

第2章 低次元の周期構造とスメクチック液晶

2.1 1次元結晶と2次元結晶

ここまでは、分子の方向性のみに着目して液晶状態を議論してきた。しかし、分子形状が異方的であることは分子間力も異方的であることを意味している。その異方性の帰結として、分子間の位置の長距離秩序が消失する温度に異方性が生じる場合が出現する。

通常の結晶が融解する場合には、位置の長距離秩序は3次元の全ての方向に渡って同時に消失する。しかし、分子間力に異方性があれば、結晶からの昇温時に、先ず、ある2方向の長距離秩序は保ったまま1方向の長距離秩序が消失することや、1方向のみ長距離秩序を保って、2方向の長距離秩序を消失するような中間状態が出現してもよいはずである。これらの中間状態は、2D結晶-1D液体系、1D結晶-2D液体系と考えることができる。これらの中間状態の様相を図2.1に示した。2D結晶系は経験てきには平板状分子で発現し、1D結晶系は棒状分子で発現する。慣用的に1D結晶系はスメクチック液晶と、2D系はディスコチック液晶のカラムナー相（柱状相）と呼ばれている。スメクチック液晶とカラムナー相には、多くの内部分類が存在している。

h

図 2.1: 2D結晶系（左）と1D結晶系（右）。2D結晶では分子の位置は2次元的に定まっていおり、分子は間隔や配列の定まった柱の中に存在している。しかし、柱の中で分子の間隔はランダムであり、長距離秩序は存在していない。1D結晶では、分子の重心位置は1次元的に周期構造をもっており、系は層状になっている。各層の内部では分子の重心位置に長距離秩序はない。これらの各状態は、内部の分子の方向などにより、さらに副分類がある。

2.2 スメクチック液晶

2.2.1 スメクチック相の内部分類

スメクチック相の内部分類は、スメクティック相の研究の初期から一つのテーマの一つであった。ある時期まではスメクチックの内部分類は、発見順にアルファベットの A からの文字を割り付けることで行われていた。最初に同定された相が Smectic A (SmA) 相で、以下、SmB、SmC、SmD、SmE…と命名されていた。この命名は、残念ながら系統的なもので、液晶の物性の基づいたものでもなかった。また、異なる研究グループが同一の相に対して異なった命名をしているものもあるし、同一に分類されていた相がさらに細分化されたものもある。

混乱を極めた歴史的な名称を整理して、それぞれの系統性を明らかにする努力が行われており、その結果として、現在ではスメクチック相の分類は一応は整理された状態になっている。最も、その過程で名称変更を余儀なくされた状態もあるので、スメクチック液晶の文献を調べる時には、それが発表された年次に注意して相の読替をしなければならない場合がある。

スメクチック相の系統的な分類は

- 層内秩序（特にボンド配向秩序と異方的柔軟性結晶）
- 相法線に対する分子の傾き・層内格子に対する分子の傾き方向

という 2 つの鍵となる概念を用いて行われている。

層内秩序

スメクチック相は層構造を持つ 1 D 結晶で層内は液体状であるのが基本的なイメージである。しかし、歴史的にスメクチック相として研究されてきた系の中には、とても 2 D 液体とは言えないようなものも含まれていた。

結晶と液体の中間状態としてネマチック液晶と柔軟性結晶があるという最初の話思い出して欲しい。柔軟性結晶は球状の分子において発現すると説明した。分子が異方性を持っていて、例えば円筒的な場合には、円筒の軸を回転するような分子運動は、確かに非常に困難であろう。しかし、その一方で円筒の軸回りの分子回転は容易であることが想像できると思う。つまり、円筒状に近似できるような棒状分子においては、軸方向は固定したまま、その軸回りについては自由回転をする（即ち、方向性の長距離秩序を失う）という異方的な柔軟性結晶状態が出現する。

円筒状に近似できる棒状分子というのは、まさにネマチック液晶となる分子が持ち合わせている性質であり、これらの分子が異方的な柔軟性結晶を示すことに何の不思議もない。これらの物質が見せる異方的柔軟結晶が液晶に分類されてきたのは、ひとえに、これらの相が液晶相を示しうる（あるいは、

h

図 2.2: 低温側に出現する状態。結晶構造は六方稠密からはずれ、分子の回転対称性も低下している

h

図 2.3: 液体に近い 1D 結晶（上）、とボンドオーダーのある中間相（中）、異方的柔軟性結晶（下）における層内の分子配列。

それに分子構造が類似する）分子において出現し、それ故に、液晶研究者によって研究されたという歴史的な経緯によっている。現在では、異方性柔軟結晶相はスメクチックを意味する S_m や S を用いないで表記する場合もある。

ここまでの説明でスメクチック相と呼ばれるものの中には、1D 結晶－2D 液体である状態に加えて異方性柔軟結晶系があることを示した。実際にスメクチック液晶と言われてきた状態には、上記の2種類の外、液晶と異方性柔軟結晶の間に1ランク、異方性柔軟結晶と通常の結晶の間に1ランクの合計2ランクの中間相が存在している。

先ず、結晶により近い相から話を始めよう。異方的柔軟性結晶状態では、分子は、ほぼ円筒対称性を持ち長軸回りに運動。2次元面内の格子は六方稠密になる。温度が低下して、分子の異方的形状が回転運動にうち勝つようになると、分子の平均形状は円筒から押しつぶされ、分子のパッキングも六方稠密から六角形が押しつぶされたような長方格子に変形する（図 2.2）。それに伴い、分子平面が安定化する方向は2通りに制限される。この2通りの配向はエネルギー的に等価で両者は縮退している。2つの配置の間のポテンシャルエネルギーが適当な領域にあれば分子はこれら2つの領域をパタパタと運動することになる。この状態は方向が完全に固定した通常の結晶とは異なっており、結晶と柔軟性結晶の中間的な状態である。これが、異方的柔軟性結晶状態と結晶の間に存在する中間状態である。

1D 結晶－2D 液体であるスメクチック液晶と異方的柔軟性結晶の間に出現する中間相では、層内の分子の重心位置に関しての短距離秩序は存在するが長距離秩序は存在していない。重心位置の長距離秩序の欠如はこの中間相と異方的柔軟結晶相を分ける鍵である。しかし、それだけでは1D 結晶との分離は不可能である。1D 結晶でも短距離では重心位置にある程度の秩序は持ちうるわけだから、重心位置の秩序にのみ着目する限りは、1D 結晶と、ここで取り上げようとしている中間相との間には分子配列に関して程度の違いしかないことになってしまう。幸い、この中間相は分子の並びの方向性に長距離秩序を持っている（図 2.3）ので、1D 結晶との識別が可能である。並び方向の規則性をボンドオーダーと呼ぶ。

重心位置には長距離秩序がなくボンドオーダーには長距離秩序が存在するという手品のような状況を出現させるには、転傾と呼ばれる欠陥の対がある

h

図 2.4: 配列中の欠陥とボンドオーダー

h

図 2.5: 格子と傾き方向

程度の密度以上存在する必要がある。転傾については別の章で改めて説明するが、今の場合でいうと、図 2.4 の中に存在する、一つの分子の回りに 6 つではなく 5 つ、または 7 つ分子が存在している点がそれである。5 つの点と 7 つの点は配列の方向を変化させるので、これらが存在するとボンドオーダーに乱れが生じるが、5 つと 7 つで影響が反対なので、これらが同数あればボンドオーダーの乱れは大局的にはなくなる。しかし、欠陥の存在により並進対称性は破れたままなので、重心位置の長距離秩序は失われてしまう。

層内での分子の傾き方向

層内に秩序がなく流動的なスメクチック液晶相を考える。このような相で分子長軸が層法線に対してどのような角度を持ちうるかの自由度が存在する。層法線と分子長軸のなす角を傾き角（チルト角）と呼ぶ。チルト角が 0 度の場合系は 1 軸性で系の対称性は、ネマチック相と同じ $D_{\infty h}$ となる。それに対して、分子長軸と層法線方向のなす角度が有限の場合には系の対称性は C_{2h} となる。対称性が異なるこれら 2 つの状態は異なった相に分類されるべきである。

層内にボンド秩序であろうと重心秩序であろうと、六方格子もしくはつぶれた六方格子がある場合には格子と傾き方向の組合せに応じて、さらに多様な相が存在する可能性がある。図 2.5 に示したような六方配列の一辺に平行方向（最隣接分子方向）へ傾くタイプと垂直方向（第 2 最隣接分子方向）に傾くタイプの 2 つの傾き方が典型的なものであるが、それ以外の方向に傾く場合も存在している。

ここまでで述べてきた層内秩序と傾き方向により整理された個々のスメクチック相の特徴について続いて記述する。

2.2.2 層内が 2 D 液体のスメクチック相

層内が液体的なスメクチック相は全てのスメクチック相中で一番高温側に出現する。スメクチック相の中でもっとも秩序性が低く液体に近いので低次のスメクチック相と呼ばれることがある。これらの相が 1 D 結晶で残りの 2 D では液体的であることは X 線回折により確認できる。これらの相の X 線回折は周期構造に対応するピークとして層間隔に対応したものしか示さない。

そして、層間隔に対応したピークも実質的に1次の回折ピークしか観測されない。この結果は、これらのスメクチック相の層構造が決して確固としたものでなく、分子の重心位置の密度分布が三角関数的になっているようなルーズなものであることを意味している。だが、この頼りないかもしれない構造のお陰で、これらのスメクチック相はネマチック相とはまったく異なる挙動を示すのである。

スメクチックA相

分子長軸が層に垂直で面内で分子のボンドオーダー、重心位置秩序の両方とも長距離秩序が存在しない液晶がスメクチックA相である。現在知られているSmA相の対称性は $D_{\infty h}$ であり系は光学的に1軸性を示す。原理的にはネマチック液晶と同様に2軸性のSmA相も原理的には考えられるが、現時点で実例は発見されていないと思う。

SmA相では配向ベクトル n は層法線方向を向いているとされている。そして、個々の分子は基本的に n 方向にほぼ向いていると考えられている。ただし、層法線方向に向いているのは分子全体ではなく、コア部のみであるような場合もあり得る。このような場合にはフレキシブルチェーンは層法線方向に対して傾いているものの傾き方向には長距離秩序がないような状態になっているはずである。さらに、分子全体が層法線方向から傾いていても傾き方向に長距離秩序がなければ光学的には1軸性になりSmA相と呼ぶべき状態になるはずである。実際に、このような場合の可能性も示唆されている。

分子全体が層法線方向から傾いていて、傾き方向に長距離秩序がある場合でも見かけ上は光学的に1軸性に見える場合があることに注意する必要がある。例えば傾き方向が層法線方向に何らかの周期構造を持つ場合に、構造周期が光の波長より十分短ければ光学観測をする限りは（旋光性などを除き）層法線方向に光軸を持った一軸性物質としか認識されないことがある。このような系はSmA相ではなくSmCの一種として分類されている。

SmA相には分子の会合状態などにより幾つかの副分類がある。ここでは、副分類があることのみ指摘して、それ以上の詳細にはふれないこととする。

スメクチックC相

層内重心秩序が液体的で、分子の長軸方向が層法線に対して傾いており、傾き方向に層内、層間で長距離秩序がある系がSmC相である。傾き方向に長距離秩序があるので、分子の層面への射影にも長距離秩序がある。 n 配向ベクトルが層法線から傾いた層では n の層面への射影を面内配向ベクトル(c)として再定義して用いることが多い。 c 配向ベクトルがポピュラーに用いられるようになったのは、液晶を層法線方向から観察する場合に、液晶の光

学的異方性が c に依存するために、 c 表記が便利であったためではないかと思う。

傾いたスメクチック相の重要な物性値に傾き角（チルト角）がある。SmC 相でのチルト角の大きさと温度依存性には大別して2つのパターンがある。一つは SmA 相から降温によって連続的、あるいはほぼ連続的に SmC に相転移するような系で見られるもので、チルト角は相転移後に 0 度からほぼ $(T_c - T)^{1/2}$ の依存性をもって増加するものである。この手の液晶ではチルト角の最大値は 30 度程度以下であることが多い。一方、上の相から完全に1次の相転移を示す場合には転移点直下からチルト角は 30~45 度程度の大きさを示し、温度依存性があまり見られない場合が多い。

SmC 相では分子の傾き方向は層を通して一定である。しかし、1990 年代になって福田らのグループによる反強誘電性液晶の発見により、分子の傾き方向が層間ほぼ同一である必然はないことが示された。層毎に分子の傾き方向が逆転する相に加えて、層法線方向に関してもう少し複雑な傾き方向の規則性を示す相などが発見されている。これらのほとんどは掌性を持つ分子からなる系で発見されているので関連が考えられているが、発生する機構は完全に明らかにはされていない。

2.2.3 層内にボンドオーダーがある相

層内にボンドオーダーがある相は総称してヘキサチック（hexatic）相と呼ばれている。これらの相の中で配向ベクトルが層法線方向を向いているものが SmB_{hex} 相（S_{Bhex}、Hexatic B）相である。ヘキサチック相と異方的柔軟性結晶相の区別が明確でなかった時代には SmB 相は、両方の状態に対して用いられていた。このため古い文献に SmB の記述を見つけたときには、それがどちらの相であるのかを確認する必要がある。現在では、ヘキサチック相のものを SmB、異方的柔軟性結晶相を SmL と呼んで区別するようになってきているが、歴史的な混同の影響は残っており、きちんとヘキサチック相であることを示す表記にした方が当面はよいであろう。配向ベクトルが相法線から傾いたヘキサチック相には SmI と SmF 相がある。SmI では分子はヘキサチック配列の一辺に平行方向に傾いており、SmF では垂直方向に傾いている。

2.2.4 異方的柔軟性結晶相 1

異方的柔軟性結晶相に関しては、液晶に含めるべきか結晶と考えるべきかの議論がなされていたが、現在では結晶の一種であると認知されている。このため、文献によっては、スメクチックを意味する SmB ではなく、CryB のような表記を行っている場合もある。

この状態では分子の重心は3次元的な周期構造を有しており（それ故にX線的には結晶に見える）、かつ分子の長軸回りの回転の自由度が残っている。分子長軸は層法線方向にあるものをSmL相、SBCryst、CryB相などと呼ぶ。分子長軸が法線方向から傾いており、その傾き方向が層内の六方格子の一つの辺に水平なものをSmJ相(CryJ)、垂直なものをSmG相(CryG)と呼ぶ。

異方的柔軟性結晶の中には液晶とは独立に研究されてきたものもある。ある種のアルカン融点直下で独特の状態となる。液体から降温すると、ある温度で凝固し、層状の結晶となるのだが、この時点では分子は層法線方向を向いており、また、分子の長軸回りの回転運動は固定されていない。さらに温度が下がると、分子の回転が停止するとともに、分子長軸は層法線から傾いた状態になる。この転移はアルカンの回転転移と呼ばれている。アルカンにおいて、凝固点以下の分子が長軸回りに回転している状態は液晶の言葉で言えばSmL相である。アルカンの回転相から通常結晶相への転移にともない、大きな体積収縮が生じることが知られている。分子が長軸回りの回転をするためには、分子間にそれなりの空間が必要であり、この空間が通常結晶への転移にともない失われるので、体積が収縮するわけである。どのような体積変化が、SmL相などと結晶の間に発生することが予想される。経験的に、どのような低次のスメクチック液晶からでも結晶に転移するときに配向が大きく乱れることが知られているが、この体積変化が配向の乱れを引き起こしているのかもしれない。

回転の自由度が残っているという、コマが回るように分子が長手方向を軸として回り続けているイメージを持つかもしれない。しかしながら、この描像は液晶においては、あまり当てはまっているとは言い難い。液晶の様な凝縮系においては分子間の距離はファンデアワールス半径程度であり、運動時に隣接分子との衝突が頻繁に発生する。このため、回転の自由度は残っていたとしても、連続的に回転するのではなく、ぱたぱたと回転の状態が変わりながら運動しているというのが、実際のイメージに近いと思われる。このような運動は回転(rotation)とは区別してlibrationと呼ばれている。もっとも、ヘキサンの回転相のMD計算によると、分子はじゃまされることなくきれいな回転をしているという。これが計算機の中だけの話ではなく実際の分子にも当てはまるとしたら、同じ異方的柔軟結晶相といっても、その物性には違いがあると言えるのかも知れない。すぐに思いつくことは回転運動に関連する電磁波の吸収である。自由回転に近いのなら、気体の回転スペクトルのようにシャープな吸収線が観測されるはずである。一方、librationなら、吸収スペクトルの幅が広がってしまうはずで、回転にともなう吸収の線幅を測定すれば、その系の自由回転度が分かるはずである。ただし、ヘキサンのように永久双極子を持たない分子では、回転運動にともなう光の吸収・放出がないので、そのままでは測定出来ない。

2.2.5 異方的柔軟性結晶相 2

上述の異方的柔軟性結晶相と結晶の間にはさらにもう一組の中間相がある。分子が層法線に垂直なものが CryE 相で、格子に平行な方向に倒れているのが CryK 相、垂直なものが CryH 相である。これらの中間相においては、分子長軸回りの完全な回転は阻害されている。しかし、2つの安定な配置を持ち、その間での運動は生き残っている。CryE 相では格子は CryB の六方晶から斜方晶へと対称性を低下させている。

2.2.6 液晶相の出現順

熱力学的には、1次相転移点においては、常に高温側の相のエントロピーは低温側の相のエントロピーよりも高く、それ故に転移の潜熱は昇温時には吸熱、降温時には発熱になるべきである。もし、降温次に吸熱反応が観測されたなら、その時の高温側の相は準安定状態であり、転移後の相よりも低エントロピー状態にあると考えるべきである。2次転移の場合には転移点でのエントロピーは等しくなるが、通常は高温側の相のエントロピーが高くなる。

液晶の出現順は、一般的に次のようになることが知られている。

Iso – N – SmA – SmC – HexB – HexI – HexF – CryB – CryJ – CryG – CryE – CryK – CryH… (多分)

もちろん、これは、それぞれの相が出現した場合の順序であり、全ての物質においてこれら全ての液晶相が出現するわけではない。

上に記したように、準安定状態を経る場合には上の順列に入れ違いが生じる。しかしながら、転移潜熱は異常ではなくても、SmA の低温側に N 相が出現することがある。この場合の相系列は N(1) – SmA – N(2) – SmA となる。2番目に出現する N 相は再出現状態なので reentrant 相と呼ばれている。reentrant 相出現の秘密は分子の2量体化にある。N 相と SmA 相では SmA 相に重心秩序があるが故に、SmA 相の方がエントロピーは低い。このエントロピーの差を乗り越えて N 相が低温側に出現するためには2回目の N 相のエントロピーが、何らかの機構により低くなっていなければならない。それは、分子が2量体化し、実質的な粒子数が減少することにより達成される。

2.2.7 キュービック相

この上の節までで系統的に変化するスメクチック液晶（及び異方的柔軟性結晶）の系列は終わりである。しかし、これで全てのスメクチック液晶が出そろったわけではない。ここで紹介した何れにも属さない SmD 相と呼ばれたスメクチック相の存在が確認されている。この相は層が丸まってミセルを形成し、それが立方晶を形成したものと理解されている。立方晶なので光学的には等方的に見える。

キュービック相の構成単位は分子の球状ミセルと考えると状況を理解しやすい。球状ミセルは、水溶液中の界面活性剤によく見られる構造で、水溶液中で界面活性剤濃度が高くない場合には疎水部分が球の中心に集まり、親水部分が球の表面に揃った構造が出現する。これらの球状ミセルが基本単位となって、結晶格子が形成される。

ここまでで何度か触れたように、液晶状態において、分子の長軸がある方向に揃っていたとしても、分子の頭と尻尾の向きはランダムである。しかし、ミセル構造を作るためには、このランダムさは障碍となる。分子の頭と尻尾の方向が等確率では、層は平面にならざるを得ないのである。キュービック相においては、少なくとも、基本となるミセル的な構造の中心近くでは分子の方向の頭と尻尾の対称性が大きく崩れているはずである。

キュービック相をとると言われている分子の中には、ジキラル化合物などに頭と尻尾の対称性が高い物もある。これらが、単純にキュービック相をとっているのか、それとも、後述の SmQ 相のようなもう少し別の層構造となっているのかは、まだ、不確かなところがあるように思える。

SmD 相は SmA と SmC 相の間か、SmC 相の低温側に出現する。いずれにせよ、N 相より低温側で Hex 相よりは高温側である。キュービック相が 3 次元的な秩序を持っていることを考えると、この場所は SmD 相の出現位置としては高温側過ぎるような気もする。3 次元構造により低下したエントロピーをどこで上昇させているかということ、恐らくは、ミセル外周部分にのアルキル鎖であると推測される。この推測は SmD 相の体積が SmA、SmC 相よりも大きいこと、X 線の回折ピークが短めにでる（多分）ことより支持される。

SmD 相はキュービック相であるが、ライオトロピック系との対比よりは球状ミセルではなく、ロッド状のミセルを構成の基本単位とした構造があってもよいはずである。一部の液晶で、異方性のある 3 次元構造が観察されている。この構造は、完全には定まっていないようであるが、相系列等よりは、棒状ミセルを基本とした構造であるように思える。

キュービック相の一種にスポンジ相として知られるものがある。この相は局所的にはキュービック相的な構造をとっているものの大局的にはコア構造の並進対称性をもたないアモルファス的な状態である。この構造は欠陥格子が結晶構造をとれずに、アモルファス的に固まった物と理解でき、グラファイト系カーボンに見られるガラス状態と類似の層構造である。もっとも、ガラス状カーボンは、炭素間の結合が強いために、一度状態が形成されると、もはや結晶性カーボンへと変化することはないが、スポンジ相の結合は弱いために、温度や濃度変化によりキュービック相への転移が可能である。（でも、でも、逆にキュービック相からスポンジ相への変化にともない、スポンジ相は出現するのだろうか。するとしたら、この議論は崩壊していることになる）

2.2.8 SmQ 相

2.2.9 分子に掌性がある場合

分子に掌性があると、ネマチック液晶の場合と同じようにねじれ力が出現する。ねじれ力により SmC 相では分子の傾き方向が層毎に変化し、コレステリック相のような巨視的なねじれ構造が出現する。SmC 以外の類似相でも基本的に同様な構造が出現する。より固体に近い相に関しては、ボンドオーダーのみ存在する傾いたヘキサチック相である SmI 相と SmF 相に関しては巨視的なねじれ構造が出現する。それより固い柔軟性結晶相では、実験事実としてねじれ構造は発生しない。ねじれ構造が出現すると層間の重心位置秩序が掌性がない場合の安定位置よりずれるのだが、そのエネルギー不利益により掌性分子のねじれ力が押さえ込まれているのであろう。

配向ベクトルが層法線方向を向いているスメクチック相では分子方向のねじれは層のねじれと直結している。層の巨視的なねじれは欠陥の導入なしには不可能である。普通は欠陥の導入によるエネルギーの不利益が大きいため分子のねじれ構造は抑圧されて、見た目は通常の SmA、SmB 相と変わらない状態となる。ただし、ねじれ力が強く層の弾性定数が小さい条件下ではコレステリックブルーフェースのように欠陥が周期的に入って巨視的にねじれた状態が出現する。このような状態は TGB 相と呼ばれている。

2.3 液晶相を持つ物質

ちょっとここに入れている。感じとしてサーモトロピック、ライオトロピックについて相図、相系列を示したいと思う。モノトロ、エナンシオの話もここに入ってくる。液晶物質が、応用に関連して非常に数が増えていくという事実もここで述べてもよいかもしれない。

2.4 棒状分子以外の液晶相

いわゆるディスコティック液晶とバナナ型液晶をここで扱うことになる。ディスコティック液晶については、ある程度は整理がついているので、ここに書き込んでも（その気力は当分なさそうだけれど）問題がないものの、バナナ型液晶は、まだ未整理であるような気もする（構造の不明点がかなり残されている。それ故に、ある程度定まったところのみに、記述を絞って、それ以外は投げることになるのだろう）。