

第4章 液晶における状態の移り変わり

4.1 相転移

温度や圧力などの外場の変化にともなって、物質の状態が移り変わることを相転移という。ここまでで紹介したように、液晶には多くの相が存在する。それ故、液晶研究においては多様な相転移が観察される。相転移は物性物理学の研究対象として伝統的に興味を持たれている現象である。相転移は大きく2種類に分類されている。一つは転移時に系の状態が不連続に変化するもので、もう一つは連続的に変化するものである。

4.1.1 1次転移と2次転移

相転移点において、2つの状態の自由エネルギーは等しくなければならない。即ち、

$$G_1 = G_2 \quad (4.1)$$

である。ここで、 G_1 、 G_2 はそれぞれの相の自由エネルギーである。自由エネルギーがエンタルピーとエントロピーから構成されることより、相転移点において

$$H_1 - TS_1 = H_2 - TS_2 \quad (4.2)$$

である。相転移において、自由エネルギーは等しいとしても、エンタルピーとエントロピーが2つの相でそれぞれに等しい必然はない。2つの相においてエンタルピーとエントロピーが異なっているとしても、両者が相殺して自由エネルギーが等しくなっていれば自由エネルギーが等しいという条件は満たされる。このような時には相転移にともない、系のエンタルピーとエントロピーが不連続に変化する。この相転移を1次転移と呼ぶ。

1次転移の典型例は水の沸騰と氷結である。エンタルピーの不連続性は転移にともなう潜熱として観察される。沸騰にともなっても、氷結にともなっても大きな潜熱の出入りがある。潜熱があるため、一定の割合で系を冷却していくと転移点で系の温度降下は一時的に停止する。例えば、水を冷やして

いくと0度で氷になるが、最初に一部分が氷結し始め、だんだんと氷結部分が増え、最終的に全体が氷結すると、さらなる温度低下が始まる。

上で、水を冷却すると0℃で氷結を始めると記したが、ホコリ等を含まない清浄な水をゆっくりと冷却すると、0℃以下になっても水の状態を維持する。さらに冷却を続けると、零下のある点で氷が出来はじめ、みるみるうちに氷の結晶が成長していく。それにともない、のこされた水の部分の温度は上昇する。

転移点で、自由エネルギーが等しい上に、エンタルピーやエントロピーの値も等しい場合もある。このような相転移を高次転移と呼ぶ。エンタルピーに変化がないということは、相転移にともなう潜熱がないということである。つまり、このような相転移においては、冷却や加熱時に転移点で物質の温度が一旦は一定になることなく連続的に変化していく。

状態変化が連続的である時にも、相転移点を一意的に定めることができる。相転移点が定められるのか疑問に感じられる人もいるかと思う。この疑問に対しては2通りの回答が可能である。まず、1つめの回答は、転移の次数の定義自体でもあるのだけれど、「熱力学変数の n 次未満の微分が連続かつ有限で、 n 次微分が初めて発散もしくは不連続になる場合を n 次転移と呼び、その点を転移点とする」というものである。

ここの議論は気合いをいれて書き直し

もう一つの論点是对称性の変化に伴うものである。例えば、正方形から長方形への変形を考えよう。正方形は4回回転対称性を持っているのに対して、長方形は2回回転対称性しかない。正方形から長方形への変形は1組の辺の長さのみを変化させればよいので、連続的な変化が可能である。つまり、辺の長さの変化量はいくらでも小さくできる。しかし、極めて微小な変形があったとしても、実験的に確証は困難かもしれないが、系の対称性は不連続に変化しており、正方形であるのか長方形であるのかは原理的には問題なく決定できる。辺の長さの差を長い方の辺の長さで規格化したものを状態を示す量(オーダーパラメータ)とすると、正方形ではオーダーパラメータは0で長方形になるとオーダーパラメータは0以外の値となる。連続転移では、このように一方の相で0で、もう一方の相で0ではなくなるような、系の対称性と密接に関連したオーダーパラメータを定義できる。

連続変化のもう一つの例としてネマチックスメクチック A 相転移を考えよう。N 相でも SmA 相でも配向ベクトルの方向は同じであるが、N 相では並進対称性があるのに対して、SmA 相は周期構造故に並進対称性が破られている。この転移の場合は空間での密度の差をオーダーパラメータとする。N 相では密度は一樣でオーダーパラメータは0である。SmA 相では密度波があり、オーダーパラメータは0ではなくなる。この転移においても、オーダーパラメータの値は0から有限の値に連続的に変化できる。そして、オーダーパラメータが0でなければ、どんなに小さな値だったとしても N 相ではなく

SmA 相であり、実験的には周期的な回折スポットの出現により、その存在を確認できる。

2つの相の対称性に変化がない場合には、片方の相で0でもう一方の相で有限の値を持つオーダーパラメータを定義出来ない。例えば、液体と気体の相転移を考えると両相で並進・回転対称性は変化しておらず、これらの関連づけたオーダーパラメータを定義出来ない。通常は気体と液体の違いは密度（あるいは平均分子間距離）であるが、気体の密度は有限であり、密度変化だけからは、臨界状態の存在を考えれば、どちらの状態であるかを指定することは出来ない。それにも係わらず、液体と気体の間で相転移が確認できるのは、不連続な相転移が発生し、密度が不連続に変化するからである。つまり、系の対称性同じ場合には不連続な相転移しか起こりえない。

また、2つの相の対称性が全く異なる場合も不連続な相転移しか出現しない。例えば、正方形の格子から六方格子の状態への相転移を考えてみよう。格子位置の無限小の変形により正方形を六角形にできないのは自明のことである。

それぞれの転移の特徴対称性がらみの議論対称性が同じ場合には不連続転移しかあり得ないこと。

（混合系における相転移の問題点について）

4.1.2 液晶相間の転移と転移前駆現象

※コレステリックの発散は本当は弾性定数の話をしてからでないと持ち出せない……

4.1.3 相転移の現象論

2次相転移の転移点近傍を考えることにしよう。2次転移においては、転移のオーダーパラメータは一方の相で0で、もう一つの相では0から連続的に有限の値に変化する。今、高温側の相においてオーダーパラメータが0である状況を考える。この時、この系に対してオーダーパラメータが0でない状況が揺らぎとして出現するかもしれないが、自由エネルギーが高い状態であるが故に、そのような状態は持続せずにオーダーパラメータが0の状態に戻ってしまう。一方、転移点より低温側ではオーダーパラメータが0ではない有限の値を持つときに系の自由エネルギーは最小となっている。ここで、系の自由エネルギーをオーダーパラメータの関数として展開することを考えてみる。

$$F(S, T) = F_1 + AS + \frac{B}{2}S^2 + \frac{C}{3}S^3 + \frac{D}{4}S^4 + \dots \quad (4.3)$$

転移点近傍ではsは0に近いので、sの高次の項は（何らかの特別な理由で係数が無闇に大きくない限りは）低次の項に比べて小さくなる。それ故に、

展開を比較的低次の項のみまでで打ち切ることができる。上の式は数学的な展開なので1次の項から順に入っている。しかし、物理的要請より自由エネルギーの1次の展開項は存在すべきではない。というのは、この項があると、高温側でも0ではないオーダーパラメータを持つことになってしまうからである。また、SmA – SmC 相転移のように分子の傾く方向が違って、物理的に同一な場合には、オーダーパラメータ（この場合はチルト角）の正負で状況が等しくなるべきであり、オーダーパラメータの偶数項のみが残ることになる。

二乗項までの展開では、さすがに、興味深い知見を出してくることは出来ない。そこで、次の項である4乗の項まで考えることにする。この時、4乗の項の係数は正の値である必要がある。もし、負だとすると、オーダーパラメータが無限大になると自由エネルギーが無限小になってしまい、意味のある結果ではなくなる。4乗項、2乗項とも、その係数は温度依存性を持っていて良い。ただし、上に記したように、4乗項に関しては係数が正でないと意味がなくなるので、単純に正の一定の値をとるとして議論を進めることにする。よって、議論の対象となる自由エネルギーの表式は

$$F(S, T) = F_1 + \frac{B}{2}S^2 + \frac{D}{4}S^4. \quad (4.4)$$

となる。2乗項の係数に関しては4乗項の係数が正である限りは、正でも負でもかまわない。正の場合は上式より、オーダーパラメータが0の状態では自由エネルギーが最小になるのは自明のことである。一方、2乗項の係数が負だと0をはさんだ両側に関数の極小が出現する。

これは、物理的にはオーダーパラメータが0ではない状態が自由エネルギー最小であることを意味しており、相転移後の状態に相当する。つまり、2乗項の係数を正から負（のある値）に変化させる間で相転移が生じているのである。もう少しきっちりした議論をするために、2乗項の係数が1次の温度依存性を持っているものとしよう。これは、温度依存性に関する最低時の近似である。この時系の自由エネルギーは

$$F(S, T) = F_1 + \frac{a(T - T^*)}{2}S^2 + \frac{D}{4}S^4. \quad (4.5)$$

となる。ただし、 a は正の定数である。温度 T が T^* 以上の場合には2乗項の係数は正であり、これより、 $S = 0$ の時に系の自由エネルギーは最小になる。一方温度 T が T^* 以下の場合には、自由エネルギーの最小値はオーダーパラメータが

$$S = \pm \sqrt{\frac{a}{D}(T^* - T)} \quad (4.6)$$

の時となる。これより、 $T = T^*$ の時に S は0で温度の低下にともない、オーダーパラメータは転移点からの温度差の平方根に比例して増加することが分かる。

転移点より上を考えると、温度によらずオーダーパラメータは0となる。しかし、平衡点回りのポテンシャルを考えると、転移点より十分に上では2乗で立ち上がるのに対して、転移点近傍では4乗の立ち上がりになる。つまり、ポテンシャルのカーブが非常に緩くなるわけで、このため、系は弱い外場に対してさえ大きな応答を示すようになる。液晶を例にとると、SmA – SmC 転移点近傍ではチルト角の大きな揺らぎが観測される。特に、系がキラルで SmC が強誘電相の場合には、これは転移点近傍における大きな誘電率として観測されるものとなる。

転移点より低温側ではオーダーパラメータが0の地点は極小ではなく極大となる。そして、極小までの間にポテンシャルバリアーは存在しない。このことは2次転移には過冷却状態が存在しないことを示している。

もし、4乗項の係数が負の場合には、より高次の6乗項の係数を正にする必要がある。この場合も、2乗項の係数にのみ温度依存性を持たすことにしよう。すると、自由エネルギーは

となる。この関数系の挙動は4乗項までの挙動とは質的に異なっている。転移点より十分に高温では、確かに、オーダーパラメータが0の部分が最小で、唯一の極小点となる。しかし、温度の変化とともに、オーダーパラメータが0の部分以外に有限のオーダーパラメータが極小となる2つの位置が出来てくる。この極小の底は温度の低下とともにさがり、 T_c でオーダーパラメータが0の部分と等しくなる。熱力学的な定義より、この温度において2つの状態が共存することになり、転移点であると規定できる。2つの状態の間にはポテンシャルバリアーがある。また、オーダーパラメータが0の状態のポテンシャル形状は2乗的なものであり、2次転移のようにポテンシャルが浅くなるようなことはない。

液晶は

4.2 諸物性