第3章　液晶の配向秩序

3.1　配向と配向秩序

ネマチック液晶において、分子の長軸は平均的にある方向に揃っている。この方向のことを配向主軸と呼ぶ。配向主軸の方向を示すベクトルを配向ベクトル（director) と呼ぶ。director の日本語表記にはディレクタ、ディレクター、ダイレクターなどがあり必ずしも統一されていない。

ネマチック液晶において、分子が平均としてある方向を向いているとしても、その程度は完全からはほど遠いものである。ネマチック液晶の対称性を考えると、ネマチック液晶における分子の配向分布は、方位角 ϕ 周りには対象になっているはずである。一方極角 θ に関しては θ の関数になっているが、$\theta = 0$ と 180 で物理的に等価であることを考えると、$\theta = 90$ に対して関数型は対象になっているはずである。よって、配向分布 ｆ (θ) が 0 から 90 の範囲で分かれば、ネマチック液晶の配向分布を完全に記述出来ることになる。

もし、極角 θ の関数として、その状態のエンタルピーが分かれば、ボルツマン分布により、その角度の割合が求められ、上記の ｆ (θ) も定められるはずである。すなわち、

$$f(\theta) = \frac{2\pi \sin\theta e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}}}{\int\int 2\pi \sin\theta e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}}\, d\theta\, d\phi} \tag{3.1}$$

である。ここで、$2\pi \sin\theta$ の項は、角度 θ における多重度に比例する項として式の中に入ってきている。エンタルピー自体は素直には θ =0 で最小で θ =90 で最大になると思われる。一方多重度の項は $\sin\theta$ に比例する。それ故に、角度分布を大雑把に図示すると

になっているはずである。

続いての問題は、何らかの手法により $f(\theta)$ を定められるかということである。$f(\theta)$ の決定は理論的には実質不可能である。もちろん、何らかのポテンシャルを仮定すれば $f(\theta)$ は一意的に定まるけれども、仮定無しにポテンシャルを定めることは不可能である。次の可能性は、計算機シミュレーションである。これは、興味深い手法であり、シミュレーションにより何らかの新しいことが認識されることは将来的にはあり得ると思う。しかし、現状では計算機の速度は十分には速くなく、理解されていることを限られた条件下で再現するのが限界に近い印象がある。

残る手段は実験的な決定手法となる。そこで、通常用いられる実験的な手法により配向分布が定められるかを考えることにしよう。単純な例として吸収異方性を利用した配向評価を考える。分子の長軸方向に偏った遷移があるものとする。まず、１個の分子での吸収を考える。分子長軸と直線偏光の偏波面が平行の時に吸収は最大で、垂直の時に吸収は 0 である。中間の角度での吸収は分子長軸と偏波面の角度を θ とすると、$\cos^2\theta$ に比例する。分子が複数個ある場合は、吸収の総量は各々の分子の和となる。それぞれの分子の吸収の和となる。最終的に平均的な吸収量は分子 $\cos^2\theta$ の平均に比例する。$\cos^2\theta$ の平均を $\langle\cos^2\theta\rangle$ と表記する。

分子の配列が完全にランダムな場合でも、偏光面方向に配向している分子が存在しているので吸収は有限となる。実際、ランダム配向の場合には $\langle\cos^2\theta\rangle = \frac{1}{3}$ である。

吸収に限って考えると、分子の配向分布がどのようになっていようとも、その $\langle\cos^2\theta\rangle$ のみが、影響を与える。つまり、同じ吸収異方性を示したとしても、その時の $f(\theta)$ は同じである必然はないのである。もちろん、$f(\theta)$ が同一なら吸収異方性は同じ値を与えることは言うまでもない。

3.1.1 ２次のオーダーパラメータ

吸収異方性以外にも、誘電率、屈折率、磁化率の異方性など、多くの巨視的に重要な性質は $\langle\cos^2\theta\rangle$ に比例した値になっており、液晶の物性を議論する上で、完全な f(θ) が分かっていなくても $\langle\cos^2\theta\rangle$ で充分なことは多い。そしてまた、$\langle\cos^2\theta\rangle$ は実験的に求められる量である。そこで、一般には $\langle\cos^2\theta\rangle$ に関連する値で液晶の配向の程度を表し、それを（２次の）オーダーパラメータと呼んでいる。関連する値でと記したのは、$\langle\cos^2\theta\rangle$ そのままでは、液晶の配向を表す指標として不満があるからである。直感的には、液晶の配向を表すパラメータは完全配向の時に１、そしてまったく配向してない時に 0 になるべきである。しかし $\langle\cos^2\theta\rangle$ は完全配向の時には 1 ではあるが、無配向のときには 0 ではなく 1/3 となってしまう。0 となるのは、完全に軸に対して 90 度の面内に配向した場合である。この場合は、ある種の規則性があるわけで、それが 0 となるのは、規則性の指標としては問題がある。規則性の指標であるからには、ランダムの場合には 0 となるべきである。

そこで、$\langle\cos^2\theta\rangle$ を線形変換により上記の要望を満たす

$$\frac{S = 3(\langle\cos^2\theta\rangle - 1)}{2} \tag{3.2}$$

で定義される S を用いている。完全配向の場合には $\langle\cos^2\theta\rangle$=1 より S=1 となる。ランダムの場合には $\langle\cos^2\theta\rangle$=1/3 なので S=0 となる。軸に対して 90 度の面内配向の場合には $\langle\cos^2\theta\rangle$=0 より、S=-1/2 となる。マイナスがつく

のは軸に対して 90 度方向が優勢であることを示している。そして、絶対値が 1 ではなく 1/2 となるのは、面内で均一に分布していることを反映してのことである。

S が 1 になるのは完全配向の場合だけであるが、S が 0 になったからと言って完全ランダムとは限らないことは注意しておくべきである。定義より $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ の場合には S は 0 となる。この状況はおよそ $\theta = 54.7$ 度で発生する。つまり軸に対して 54.7 度の円錐状に配向している場合には、2 次のオーダーパラメータは 0 になり、光学的異方性など S に比例する物性値も 0 となる。この角度をマジックアングルと言う。この状態が液体のように配向秩序がない状態からほど遠いことは言うまでもない。ネマチック液晶においてマジックアングルが問題になることは、まずないと思うが、分子長軸が層法線に対して傾いたスメクチック相ではマジックアングル効果が生じることがある。

もし、分子の配向が 2 次元面内に制限されているのなら、2 次のオーダーパラメータは $S_{2D} = 2\langle \cos^2\theta - 1 \rangle$ となる。また、マジックアングルは 45 度となる。SmC 相などの薄セルで表面の影響により分子の配向が 2 方向に制限されている時などは、主軸の傾きについては、こちらを採用する必要がある。

3.1.2 テンソルオーダーパラメータ

S により配向の程度は表現できるが、S には配向主軸に関する情報は一切含まれていないので、それだけでは液晶の（近似的な）配向状態を完全に指定できない。配向ベクトル n と組み合わせる必要がある。逆に言えば、配向ベクトルの方向が定まっていないと S を求められない。実験的には、配向処理や測定により配向ベクトルの方向は定まるので、それより単純に S だけで配向を議論できる。しかし、MD 計算の結果を調べるときなどは配向ベクトルの方向は定まっておらず、S の値を定めるのに苦労する状況が出現する。

このような場合には、より一般的に、n と S の両方の情報を含んだような表記法を用いることが行われる。それにより、単一の S で配向の程度を示すことは出来なくなるが、配向ベクトルの方向を考えることなく S を定めることが出来る。　そのための一歩として、ある配向状態の時に、X 軸、Y 軸、Z 軸方向の 2 次のオーダーパラメータを計算することを考えてみよう。簡単のために完全配向とし、まず、配向主軸が Z 軸方向にある場合を考える。この時 Sz=1、Sx=SY=-1/2 となる。この数値の組合せから、配向主軸は X、Y 軸と垂直で Z 軸に水平な方向にあり、配向程度は完全であることが分かる。これら 3 つの数字の組合せで、n を導入することなく主軸方向に関する情報も提供出来ているのである。

この結果は 3 つの軸方向に対するオーダーパラメータを記述すれば、特に n を明示的に指定することなく、n と S を示せる可能性を示している。それに

味をしめて、違う場合を扱ってみよう。上と同様に完全配向を考えて、n の軸が xy 面内で x 軸と y 軸の中間にある場合を考えてみる。この時、それぞれの軸から見たオーダーパラメータの値は Sz=-1/2、Sx=Sy=1/4 となる。この結果は、n が xy 面にあり、 x 軸と y 軸から 45 度の方向にあることを示してはいるが、それが、 x 軸から＋ 45 度なのか、− 45 度なのかは、判断がつかない。と言うわけで、３つの軸からの S の値のみでは n の方向を一意的には指定できないことあ分かった。ところで、それぞれの軸での S とは軸に対する cos θ の２乗の平均である。このような２次の項としては、例えば、X 軸に対する $\cos\theta$ の平均に Y 軸に対する $\cos\theta$ 平均を掛け合わせたものなども考えられるはずである。つまり、３つの軸方向に関する値を３×３の行列（テンソル）に拡張することが考えられる。

$\langle\cos\theta_z\rangle = 0$ より、この項がかかった部分は 0 になる。$\cos\theta$ の平均が 0 であるということは、配向主軸がこの軸と垂直な方向にあることを示している。それ故、２乗平均の場合のように、定数を加減する必要はない。一方、配向主軸が X 軸と Y 軸の中間にある場合は、$\langle\cos\theta_x\rangle = 1/\sqrt{2}$、$\langle\cos\theta_y\rangle = 1/\sqrt{2}$ より、両方を掛け合わせたものは 1/2 になる。よって、３×３の行列は（このあたりは、きっと数学的な記述で片付ける手もあるのだけれど、物理的な意味あいをはっきりさせたいのだけれど……今ひとつはっきり感がない。）

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

$\cos\theta_x$、$\cos\theta_y$ の値は主軸が第１象限にあるのか、第２象限にあるのかで変化し、積は第１・第３象限の場合はプラス、第２・第４象限の場合はマイナスとなる。それゆえ、この手法により S と n を３×３の行列により併せて表記出来ていることになる。このような S と n の表記法をテンソルオーダーパラメータという。

数学的に、テンソルオーダーパラメータは適当な回転変換により対角成分のみ非０の行列に転換できる。また、Sz+Sy+Sx=0 という関係が成立している。一般性を求める理論ではテンソルオーダーパラメータを用いることがある。しかし、実際の実験的研究の場では通常の S と n の組み合わせを用いることが普通である。

3.1.3　２次以外のオーダーパラメータ

マジックアングルの例から分かるように２次のオーダーパラメータのみでは液晶の配向秩序を完全に表記することは出来ない。また、極性ネマチックの配向を表記するのには、そもそも偶数時のオーダーパラメータのみでは不可能である。液晶の配向をより精密に記述するためには２次のオーダーパラメーターに加え、他の次数のオーダーパラメータを組み合わせる必要がある。

オーダーパラメータ一般について、完全配向では１、ランダムでは０にな

るという要請がある。それ以外に、各次数のオーダーパラメータは、関数として互いに直交しているべきである。この要請を満たす関数形はルジャンドルの多項式として知られているもので、次のような形をしている。

$$S_1 = < \cos\theta > \tag{3.3}$$

$$S_2 = \frac{1}{2} < 3\cos^2\theta - 1 > \tag{3.4}$$

$$S_3 = \frac{1}{2} < 5\cos^3\theta - 3\cos\theta > \tag{3.5}$$

$$S_4 = \frac{1}{8} < 45\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3 > \tag{3.6}$$

通常の液晶相では n と-n は等価であり、奇数次のオーダーパラメータは 0 になる。４次のオーダーパラメータは実験的にはラマン散乱により求められる。これは、ラマン散乱が２光子過程であるためである。SHG や THG などの複数の光子か関与する測定をおこなえば、高次のオーダーパラメータを求められるはずであるが、あまり、実験結果の報告がある気がしない。

※１次のオーダーパラメータの測定は結構難しいかもしれない。完全配向の時の値が分かれば、それの対比で求まるが、そうでないと、値が出てこない。２次の場合は角度依存性から値を出せるわけだが、SHG の異方性からは、単純には配向秩序度は出てこない気がする。→岡田君に聞いてみる？