(ethyl-p-azoxybenzoate)

の並進的な秩序が消失し（配向の秩序は存在する），第2図(c)のように，層状の構造はつくっているが，一つの層内では“2次元の液体”のようになっており，面と面の間ですべりが生じ，流動性をもってくる。この状態を smectic 液晶という。さらに温度をあげてゆくとある温度で層をなしている1次元的な並進の秩序が消失し，分子の重心に関してはランダムな分布となるが，まだ，配向の秩序は存在している。（第2図(b)）。すなわち，光学的には一軸性結晶の場合と類似しており，複屈折を示す。これが nematic 液晶である。この状態では，通常の液体のような密度の揺ぎによる光散乱よりも配向方向の揺ぎによる光散乱が 10^4 倍も大きく，¹⁸⁾ バルクな状態では光を強く散乱するために白濁している。さらに温度を上げてゆくと，ある温度でこの濁りが消えてしまう（ T_c : Clearing point）。この状態は第2図の(a)のような場合に対応し，分子の重心の分布も配向方向も全くランダムである。この相を等方性液体（isotropic liquid）相と呼ぶ。



第2図 schematic な分子配列
 (a) isotropic liquid 相
 (b) nematic 相
 (c) smectic 相
 (d) 結晶相

さて，次に上述した液晶間の相転移を最も簡単な近似である分子場近似（平均場近似：Mean Field Approximation）で記述してみよう。^{19~21)}

まず，第1図のような棒状分子の間に働く力は一般に²²⁾

$$u_{ij} = \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3} a_{\ell_1 \ell_2 \ell_3} (|\vec{r}_{ij}|) \sum_{\substack{m_1 m_2 m_3 \\ m'_1 m'_2}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \mathcal{D}_{m'_1 m_1}^{(\ell_1)}(\alpha_i \beta_i r_i) \mathcal{D}_{m'_2 m_2}^{(\ell_2)}(\alpha_j \beta_j r_j) \cdot Q_{\ell_1 m'_1} Q_{\ell_2 m'_2} Y_{\ell_3 m_3}(\theta, \psi) \quad (1)$$

ここで， $\vec{r}_{ij}$ は2つの分子の重心を結ぶベクトルであり，そのベクトルが空間に固定した座標軸に対してなす方向を角度 (θ, ψ) で表わし，分子の多重極モーメントを $Q_{\ell m}$ ， $\begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ は Wigner の 3j 指標， Y は球関数， $\mathcal{D}$ は回転群の表現である。

今，液晶の分子の形状から，この orientation に依存するエネルギーに主としてきてくるのは， $\ell_1 = \ell_2 = 0$ と $\ell_1 = \ell_2 = 2$ のものであるとし（ 180° 回転に対して系は不変と考えられるので， ℓ が奇数のものは寄与しないと考えられる），また，分子自体は軸

対称性 ($m'=m''=0$) をもち、系も軸対称 (nematic 相の場合には正しい) であると仮定すると、(1) 式は次のような有効ポテンシャルの形になる。

$$\bar{u}_{ij} = V(|\vec{r}_{ij}|) + \sum_{m=-2}^{+2} \frac{4\pi}{5} W_m(|\vec{r}_{ij}|, z_{ij}) Y_2^m(\theta_i, \phi_i) Y_2^{-m}(\theta_j, \phi_j) \quad (2)$$

ここで、 z_{ij} はベクトル $\vec{r}_{ij}$ の Z 成分であり、

$$V(|\vec{r}_{ij}|) = a_{000}(|\vec{r}_{ij}|) Q_{000}^2 / (4\pi)^{1/2} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{W_m(|\vec{r}_{ij}|, z_{ij})}{Q_{20}^2} = & \frac{a_{220}(|\vec{r}_{ij}|)}{(20\pi)^{1/2}} + a_{222}(|\vec{r}_{ij}|) \frac{(m^2-2)}{(70)^{1/2}} \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} P_2\left(\frac{z_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}\right) \\ & + a_{224}(|\vec{r}_{ij}|) \frac{(4!)^2}{(9!)^{1/2}} \left(\frac{9}{4\pi}\right)^{1/2} \frac{(-1)^m}{(2+m)!(2-m)!} P_4\left(\frac{z_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

となる。ここで、 P はルジャンドル関数である。

今、簡単のために、(4) 式で第 1 項のみをとったとして、その時の W_m を W とすると、球関数の加法定理を用いて

$$\bar{u}_{ij} = V(|\vec{r}_{ij}|) + W(|\vec{r}_{ij}|) \cdot P_2(\cos r_{12}) \quad (5)$$

となり、以下で述べる筆者や McMillan の用いた有効ポテンシャルとなる。ここで、 r_{12} は分子軸のなす角である。

この特別な例として、 V と W の形を次のようにとろう。²¹⁾

$$\bar{u}_{12} = - \frac{V_0}{N r_0^3 \pi^{3/2}} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} (\delta + P_2(\cos r_{12})) \quad (6)$$

ここで、 V_0 、 N はポテンシャルの定数と単位体積当りの粒子の数、 r_0 と δ は定数である。これを重心間の距離 r_{12} については逆格子空間についてフーリエ級数に展開し、 $P_2(\cos r_{12})$ についても加法定理を用いて、

$$\begin{aligned} P_2(\cos r_{12}) = & P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) + 2 \sum_{m=1}^2 (-1)^m P_2^m(\cos \theta_1) P_2^{-m}(\cos \theta_2) \\ & \cdot \cos m(\varphi_1 - \varphi_2) \end{aligned} \quad (7)$$

として、系の軸対称性の仮定より、上式の第 2 項をおくとし、 $P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2)$ を

$P_2(\cos \theta_1) < P_2(\cos \theta_2) >$ と一方を熱平均でおき換える近似(平均場近似)を(6)式の展開式に出てくる bilinear な形式に適用すると, 平均場近似の有効ポテンシャルは次のようになる。

$$V_1 \equiv \bar{u}_1 = -V_0 \left[\tau \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) + \alpha \delta \sigma \cos(2\pi z/d) + \alpha \eta \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \cdot \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (8)$$

ここで, 格子はZ方向に周期dで stacking している一次元的なものを考え, α は(6)式の括弧の前の因子のフーリエ係数で Gauss 型のフーリエ係数は Gauss 型であることに注意すると,

$$\alpha = 2 e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2},$$

$$\tau \equiv \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (9)$$

$$\sigma \equiv \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right\rangle, \quad (10)$$

$$\eta \equiv \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right\rangle. \quad (11)$$

であり, τ は配向の秩序度(orientational order), σ は一次元的な格子の秩序度(translational order), η は τ と σ を couple させる coupling の秩序度を表わしている。^{19,21)}

さて, $\tau = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle$ を計算するためには, $\left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$ をボルツマン重率 $f_1 = e^{-V_1/k_B T}$ をかけて平均すればよい:

$$\tau \equiv \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\int d^3x d\Omega \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \exp [-V_1/k_B T]}{\int d^3x d\Omega \cdot \exp [-V_1/k_B T]} \quad (12)$$

となるが, 右辺の V_1 は(8)式からわかるように, すでに τ を含んでいるので, この含まれた τ と左辺の τ とがつじつまがあっていなければならず, 結局, τ はこの self-consistency equation から決定される。 σ と η についても全く同様である。

この3元の超越連立方程式をとくことにより, 各オーダーパラメータの温度依存性が

決定される (Kobayashi¹⁹⁾ および McMillan²¹⁾)。

一方, 内部エネルギー U とエントロピー S は統計力学の手法により, 次のように求まる。

$$U = -\frac{1}{2} N V_0 (\tau^2 + \alpha \eta^2 + \alpha \delta \sigma^2) \quad (13)$$

$$-TS = N V_0 (\tau^2 + \alpha \eta^2 + \alpha \delta \sigma^2) - N k_B T \ln \left[\frac{1}{d} \int_0^d dz \int_0^1 d(\cos \theta) e^{-V_1/k_B T} \right] \quad (14)$$

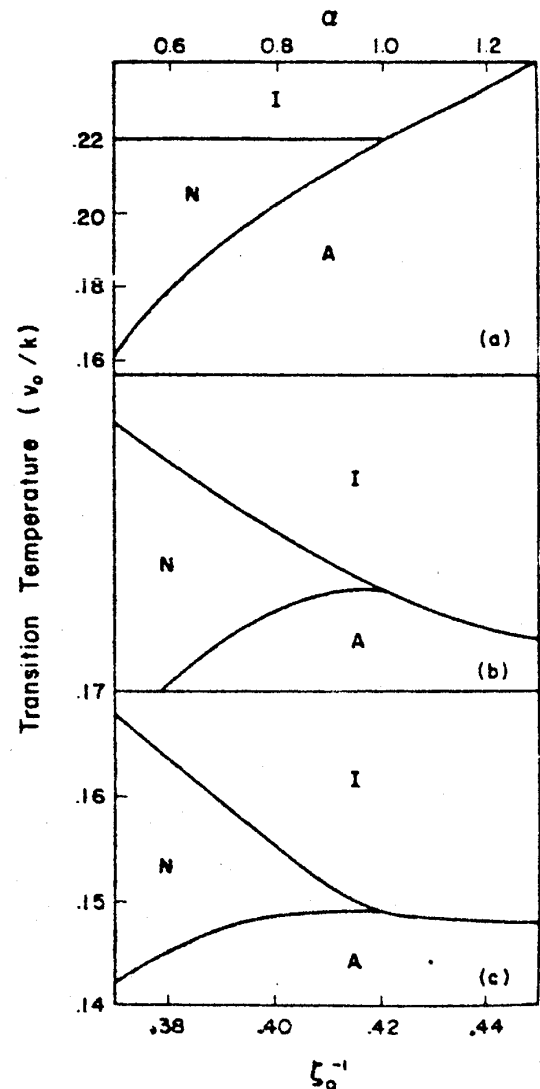
これから, 自由エネルギー $F(\sigma, \tau, \eta; T) = U - TS$ がつくれるが, これが各オーダーパラメータに対して極小でなければならないという条件

$$\begin{aligned} \partial F / \partial \tau &= 0, \quad \partial F / \partial \sigma = 0, \\ \partial F / \partial \eta &= 0 \end{aligned} \quad (15)$$

はまさに τ, σ, η を決める式 (12) 等に一致していることが容易に確かめられる。結局, 変分法の問題にも帰すことができる。

最近, Lee-Tan-Shik-Woo²³⁾ の Northwestern 大学の Group はこのポテンシャルを用いて, τ, σ, η を変数パラメータとして変分を実行して, 第3図に示したような結果を得た。ここで, ζ_0^{-1} は smectic 液晶で層間の距離 d に比例する量であり, 定数 $\delta = 0.65$ とした。

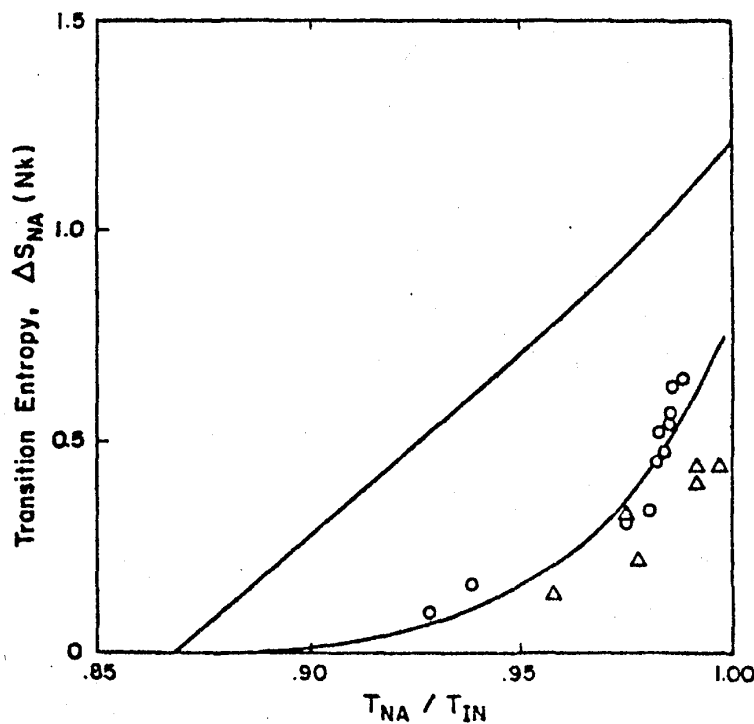
第3図(b)が Gray の本などに出てくる実験データからの相図で, 例えば, $\zeta_0^{-1} = 0.40$ の所を上から下にみてゆくと, ある温度で isotropic liquid 相 ($\tau = 0, \sigma = 0, \eta = 0$) から nematic 相 ($\tau \neq 0,$



第3図 液晶の相図 (a) 文献 (20) の計算結果 (b) 典型的な実験結果, (c) 文献 (23) の計算結果

$\sigma = 0, \eta = 0$) となり, さらにより低い温度で smectic A 相 ($\tau \approx 0, \sigma \approx 0, \eta \approx 0$) に相転移する。第 3 図(c) が彼らの計算結果で実験データとよく一致する。第 3 図(a) は McMillan が第 1 論文²⁰⁾ (1971 年) で計算した相図で彼は有効ポテンシャルで central part $V(|\vec{r}_{ij}|)$ を考えず ($\delta = 0$ とした) 異方性の部分しか考えなかったもので, order parameter は $\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \rangle$ と $\langle \cos(\frac{2\pi z}{d})(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}) \rangle$ しか現れないが, 後者は厳密に言えば格子の秩序度には対応しない。また, 異方性のエネルギーの部分为零にしていたとき, 理論体系は通常の simple liquid (まあいい分子から成る系) の融解の理論に帰着しなければならないが, 彼は central part を零にしているので彼の理論は良くない。この simple liquid の融解の理論まで含むには筆者¹⁹⁾ のように, また, 上述したように, 3 つのオーダーパラメータを含まなければならないが, McMillan も第 2 論文²¹⁾ (1972 年) からそれに気付いて, 3 つのオーダーパラメータを入れた理論を展開している。

さらに, nematic $\rightarrow$ smectic A 相への相転移の転移エントロピー ΔS_{NA} を nematic $\leftrightarrow$ smectic A の転移温度 T_{NA} と nematic $\leftrightarrow$ isotropic liquid 相間の転移温度 T_{IN} の比でプロットしたものが第 4 図であり, 図中の白丸や三角印が実験値を与え, 曲線がこの $\delta =$



第 4 図 転移エントロピー—直線は文献 (20) の計算結果 ($\delta = 0$) で曲線が文献 (23) の計算結果, 白丸や三角は実験結果

0.65 とした Lee らの計算結果を与え、よく一致している。一方、この図の直線は Mc-Millan の第一論文での ($\delta = 0$) 結果で 2 倍程のずれがある。

ともあれ重要なことは、横軸は層間の距離 d の増大に対応し、第 1 図に示したような分子の両端のアルキル鎖が短くなると、比 T_{NA}/T_{IN} は減少するがある点 ($T_{NA}/T_{IN} = 0.88$) で転移エントロピー ΔS_{NA} は零となり、 $L_{NA} = T_{NA} \cdot \Delta S_{NA}$ で与えられる潜熱が零の 2 次の相転移 (second order phase transition) を示すようになる。実際、これは実験的にも観測されており、²⁴⁾ 一種の融解に対応する nematic $\leftrightarrow$ smectic 相転移で 2 次のものがでてきたのは大変興味深いことである。つまり、近年急速に発展した 2 次の相転移 (臨界現象) の理論を適用することができ、臨界指数 (critical index) の議論などをおこなうことができる。

この点に関して最近の面白い話題は 3 重臨界点 (tricritical point) の存在の検証であろう。Yale 大学の McKee-McColl²⁵⁾ は nematic $\leftrightarrow$ smectic A の相転移での orientational な order parameter に比例するプロトン NMR の dipolar splitting ΔH を観測し、圧力と共に ΔH の T_{NA} でのとびは減少してゆき、ある圧力で、orientational order parameter のとびはなくなり、2 次の相転になる結果を得た。これは、ちょうど、Griffiths らが提唱した 1 次相転移線の terminal point として 3 重臨界点が存在するという主張に一致し、彼らの用いた液晶物質 CBNA では 3 重臨界点として、 $P_t = 2.89 \pm 0.23 \text{ kbar}$, $T_t = 140 \pm 4^\circ \text{C}$ というデータが得られた。3 重臨界点の存在は $\text{H}_e^3 - \text{H}_e^4$ mixture や $\text{NH}_4 \text{Cl}$ などで議論されている²⁶⁾ が、液晶においても 3 重臨界点の存在が検証されたのは大変興味深いことと言えよう。

熱力学的には nematic と等価な cholesteric 液晶から smectic A への転移においても Keyes-Weston-Daniels²⁷⁾ は 3 重臨界点を見い出している。

2-2. Smectic 液晶の各 modification 間の相転移

Smectic 液晶の層状構造は Maurice de Broglie や Edmond Friedel (G. Friedel の息子) の X 線回折⁶⁾ によって確認されたが、1935 年に Hermann²⁸⁾ が液晶の X 線パターンの測定から、6 方晶相を見い出して以来、smectic 液晶の構造解析は、Sackmann²⁹⁾ 始め、いろいろな人によっておこなわれ、最近では、Smectic A, B, C, ..., G, H までの相が見い出されている。³⁰⁾ Smectic A は配向方向が層の stacking の方向と一致するが、

Smectic Cではこれらの方向がある角度 (tilt angle) をなしている。この2者は、層内での分子の重心の分布はランダムである。ところが、Smectic BとHでは分子の重心が2次元的な hexagonal lattice をつくっており、Smectic B は配向方向と面の法線方向とは一致するが、Smectic H ではある角度をなしている。

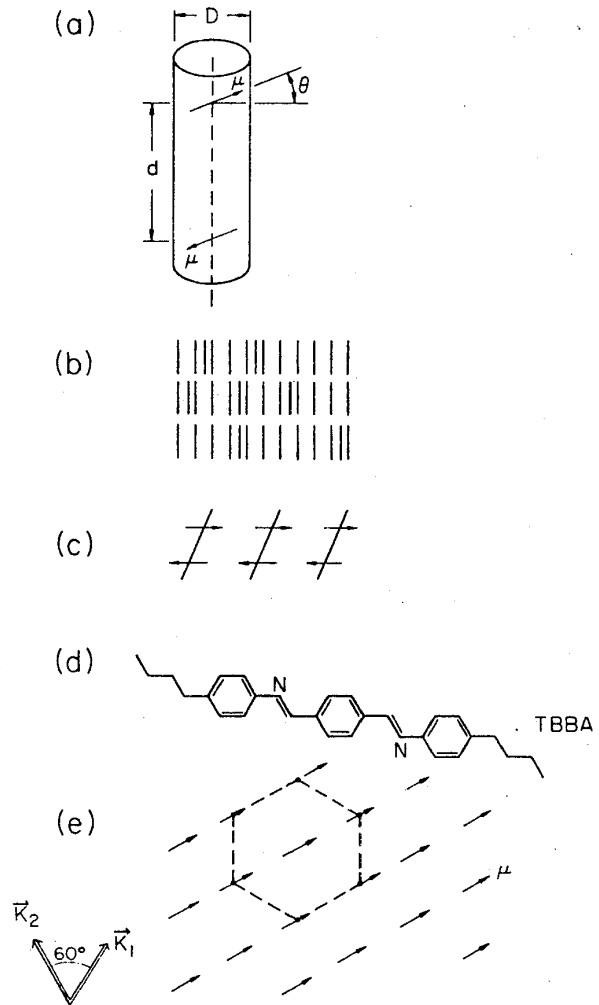
さて、これらの各 modification 間の相転移を記述する最も簡単な分子場理論を紹介しよう³¹⁾ (McMillan 達の dipole 模型³²⁾)。

第5図(d)は、このような smectic 液晶の各相をもつ典型的な分子³³⁾ TBBA (terephthal-bis-butyl aniline) (これは A, C, H 相をもつ) の構造式を与え、各分子は1分子内に互いに逆向きの電気双極子をもっている(第5図(a))。この長軸のまわりの回転がとまると双極子モーメントは互いに平行に align し、配向方向は面の stacking の方向に対して tilt するようになる(第5図(c))。さらに、分子の重心の分布が smectic B と H では第5図(e)のように2次元的な hexagonal lattice をつくる(矢印の向きが電気双極子の向きであり、 $\vec{K}_1$, $\vec{K}_2$ はこの格子の逆格子ベクトルである)。

さて、今、2つの分子間(同一の面内にある)の相互作用ポテンシャルをつぎのように仮定しよう。

$$U_{12} = \left(\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right)$$

$$\cdot S(r_{12}) + T(r_{12}) \quad (16)$$



第5図 (a) smectic の分子模型, μ は電気双極子を示す (b) smectic A における分子の秩序 (c) smectic C における分子の秩序 dipole は align している (d) smectic A, C, H をとる分子 TBBA (e) smectic H における hexagonal aligned structure. (dipole は align している)

ここで、 $\vec{\mu}$ は双極子モーメントを、 $S(r_{12})$ 、 $T(r_{12})$ は前節の $W(r_{12})$ 、 $V(r_{12})$ に対応するもので、分子の重心間の距離に依存する。Central forceに相当する $T(r_{12})$ については第6図(c)のような“soft core” interaction ($V_0 \rightarrow \infty$ でhard core相互作用になる)を、 $S(r_{12})$ については第6図(a), (b)のような形を仮定する。

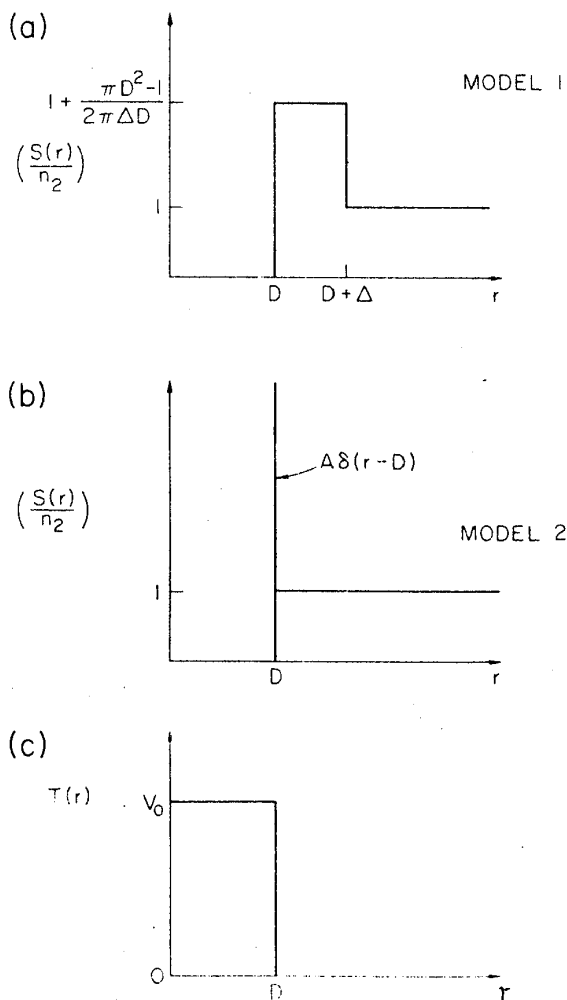
今、出発点として系はすでに smectic A のオーダーをもっているとし、一つの面内だけの相互作用を仮定する。

前節のように、並進部分に関しては逆格子空間に関して、フーリエ展開しその基本波をとることにし、分子1と2の量に関して bilinear になっているエネルギーの表式で、分子2の量をその熱平均でおきかえて、分子1だけの量を含む形にする平均場近似 (mean field approximation) をほどこすと、有効相互作用エネルギーはつぎの形になる。

$$V_1 = 3T_k \alpha (\cos \vec{K}_1 \cdot \vec{x}_1 + \cos \vec{K}_2 \cdot \vec{x}_1 + \cos \vec{K}_3 \cdot \vec{x}_1) - \mu^2 S_0 \beta \cos \varphi_1 - 3(\mu^2 S_k) r \cos \varphi_1 (\cos \vec{K}_1 \cdot \vec{x}_1 + \cos \vec{K}_2 \cdot \vec{x}_1 + \cos \vec{K}_3 \cdot \vec{x}_1) \quad (17)$$

ここで、 $\vec{K}_1, \vec{K}_2$ は第5図(e)のような六方晶格子の逆格子ベクトルであり、 $\vec{K}_3 \equiv \vec{K}_2 - \vec{K}_1$ とする。 S_k, T_k は $S(r), T(r)$ のフーリエ係数であり、系が2次元であるためにベッセル関数 J_0 をもちいて次のように表わされる。

$$S_k = 2\pi \int_0^\infty dr J_0(Kr) S(r)/r^2, \quad T_k = 2\pi \int_0^\infty dr J_0(Kr) T(r)/r^2 = \frac{(2\pi V_0)}{K} D J_1(KD) \quad (18)$$



第6図 2体の相関関数 $S(r)$ の種々のモデルと斥力の分子間ポテンシャル $T(r)$ のモデル

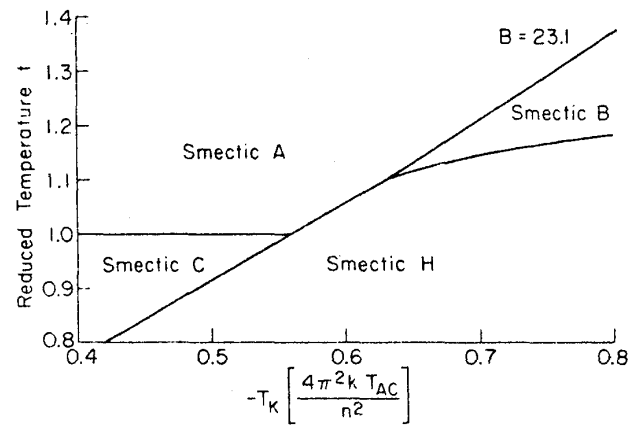
ここで、 $K \equiv |\vec{K}_i|$ ($i=1, 2, 3$), D, V_0 は第 6 図(c)に示されている。

また、 α, β, r は次の式で与えられる秩序で、それぞれ、2次元6方晶格子の秩序度、双極子(hindered rotation)の秩序度(これが tilt angle を与える)、coupling order parameter である。

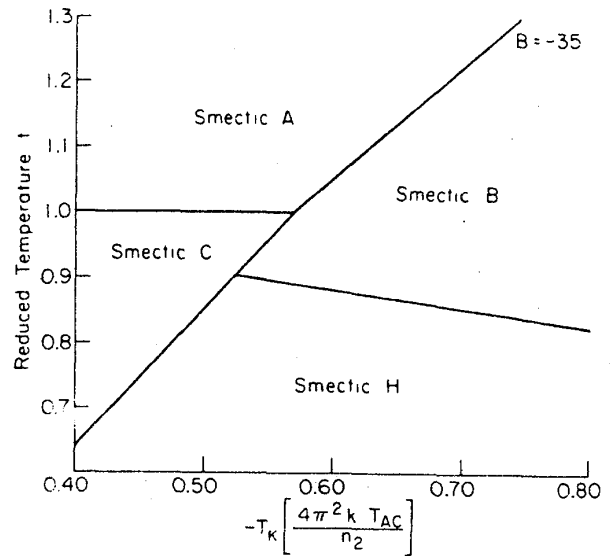
$$\alpha = \frac{1}{3} \langle \cos \vec{K}_1 \cdot \vec{x} + \cos \vec{K}_2 \cdot \vec{x} + \cos \vec{K}_3 \cdot \vec{x} \rangle, \quad \beta = \langle \cos \varphi \rangle,$$

$$r = \frac{1}{3} \langle \cos \varphi (\cos \vec{K}_1 \cdot \vec{x} + \cos \vec{K}_2 \cdot \vec{x} + \cos \vec{K}_3 \cdot \vec{x}) \rangle \quad (18)$$

さて、これらのオーダーパラメータを計算するときにはそれぞれの量に Boltzmann 因子 $\exp[-V_1/k_B T]$ の重みをかけて平均する訳であるが、この V_1 の中に既に α, β, r が含まれているので、いわゆる self-consistency equation になる。この方程式を計算機で解いて得た相図が第 7 図と第 8 図である。ここで、 $B \equiv S_0/S_k$ であり、出発点とした Smectic A 相は ($\alpha = \beta = r = 0$) に対応し、面内に 6 方晶系の translational order をもつが、双極子の angular order はもたない Smectic B 相は ($\alpha \approx 0, \beta = r = 0$) に、面内での並進秩序はないが、双極子の angular order は存在する Smectic C 相は ($\alpha = r = 0, \beta \approx 0$) に、両方の秩序をもつ smectic H 相は ($\alpha \approx 0, \beta \approx 0, r \approx 0$) に対応している。第 7 図は $B = 23.1$ の場合、第 8 図は $B = -35$ の場合である。ここで、Smectic A $\leftrightarrow$ C, Smectic



第 7 図 理論的な相図
($B = 23.1, -T_k = 8.137 V_0$)



第 8 図 理論的な相図
($B = -35, S(r)$ には model 1 を用いた)

B $\leftrightarrow$ H の相転移は 2 次であり，他の転移はすべて 1 次である。第 8 図で $-T_k = 0.55$ の時には高温から温度を下げてゆくと，smectic A から C へ 2 次転移し，次に C $\rightarrow$ B に 1 次転移し，さらに，C $\rightarrow$ H へ 1 次転移する。このように 1 分子の両端にある dipole の効果を 2 次元的な面内で考え，平均場近似をおこなうことにより，いろいろな場合が示されたことは大変興味深いことである。ただし，これはあくまで模型であり，smectic 各相での秩序の様子がはっきり実験から解らない限り，断定的なことは言えない。

さて，上に述べたのは分子の dipole の効果を取り入れた理論であるが，最近，Wulf³⁴⁾ は分子の両端の zig-zag chain の効果をテンソル的な相互作用で取り入れて，smectic A $\leftrightarrow$ C 間の相転移を論じた (steric 模型)。

今，分子 i の長軸方向を示す単位ベクトルを $\vec{v}^3(i)$ ，この長軸に垂直方向の単位ベクトルを $\vec{v}^2(i)$ とすると，通常の nematic 相では，熱平均 $\langle \vec{v}^3(i) \vec{v}^3(i) \rangle$ が零ではないが，smectic C ではこの cross 項の熱平均 $\langle \vec{v}^3(i) \vec{v}^2(i) \rangle$ が零でなくなり，tilt angle が生ずると考える。すなわち，分子 i と j との相互作用エネルギーを次のように仮定する。

$$H = H_n + H_{sc} + H_{sa}, \quad (19)$$

ここで， H_n は nematic term で，異方性テンソル $\vec{Q}(i) = \vec{v}^3(i) \vec{v}^3(i) - \frac{1}{3} \vec{1}$ を用いると dyadic 形式で次のように書ける。

$$H_n = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{3}{2} A_0(r) \vec{Q}(i) : \vec{Q}(j) \quad (20)$$

H_{sc} は smectic C 相を特徴づける項で，cross tensor $\vec{R}(i) = \vec{v}^3(i) \vec{v}^2(i)$ ，分子の重心間のベクトル $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ を用いると

$$H_{sc} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left(A_1(r) \vec{R}(i) : \vec{R}^T(j) + \frac{A_2(r)}{r_2^2} \vec{r} \cdot [\vec{R}(i) + \vec{R}(j)] \cdot \vec{r} \right) \quad (21)$$

ここで， T は転置操作を， r_2 は $A_2(r)$ の相互作用 range を特徴づける量であり， $A_m(r)$ は前節のような Gaussian であると仮定する。

$$A_m(r) = \frac{V_m}{\rho \pi^{3/2} r_m^3} \exp\left[-\frac{r^2}{r_m^2}\right], \quad (m=0, 1, 2) \quad (22)$$

H_{sa} は smectic A を与える項でここではそれ程重要ではない。

さて、今、tilt angle を χ とすると、tilt angle $\chi=0$ での smectic A での reference frame を (x, y, z) (z の方向が配向ならびに面の stacking の方向) とし、smectic C での面の stacking 方向にとった座標を ζ とすると、 $\zeta = z - y \tan \chi$ で与えられるが、面の stacking の周期を d とし、上記の相互作用エネルギー (19) を “1 次元” の逆格子空間でフーリエ展開し、その基本波だけを取り、それに平均場近似を施すと、有効ポテンシャル U は

$$U = U_0 + \chi^2 U_a - V_1 [\mu_1 \mu_1(\varrho_1) + \tau_1 \tau_1(\varrho_1, \zeta_1)] - \chi \bar{V}_2 [\tau_1 \sigma_0(\zeta_1) + \sigma_0 \tau_1(\varrho_1, \zeta_1)], \quad (23)$$

ここで、 U_0 は smectic A で残るポテンシャル、 U_a は smectic A を特徴づけるオーダーパラメータ： $\sigma_0 = \langle \cos 2\pi \zeta_1/d \rangle$ 、Maier-Saupe³⁵⁾ の order parameter： $\eta = \langle \frac{3}{2} Q_{33}(1) \rangle$ 、および coupling order parameter： $\sigma = \langle \frac{3}{2} Q_{33}(1) \cos 2\pi \zeta_1/d \rangle$ で表わされるものであり、第 3 項と第 4 項が smectic C を特徴づける項で、角度変数を ϱ で示すと、

$$\mu_1(\varrho_1) = R_{32}(1) \equiv \vec{\nu}^3(1) \vec{\nu}^2(1), \quad \tau_1(\varrho_1, \zeta_1) = R_{32}(1) \cos 2\pi \zeta_1/d \quad (24)$$

μ_1, τ_1 はこの量を Boltzmann 因子 $\exp[-U/k_B T]$ で重みをつけて平均した量

$$\mu_1 = \langle \mu_1(\varrho) \rangle, \quad \tau_1 = \langle \tau_1(\varrho, \zeta) \rangle \quad (25)$$

であり、(23) 式から解るように U の中に既に μ_1, τ_1 が入っているので、いわゆる self-consistency equation となる。

また、tilt angle χ は、 $A_2(r)$ のフーリエ成分を $\bar{V}_2 \equiv 2V_2 \left(\frac{\pi r_2}{d}\right)^2 e^{-(\frac{\pi r_2}{d})^2}$ とし、 C_1 をある定数とすると

$$\chi = \frac{\bar{V}_2 \sigma_0}{C_1} \langle \tau_1(\varrho, \zeta) \rangle \quad (26)$$

で与えられる。ここで、 $\sigma_0 \equiv \langle \cos 2\pi \zeta/d \rangle$ は層をつくっている秩序度で、すでに、self-consistent に解かれているものと仮定している所は前の dipole 模型の場合と同じである。

結局、解くべき式は2元の超越連立方程式(25)であるが、転移の近くでは μ_1 と τ_1 が小さい(2次転移)と仮定して展開し、 μ_1 と τ_1 の1次方程式から転移点が決定される。このsteric模型ではテンソルの熱平均 $\langle \vec{v}^3 \vec{v}^2 \rangle = \mu_1$ と $\langle \vec{v}^3(1) \vec{v}^2(1) \cos 2\pi \zeta_1 / d \rangle = \tau_1$ が零でないことがsmectic C相を特徴づけるもので、このときのtilt angle χ は(26)式によって与えられる。一方、前記のdipole模型では熱平均 $\langle \cos \varphi \rangle$ が零でないことがsmectic Cを与えたが、実際のsmectic Cを与える分子構造を考慮すると後で述べたsteric模型の方が筆者には解り易いように思われる。このほかにも、tilt angle χ をsmectic CのオーダーパラメータとしたLandau理論がde Gennes³⁶⁾によって与えられているが、少し簡単化しすぎていることがすでにおわりの事と思う。

2-3. 2次の相転移を示す Nematic $\leftrightarrow$ Smectic A の相転移点の上での Pretransitional Anomalies

2-3-1. 半現象論 (Ginzburg-Landau 型理論)

2-1節で述べたように、Nematic $\leftrightarrow$ Smectic A 相転移はある場合には2次(連続的)になることが理論的にも示され実験的にも確認されている。従って、超伝導転移で用いられるGinzburg-Landau型の2次の相転移の理論³⁷⁾をこの場合にも適用できるであろう。実際、de Gennes³⁸⁾によって超伝導転移とnematic $\leftrightarrow$ smectic A 転移とのanalogyが論ぜられ、磁場を与えるベクトルポテンシャル $\vec{A}$ の代りに、director $\vec{n}(\mathbf{r})$ (ある点での平均の配向方向を示す単位ベクトルで局所的な光学軸に対応する)のゆらぎ $\delta \vec{n}(\vec{r}, t) \equiv \vec{n}(\vec{r}, t) - \vec{n}_0$ ($\vec{n}_0$ は系のpreferred axisを示すベクトルで時間、空間座標によらない)が対応することが示された。McMillanのX線回折の測定結果³⁹⁾からわかるように、散乱強度Iの波数ベクトル依存性は一軸性の異方性をもっている。smectic A相のオーダーパラメータ $\psi(\vec{r})$ としては前章ではdensity wave $\cos(2\pi z/d)$ の熱平均を考えたが、一般には次の関係式で粒子数の密度 $\rho(\mathbf{r})$ と結びついている複素スカラー的なオーダーパラメータをとることができる。⁴⁰⁾

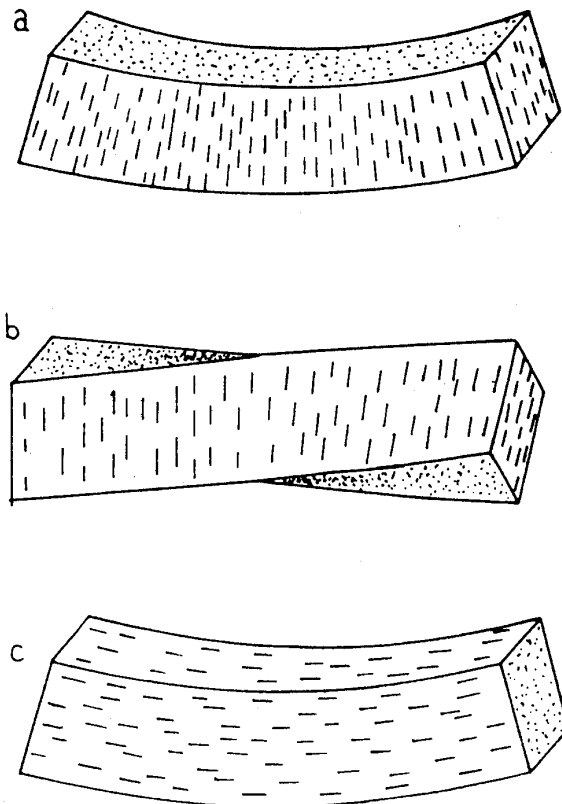
$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 \{1 + \text{Re}[\psi(\mathbf{r})]\} \quad (27)$$

ここで、 Re は実数部分をとるという記号であり、 $|\psi(\mathbf{r})| = \langle \cos 2\pi z/d \rangle$ である。さて、この $\psi(\mathbf{r})$ をsmectic Aのtranslationalなオーダーパラメータとし、 $C_{\parallel}$ と $C_{\perp}$

を density の空間的変動に対する弾性係数とすると，系の Ginzburg-Landau 型方程式（自由エネルギー F ）は次のようになる。⁴⁰⁾

$$F = \int d^3r \{ A(T) |\psi|^2 + B |\psi|^4 + C_{\parallel} |(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} - i q_0) \psi|^2 + C_{\perp} |\vec{n} \times \vec{\nabla} \psi|^2 + f_{\text{elas}} \} \quad (28)$$

ここで， $A(T) = A_0 (T - T_c)^r$ (T_c は nematic $\leftrightarrow$ smectic A 転移温度) と仮定し，平均場近似では exponent $r=1$ となる。B は正の量で温度に依存しないと仮定する。この項は smectic A 相に転移した時に ψ が無限に大きくならないための歯止めの項であり，今考えている転移点直上では微小で無視できる。 q_0 は smectic A での層の stacking の空間的な周期 (d) の逆数に対応するもので， $q_0 \equiv 2\pi/d$ である。 f_{elas} は Oseen-Zocher-Frank のように変形したときにもとにひきもどそうとする弾性力を与えるもので，(a) のような変形を splay といい，その弾性係数を K_{11} ，(b) のような変形を twist (ねじれ) といい，その弾性係数を K_{22} ，(c) のような変形を bend (たわみ) といい，その弾性係数を



第9図 液晶の3つの変形（棒が配向方向を示す）．(a) splay, (b) twist
(c) bend

K_{33} とすると、次の式で与えられる。⁴¹⁾

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \quad (29)$$

ここで、磁場と director との相互作用の項 $-\frac{1}{2} \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H})^2$ をつけ加えておいた。ただし、 χ_a は分子の長軸方向とそれに垂直方向の反磁性帯磁率の差で $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ である。

今、(28) 式で、director のゆらぎ $\delta \vec{n}$ がないとすると $\vec{n} = \vec{n}_0 = (0, 0, 1)$ で空間座標にも依存しないので $|\psi|^4$ の項を小さいとして無視すると $T > T_c$ では、等分配の法則より、 $\psi(r)$ のフーリエ成分 ψ_q の 2 乗の熱平均は

$$\langle |\psi_q|^2 \rangle = \frac{1}{A(T) + C_{\parallel} (q_{\parallel} - q_0)^2 + C_{\perp} q_{\perp}^2} \cdot \frac{k_B T}{2} \quad (30)$$

これから、X線回折の静的な form factor あるいは散乱強度 I_q が $I_q \sim \langle |\psi_q|^2 \rangle$ で求められ、実験結果³⁹⁾ の I_q の波数ベクトル $\vec{q}$ 空間における異方性を確かに再現している。

さて、次に、director $\vec{n}$ がゆらいでいる場合を考えよう。このとき、ゆらぎは小さいとして、 $\vec{n}_0 \sim (0, 0, 1)$ とし、(28) 式、(29) 式で $\vec{n}(r) = \vec{n}_0 + \delta \vec{n}$ とおくと(ただし、微小量 $\delta \vec{n}$ の 1 次の範囲では $\vec{n}$ の単位ベクトル性から $\delta \vec{n}$ は x と y 成分しかもたない)、 $\delta \vec{n}$ の 2 次までをとる近似では次のようになる。

$$F = \int d^3 r \{ A(r) |\psi|^2 + B |\psi|^4 + C_{\parallel} |(\partial_z - i q_0) \psi(r)|^2 + C_{\perp} |(\partial_x - \delta n_x \partial_z) \psi(r)|^2 + C_{\perp} |(\partial_y - \delta n_y \partial_z) \psi(r)|^2 + f_{\text{elas}} \} \quad (31)$$

$$f_{\text{elas}} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{n}(r))^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\vec{n}_0 \cdot (\vec{\nabla} \times \delta \vec{n}(r))] + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n}_0 \times (\vec{\nabla} \times \delta \vec{n}(r))] - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{n}_0 \cdot \vec{H})^2 \quad (32)$$

ただし、(31) 式で、 $\psi(r)$ は z 方向にのみ空間的に早く振動し、 x, y 方向には余り変化しないという smectic A の性質から、 $\delta \vec{n} \cdot \partial_x$ および $\delta \vec{n} \cdot \partial_y$ の項は落した ($\partial_z \equiv \frac{\partial}{\partial z}$ 等)。

さて、smectic A のオーダーパラメータ ψ は空間的に早く変動する部分 $\exp(i q_0 z)$ を最初からぬき出して、あとのゆっくりと空間的に変動する部分を ψ としても定義でき

る。

$$\rho(r) = \rho_0 \left[1 + \frac{1}{\sqrt{2}} [e^{iq_0 z} \psi(r) + \text{c. c.}] \right] \quad (33)$$

ここで、c. c. は複素共役量を表わす。

この新しいオーダーパラメータを用いると(31)式は次のようになる($\partial_z \rightarrow iq_0$ とおきかえればよい)。

$$F = \int d^3r \{ A(T) |\psi|^2 + B |\psi|^4 + C_{\parallel} |\vec{\nabla}_{\parallel} \psi(r)|^2 + C_{\perp} |(\vec{\nabla}_{\perp} - iq_0 \delta \vec{n}(r)) \psi(r)|^2 + f_{\text{elas.}} \} \quad (34)$$

この式は、まさに、超伝導体に z 方向に磁場をかけたときのベクトルポテンシャル $\vec{A}$, 正確には $2e\vec{A}/\hbar c$ が、液晶の場合には director のゆらぎ $q_0 \delta \vec{n}(r)$ に対応していることがわかる。de Gennes³⁸⁾ はこの analogy を用いて、A. Schmid や H. Schmidt⁴²⁾ によって導かれた fluctuation diamagnetism や fluctuation conductivity (これは超伝導転移点に近づくと常電相でも反磁性帯磁率や電気伝導度が発散するという現象) に全く類似した現象が nematic A の転移点に近づくと起ることを指摘し、式の読みかえにより、Frank の弾性係数 K_{11} , K_{22} , K_{33} は次のように normalige されることを示した。

$$\begin{aligned} K_{11} &= K_{11}^0, \\ K_{22} &= K_{22}^0 + (k_B T q_0^2 / 24\pi) (2C_{\perp}^2 / C_{\parallel} A(T))^{1/2}, \\ K_{33} &= K_{33}^0 + (k_B T q_0^2 / 24\pi) (2C_{\perp} / A(T))^{1/2}, \end{aligned} \quad (35)$$

ここで、(30) 式の Ornstein-Zernike の形からわかるように、2つの coherence length $\xi_{\parallel} \equiv (C_{\parallel} / A(T))^{1/2}$, $\xi_{\perp} \equiv (C_{\perp} / A(T))^{1/2}$ を導入すると平均場近似では $A(T) \sim (T - T_c)$ なので、coherence length ξ は $(T - T_c)^{-1/2}$ で発散し、上式の K_{22} と K_{33} の増大する部分(第2項)は coherence length $\xi(T)$ に比例して大きくなる。ただし、splay の弾性定数 K_{11} は発散しない。

これは次のように理解される。nematic 相から smectic A 相に近づくと第10図に示したような層状構造をもった塊り(cybotactic Group)が所々にできるようになる。 $\vec{n}$ は director つまり、平均的な配向方向であり、このクラスターの大きさは coherence

length $\xi(T)$ 位であり, $T \rightarrow T_c$ で $\xi(T) \rightarrow \infty$ になり, 完全な smectic A のオーダーが完成する。結局, nematic 液晶における swarm のように, $\xi(T)$ のオーダーの分子が Frank の弾性定数にまともって寄与するようになり, $T \rightarrow T_c$ で弾性定数 K_{22} と K_{33} が発散する。ところが, splay の変形は分子の重心が smectic A のような面状に配列しても何らの妨げにはならないが, twist や bend の変形は分子の重心が面状の配列をすると著しく妨げられる。つまり, このような変形に対しては硬くなることが第9図をみればすぐに了解されよう。

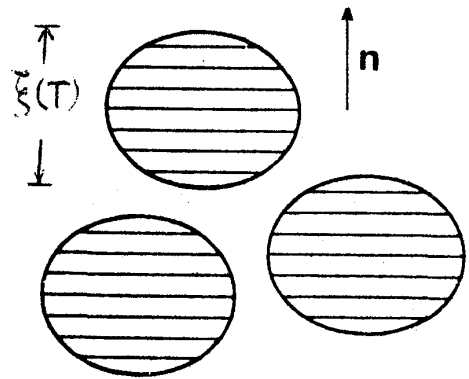
実際, 実験でもこのような弾性定数の異常な増大が Fréederickz 転移の測定から観測されている。⁴³⁾

Fréederickz 転移¹¹⁾とは第11図に示したように, 分子の配向に垂直に磁場をかけるとある磁場の所で分子の配向方向が, 左の図から右の図のように臨界的に変化する現象を言い, この時の液晶膜の

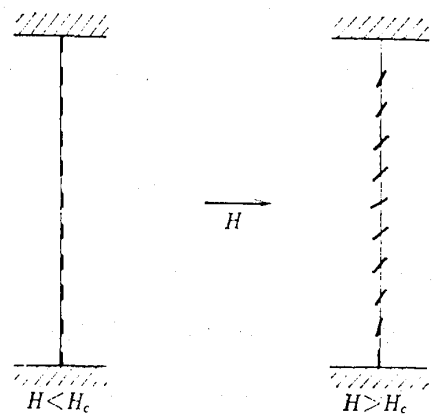
厚さを d とすると臨界磁場 H_c は次の式で与えられることが, $f_{\text{elas.}}$ の式を解くことによって示される (これは2次の相転移¹¹⁾)。

$$H_c \cdot d = \pi \left(\frac{K}{\chi_a} \right) \quad (36)$$

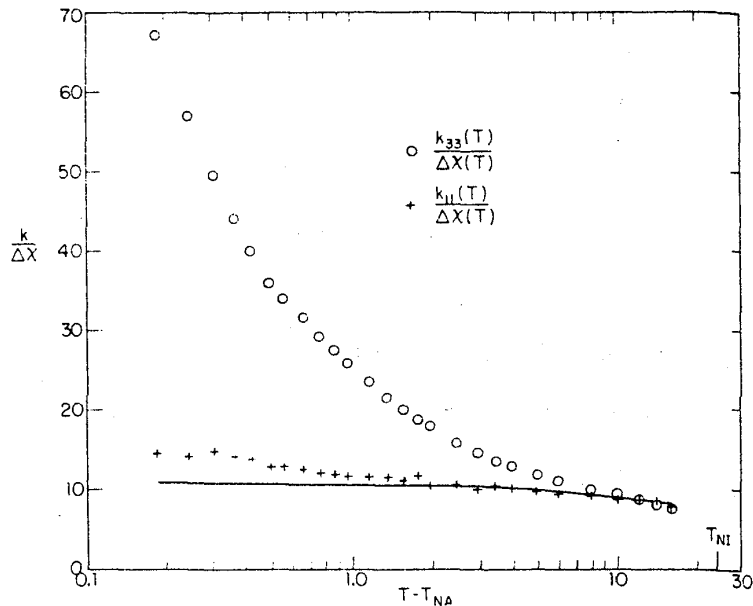
ここで, K には種々の分子配列の geometry に対して, K_{11} , K_{33} およびその平均値などの値が入る。この方法を用いて Harvard 大学の Meyer の Group⁴³⁾ は2次の相転移 (nematic $\leftrightarrow$ smectic A 転移点を T_{NA} とする) を示す液晶物質 CBOOA (p-cyanobenzylidene-p'-octyloxyaniline) の Frank の弾性定数 K_{11} と K_{33} の温度変化を測定し第12図に示したような結果を得た。ここで, $\Delta\chi \equiv \chi_a$ である。すなわち, splay の弾性定数には $T \rightarrow T_{NA}$ で異常な増加 (pretransitional anomalies) は観測されないが, bend の弾性定数 K_{33} については大きな pretransitional な増大が観測され, その増加部分 $\delta K_{33}(T)$ の温度依存性として第13図からわかるように $\delta K_{33}(T) \sim (T - T_{NA})^{-0.635}$ のような結果が



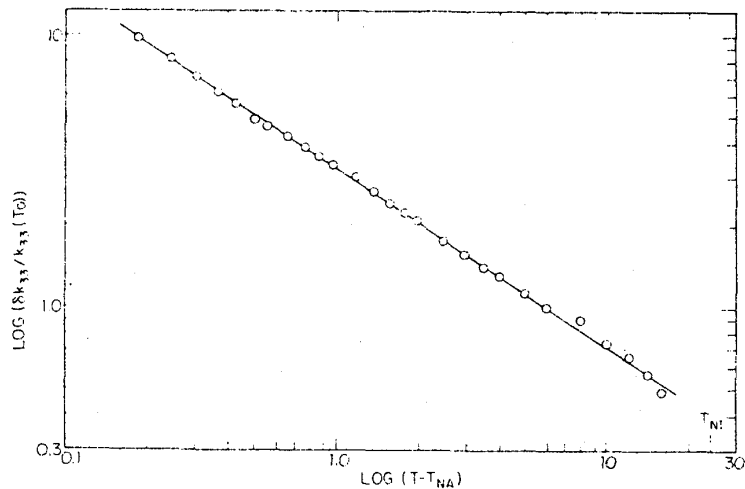
第10図 Cybotactic group



第11図 Fréedericksz 転移



第12図 splay(K_{11})と bend(K_{33})の弾性定数の温度依存性. $\Delta\chi$ は帯磁率の異方性 $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ である。実線は orientational order parameter.



第13図 K_{33} の fluctuation の部分を 98.9°C の K_{33} で normalize した値の温度依存性。この勾配から, exponent 0.653 が得られる。

得られた。これは平均場近似での値 $(T-T_{NA})^{-0.5}$ よりも、この相転移をヘリウムのランダム転移に対応させた値³⁸⁾ $(T-T_{NA})^{-\frac{2}{3}}$ により近いと言える。(helium analog 模型では $\xi(T) \sim (T-T_{NA})^{-\frac{2}{3}}$)。しかし、Cladis⁴⁴⁾ は同じ方法で CBOOA の bend の温度依存性を測定し、上述の helium analog の値 $(T-T_{NA})^{-\frac{2}{3}}$ ではなく、平均場の値 $(T-T_{NA})^{-0.5}$ の方に近い結果を得ている。

さて、以上は、reactive part, すなわち、超伝導の fluctuation diamagnetism に対応する話であったが、loss をともなう、いわゆる resistive part, つまり、液晶の粘性係数の pretransitional anomalies も研究されている。これは超伝導での fluctuation con-

ductivity (Aslamazov-Larkin の理論⁴⁵⁾ 等) に対応するものである。Brochard⁴⁶⁾はこの nematic $\leftrightarrow$ smectic A 相転移の helium のランダム転移の analogy と extended dynamical scaling の議論を用いて、また、Jahnig と Brochard⁴⁷⁾ は dynamical scaling の仮定を用いて、Leslie-Ericksen の液晶の hydrodynamics⁴⁸⁾ に出てくる粘性係数 r_1 の anomaly を計算し $(T - T_{NA})^{-\frac{1}{3}}$ の結果を得た。一方、McMillan⁴⁰⁾ は Time-Dependent Ginzburg-Landau 型理論、すなわち、order-parameter ψ の緩和が thermodynamical な力： $-\delta F/\delta \psi^*$ で決定されるとした Langevin 型の式(ただし、thermal noise を表わす項 g をつけくわえておく)，

$$r_3 \dot{\psi}(\vec{r}, t) = -\frac{\delta F}{\delta \psi^*} + g(r, t) \quad (37)$$

を通常の手法でとき、液晶の hydrodynamics の結果を採用することにより、実効的な rotational viscosity r_1 は次の式で与えられることを示した。

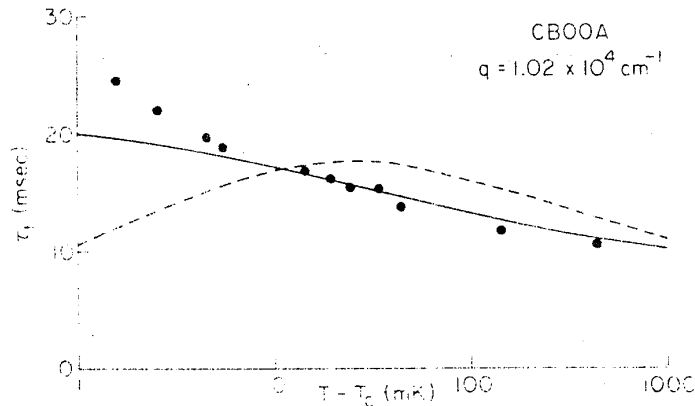
$$r_1 = r_1^0 + q_0^2 r_3 k_B T / [128 \pi (A C_{\parallel})^{\frac{1}{2}}] \quad (38)$$

Leslie-Ericksen の粘性係数 r_2 も同じような温度依存性を示す。ここで、 r_3 は粘性係数の次元をもつ量で一般には温度に依存し得るが、平均場理論(古典理論)では温度に依存しない。従って、古典理論では $r_1 \sim (T - T_c)^{-0.5}$ である。一方、Brochard らの helium analog を仮定する理論^{46,47)} では $r_3 \sim \xi^{-1/2}$ であり、従って、 $r_1 \sim (T - T_c)^{-\frac{1}{3}}$ である。

さて、Orsay Liquid Crystal Group によって示されたように、⁴⁹⁾ nematic 液晶のレーリー散乱線の幅の逆数、例えば twist モードの寿命 τ_t は

$$\tau_t = \frac{r_1}{K_{22} q^2} \quad (39)$$

で与えられるが、平均場理論では温度が nematic A の転移点 T_c に近づくと、 $K_{22} \sim (T - T_c)^{-0.5}$ 、 $r_1 \sim (T - T_c)^{-0.5}$ であるので τ_t は $T \rightarrow T_c$ で余り温度に依存しなくなるが、一方、Brochard らの helium analog 模型では $K_{22} \sim (T - T_c)^{-\frac{2}{3}}$ 、 $r_1 \sim (T - T_c)^{-\frac{1}{3}}$ であるので、 $\tau_t \sim (T - T_c)^{\frac{1}{3}}$ で減少してゆく。最近、Chu-McMillan⁵⁰⁾ は CBOOA の試料を用いて、 T_c に 3mK まで近づいた領域までのレーリー散乱を測定して、寿命 τ_t (twist mode) の温度依存性を求めた。第 14 図で黒丸が実測値、実線が古典論、破線が helium analog 理論であり、定性的にも古典論(平均場理論)の critical exponent を支持して



第14図 twist modeの寿命の $\log(T - T_c)$ 依存性。
 実線は平均場近似，破線は helium analog 模型
 による計算結果。

いる。また， r_1 の温度依存性も古典理論によく合っている。⁵⁰⁾最近，DurandらのGroup⁵¹⁾もレーリー散乱で twist mode の温度依存性を測定し古典理論と合う結果を得ており，彼らの以前の測定結果⁵²⁾ (helium analog 理論を支持) とく違ってきている。

さて，Halperin-Lubensky-Ma⁵³⁾は(34)式の自由エネルギーを用いて，まず，ベクトルポテンシャルに相当する部分 $\delta \vec{n}$ 等分配則を用いて体系平均化した $\langle |\delta n|^2 \rangle$ が $|\psi|$ の1次の項を含むために(34)式を $|\psi|$ だけで書いた自由エネルギーが $|\psi|^2$ ， $|\psi|^4$ の項のほかに， $-|\psi|^3$ の項を含むために，系の相転移は弱い1次であると結論した。実際，Torza-Cladis⁵⁴⁾のCBOOAの転移点上下での liquid density の測定や Djurekら⁵⁵⁾の熱測定で弱い一次を示すものが得られたとしているが，最も転移点に近づいた($T - T_c \sim 3$ mK)のこのChu-McMillanのレーリー散乱の実験⁵⁰⁾では転移は全く2次で1次転移の証拠は何もなく，しかも，定性的にもHalperin-Lubensky-Maの予言する結果と逆の方向の結果が得られている。いずれにしても，もともとエネルギー(34)式が microscopic に導かれたものではなく，これを用いて液晶の場合の転移の次数を云々してもどれ程意味があるか疑問である。また，最近，(38)式に出てくる background viscosity r_1^0 は従来のようにMaier-Saupeのパラメータ $S(T)$ の一次ではなく， $S^2(T) \exp[-\epsilon S(T)/k_B T]$ に比例することがMartins⁵⁶⁾によって molecular statistical に導かれたことをつけ加えておこう。

2-3-2. 動的揺ぎの分子論

分子場近似を用いて，2-1節の(5)式のような相互作用をもつ系の dynamics を構築する最も簡単な方法はプラズマ振動の理論によく用いられる Vlasov 方程式の方法であ

ろう。これは、いわゆる BBGKY の階級方程式で 2 体の分布関数を 1 体の分布関数の積で表わすという最も粗い近似をおこなったものである。

今、相互作用ポテンシャルとして、(2) 式のような形を仮定する。(Kobayashi-Franklin-Moroi⁵⁷⁾) ;

$$U(\vec{r}, \theta, \phi; \vec{r}', \theta', \phi') = V(|\vec{r} - \vec{r}'|) + W(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot P_2(\cos r) \\ = V(|\vec{r} - \vec{r}'|) + W(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-2}^2 Y_2^m(\theta, \phi) Y_2^{m*}(\theta', \phi') \quad (40)$$

さて、Vlasov 方程式の思想は式の中に出てくる力やトルクを平均場近似で与えられるものにおき換えると、恰も 1 体の分布関数 $f^{(1)}(\vec{r}, \vec{v}; \theta, \phi, P_\theta, P_\phi; t)$ ($\vec{v}$ は重心の速度, P_θ, P_ϕ は分子の向きを示す角度 θ, ϕ に共役な運動量である) が Liouville の方程式: $Df^{(1)}/Dt = 0$ をみたしているという statement にある。すなわち,

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{r}} + \frac{\langle \vec{F} \rangle_{sc}}{m} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \vec{v}} + \frac{P_\theta}{I} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \theta} + \left(\left\langle -\frac{\partial U}{\partial \theta} \right\rangle_{sc} + \frac{P_\phi^2 \cos \theta}{I \sin^3 \theta} \right) \frac{\partial f^{(1)}}{\partial P_\theta} \\ + \frac{P_\phi}{I \sin^2 \theta} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \phi} + \left\langle -\frac{\partial U}{\partial \phi} \right\rangle_{sc} \frac{\partial f^{(1)}}{\partial P_\phi} = 0 \quad (41)$$

ここで、 I は分子の短軸のまわりの慣性能率であり、self-consistent force と torque は次式で与えられる (これが周囲の分子の効果をならした分子場を与える)。

$$\begin{bmatrix} \langle \vec{F} \rangle_{sc} + 4\vec{r} V_{ext}(\vec{r}, t) \\ \left\langle -\frac{\partial U}{\partial \theta} \right\rangle_{sc} \\ \left\langle -\frac{\partial U}{\partial \phi} \right\rangle_{sc} \end{bmatrix} = \iint \cdots \int \begin{bmatrix} \left(-\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \right) \\ \left(-\frac{\partial U}{\partial \theta} \right) \\ \left(-\frac{\partial U}{\partial \phi} \right) \end{bmatrix} \\ \cdot C(\vec{r} - \vec{r}') f^{(1)}(\vec{r}', \vec{v}', \theta', \phi', P'_\theta, P'_\phi; t) d^3 r' d^3 v' d\theta' d\phi' dP'_\theta dP'_\phi \quad (42)$$

ここで、 $C(\vec{r} - \vec{r}')$ は相関関数で最も粗い Hartree 近似では 1 とおいてよく、一般には X 線回折などのデータから与えられるものとする。

さて、今、1 体の分布関数 $f^{(1)}$ を平衡状態からのずれ ϕ が微小であるとして次のよう

に書こう。

$$f^{(1)} = f^{(0)}(\vec{v}) g^{(0)}(P_\theta, P_\phi; \sin \theta) w(\theta) [1 + \Phi(\vec{r}, \vec{v}, \theta, \phi, P_\theta, P_\phi; t)], \quad (43)$$

ここで,

$$\begin{aligned} f^{(0)}(\vec{v}) &\equiv \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m v^2}{2k_B T} \right), \\ g^{(0)} &\equiv \frac{1}{2I k_B T} \exp \left[- \frac{1}{2I k_B T} \left(P_\theta^2 + \frac{P_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right], \\ w(\theta) &\sim \exp \left(- \frac{B_0 S}{k_B T} P_2(\cos \theta) \right) \end{aligned} \quad (44)$$

であり, Maier-Saupe のオーダー・パラメータ S は次の式で決められる。

$$S = \int P_2(\cos \theta) w(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (45)$$

また, $B_0 \equiv \int W(r) C(r) d^3 r$ である。

これを (41) 式に代入し, 微小量である平衡状態からのずれ Φ について 1 次の項だけを残すという線形化の近似をおこない, Φ に空間部分についてフーリエ変換, 時間部分についてラプラス変換を次の式でおこない

$$\Phi_{p,\vec{k}}(\vec{v}, \theta, \phi) \equiv \int d^3 r \int dt e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r})} e^{-pt} \Phi(\vec{r}, \vec{v}, \theta, \phi; t) \quad (46)$$

さらに, 次の式で density fluctuation の体系平均 $\sigma_{p,\vec{k}}$ と orientation fluctuation の体系平均 $\tau_{p,\vec{k}}^{(m)}$ を定義すると,

$$\begin{aligned} \sigma_{p,\vec{k}} &\equiv \iiint \Phi_{p,\vec{k}}(\vec{v}, \theta, \phi) f^{(0)}(\vec{v}) w(\theta) d^3 v \sin \theta d\theta d\phi, \\ \tau_{p,\vec{k}}^{(m)} &\equiv \iiint \Phi_{p,\vec{k}}(\vec{v}, \theta, \phi) Y_2^{m*}(\theta, \phi) f^{(0)}(\vec{v}) w(\theta) d^3 v \sin \theta d\theta d\phi, \\ (m=0, 1, 2) \end{aligned} \quad (47)$$

この $\sigma_{p,\vec{k}}$ と $\tau_{p,\vec{k}}^{(m)}$ は線形化した方程式から次の連立方程式をみたしていることがわかる。ただし, 線形応答の思想により, 外場 V_{ext} の 1 次に応答するものをとった。

$$\sigma_{p,\vec{k}} [1 - G(k) M_{p,\vec{k}}] - \tau_{p,\vec{k}}^{(0)} \text{SH}(k) \left(\frac{4\pi}{5} \right)^{1/2} M_{p,\vec{k}} = -M_{p\vec{k}} V_{\text{ext}}(p, \vec{k}) / k_B T, \quad (48)$$

$$\begin{aligned}
 & -\sigma_{p,\vec{k}} \left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} S G(k) M_{p,\vec{k}} + \tau_{p,\vec{k}}^{(0)} (1 - \Gamma^{(0)} H(k) M_{p,\vec{k}}) \\
 & = -\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} S M_{p,\vec{k}} V_{\text{ext}}(p, \vec{k}) / k_B T
 \end{aligned} \tag{48}$$

これから、系の2種類の感受率 χ_σ , $\chi_\tau(\omega)$ が $\chi_\sigma \equiv \sigma_{p,k} / V_{\text{ext}}$, $\chi_\tau(\omega) \equiv \tau_{p,k}^{(0)} / V_{\text{ext}}$ で定義でき、Fluctuation-Dissipation Theorem を用いると揺ぎのスペクトル, すなわち, dynamic form factor $\mathcal{A}(\omega, k)$ が次式で定義される。

$$\mathcal{A}(\omega, \vec{k}) \equiv -\frac{k_B T}{\pi \rho \omega} \text{Im}_{\epsilon \rightarrow 0^+} [\chi(-i\omega - \epsilon, \vec{k})] \tag{49}$$

ここで, $M_{p,\vec{k}} \equiv \rho [1 + i\sqrt{\pi} Z \mathcal{E}(Z)]$,

$$\mathcal{E}(Z) \equiv e^{-Z^2} [1 + (2i/\sqrt{\pi}) \int_0^Z e^{t^2} dt],$$

$$Z \equiv ip/kv_0 \equiv (\omega - i\gamma)/kv_0, \quad v_0 \equiv (2k_B T/m)^{1/2} \tag{50}$$

$$\begin{bmatrix} G(k) \\ H(k) \end{bmatrix} \equiv -\frac{4\pi}{k^3 k_B T} \int_0^\infty (kr \cos kr - \sin kr) \begin{bmatrix} dV/dr \\ dW/dr \end{bmatrix} C(r) dr,$$

$$\Gamma^{(0)} \equiv \langle [P_2(\cos \theta)]^2 \rangle \tag{51}$$

さて, (49) 式で定義された density fluctuation の dynamic form factor を周波数 ω で積分したものが, static form factor $\mathcal{A}_\sigma(k)$ を与える。

$$\mathcal{A}_\sigma(\vec{k}) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{A}_\sigma(\omega, \vec{k}) \tag{52}$$

今, 系が静的な場合 $\vec{k} \equiv (0, 0, q_0)$ で不安定になると仮定すると, 系の動的特性, 例えば collective mode は (48) 式の左辺の行列式=0 から決定されが, この式は $p \rightarrow 0$ とする静的な極限では McMillan²¹⁾ (1972) が計算した X 線回折の static form factor の極 (pole) を与える式と一致し (1972 年の論文の (17) 式), その温度依存性の計算が実測結果と割りによく一致することから考えて, ここで紹介した理論の validity が確認される。

さて, density fluctuation の form factor $\mathcal{A}_\sigma(\omega, \vec{k})$ は中性子回折や X 線回折などで測定し得るが, orientational order parameter の揺ぎ $\tau^{(0)}$ はどこに寄与してくるであろ

うか？

(48) 式をみればすぐわかるように、 $\tau_{p,k}^{(0)}$ は Maier-Saupe のオーダーパラメータ S が零だと直接、外場 V_{ext} と couple せず、 $S \approx 0$ のときのみ、外場に応答するようになる。また、density fluctuation は nematic $\leftrightarrow$ smectic A の転移点に近づくと、 $p=0$, $\vec{k}=(0, 0, 2\pi/d)$ のモードが発散するので、(48) 式で couple している orientational な order parameter の揺ぎも発散する。これが前節で述べた Frank の弾性定数 K_{33} , K_{22} 等の発散に結びついていることが以下のように示される⁵⁸⁾ (Kobayashi)。

Priest⁵⁹⁾ によると、Frank の弾性定数は式 (2) のような形のポテンシャルの場合、次のように与えられる。

$$\begin{aligned} K_{33} &\sim S^2 \sum_i W(\vec{r}_{0i}) z_{0i}^2 = S^2 F_{11}(C_{\parallel}, C_{\perp}) \\ K_{22} = K_{11} &\sim S^2 \sum_i W(\vec{r}_{0i}) (x_{0i}^2 + y_{0i}^2) = S^2 F_{\perp}(C_{\parallel}, C_{\perp}) \end{aligned} \quad (53)$$

ここで、 $C_{\parallel}$, $C_{\perp}$ は (2) 式のようなポテンシャルを仮定したときに (48) 式の左辺の行列式 = 0 の式 (collective mode) を波数ベクトルで展開したときに、それぞれ $(k_{\parallel} - q_0)^2$, $(k_{\perp})^2$ の前の係数として現れるもので、2-3-1 節の (28) の $C_{\parallel}$, $C_{\perp}$ に一致するものであり、弾性定数 (密度の揺ぎに対する) の意味をもつものであり、その関数で (53) 式の右辺が書き表わされることを示している。

この式はオーダーパラメータ S の揺ぎを無視した平均場近似の式から出てくるものであるが、前述したように $T \rightarrow T_{NA}$ では、orientational order parameter の揺ぎ $\tau_k^{(0)}$ で発散するので、揺ぎの項をつけ加えなければならない。

$$K_{33} \sim (S^2 + \sum_{k_z} \langle |\tau_k^{(0)}|^2 \rangle) F_{\parallel}(C_{\parallel}, C_{\perp}), \quad K_{22} \sim (S^2 + \sum_{k_y} \langle |\tau_k^{(0)}|^2 \rangle) F_{\perp}(C_{\parallel}, C_{\perp}) \quad (54)$$

ここで、 k_z , k_y についての和は Priest の (53) 式の導出過程を考慮すれば理解される。

一方、orientational order parameter の揺ぎに対する dynamic form factor は (48), (49) 式から $\omega \sim 0$, $k \sim q_0$ で次のように与えられる。

$$\chi_{\tau(\omega)}(\omega, \vec{k}) \sim \frac{S}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (S \text{ は配向の秩序度}),$$

$$\Gamma = B(T - T_{NA} + C_{\parallel}(k_z - q_0)^2 + C_{\perp}(k_x^2 + k_y^2)) \quad (55)$$

これから,

$$\langle |\tau_{\vec{k}}^{(0)}|^2 \rangle = \omega_{\tau}(\vec{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \omega_{\tau}(\omega, \vec{k}) \sim \frac{S}{\Gamma(\vec{k}, T)}, \quad (56)$$

あるので,

$$\begin{aligned} \sum_{k_z} \langle |\tau_{\vec{k}}^{(0)}|^2 \rangle &\sim \frac{\pi S}{\sqrt{C_{\parallel} B(T - T_{NA})}} \sim \frac{\xi(T)}{\sqrt{C_{\parallel}}}, \\ \sum_{k_y} \langle |\tau_{\vec{k}}^{(0)}|^2 \rangle &\sim \frac{\pi S}{\sqrt{C_{\perp} B(T - T_{NA})}} \sim \frac{\xi(T)}{\sqrt{C_{\perp}}} \end{aligned} \quad (57)$$

となり, $T \rightarrow T_{NA}$ で K_{33} , K_{22} 発散するという半現象論から求めた結果(35)式と一致する結果が得られた。ちなみに, K_{33} と K_{22} の異常部分の比は(35)式からは

$$\delta K_{33}(T)/\delta K_{22}(T) = \left(\frac{C_{\parallel}}{C_{\perp}}\right)^{1/2} \quad \text{for } T \rightarrow T_{NA} \quad (58)$$

であるが, この理論でも大ざっぱに見積って, (53)式から $F_{\parallel} \sim C_{\parallel}$, $F_{\perp} \sim C_{\perp}$ とおくと, (54)式と(57)式から $\delta K_{33}/\delta K_{22} = \left(\frac{C_{\parallel}}{C_{\perp}}\right)^{1/2}$ となり, 半現象論で求めた結果と一致する。

いずれにしても, この弾性定数の発散は density fluctuation の $k_z = q_0$ の成分が $T \rightarrow T_{NA}$ で発散するために, これと couple している orientational order parameter の揺ぎが大きくなることから生ずるものであり, Ginzburg-Landau 型の半現象論でも, ここで紹介した分子論でも, その本質となる physics は全く同じである。全く同様な議論を粘性係数の発散にも適用できるであろう。ただし, この理論の欠点は分子間ポテンシャルを重心間の距離依存性と分子の方位依存性の積に分けたために, Splay 変形と twist の変形が区別できないことである。この欠点はもっと複雑なポテンシャル(もちろん, 一般形(1)式から導かれるものであるが)を用いれば取り除くことができよう。ちなみに, (55)式の形からわかるように, nematic $\rightarrow$ smectic A に近づくと, $k_z = q_0$ のモードが不安定になるということは, $\omega = i\Gamma$ (Γ は(55)式)の non-propagating な soft-mode (すなわち, purely relaxational mode) が存在するというふうにも観ることができる。実際, このような考えは筆者⁶⁰⁾ や Schneider⁶¹⁾ らによって提唱されたが, 古典液体

である液体ガリウムでこのような soft-mode が観測されたという報告がある。⁶²⁾ 液晶の場合には転移が 2 次であり得るので過冷却した液体ガリウムよりも、もっと綺麗に観測され得るであろう。

この soft-mode は $k_z = q_0 \approx 0$ のモードであるが、Blinic 達⁶³⁾ は Maier-Saupe のハミルトニアンを用いて、nematic $\leftrightarrow$ isotropic liquid の相転移の近傍での soft-mode ($\vec{k} = 0$) を近子場近似で議論し、Goldstone mode である symmetry breaking mode や symmetry recovering mode などを得ている。

§3. 流体力学的不安定性 (Convective Instabilities, 散逸構造)

3-1. Nematic 液晶における熱対流

最近、熱平衡から十分離れた点での系の定常状態の研究が盛んになってきたが、⁶⁴⁾ 液晶はこの分野でも非常に多彩な example を提供する。⁶⁵⁾

今世紀の始め頃から液体膜を下から熱したとき、その温度勾配、正しくは、レーリー数 $R_a = \alpha g \beta d^4 / \kappa \nu$ (ここで、 α は熱膨張係数、 g は重力加速度、 β は温度勾配、 d は液体膜の厚さ、 κ は熱拡散率で伝導度を k 、密度を ρ 、定圧比熱を C_p とすると $\kappa = k / \rho C_p$ 、 ν は動粘性率で粘性率 η を密度 ρ で割ったもの) がある値 (約 1700) をこえると浮力の項が散逸項より勝って対流がおこり、綺麗な構造 (Bénard Pattern) が現れる。⁶⁶⁾ すなわち、下から熱すると top heavy の不安定な系になるが、液体に粘性があるためにこの系はささえられて熱は熱伝導で上に運ばれる。しかし、温度勾配が大きくなって浮力の項が増大すると、もはや粘性で支え切れずに対流で熱は運ばれるようになる。⁶⁷⁾ ちなみに、このような対流の綺麗なパターンについて最初に議論したのは、有名な Lord Kelvin (William Thomson) の兄である James Thomson であり、彼が 1882 年に Glasgow で発表した。その後、1900~1901 年にフランスの Bénard によって詳しく研究されたが、⁶⁶⁾ 彼はよく知られた蜂の巣構造を観測した。しかし、その後、上、下の両端をガラス壁でおおうようにして実験をおこなうと蜂の巣構造ではなく、3-3 節で示す Williams domain に似たロール構造をとることが示され、Pearson によって、ベナールが観測した蜂の巣構造は上端が空気と接しているための表面張力 $S(T)$ の効果であることが示された。すなわち、膜厚 d が小さいときには、レーリー数のように $d^3 (\because \beta \equiv \frac{|dT|}{d})$ に比例する量ではなく、 d の 1 乗に比例する無次元の量 (Marangoni 数) $M_a = \frac{\partial S}{\partial T} \cdot d \cdot \Delta T / \rho \kappa \nu$

がまず critical な値をとるための不安定性が起って蜂の巣構造ができるのであり、浮力が重要な役割を演ずるレーリーの不安定性によるものではないことが実験からも確かめられた。

それはさておき、ここでは Rayleigh-Bénard 不安定性⁶⁸⁾につて考えよう。今、温度勾配による密度の変化は浮力の項のみに現れるという Boussinesq 近似をおこなうと、温度の変動部分 θ と温度勾配の方向の流体の速度 v_z は次の方程式をみたしていることが示される（線形化をおこなった式）。

$$\begin{cases} \dot{\theta} + \frac{1}{T_{th}} \theta + \beta v_z = 0 \\ \dot{v}_z + \frac{1}{T_v} v_z + \alpha g \theta = 0 \end{cases} \quad (59)$$

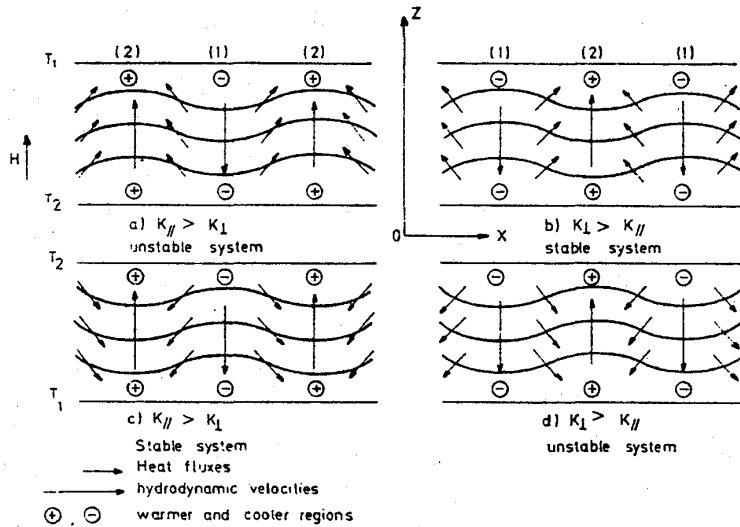
ここで、 θ, v_z とも x, y 方向に d の周期で変動すると (59) 式の上の式(熱伝導の式)に現れる $T_{th}^{-1} = \kappa (2\pi/d)^2$ であり、下の式(流体力学の式に浮力を加えたもの)に現れる $T_v^{-1} = \nu (2\pi/d)^2$ であるので不安定性が発現する点では時間変化がゆっくりなので $\dot{\theta} = \dot{v}_z = 0$ とし、(59)の連立方程式が non-trivial solution をもつ条件、すなわち、左辺の係数の行列式 = 0 の条件から $R_a \equiv \alpha g \beta_c d^4 / \kappa \nu = 16\pi^4 \sim 1700$ の値（正確な計算によると 1704）が得られる。

さて、液晶の Bénard instability を記述する方程式は次のようになる。⁶⁹⁾

$$\begin{cases} \dot{\theta} + \frac{1}{T_{th}} \theta + k_a \beta \psi_z = 0 \\ \dot{\psi}_z + \frac{1}{T_z} \psi_z + \frac{\alpha g}{\eta} \theta = 0 \end{cases} \quad (60)$$

ここで、第 15 図で波形で示したように、液晶の平均的な配向方向からの director のずれの角度を φ とし、その曲率 $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ を ψ_z とした。また、 k_a は熱伝導度の異方性で $k_a = k_{\parallel} - k_{\perp}$ である（ β は温度勾配、 η は液晶の粘性率）。

さて、今、第 15 図(a)と(d)を考えよう。ここで、温度 $T_2 > T_1$ であり、(a)が下から熱した場合、(d)が上から熱した場合に対応している。また、(a)では $k_a > 0$ 、(d)では $k_a < 0$ 、 $\beta < 0$ であるので、曲率 ψ_z さえ同じ点では (60) 式の上の式からわかるように温度の変化への寄与は等しいことがわかる。今、(a)や(d)のように温度の高い所 $\oplus$ と低い所 $\ominus$ が



第15図 planarな alignment の場合の convective instability の模式図 $T_2 > T_1$ であり, (a)と(d)が不安定な系である。

局所的にできたと仮定しよう。すると、流体は大きい矢印の方向に流れるので液晶の配向方向 (director) は図のように波うつことがわかる。所が $\oplus$ の所では曲率 $\psi_z < 0$, $\ominus$ の所では $\psi_z > 0$ であるので (60) 式を

$$\dot{\theta} + \frac{1}{T_{th}} \theta = -k_a \beta \psi_z$$

としてみればわかるように, (a) と (d) の場合にはともに $k_a \beta > 0$ であるので $\oplus$ の所 ($\psi_z < 0$) はますます温度が高くなり, $\ominus$ の所 (温度の低い所) では $\psi_z > 0$ であるので温度はますます低くなり系は結局, 不安定になってしまう。第15図の(b)と(c)の場合には $k_a \beta < 0$ であるので丁度逆になり系は安定である。

このように, 液晶の場合 ($k_a < 0$ のとき) には, 膜を上から熱しても, Bénard instability をひき起こすことができることがわかった。こんなことは通常の isotropic liquid では全く考えられないことであり, 液晶であるからこそ起る現象である。

さて, その不安定になる threshold の温度勾配 β_c は (60) 式で $\dot{\theta} = \dot{\psi}_z = 0$ とおき, 左辺の係数の行列式が零とおいた式から決定されるが, もっと詳しい計算によると⁶⁹⁾

$$\beta_c = \frac{\beta_{iso}}{1 + \frac{\mu}{\eta} k_a T_z q^2} \quad (61)$$

である。ここで、 β_{iso} は等方的な液体での温度勾配のしきい値であり、 μ, η は液晶の粘性係数、 q は変動の波数で $(2\pi/d)$ である。 ψ_z の緩和時間 T_z は次の式で与えられる。

$$T_z = [r/\kappa(2\pi/d)^2] / [1 - (\frac{H}{H_c})^2] \quad (62)$$

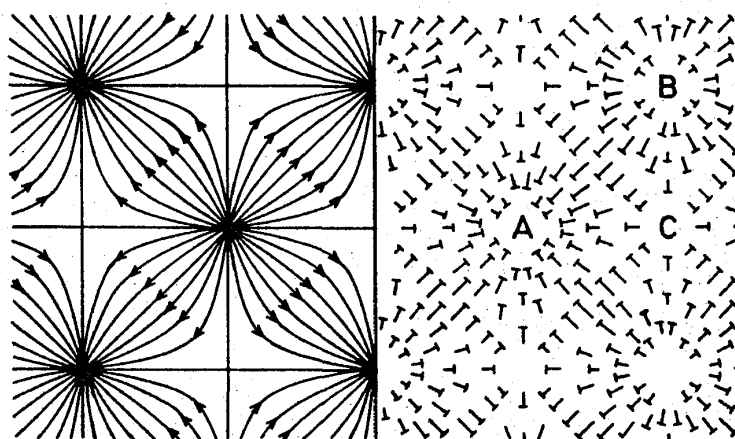
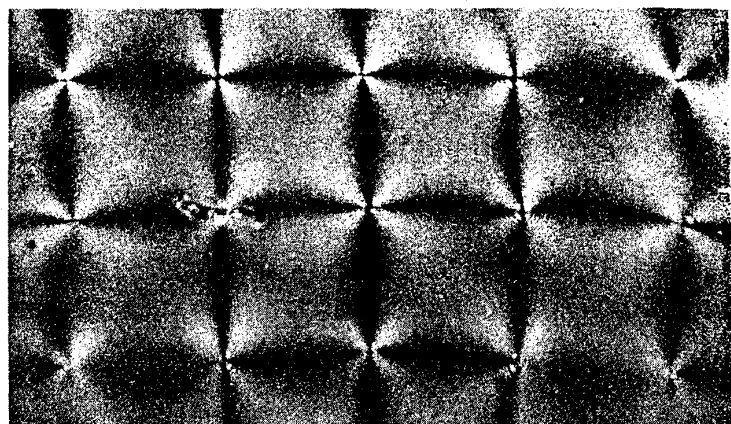
ここで、 r は液晶の effective な粘性係数であり（液晶の粘性係数については次節を参照）、 H_c は Fréedericksz 転移の臨界磁場であり、 $H_c = \frac{\pi}{d} (\frac{K}{\chi_a})^{1/2}$ である。つまり、外部磁場（ z 方向にかけ） H を H_c に近づけてゆくと T_z が非常に大きくなり、代表的な液晶物質 MBBA (clearing point : 47°C) では、(62) 式の分母の第 2 項が 10^2 程度になり、 $\beta_c \sim 10^{-2} \beta_{iso}$. という結果が得られる。すなわち、isotropic liquid 相での温度勾配よりも百分の 1 程度小さい温度勾配で nematic 相では Bénard pattern が生ずることになり、これは最初に仮定した Boussinesq 近似によりかなうものである。

実際、液晶膜を上から熱することにより Bénard pattern を出現させる実験もおこなわれている⁷⁰⁾ (第 16 図)。ただし、この場合は第 15 図のように平衡状態での配向方向が境界面に平行（これを planar な alignment と言う）ではなく、配向方向が面に垂直である（これを homeotropic な alignment と言う）であるので、温度の変動や流体の速度場が x 方向だけでなく z 方向にも波うっていると仮定しなければならず、そのときの温度差のしきい値 ΔT は⁷¹⁾

$$\Delta T = -\Delta T_I / (-1 + \frac{\kappa_a}{\bar{K}_1} \frac{\langle r_1 - r_2 \rangle}{2}) \quad (63)$$

ここで、 $\kappa_a \equiv \kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp}$ で熱拡散率の異方性を示し、 $\bar{K}_1$ は平均の Frank の弾性定数、 r_1, r_2 は次の節で出てくる Leslie-Ericksen の粘性係数、 ΔT_I は等方的な液体の対流のしきい値である。

さて、今の場合 (MBBA) では $\kappa_a \equiv 4 \times 10^{-4} \text{ c. g. s}$ 等の値を (64) 式に代入すると右辺の分母の第 2 項が正で 10^2 のオーダーになり、 $\Delta T \approx (-\Delta T_I) \times 10^{-2}$ であるので通常の isotropic liquid でのように下から熱するのではなく、上から熱することによって、対流の不安定性をひき起し得る。その実験結果⁷⁰⁾ が第 16 図である（用いた膜の厚さ 1 mm $\Delta T \sim 15^\circ$ ）。下の図は高さが膜厚の $1/4$ の所での流線と分子の orientation の投影であ



第16図 homeotropic な alignment をした nematic 液晶を上から熱したときのベナール・パターン。下図は高さが $\frac{1}{4}d$ の所での流速の分布の平面図で、右側は分子の orientation の投影。

る (Pieranski-Dubois-Viollette-Guyon)。さらに、Dubois-Violette-Pieranski⁷²⁾ は、planar 配向の場合の対流構造の発生過程の綺麗な写真を取り、しきい値 β_c が著しく減少することを実験的に確かめている。また、Bénard Pattern が発生するときには 2-3-2 節と同様な次の形の non-propagating な soft mode が付随すると考えられる。⁷³⁾

$$\omega = i\Gamma = iA(R_0 - R) + iB(k - k_0)^2 \quad (64)$$

ここで R_0 はレーリー数のしきい値、 k_0 はパターンの空間的波数である。

さらに最近では、PAA の中性子散乱の平均散乱強度 I_0 とその variance $\langle \Delta I^2 \rangle = \langle (I - I_0)^2 \rangle$ を温度差 ΔT の関数として測定し、対流構造の発生する点の約 1.5 倍の所に第 2 の variance の山が観測され、⁷⁴⁾ これは対流という periodic な構造から turbulence という時間に依存する non-periodic な構造に一種の“相転移”をする点であると考え

られる。最近、等方性液体においても Bénard Instability と Turbulence の発生の研究が盛んになり、⁷⁵⁾ Landau の Turbulence 発生の理論との比較がおこなわれ、可成り良い一致が得られているが、液晶においても今後同様な研究がおこなわれるようになるであろう。

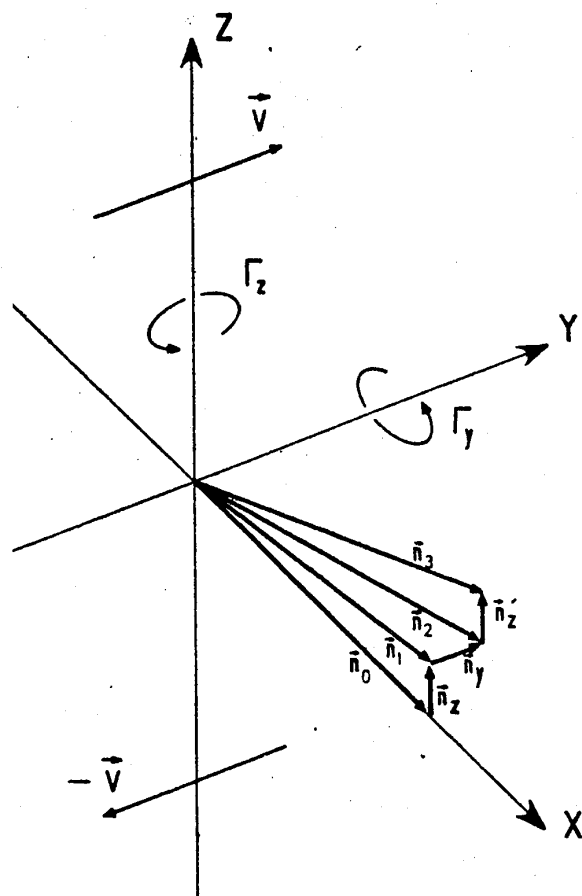
3-2 Nematic 液晶における Shear Flow Instability

今、第 17 図のように z 軸方向に流れの速度の勾配 $s = \frac{dv}{dz}$ をつくり、その中に x 軸方向に配向させた（磁場 H を x 軸方向にかけて配向させる）nematic 分子を考えよう。⁷⁶⁾

第 17 図のように今、分子を z 方向に $\vec{n}_z$ だけずらすと、以下で述べる Leslie-Ericksen の流体力学の理論⁴⁸⁾により、 z 軸のまわりのトルク Γ_z が図に示したように生じ、分子は y 軸方向に $\vec{n}_y$ だけずれる。すると、この成分が現われたために、今度は y 軸のまわりに viscous torque Γ_y が生じ分子は $\vec{n}'_z$ だけずれる。すなわち、粘性によって、分子の配向の揺ぎはますます大きくなるが、これをもとにひきもどそうとするのが Frank の弾性力であり、この釣り合いが破れると系は不安定になる。これが static な場合の Shear Flow instability の説明である。ここで、Leslie-Ericksen の理論⁴⁸⁾について記しておこう。

液晶のように、弾性と粘性を兼ねそなえた粘性弾性異方性流体（viscoelastic anisotropic fluid）では stress tensor は 2 つの部分から成る。すなわち、弾性の stress tensor $\sigma_{\alpha\beta}$ は Frank の弾性エネルギーから導かれるが、粘性の stress tensor $\sigma'_{\alpha\beta}$ は次式で与えられる。

$$\vec{\sigma}' = \alpha_4 \vec{A} + \alpha_1 (\vec{n} \cdot \vec{A} \cdot \vec{n}) \vec{n} \vec{n}$$



第 17 図 shear flow instability の起る概念図
（静的：DC の場合）

$$+ \alpha_2 \vec{n} \vec{N} + \alpha_3 \vec{N} \vec{n} + \alpha_5 \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{A}) + \alpha_6 (\vec{n} \cdot \vec{A}) \vec{n} \quad (65)$$

ここで、 $\vec{n}$ は director, $\vec{A}$ は Shear rate tensor 流速 $\vec{v}$ 勾配を用いて $A_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} (\partial_\alpha v_\beta + \partial_\beta v_\alpha)$, $\vec{N} = \frac{d\vec{n}}{dt} - \vec{\omega} \times \vec{n}$; $\vec{\omega} \equiv \frac{1}{2} \text{rot } \vec{v}$ であり, $\alpha_1, \dots, \alpha_6$ は液晶の粘性係数である。通常の流体では α_4 だけが存在し, 粘性係数と呼ばれているが, 液晶では流速 $\vec{v}$ の勾配について linear な範囲で director ベクトル $\vec{n}$ を含む 2 階のテンソルをつくると (65) 式のような形になることがわかる。 α の間には Onsager の不可逆過程の理論を適用して得られた Parodi の関係式⁷⁷⁾: $\alpha_6 - \alpha_5 = \alpha_3 + \alpha_2$ がある。 $\vec{N}$ は back ground fluid に対する分子の相対的な回転速度であり, これと shear rate tensor $\vec{A}$ を用いると, 粘性によるトルク $\vec{F}_{\text{visc}}$ は

$$\vec{F}_{\text{visc.}} = [r_1 \vec{N} + r_2 \vec{A} \cdot \vec{n}] \times \vec{n} \quad (66)$$

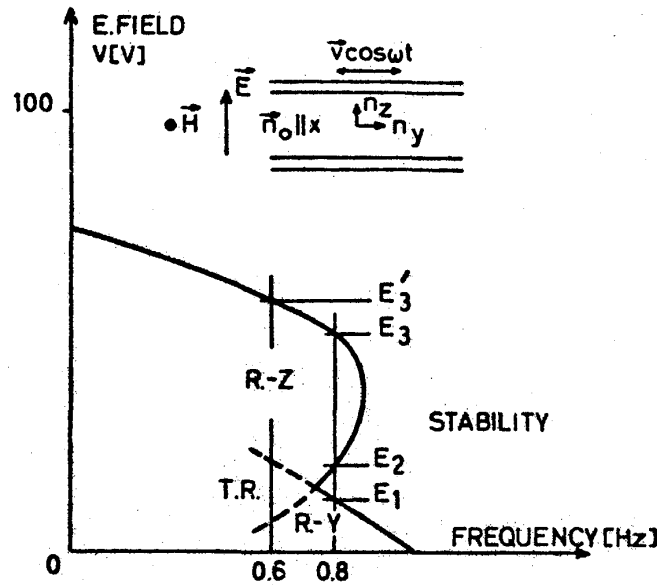
ここで, r_1, r_2 は粘性係数であり, 関係式 $\Gamma_z \equiv -\sigma'_{yz} + \sigma'_{xy}$ から $r_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, $r_2 = \alpha_6 - \alpha_5$ と決定される。液晶の場合の magnetic torque, electric torque はそれぞれ次式で与えられる。

$$\vec{F}_{\text{mag}} = \chi_a (\vec{n} \times \vec{H}) (\vec{n} \cdot \vec{H}), \quad \vec{F}_{\text{elec.}} = \epsilon_a (\vec{n} \times \vec{E}) (\vec{n} \cdot \vec{E}) \quad (67)$$

ここで, $\epsilon_a \equiv \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ で誘電率の異方性を示し, MBBA では $\epsilon_a < 0$ である。

さて, Pieranski-Guyon⁷⁶⁾ は第 18 図の上に示したように, 2 枚の板の間に液晶を入れて y 方向に流し, x 方向に磁場 H_x をかけて分子を x 方向に align させ, 電界 E_z を z 方向にかけて, 上の板を周波数 ω でゆすってやると schematic に書いて第 18 図のような安定領域と不安定領域が得られた。不安定領域 (曲線の左側) では方向が流速の方向 (y 方向) を向き, 大きさが膜厚程度の roll 状の構造 (次の節の Williams domain とほぼ同じ形) が得られた。この現象を記述する方程式は director $\vec{n}$ の成分を用いて Leslie-Ericksen の式から次のように求まる。

$$\begin{cases} \dot{n}_z + \frac{n_z}{T_z(E)} + A s(t) n_y = 0 \\ \dot{n}_y + \frac{n_y}{T_y} + B s(t) n_z = 0 \end{cases} \quad (68)$$



第 18 図 shear flow の安定・不安定の相図

ここで、 $s(t) \equiv \frac{dv}{dz}$ (shear rate) であり、 $\cos \omega t$ の時間依存性を示す。 T_z は電界 E_z と磁場 H_x を用いて

$$\frac{1}{T_z(E)} = \frac{1}{T_{z0}} + \frac{\chi_a H_x^0}{\tau_z} - \frac{\epsilon_a E_z^2}{\tau_z} \quad (69)$$

$\epsilon_a < 0$ (MBBA など) であるので、電界 E_z を増してゆくと T_z は減少してゆき、ある所で $T_z < T_y$ になる。この方程式をといて、周波数と電界 E_z (理論では縦軸は $(T_y / T_z(E))^{1/2}$ に対応する) の間の安定・不安定の境界はほぼ第 18 図のようになる。すなわち、frequency 0.8 Hz の所を上にとどってゆくと、まず R-Y (Y-regime) では方程式 (68) で n_y だけが振動して、 n_z は止っている不安定な解が得られる。電界が E_1 と E_2 の間では系は安定であり、roll 構造は生じない。電界が E_2 と E_3 の間では、(68) 式で n_z だけが時間的に振動し、 n_y は止っている Z-regime (R-Z) の不安定域となり、roll 構造が現れる。 E_3 以上では系は安定になる。一般に (68) 式のような式では $T_y > T_z$ で n_y は止って n_z が振動する解が、 $T_y < T_z$ では n_y が振動して、 n_z が止っている解が得られる。また、 $s(t)$ が $\cos \omega t$ で振動すると (一般には周期関数)、(68) のような式の解は Floquet の定理を満足する。

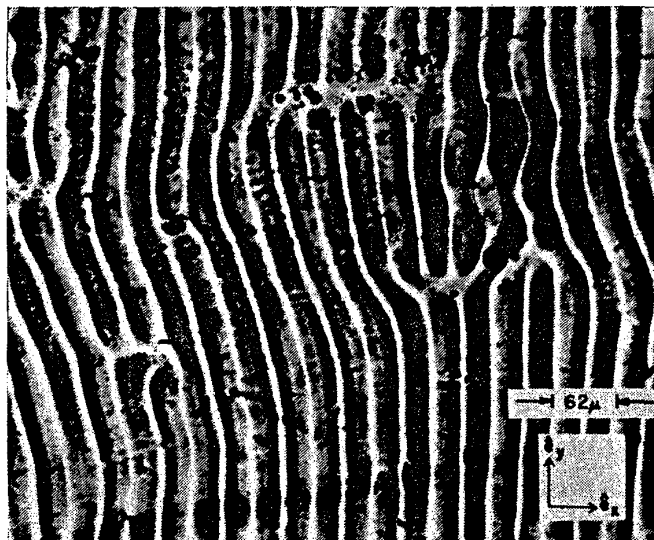
$$\begin{pmatrix} n_z \\ n_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} e^{st} \quad (70)$$

ここで、 $a(t)$, $b(t)$ は $s(t)$ の周期をもつ周期関数であり、roll が発生する時には $s \rightarrow 0$ となる。すなわち、この場合も (64) 式と同じ形の soft mode instability である。最近では、Poiseuille flow の instability についても研究されている。⁷⁸⁾

3-3. 液晶における Electrohydrodynamic Instabilities

1968 年 5 月 28 日に RCA が液晶を用いた表示装置 (display) を発表して以来、液晶の研究は急に脚光をあびるようになったが、この display には電気流体力学的不安定性が利用されているのである。

今、 $\epsilon_a < 0$ の液晶 (MBBA, PAA など) に電界をかけてゆくと、ある所で前節で述べたような cellular な対流の構造が現われ、さらに電界を強くしてゆくとまたある所でこの対流の周期的な構造は崩れ乱流運動が起り、光を強く散乱するようになる。この turbulent な運動は dynamic scattering mode (DSM) と呼ばれ、RCA の Heilmierらによって詳しく研究された。⁷⁹⁾ ここでは、下の方のしき値、すなわち、convective instability について述べよう。まず、直流で電圧を上げてゆくと、ある threshold voltage V_c で第 19 図に示したようなロール状の規則的な対流構造ができる。これは RCA の Williams



第 19 図 Williams domain

によって研究されたので Williams domain と呼ばれている。⁸⁰⁾ 交流で電圧をあげてゆくと周波数が低い場合には直流で得られた Williams domain と類似した構造が得られるが、周波数が高いと第20図のような山形の模様 (chevron 構造) が得られる。⁸¹⁾ この不安定性

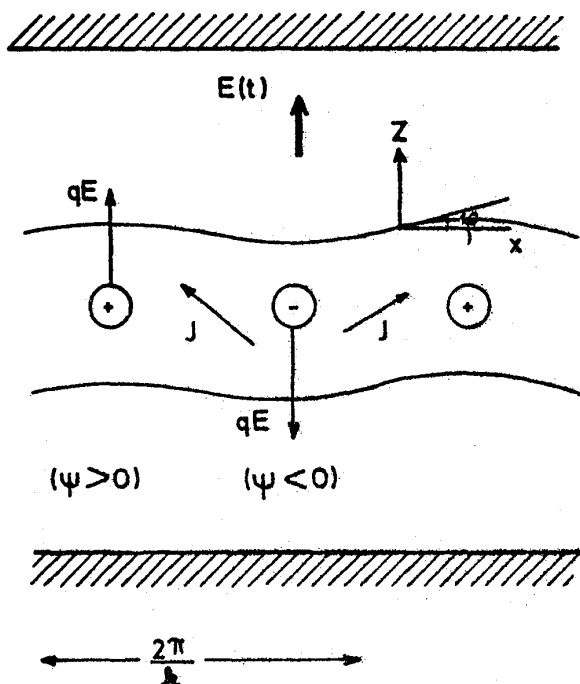


第20図 Chevron 構造

は第21図で説明される。⁸²⁾ ただし、直流での不安定性には不純物の injection が効くらしいので、ここでは交流の不安定性だけを考える。今、 $\oplus$ の所に $\oplus$ の電荷がより多く集まるとすると、分子は qE で上の方に引張られ、図のような director の波うち (undulation) が起こる。ところが、液晶では、電気伝導度に異方性 ($\sigma_a \equiv \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$) があるため、director のふれの角 φ に比例した横方向 (x 方向) の電流 $J_t = \sigma_a \varphi E(t)$ (Carr-Helfrich 電流⁸³⁾ と言う) が director のふれの角方向に図のように流れるので、 $\oplus$ の所には益々 $\oplus$ の電荷が集まり、 $\ominus$ の所には $\ominus$ の電荷が集まるようになり系は不安定となる。通常の液体では $\sigma_a = 0$ であるのでこのようなことは起らない。

さて、この効果を記述する式は Leslie-Ericksen 理論と Frank の弾性理論を用いて、流体の加速度の式とトルクの釣り合いの式から次のように求まる。⁸³⁾

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\psi}_z + \frac{1}{T_z(E)} \psi_z + \frac{q(t)}{\eta} E(t) = 0 \\ \dot{q} + \frac{1}{T_q} q + \sigma_H \psi_z(t) E(t) = 0 \end{array} \right. \quad (71)$$



第 21 図 Helfrich instability ($\sigma_{\parallel} > \sigma_{\perp}$, $\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$ の場合)

ただし, $E(t) = E_M \cos \omega t$ は外部からかける振動電界, η は粘性率, q は電荷密度, $\psi_z \equiv \frac{d\varphi}{dx}$ は director のふれの曲率, $\sigma_H = \sigma_{\parallel}(\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel} - \sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel})$ で Helfrich 伝導度と呼ばれているものであり, T_q, T_z は次式で与えられる。

$$\frac{1}{T_q} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\epsilon_{\parallel}}, \quad \frac{1}{T_z(E)} = \lambda(E^2(t) + E_0^2) \quad (72)$$

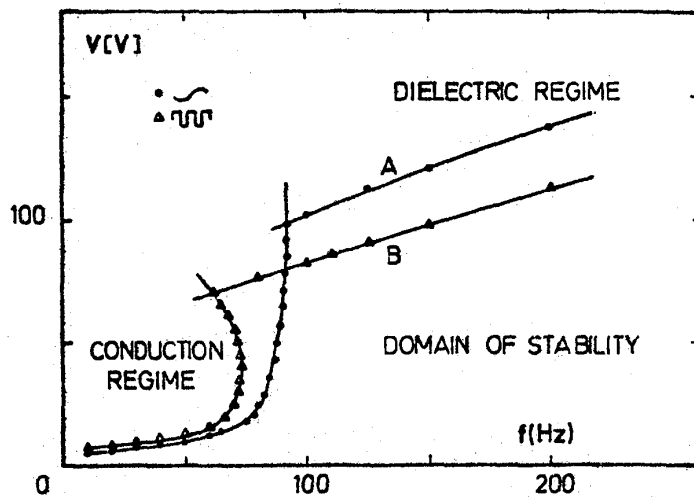
ここで, λ は定数, E_0 は Frank の弾性定数 K_{33} を含む定数である。

方程式 (71) 方程式 (68) と全く類似しており, これに対しても Floquet の定理が成り立ち,

$$\begin{pmatrix} \psi_z \\ q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a(t) \\ b(t) \end{pmatrix} e^{st} \quad (73)$$

と表わされ ($a(t), b(t)$ は周期関数), $\text{Re}(s(E, \omega)) = 0$ から不安定域が決定される。こ

の場合も $\text{Im } s = 0$ が同時に成り立つ non-propagating な soft mode instability であり、安定・不安定の領域は第 22 図に示した黒丸である。ちなみに、三角点は (71) 式で $E(t)$ の所を sinusoidal な振動ではなく、square wave にした解で、このときには evolution operator の方法を用いて厳密解が得られる。⁸⁴⁾ この図で、conduction regime は $T_z > T_q$ に対応し、電荷 q は外部場に応答して振動するが、 ψ_z は止っている。このときには第



第 22 図 electrohydrodynamic instability の threshold.

実線は理論結果、白丸と三角はそれぞれ、正弦波と四角波で励起したときの実測結果 (MBBA)。

19 図のような Williams domain が得られる。dielectric regime は $T_z < T_q$ に対応し、電荷 q は止っているが、曲率 ψ_z が振動する。このときには、第 20 図のような Chevron 構造が得られる。このような特性は実験的にも綺麗に確認されている。⁸¹⁾ 歴史的にはこの効果の説明の成功 (1971 年) に刺激されて、3-1 節や 3-2 節の効果が研究された。

以上の解析は、planar な配置で x 方向だけに undulation がある場合であったが、液晶の配向方向が板の面に垂直な homeotropic な配置では x 方向と z 方向の undulation を考えなければならないがこれは Ford と Penz⁸⁵⁾ によって求められた。

また、cholesteric 液晶で pitch の軸方向に平向に電界をかけたときの electrohydrodynamic instability は理論的には Helfrich や Hurault によって研究され、⁸⁶⁾ 実験は Ron-

delez 達⁸⁷⁾によっておこなわれた。このときは、 $\epsilon_a > 0$ ならば、dielectric regime に相当するものしか得られないが、 $\epsilon_a < 0$ では conduction regime と dielectric regime の両方が観測され、綺麗な蜂の巣構造などのパターンが得られている。

§ 4. おわりに

以上、主として液晶の不安定性について review してきたが、筆者にとって興味ある topics や論文ばかりをとりあげた点是否めない。実際の液晶では結晶での格子欠陥に相当する disinclination の研究⁸⁸⁾が重要であるがここでは取りあげなかった。また、ここで取り扱ったものは、いわゆる thermotropic 液晶と呼ばれているもので、もう一方の溶媒によって液晶になる lyotropic 液晶⁸⁹⁾はとり扱わなかった。最近、生体膜の“fluid mosaic model”が脚光をあびているが⁹⁰⁾これなども脂質の 2 重層の smectic 液晶の一種と言える。この lyotropic 液晶に関しては、Onsager 以来の剛体棒の模型や Flory の理論、Parsegian の理論などがある。⁹¹⁾また、格子模型による液晶の相転移の理論は非常に沢山あり、ここでは言及しなかった。Nematic $\leftrightarrow$ Isotropic liquid の相転移に関しては物理学会の論文選集¹⁶⁾などに可成り収録されているのでそれを参照されたい。

§ 3. のような convective instability に reductive perturbation の方法を用いて非線形 Schrodinger 方程式を導出する研究は Newell-whitehead 以来、いろいろとおこなわれているが、⁹²⁾液晶における非線形効果の研究は今後の問題と言えよう。

ともあれ、液晶の研究は急ピッチで進められ、今や一つの体系をもった物性物理学の一分野となっている。ここで紹介したものは全く簡単な模型の話しであるが、この事に関連して、有名なフレンケルの言葉を引用してこのレビューの終りとしよう。

「理論物理学者というのは、写真機のようにすべての細部を再現するのではなくて、最も特徴的な面を明らかにし強調することによって、対象を単純化し図式化する画家や漫画家に似ているといえよう。写真のような正確さは、最も簡単な体系の理論的記述に際してのみ要求されることである。複雑なシステムについての良い理論というのは、最も典型的な部分だけを強調して、残りの重要でない性質はすべて故意に無視することによって、そのシステムに対する良い“漫画”を描くのである」(ヤコブ・フレンケル「量子と液体の物理学」, 小林謙二・中村宏樹訳, 東京図書, 1972年, ページ138より引用)。

最後に、著者が基礎物理学研究所に滞在中いろいろとお世話頂いた川崎恭治教授に心から感謝します。また、この review は今年の 3 月末に箱根で開かれた「非平衡定常状態の理論」の meeting で話したことをまとめたものであることを記しておきます。

文 献

- 1) F. Reinitzer : Wiener Monatsh. Chem. **9** (1888) 421.
- 2) O. Lehmann : Z. Phys. Chem. **4** (1889) 462 ; “Flüssige Kristalle,” (Engelmann, Leipzig, 1904) ; “Flüssige Kristalle und die Theorie des Lebens” (J. A. Barth, Leipzig, 1908).
- 3) R. Schenck : “Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle”, (Engelmann, Leipzig, 1905).
- 4) G. Friedel : Ann. Physique (Paris), **18** (1922) 273.
- 5) M. Born : Sitz, Preuss. Ak. d. Wissensch. Phys. math. XXX (1916) 614.
- 6) M. de Broglie and E. Friedel : Compt. rend. **176** (1929) 738.
- 7) L. S. Ornstein and F. Zernike : Phys. Z. **19** (1918) 134 ; L. S. Ornstein : Z. Krist. **79** (1931) 90.
- 8) E. Bose : Phys. Zeit. **8** (1907) 513 ; **9** (1908) ; **10** (1909) 230.
- 9) “Liquid crystals and anisotropic melts”, Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 881..
- 10) C. W. Oseen : Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 883 ; H. Zocher ; ibid, 945.
- 11) V. Fréedericksz and V. Zolina ; Z. Krist. **79** (1931) 225 ; この転移のランダウの 2 次の相転移との類似は P. Pieranski, F. Brochard and E. Guyou : J. Phys. (Paris) **33** (1972) 681 を見よ.
- 12) W. Kast : Landolt-Börnstein **2**, part 2a (1960).
- 13) “Configurations and interactions of macromolecules and liquid Crystals”, Disc. Faraday Soc. **25** (1958) 1.
- 14) G. H. Brown edited “Liquid Crystals” 1, 2, 3 (Gordon and Breach).
- 15) H. Kelker and B. Scheurle : Angew. Chem. **81** (1969) 903.
- 16) G. W. Gray : “Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals” (Academic Press, 1962);日本物理学会論文選集180「液晶」(1973);P. G. de Gennes : “The Physics of Liquid Crystals” (Oxford Univ. Press, 1974) ;立花太郎, 小林謙二, 舩林成和,

- 鈴木英雄, 本多健一, 鋤柄光則著「液晶」(共立出版, 1972); 中田一郎, 堀文一著「液晶の製法と応用」(幸書房, 1974); I. G. Chistyakov : Soviet Phys. Uspekhi **9** (1967) 551 ; M. J. Stephen and J. P. Straley : Rev. mod. Phys. **46** (1974) 617 ; 小林駿介編著:「液晶—その応用と性質」(日刊工業, 1970).
- 17) P. Grandsorff and I. Prigogine : "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations" (Wiley-Interscience, New York, 1971).
 - 18) P. G. de Gennes : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **7** (1969) 325.
 - 19) K. K. Kobayashi : Phys. Lett. **31** A (1970) 125 ; J. Phys. Soc. Japan **29** (1970) 101 ; Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **13** (1971) 137.
 - 20) W. L. McMillan : Phys. Rev. **A4** (1971) 1238.
 - 21) W. L. McMillan : Phys. Rev. **A6** (1972) 936.
 - 22) M. J. Freiser : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **14** (1971) 165 ; H. Yasuda and T. Yamamoto : Prog. Theor. Phys. **45** (1971) 1458 ; T. Nakamura : Prog. Theor. Phys. Suppl. **46** (1970) 343.
 - 23) F. T. Lee, H. T. Tan, Y. M. Shih and C. W. Woo : Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 1117.
 - 24) J. W. Doane, R. S. Parker, B. Cvikl, D. L. Johnson and D. L. Fisher : Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 1694 ; B. Cabane and W. G. Clark : Solid State Commun. **13** (1973) 129.
 - 25) T. J. McKee and J. R. McColl : Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 1976.
 - 26) R. B. Griffiths : Phys. Rev. Lett. **24** (1970) 715 ; Phys. Rev. **B7** (1973) 545.
 - 27) P. H. Keyes, H. T. Weston and W. B. Daniels : Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 628.
 - 28) K. Herrmann : Z. Krist. **92** (1935) 49.
 - 29) H. Sackmann and D. Demus : Mol. Cryst. **2** (1966) 81 ; Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **21** (1973) 239 ; S. Diele, P. Brand and H. Sackmann : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **16** (1972) 106.
 - 30) A. Levelut and M. Lambert : Compt. rend. **A272** (1971) 1018 ; A. de Vries and D. L. Fisher : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **16** (1972) 311 ; 柔粘性結晶的な模型については, J. Doucet, A. M. Levelut and M. Lambert : Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 301 ; また, Smectic B については de Gennes and G. Sarma : Phys. Lett. **A38** (1972) 219.

- 31) R. J. Meyer and W. L. McMillan : Phys. Rev. **A9** (1974) 899.
- 32) W. L. McMillan : Phys. Rev. **A8** (1973) 1921.
- 33) T. R. Taylor, J. L. Ferguson and S. L. Arora : Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 722.
- 34) A. Wulf : Phys. Rev. **A11** (1975) 365.
- 35) W. Maier and A. Saupe : Z. Naturforsch. **A13** (1958) 564 ; ibid. **A14** (1959) 882;
ibid. **A15** (1960) 287.
- 36) P. G. de Gennes : Compt. rend. **B274** (1972) 758.
- 37) 例えば P. G. de Gennes : "Superconductivity of Metals and Alloys" (W. A. Benjamin, New York, 1966).
- 38) P. G. de Gennes : Solid State Commun. **10** (1972) 753 ; Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **21** (1973) 49.
- 39) W. L. McMillan : Phys. Rev. **A7** (1973) 1419, 1673 ; **A8** (1973) 328.
- 40) W. L. McMillan : Phys. Rev. **A9** (1974) 1720.
- 41) F. C. Frank : Disc. Faraday Soc. **25** (1958) 19.
- 42) A. Schmid : Phys. Rev. **180** (1969) 527 ; H. Schmidt. : Z. Phys. **216** (1968) 336.
- 43) L. Cheung, R. B. Meyer and H. Gruler : Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 349 ; Phys. Lett. **43A** (1973) 261.
- 44) P. E. Cladis : Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 1200.
- 45) L. G. Aslamazov and A. I. Larkin : Soviet Phys. —Solid State **10** (1968) 875.
- 46) F. Brochard : J. Phys. (Paris) **34** (1973) 411.
- 47) F. Jähnig and F. Brochard : J. Phys. (Paris) **35** (1974) 301.
- 48) F. M. Ericksen : Arch. Ration. Mech. Anal. **4** (1960) 231 ; F. M. Leslie :
Quat. J. Mech. Appl Math. **19** (1966) 357 ; Arch. Ration. Mech. Anal. **28** (1968)
265.
- 49) Orsay Liquid Crystal Group : J. Chem. Phys. **51** (1969) 816.
- 50) K. C. Chu and W. L. McMilla : Phys. Rev. **A11** (1975) 1059.
- 51) D. Salin, I. W. Smith and G. Durand : J. Phys. (Paris) **35** (1974) L-165.
- 52) M. Belaye, R. Ribotta and G. Durand : Phys. Rev. Lett. **31** (1973) 443.
- 53) B. I. Halperin, T. C. Lubensky and S. K. Ma : Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 292.
- 54) S. Torza and P. E. Cladis : Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 1406.

- 55) D. Djurek, J. Baturić-Rubčić and K. Franulović : Vth International Conf. on Liquid Crystals, Stockholm, 1974.
- 56) A. F. Martins : Portugaliae Physica : **9** (1974) Fasc. 1; 実験的検証は
R. A. Wise, A. Olah and J. W. Doane : J. Phys. (Paris) **C36** (1975) C1-117.
- 57) K. K. Kobayashi, W. M. Franklin and D. S. Moroi : Phys. Rev. **A7** (1973) 1781 ;
K. K. Kobayashi : Phys. Rev. **A8** (1973) 2178, 2763.
- 58) K. K. Kobayashi : to be published.
- 59) R. G. Priest : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **17** (1972) 129.
- 60) K. K. Kobayashi : J. Phys. Soc. Japan **27** (1969) 1116 ; ソフト・モードの解説は例
えば, H. Thomas : IEEE Trans. Mag. **5** (1969) 874 ; 小林謙二 : 「コヒーレント
状態・相転移・ソフトモード」, 固体物理 **8**(1973) 235.
- 61) T. Schneider : Phys. Rev. **A3** (1971) 2145 ; T. Schneider, R. Brout, H. Thomas
and J. Feder : Phys. Rev. Lett. **25** (1970) 1423.
- 62) D. I. Page, D. H. Souderson and C. G. Windsor : J. Phys. C. (Solid State Phys.)
6 (1973) 212.
- 63) R. Blinc, S. Lugomer and B. Žekš : Phys. Rev. **A9** (1974) 2214.
- 64) 例えば, 富田和久 : 「非平衡開放系の新状態」, 科学 **45** (1975) 9.
- 65) E. Guyon and P. Pieranski : Physica **73** (1974) 184.
- 66) M. Bénard : Rev. Gen. Sciences Pur. Appl. **11** (1900) 1261, 1309 ; Annales de
chimie et Physique **23** (1901) 62.
- 67) 熱対流の問題については, S. Chandrasekhar : "Hydrodynamic and Hydromagnetic Sta-
bility" (Oxford Univ. Press., 1961) ; E. L. Koschmieder : Adv. Chem. Phys. **26**
(1974) 177.
- 68) Lord Rayleigh : Phil. Mag. **32** (1916) 529.
- 69) E. Dubois-Violette : Compt. rend. **B273** (1971) 923 ; J. Phys. (Paris) **34** (1973)
107.
- 70) P. Pieranski, E. Dubois-Violette and E. Guyon : Phys. Rev. Lett. **30** (1973) 736.
- 71) E. Dubois-Violette : Solid State Commun. **14** (1974) 767.
- 72) E. Dubois-Violette, E. Guyon and P. Pieranski : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **26**
(1974) 193.

- 73) V. M. Zaitsev and M. I. Shliomis : Soviet Phys. —JETP **32** (1971) 866 ;
- 74) H. Bjerrum Møller and T. Riste : Phys. Rev. Lett. **34** (1975) 996.; 電氣流体力学的不安定性における乱流への移転はM. Hirakawa et al. (to be published) などがある。
- 75) P. Berge and M. Dubois : Phys. Rev. Lett. **32** (1974) 1041 ; J. P. Gollub and M. H. Freilich : Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1465 ; G. Ahlers : Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1185 ; J. B. McLaughlin and P. C. Martin : Phys. Rev. Lett. **33** (1974) 1189 ; M. Nelkin : Phys. Rev. **A9** (1974) 388 ; H. N. W. Lekherkerkev and J. P. Boon : Phys. Rev. **A10** (1974) 1355.
- 76) P. Pieranski and E. Guyon : Phys. Rev. **A9** (1974) 404.
- 77) O. Parodi : J. Phys. (Paris) **31** (1970) 581.
- 78) E. Guyon and P. Pieranski : J. Phys. C-1, **36** (1975) C1 203.
- 79) G. Heilmeyer, L. Zanoni and L. Barton : Proc. IEEE **56** (1968) 1162.
- 80) R. Williams : J. Chem. Phys. **39** (1963) 384.
- 81) Orsay Liquid Crystal Group : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **12** (1971) 251.
- 82) E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes and O. Parodi : J. Phys. (Paris) **32** (1971) 305 ; Y. Galerne : Thèse de 3^{ème} cycle, Orsay (1973).
- 83) E. F. Carr : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **7** (1969) 253 ; W. Helfrich : J. Chem. Phys. **51** (1969) 4092 ; ibid. **52** (1970) 4318.
- 84) E. Dubois-Violette : J. Phys. (Paris) **33** (1972) 95.
- 85) P. A. Penz and G. W. Ford : Phys. Rev. **A6** (1972) 1676.
- 86) W. Helfrich : J. Chem. Phys. **55** (1971) 839 ; J. P. Hurault : J. Chem. Phys. (August, 1973)
- 87) F. Rondelez and H. Arnould : Compt. rend. **B237** (1971) 549 ; Phys. Rev. Lett. **28** (1972) 735 ; Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **26** (1974) 11.
- 88) 例えば, M. Kléman and J. Friedel : J. Phys. (Paris) **30** (1969) C4 43. を参照.
- 89) 例えば, A. S. C. Lawrence : Mol. Cryst and Liq. Cryst. **7** (1969) 1 ; P. Ekwall and L. Mandell and K. Fontell : Mol. Cryst. and Liq. Cryst. **8** (1969) 157.
- 90) S. J. Singer and G. L. Nicolson : Science **175** (1972) 710.
- 91) L. Onsager : Ann. N. Y. Acad. Sci. **51** (1949) 627 ; P. J. Flory : Proc. Roy. Soc. **A234** (1956) 73 ; V. A. Parsegian : Trans. Faraday Soc. **62** (1966) 848 ; 剛体の

楕円体の集合系における相転移の計算機実験には, J. Viellard-Baron : J. Chem. Phys. **56** (1972) 4729 ; G. Lasher : Phys. Rev. A**5** (1972) 1350.

- 92) A. C. Newell and J. A. Whitehead : J. Fluid Mech. **38** (1969) ; Y. Kuramoto and T. Tsuzuki : Prog. Theor. Phys. **52**, No. 4 (1974) and to be published ; N. Hijikuro : to be published.