

第 1 章

複屈折物体の光学

光学応用には、物質の光学的性質を示す屈折率 (refractive index) について、波長依存性も含めた理解が必須である。有機物の光学応用では、導光板 (light guide plate) や光ファイバー (optical fiber) などの等方的な材料を利用するものの他に、位相差板 (retardation film, wave plate) のように複屈折物質 (birefringent medium) を利用するものも多い。液晶ディスプレイに用いられている液晶も複屈折物質である。この章では、複屈折性とそれにより生じる現象を扱うが、その前段として屈折率の波長分散 (wavelength dispersion) の説明を行う。複屈折物質による偏光変化の計算には行列を使った計算手法がよく用いられる。それらについては、多層薄膜の行列を使った計算手法と併せて別途紹介する。

1.1 光の表記方と偏光に関する定義

電磁波 (electromagnetic wave) としての光の表記には、物理屋流儀と光学屋流儀があり、それぞれの定義により、円偏光 (circular polarized light) の符号が逆になったり、式の中の符号の正負が異なったりする。このため、どちらの表記法 (notation) を使っているかを明示しないと混乱を生じる。物理屋の波表記は次式のように座標項が正、時間項が負である。

$$E = E_0 \sin(kz - \omega t + \delta) \quad (1.1)$$

これに対して、光学屋流儀では時間項と距離項が次式の様に逆になる。

$$E = E_0 \sin(\omega t - kz + \delta) \quad (1.2)$$

このテキストでは、注意の行きとどく範囲で、光学屋流儀を用いる*¹。図 1.1 に 2 つの流儀での波を示す。初期の位相が反転しており、いずれの波も右側に進行する正弦波となっ

*¹ 光学屋定義と物理屋定義で円偏光の符号が逆になる。このため、コレステリック液晶の選択反射の掌性と螺旋線の掌性の関係が物理屋定義と光学屋定義で逆になる。多くの液晶のテキストで円偏光符号に関し

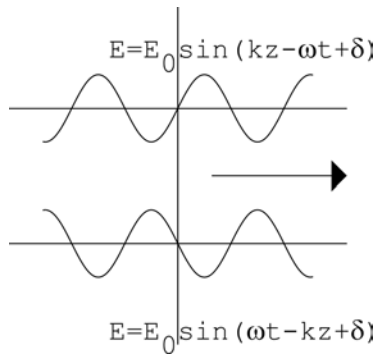


図 1.1: 波の物理屋定義と光学屋定義

ている。

1.2 光学定数と反射率

物質の光学的性質は、屈折率 n (refractive index) と消衰係数 k (extinction coefficient) を合わせた複素屈折率 $\hat{n} = n - ik$ (complex refractive index) により記述される^{*2}。

屈折率は物質中の光速（位相速度 (phase velocity)）に係わる定数で、物質中の光速 v と真空中の光速 c の間には

$$v = c/n \quad (1.3)$$

という関係がある。屈折率が n_0 と n_1 の界面での入射角 (incident angle) と屈折角 (refraction angle) の関係は、それぞれの角度を θ_0 、 θ_1 として、

$$n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1 \quad (1.4)$$

となる。

消衰係数 k は光の吸収強度に係わる定数で、スペクトル測定により求められる吸収係数 (absorption coefficient) $\alpha = -\log_{10}(T)/(2.303d)$ との間に

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} = \frac{\alpha c}{2\omega} \quad (1.5)$$

という関係がある。ただし d は試料の厚み、 T は透過率 (transmittance) である。 α は単位長さあたりの吸収の強さを示す定数で、 k は電場が 1 回振動する毎の吸収の強さの定数

て光学屋定義を使っているので、ここでも光学屋定義を用いることにした。液晶の本の中では、Ingo Dierking の Textures of Liquid Crystals では物理屋定義の円偏光を用いている気がする。

^{*2} 複素屈折率が $\hat{n} = n - ik$ と消衰係数の前の符号がマイナスなのは光を光学屋流儀で $E = E_0 \cos(\omega t - kz + \delta)$ と距離の項の符号がマイナスになっているため。物理屋定義を使う場合には複素屈折率は $\hat{n} = n + ik$ となる。

である*3。

1.2.1 垂直入射の反射率

空気界面から吸収のある物質に光が垂直入射する場合のエネルギー反射率は空気の屈折率が 1 であることより、複素屈折率 $\hat{n}$ を用いて

$$R = \left(\frac{\hat{n} - 1}{\hat{n} + 1} \right)^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (1.6)$$

となる。式から分かるように消衰係数が大きい（吸収が強い）と反射率 (reflectance) も高くなる。例えば銀の複素屈折率は可視領域で $n = 0.13$ 、 $k = 3.07$ でこれを代入すると反射率は 0.95 となる*4。金属の高い反射率は、小さな屈折率と大きな消衰係数によるものである。銀は 95% という高い反射率を誇る金属であるが、残りの 5 % ほどの光は吸収する。このため銀鏡に強いレーザーパルス照射すると、銀が蒸発して照射部分が光が抜けるようになってしまう。白金のように、空気中で酸化等の反応を生じず、また、可視領域に吸収構造を持っていない物質を粒子として、光が粒子間で多重反射するようにすると、反射毎に繰り返し光を吸収するために黒色となる。白金の光学定数は広い波長範囲で小さな n と大きな k を持つため、波長依存性の低い吸収体となっており、広い波長範囲でのスペクトル強度測定などに用いられている。

透明な物質の場合は $k = 0$ となるので、エネルギー反射率は

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (1.7)$$

で与えられる。屈折率が n_2 の物質に屈折率 n_1 の物質から光が垂直入射する場合の界面でのエネルギー反射率は

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (1.8)$$

である。 R は強度反射率で、振幅反射率は

$$r = \frac{(n_2 - n_1)}{(n_2 + n_1)} \quad (1.9)$$

となる。この式は $n_2 > n_1$ の場合には反射の位相は入射と逆位相で、 $n_2 < n_1$ の場合には同位相になる。

*3 k が同じなら、波長が長くなるほど α は小さくなる。実際、THz 程度の遠赤外の測定では、吸収が弱いために、赤外の測定に比べて厚い試料が必要となる。

*4 屈折率が 1 未満だと光速が真空中の値を超えてしまうので、相対性理論 (theory of relativity) に反しないかと不思議に思う人もいると思う。光速には位相速度と群速度 (group velocity) があり、光がパルスとして伝播するときに係わるのは群速度で、真空中の光速を越えることはない。屈折率と結びついているのは位相速度で、こちらは波面 (wave front) の動きを規定するが、これは実際の信号速度ではなく、真空中の光速より早くなってもかまわない。

1.2.2 斜入射の反射率 (oblique-incidence reflectivity)

斜入射光の反射率は入射面に対する電場の振動方向により異なった値となる。このため、入射面 (plane of incidence) に対する電場の振動方向毎に名称がつけられている。

S 偏光と P 偏光

入射面内で電場が振動する光を p 偏光と呼ぶ。電場の振動面が入射面に垂直の光を s 偏光と呼ぶ。それぞれドイツ語で平行を意味する *parallel* と垂直を意味する *senkrecht* の 1 文字目を取っている*5。

吸収がない物質 ($k = 0$) の場合、S 偏光と P 偏光の振幅反射率は次のようになる

$$\begin{aligned} r_p &= \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \\ r_s &= \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \end{aligned} \quad (1.10)$$

エネルギー反射率はこれらの 2 乗で以下のようになる。

$$\begin{aligned} R_p &= |r_p|^2 = \frac{\tan^2(\theta_1 - \theta_2)}{\tan^2(\theta_1 + \theta_2)} \\ R_s &= |r_s|^2 = \frac{\sin^2(\theta_1 - \theta_2)}{\sin^2(\theta_1 + \theta_2)} \end{aligned} \quad (1.11)$$

垂直入射の場合は、s 偏光と p 偏光には物理的に区別はないはずであるが、垂直入射で s 偏光のみ符号が負となる。p 偏光は垂直入射で符号が正であるが、途中で符号が負へと反転する。垂直入射では s 偏光と p 偏光は物理的に同一であるにも関わらず符号が反転するのは、面での反射によりは z 軸の符号が反転して座標軸が右手系 (right-handed system) だったものが左手系に反転するのを、反射後の座標も右手系に保持するために、x または y の一方の符号を反転しているためである*6。物理屋流儀では、垂直入射時の s 偏光と p 偏光の物理的同一性から、両者の符号は同じに取る。このとき、反射後の座標は掌性 (handedness or chirality) が変化している。

入射角の増加とともに、図 1.2 に示すように s 偏光の反射率は単純に増加する。一方、p 偏光の反射率はある角度までは減少し、 $\tan \theta = n_2/n_1$ となる角 (ブリュースター角 : Brewster angle) で 0 となった後に、増加に転じ、最終的に 1 となる。

*5 英語だと両方とも p になってしまう……。s 偏光の s は垂直の s と覚えても良いかも知れない。

*6 右手系は右手の親指、人先指、中指を違いに直交するようにしたときに、それぞれの指の指す方向を親指から、x 軸、y 軸、z 軸の正の方向とする座標軸体系。左手系はそれを左手で行った体系。両者は鏡像関係にある。

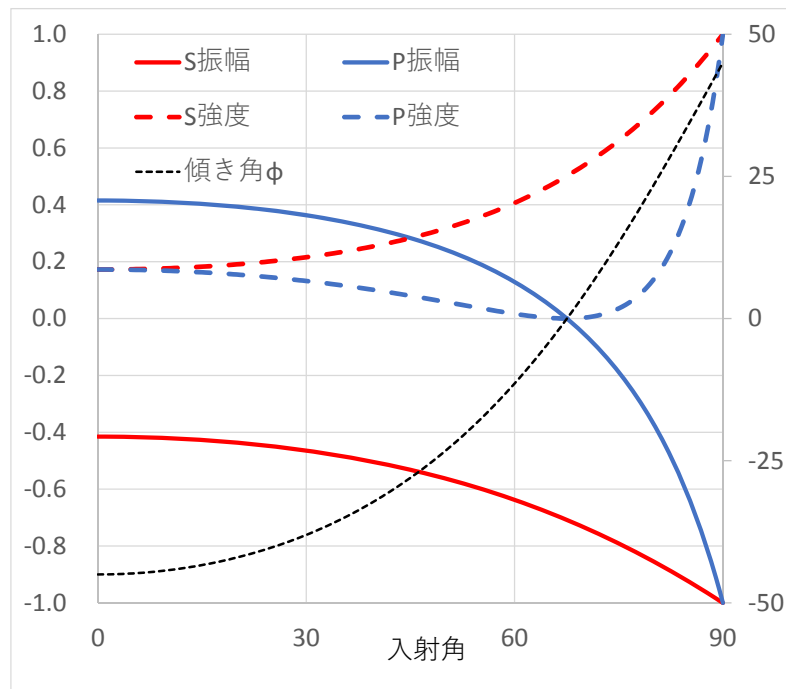


図 1.2: 斜入射の反射率。この図は、屈折率 2.42 (ダイヤモンド) で計算している。普通のガラスの屈折率は 1.5 程度で、垂直入射の反射率は 4% 程度である。

ブリュースター角を挟んで p 偏光の位相は $-\pi$ から 0 に変化する。図 1.3 にブリュースター角を挟んでの反射の様子を示した。反射光は入射光により物質中に誘起された振動双極子 (oscillating dipole) からの放射により生じる。ブリュースター角では、振動方向は出射角と等しく出射方向からは振動はみられない。このため、反射光は存在出来ない。またブリュースター角を挟んで、振動方向が反転する。これがブリュースター角で出射波の位相が反転する物理的機構である。ブリュースター角で、p 偏光の位相は反転するが、p 偏光の反射率も 0 となるため、45 度方向の直線偏光を入射した場合は、図 1.2 に黒破線で示したように、ブリュースター角に近づくにつれて、偏光面が水平になり、ブリュースター角を過ぎると傾き方向が反転する。偏光状態の変化に飛びはない。

吸収がある場合

吸収のない屈折率 n_1 の媒体から吸収のある屈折率 $\hat{n}_2$ の媒体への入射でも、S 偏光と P 偏光での反射率に差はでる^{*7}。P 偏光はある角度で反射率が最小となるが、吸収がない場合とは異なり有限の反射率を示す。

^{*7} n_1 の方が複素屈折率表記でないのは、一方は透明な物質でないと、そもそも界面まで光がまっとうに到達しないため。薄膜の場合は、こちらにも複素屈折率を用いる必要が生じる。

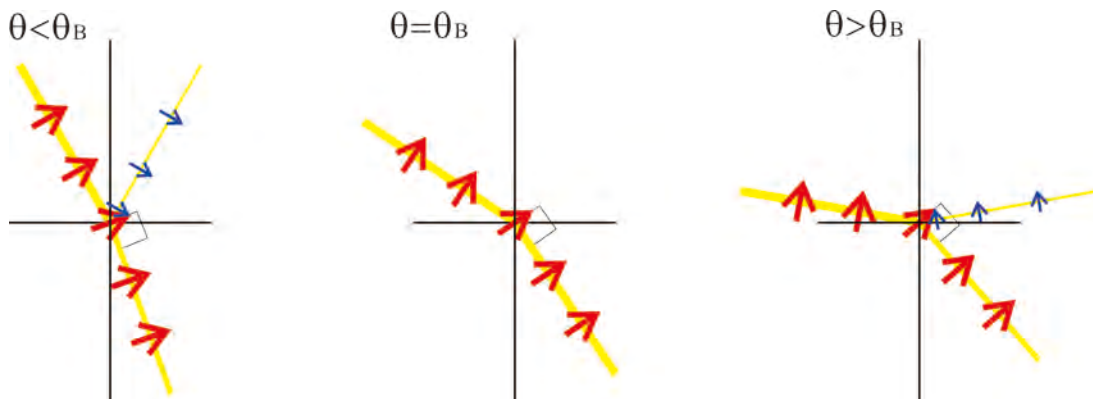


図 1.3: ブリュースター角を挟んでの変化。

1.3 屈折率と誘電率

光は電磁波である。そして、物質の電磁波に対する性質は誘電率により定る。当然、光と物質の相互作用も誘電率により定っているのだけれども、光学は電磁気学の成立以前に発達したために、物質定数が誘電率ではなく屈折率が標準的に用いられる。もちろん、電磁波としての光の記述も可能であり、その式と光学として発達した式の比較から屈折率と誘電率の変換が可能である*⁸。

電磁気学によれば、真空中の光速 c は、真空の誘電率 (permittivity of free space) を ϵ_0 、真空の透磁率 (permeability of free space) を μ_0 として

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (1.12)$$

で与えられる。また、比誘電率 ϵ (relative permittivity) の物質中の光速は $v = c/\sqrt{\epsilon}$ となる。一方、光学の分野では、物質中の光速は、物質の屈折率を n として、 $v = c/n$ である。両者を比較すると、 $n = \sqrt{\epsilon}$ という関係が成立する。物質の比誘電率に関しても、エネルギーの吸収を含めた複素比誘電率 $\hat{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ が用いられる。複素屈折率と複素誘電率の間には以下の関係が成立する。

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= n^2 - k^2 \\ \epsilon_2 &= 2nk \end{aligned} \quad (1.13)$$

*⁸ 現在の教科書では、ほぼマクスウェルの方程式からフレネルの反射の式を導く流れになっている。でも、フレネルが反射の式を導いた時点では、マクスウェル方程式は知られていなかったので別の経路で導いているはずだ。

逆に比誘電率から屈折率を導く式は次のようになる。

$$\begin{aligned} n &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \\ k &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \end{aligned} \quad (1.14)$$

1.4 屈折率の波長分散

光は電磁波の一種であり、電場と磁場が振動を繰り返しながら伝播する。透明な物質では最終的なエネルギーの授受はないけれども、物質中の光速が真空中と異なるのは、物質と光の相互作用の結果である。光と物質の相互作用を考えると、多くの物質が非磁性で、透磁率の値も限りなく 1 に近いのに対して、比誘電率の値は 1 とは大きく異なることから想像できるように、電磁波の電場成分が物質との相互作用を担っている。

電場成分に注目すると、それぞれの電磁波の周波数で振動する交流電場であり、この電場により物質が応答することが誘電率の起源である。物質の応答機構は大きく、電子雲の歪みによるもの、原子（イオン）の変位によるもの、分子の方向変化によるものがあり、それぞれ電子分極 (electronic polarization)、原子（イオン）分極 (atomic polarization、ionic polarization)、配向分極 (orientational polarization) と呼ばれている。電子分極は電場により電子雲が平衡位置から変位するもので、変位に対する復元力が存在する。原子分極は極性のある原子が外部電場により平衡位置から変位するもので、変位に対する復元力が存在する。一方配向変化には復元力は存在しない。

3 種類の分極機構は、低周波極限ではいずれも電場に応答するが、高周波の極限では系の応答が間に合わなくなるため、誘電率には寄与しない。物質の誘電率は高周波極限では 1 となる。分極が外場に応答出来なくなる周波数は分極機構に依存する。低周波側から配向分極、原子分極、電子分極となっており、これら 3 つの分極機構が存在する系の誘電率の電場依存性は図 1.4 のようになる。原子分極と電子分極には復元力があるので、いわゆる共鳴構造 (resonance structure) があるのに対して、配向分極には復元力がないために共鳴はない。

1.5 誘電率の古典的理論

誘電率の周波数依存性を理論的に扱うのには 3 通りの方法がある。一番目の方法は、物質を古典的振動子、光を電磁波として扱う古典論。2 番目の方法は、物質にはシュレディンガー方程式を適用するが光は電磁波として扱う半古典論 (semiclassical theory)。そして 3 番目の方法は物質も光も量子論で扱う完全な量子論である。量子論を用いるやり方が

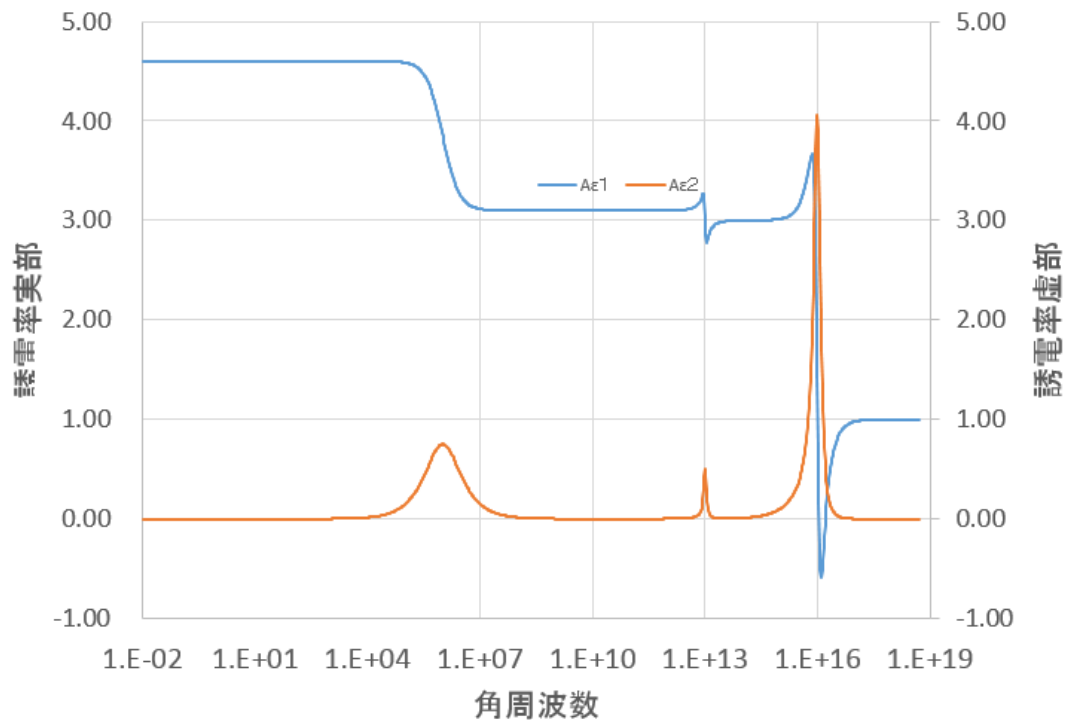


図 1.4: 誘電率の周波数依存性。横軸は対数スケール。図には緩和は 3 つしか記されていないが、それぞれの緩和は実際に存在する複数の緩和をまとめて表現したものである。たとえば、原子分極は分子の赤外吸収スペクトルに対応するものであるが、2 原子分子を除いては、赤外領域には必ず複数の吸収ピークが存在している。

2 つあるのは、シュレディンガー方程式 (Schrödinger equation) は、そのままでは粒子数の変化に対応出来ないためである。光の吸収や放出を考えると、電子や原子はエネルギー準位を変化させるだけだが、光子の方は吸収・放出の前後で数が変化する。そこで、物質のエネルギー準位はシュレディンガー方程式で扱い、光に関しては古典的な電磁波として扱わざるをえない。量子論で粒子数の変化を扱うためには、場の量子論 (quantum field theory) を用いる必要がある^{*9}。

原理的には、どの理論でも物質の光学的性質を記述出来るが、その記述の複雑さや必要とする背景知識には違いがある。ここでは、もっとも単純な古典的モデルで話を進める。

^{*9} 場の量子化をイメージで説明してみよう。調和振動子 (harmonic oscillator) の波動関数はエネルギーが量子数に線形に変化していく。量子数の増加はシュレディンガー方程式の枠組みでは、振幅の不連続な増加という物理的な意味を持つが、振動を引き起こしているものを擬似的に粒子と考えると、この粒子の数が変化しているという認識も可能になる。この場合には、調和振動という場を量子化することによりフォノンという粒子が出現する。同様に、光子や電子を作り出す場を考えて、それを量子論的に扱えば、粒子の増減を記述できる枠組みとなる。

1.5.1 古典的モデル

古典的モデルでは物質を電荷のある振動子 (oscillator)、光を電磁波として扱う、上にも記したように、光は電場と磁場の波であるが、物質との相互作用は電場が主体であるため、電場による部分のみを考える。1 つの振動子に光（交流電場）がかかった時の応答は次の運動方程式 (equation of motion) で与えられる。

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -m\omega_0^2 r - m\gamma \frac{dr}{dt} - eE \quad (1.15)$$

この方程式は強制減衰振動の方程式で、解は一般解と特解を組合わせて与えられる。しかし、入射光に対する物質の応答という観点からは、定常光照射下の定常状態では、減衰項 (damping term) の効果により、初期応答は影響を及ぼさずに、初期状態によらず外部電場と同じ周期で動く応答のみとなる。このため、 r を外部電場と同じ周波数成分の $re^{i\omega t}$ として、これを上の方程式に代入して振幅を求める。

強制減衰振動の扱いに慣れていない人のために、以下に単振動から強制減衰振動までの扱いを簡単に紹介する。

単振動

単振動の運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$$

で与えられる。ここで、

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

とすると、運動方程式は

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega_0^2 x$$

となる。この方程式の一般的な解を三角関数で書くと

$$x = a \cos(\omega_0 t - \delta)$$

となる。一方これを $x = e^{\alpha t}$ の指数関数の形式で書くと、方程式に代入して

$$\alpha^2 e^{\alpha t} = -\omega_0^2 e^{\alpha t}$$

より、 $\alpha = \pm i\omega_0$ であり、一般解は

$$x = Ae^{i\omega_0 t} + Be^{-i\omega_0 t}$$

となる。いずれにせよ、一定の周期での単振動となる。

1.5.2 減衰振動

運動方程式は速度に比例する抵抗が加わった

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx - B \frac{dx}{dt}$$

である。ここで、 $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ および $2\gamma = \frac{B}{m}$ と置くと式は

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0$$

となる。ここで、解として $x = e^{\alpha t}$ を仮定して代入すると、

$$(\alpha^2 + 2\gamma\alpha + \omega_0^2) e^{\alpha t} = 0$$

より

$$\alpha^2 + 2\gamma\alpha + \omega_0^2 = 0$$

$$\alpha = -\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2}$$

となる。これを 3 つの場合に分けて扱う。 $\gamma^2 < \omega_0^2$ の場合 $\sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2} = \omega' < \omega_0$ とすると、

$$x(t) = Ae^{-\gamma t + i\omega' t} + Be^{-\gamma t - i\omega' t} = \alpha e^{-\gamma t} \cos(\omega' t - \delta)$$

であり、固有振動よりは低い周波数で振動しながら減衰していく運動となる。

$\gamma^2 > \omega_0^2$ の場合 $\sqrt{\gamma^2 - \omega_0^2} = \gamma' > 0 (< \gamma)$ と置くと、

$$x(t) = c_1 e^{-\gamma t + \gamma' t} + c_2 e^{-\gamma t - \gamma' t}$$

と振動せずに減衰する状態となる。

$\gamma^2 = \omega_0^2$ の場合の一つの解は $e^{-\gamma t}$ であるが、もう一つの解として、 $te^{-\gamma t}$ を含めると、

$$x(t) = (c_1 + c_2 t) e^{-\gamma t}$$

となる。これらは初期条件に依存し、最初の項は有限の振幅から速度 0 でスタートした状態に、2 番目の項は、原点からある速度で飛出した状態に対応している。

強制振動

運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx + F_0 \cos \omega t$$

ここで、

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}, f_0 = F_0/m$$

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m}, f_0 = \frac{F_0}{m}$$

とすると運動方程式は

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega_0^2 x = f_0 \cos \omega t$$

となる。この式の解は右辺を 0 とおいた斉次（せいじ）方程式の一般解と非斉次方程式の特解の輪となる。斉次方程式に一般解は減衰のない単振動なので、 $x_h = \alpha \cos(\omega_0 t - \delta)$ となる。特解を $x_p = c \cos \omega t$ と仮定して運動方程式に代入すると

$$c(\omega_0^2 - \omega^2) \cos \omega t = f_0 \cos \omega t$$

であり、 $\omega \neq \omega_0$ の時は $c = \frac{f_0}{\omega_0^2 - \omega^2}$ で最終的な解は

$$x(t) = \alpha \cos(\omega_0 t - \delta) + \frac{f_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos \omega t$$

となる。これは、固有周期での振動に独立に、周期外力による振動が重畳した状態を表している。

一方、 $\omega = \omega_0$ の時は、 c が無限大になってしまうので、上記の特解は使えない。そこで、特解として $x_p = t(c_1 \cos \omega_0 t + c_2 \sin \omega_0 t)$ を仮定して、式に代入すると $c_1 = 0$ 、 $2c_2 \omega_0 = f_0$ となる。これより

$$x(t) = \alpha \cos(\omega_0 t - \delta) + \frac{f_0 t}{2\omega_0} \sin \omega_0 t$$

と解が求められる。長い時間の後には、初期振幅によらず、振幅が ∞ に発散する。

減衰強制振動

運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx - \alpha \frac{dx}{dt} + F_0 \cos \omega t$$

であり、ここで $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 、 $\mu = \frac{\alpha}{2m}$ 、 $f_0 = \frac{F_0}{m}$ と置くと

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\mu \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = f_0 \cos \omega t$$

とまとめられる斉次式の一般解は $\omega' = \sqrt{\omega_0^2 - \mu^2}$ とおいて

$$x_h = Be^{-\mu t} \cos(\omega' t + \phi)$$

となる。ここでは、減衰が強くなく、振動しながら減衰する場合のみを考えている。方程式の解として $x_p = A \cos(\omega t - \delta)$ を仮定する。すると上の式の左辺 (LW) は

$$\begin{aligned} LW &= \omega_0^2 A \cos(\omega t - \delta) - 2\mu\omega A \sin(\omega t - \delta) - \omega^2 A \cos(\omega t - \delta) \\ &= (\omega_0^2 - \omega^2) A \cos(\omega t - \delta) - 2\mu\omega A \sin(\omega t - \delta) \\ &= \{(\omega_0^2 - \omega^2) \cos \delta + 2\mu\omega \sin \delta\} A \cos \omega t + \{(\omega_0^2 - \omega^2) \sin \delta - 2\mu\omega \cos \delta\} A \sin \omega t \end{aligned}$$

であり、これより

$$\begin{aligned} \{(\omega_0^2 - \omega^2) \cos \delta + 2\mu\omega \sin \delta\} A &= f_0 \\ \{(\omega_0^2 - \omega^2) \sin \delta - 2\mu\omega \cos \delta\} A &= 0 \end{aligned}$$

の二つの式が導かれ、

$$\begin{aligned} A \cos \delta &= \frac{f_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\mu\omega)^2} \\ A \sin \delta &= \frac{f_0 (2\mu\omega)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\mu\omega)^2} \end{aligned} \tag{1.16}$$

が導かれる。

余弦項は外力と同じ位相で振動する成分、正弦項は 90 度異なる位相の振動成分となる。振幅は

$$A = \frac{f_0}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\mu\omega)^2}}$$

位相遅れは

$$\tan \delta = \frac{2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

で表される。一般解は $x(t) = Be^{-\mu t} \cos(\omega' t + \phi) + A \cos(\omega t - \delta)$ となるが、長時間経過後は第 1 項は 0 となり、外力と同周期で振動する部分が問題となる。

上記の計算は三角関数を用いて行ったが、指数関数でも計算は可能である。外力を指数で $\frac{d^2x}{dt^2} + 2\mu\frac{dx}{dt} + \omega_0^2x = f_0e^{-i\omega t}$ のように表示する。この時に、解を $x_h = A'e^{-i(\omega t - \delta)} = A'e^{i\delta}e^{-i\omega t} = Ae^{-i\omega t}$ と仮定し代入すると $-A\omega^2e^{-i\omega t} - Ai2\mu\omega e^{-i\omega t} + A\omega_0^2e^{-i\omega t} = f_0e^{-i\omega t}$ となり、これより $A\{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\mu\omega\} = f_0$

$$A = \frac{f_0}{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\mu\omega}$$

$$= \frac{\{(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\mu\omega\} f_0}{\{(\omega_0^2 - \omega^2) - 2i\mu\omega\} \{(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\mu\omega\}} = \frac{\{(\omega_0^2 - \omega^2) + 2i\mu\omega\} f_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\mu\omega)^2}$$

である。この実数部と虚数部を見ると

$$Re(A) = \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) f_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\mu\omega)^2}$$

$$Im(A) = \frac{2\mu\omega f_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\mu\omega)^2}$$

となり、先ほどの余弦項と正弦項に対応している。

囲みの前の式に関して、外部電場を

$$E = E_0 \exp(i\omega t) \quad (1.17)$$

とすれば、変位 (displacement) も、外場に対する位相遅れの成分も含めて、

$$r = r'_0 \exp(i(\omega t + \delta)) = r'_0 \exp(i\omega t) \exp(i\delta) \equiv r_0 \exp(i\omega t) \quad (1.18)$$

となる。この式を上の方方程式に代入して、微分計算をすると、式は

$$-m\omega^2 r_0 \exp(i\omega t) = -m\omega_0^2 r_0 \exp(i\omega t) + im\gamma r_0 \exp(i\omega t) - eE_0 \exp(i\omega t) \quad (1.19)$$

となり、これより、 r_0 を求めると

$$r_0 = \frac{-eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (1.20)$$

となる。

単位体積中の双極子密度を N とすると、分極は

$$P = -Ner_0 \quad (1.21)$$

なので、これより

$$\epsilon_0 \epsilon E_0 = \epsilon_0 E_0 + P = \epsilon_0 E_0 + \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} E_0 \quad (1.22)$$

となり、両辺を $\epsilon_0 E_0$ で割ると比誘電率は

$$\hat{\epsilon} = 1 + \frac{Ne^2/m\epsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.23)$$

となる。これを実数部 ϵ_1 と虚数部 ϵ_2 に分けると

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \\ \epsilon_2 &= \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \end{aligned} \quad (1.24)$$

である。この式は単一の分極機構による誘電率の表式である^{*10*11}。

1.6 分散

図 1.5 に屈折率の波長分散 (wavelength dispersion) の一例を示した。この例では、共鳴波長 (周波数) を 300nm とし、それより短波長側 (高周波側) には共鳴要素はないものとしている。図 (a) にたいして、図 (b) では $Ne^2/m\epsilon_0$ の値を 1/3 にしている。その結果、吸収の強度は低く、また長波長側の屈折率も小さな値となっている。

屈折率は共鳴波長の向けて大きくなっていく。このように短波長側ほど屈折率が大きくなる領域のことを正常分散 (normal dispersion) と呼ぶ。共鳴波長より短波長側に短波長ほど屈折率が小さくなる領域があり、この領域は異常分散 (anomalous dispersion) と呼ばれている。そして、屈折率が 1 未満となっている^{*12}。

積分吸収強度と吸収帯の低エネルギー側と高エネルギー側の屈折率差との間には関係がある。積分吸収強度 (absorption strength(intensity)) が強いほど、その吸収帯を挟んでの屈折率差が大きくなる^{*13}。

^{*10} この式は気体のように粒子密度が低く、粒子の分極により生じた電場が他の粒子に影響を与えない前提で導かれたものである。液体や液晶などの凝集体 (condensed matter) では他の粒子の電場の影響により実効電場が異なる。このため共鳴周波数が、この式より低周波側にずれるが、その値を使えば、式の形状は変わらない。

^{*11} この式は電子分極と原子 (イオン) 分極については、パラメータを変えて、そのまま使える。配向分極については、 $\omega_0 = 0$ として適用使用とすると頭の痛い状況が出現する。配向分極については

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= \epsilon(\text{inf}) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\text{inf})}{1 + \omega^2\gamma^2} \\ \epsilon_2 &= \frac{(\epsilon(0) - \epsilon(\text{inf}))\omega\gamma}{1 + \omega^2\gamma^2} \end{aligned} \quad (1.25)$$

という式で計算している。

^{*12} 前にもふれたように、この光速は位相速度であり、相対性理論に反するものではない。X 線領域も屈折率は 1 よりわずかに小さく、これを利用して物質側から X 線を入射して界面で全反射させて表面の原子 1 層レベルの配置を測定する芸がある。

^{*13} それ故、同じ物質の屈折率 (あるいは誘電率) が、2 つの周波数で大きく異なる場合には、その 2 つの周

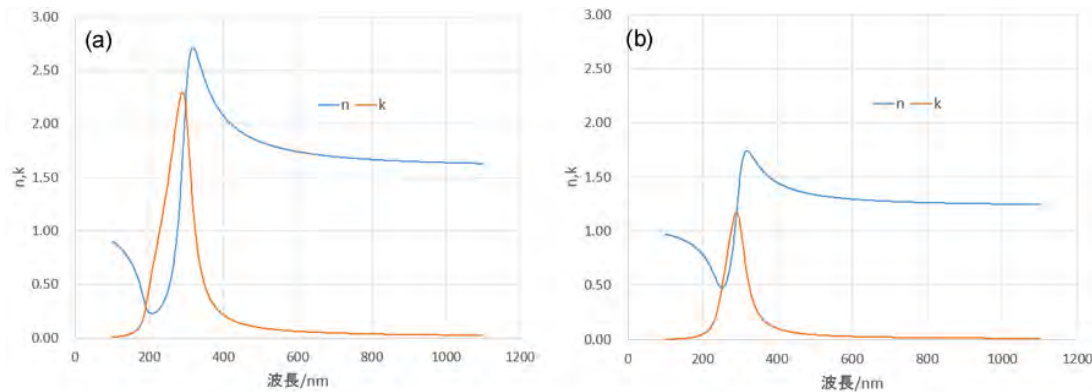


図 1.5: 古典的モデルに基づいて計算した屈折率と消衰係数の波長依存性。

1.7 波長分散の指標

古典論による屈折率の分散の議論は、実際の分子や原子の構造とは直接の関係がない理論的なものではあるが、実際の物質でも、ある波長で吸収をもち、それより長波長側では、波長が長くなると屈折率が低下する波長分散がみられる。屈折率に波長依存性があると、その物質でレンズを作った時に、焦点距離が波長により異なってしまい結像性能が低下する。現実の物質では、必ず波長分散はあるが、分散の程度は物質により異なるため、レンズ設計では、異なる種類の材料を使って、波長分散を打ち消すように組み合わせることが行われている。このためには、個々の物質の波長分散が正確に知られている必要がある。

1.7.1 アッベ数 (Abbe ('s) number)

屈折率測定には、波長の定まった光源が必要となる。歴史的には気体の放電光源がこのために使用されていた。気体の放電光源 (discharge source) のいくつかの波長にはアルファベットの記号が割振られている。その中で大文字のものは、元々はフラウンホーファー (Fraunhofer) が太陽のスペクトル中に見いだした暗線 (Fraunhofer lines) に割り振ったものである^{*14}。波長分散の程度を示す指標としては、アッベにより提唱されたアッベ数がよく用いられていた。アッベ数のオリジナルの定義は

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (1.26)$$

波数の間に吸収帯が存在するはずである。

^{*14} その後、別の研究者により、小文字で新に割振られたものが存在する。

である。ここで n_D 、 n_F 、 n_C はフラウンフォーファーの D 線 (589.3nm)、F 線 (486.1nm)、C 線 (656.3nm) の屈折率である。しかし D 線は二重線であることもあり、D 線の代りにヘリウムの d 線 (587.56nm) の屈折率を用いた ν_d やより短波長側に重きを置いた ν_e など使われている。

アッペ数は波長分散の傾向を示すものではあるが、全ての波長域の屈折率を与えるものではない。いくつかのスペクトル線以外の波長の屈折率を知るためには補間操作が必要となる。数学的に適当なべき関数 (power function) で補間式 (interpolant) を作ることは不可能ではないと思うが、一般には上記の古典的なモデルから求めた近似式 (approximate formula) が用いられている。

1.7.2 セルマイヤ-の近似式

先ほどの比誘電率の理論式で、共鳴より十分長波長側で吸収がない場合には、消衰係数は 0 なので、複素誘電率と複素屈折率の関係式より $\epsilon_2 = 0$ と $\epsilon_1 = n^2$ という 2 つの式が成立する。共鳴から十分に離れた領域では $(\omega_0^2 - \omega^2)^2 \gg \gamma^2 \omega^2$ なので

$$\epsilon_1 = n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (1.27)$$

となる。周波数を波長に書換えると、

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{(2\pi c)^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2)} \quad (1.28)$$

さらに、波長依存のない部分を定数項としてまとめ、また、より高周波側に存在する共鳴による屈折率の寄与を考えると、

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} \quad (1.29)$$

となる。これがセルマイヤ-の分散式 (The Sellmeier equation) である^{*15}。

可視領域の長波長側では近赤外領域にある吸収の高エネルギー側の逆分散の影響も考える必要があることがある。このためセルマイヤ-の分散式では次式のように 2 つ以上の共鳴成分を入れた式を用いる場合もある。

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} + \frac{B\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_1^2)} \quad (1.30)$$

^{*15} セルマイヤ-の分散式の英語を Web で調べたら、Cell Meyer of the dispersion equation というのも出てきた。一瞬、何をやっているのか理解できなかった。

1.7.3 コーシーの式

セルマイヤ-の式は屈折率の 2 乗に対するフィッティングであり、少しばかり使いにくいところもある。そこで、セルマイヤ-の式にさらに近似を用いてより簡単な式の導出が行われている。

$$n = \sqrt{n_{\infty}^2 + \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)}} = n_{\infty} + \frac{1}{2} \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} = n_{\infty} + \frac{1}{2} \frac{A}{(1 - \lambda_0^2/\lambda^2)} \quad (1.31)$$

さらに

$$n = n_{\infty} + \frac{1}{2} \frac{A}{(1 - \lambda_0^2/\lambda^2)} = n_{\infty} + \frac{A}{2} + \frac{A}{2} \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} + \frac{A}{2} \frac{\lambda_0^4}{\lambda^4} = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \dots \quad (1.32)$$

とまとめられ、最終的には

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (1.33)$$

これがコーシーの式 (Cauchy's dispersion formula) である。

光学硝子メーカーのカatalogには、セルマイヤ-やコーシーの係数が掲載されているものが多い。

1.8 直線偏光 (linearly polarized light) と円偏光

一つの波長のみを含む光を考えよう。

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz + \delta) \quad (1.34)$$

上の式では波の振動面は考えていないので、それを X 方向と Y 方向の成分に分けて記述する。

$$\begin{aligned} E_x &= E_{x0} \cos(\omega t - kz + \delta_x) \\ E_y &= E_{y0} \cos(\omega t - kz + \delta_y) \end{aligned} \quad (1.35)$$

$E_{x0} = E_{y0}$ で、 $\delta_x = \delta_y$ の場合には、x 軸と y は同振幅、位相で振動しており両者の合成は、図 1.6 に示すように軸から 45 度傾いた直線偏光となる。それに対して、両方の波の位相が異なる場合には、膨らんだ軌跡を描くような波となる。

図 1.7 に 2 つの波の位相差と生じる軌跡の状態を示した。位相差が増加し $\pi/2$ となると、軌跡は正面からみて円を描くようになる。この状態を円偏光と呼ぶ。直線偏光子を通して円偏光を観察しても、光強度は角度に依存せず一定であるため、無偏光状態と見た目の区別は付かない。しかし、円偏光は適切な位相差板により完全な直線偏光への変換が

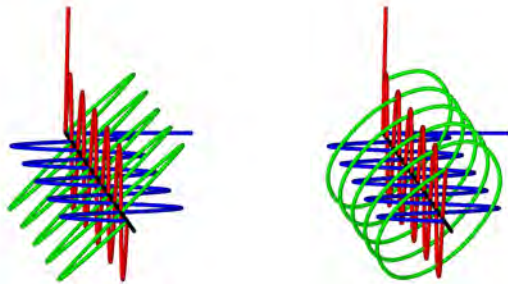


図 1.6: x 軸と y 軸で位相差が同じ場合 (左) と異なる場合 (右) の偏光状態

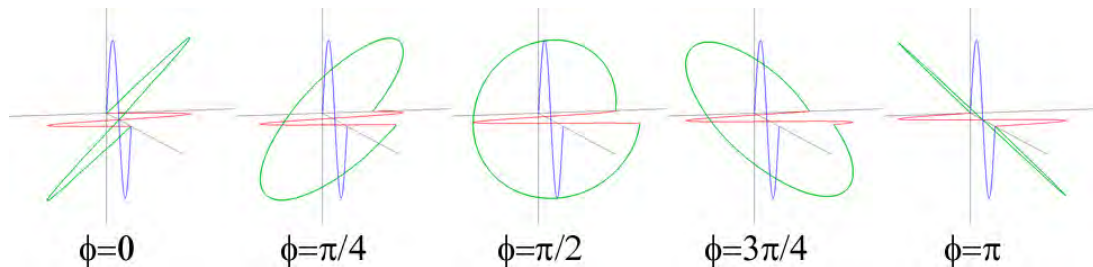


図 1.7: 位相差変化と波の形状の変化

可能であり、純粋な偏光状態である。位相差が π の場合は、直線偏光となるが、振動面は最初の直線偏光とは 90 度回転している。これら以外の位相差の場合は、軌跡は楕円を描き、楕円偏光 (elliptically polarized light) と呼ばれている。直線偏光子を通して楕円偏光を観察すると、直線偏光と自然光が混ざった状態との区別が困難であるが、この状態も、純粋な偏光である。

図では、横方向の波を紙面奥側に移動することにより位相差をつけている。つまり、垂直 (y 方向) の波の位相が進んでいる。位相差が $\pi/2$ の状態に着目すると、緑の線は右ネジのラセンとなっている。また、波が手前方向に進行するとすれば、緑の線と進行方向に垂直な面の接する点は時計回りに移動する。これが、光学屋定義の右円偏光である^{*16}。

^{*16} 光学屋の定義では進んで来る光を見ながらある面での電場ベクトルの回転が時計回りなら右円偏光となる。これに対して、物理屋の定義では、去って行く光を見て、ある面での電場ベクトルの回転が時計回りなら、右円偏光とする。この時、ある瞬間での電場ベクトルの空間分布は左ネジになっている。この点だけからは、右ネジとなる光学屋流儀の定義の方がすっきりくる気もするのだけれども、電流と磁場に関する右ネジの法則を考えると、物理屋の円偏光符号定義の方が、電場の回転方向と流れの方向が右ネジの法則と合致するので気分がよい。

1.9 光学的等方体と異方体

水や空気、ガラスなどの物質の屈折率は光の進行方向や偏光方向によらず同じ値を示す。このような媒体を光学的等方体 (optically isotropic) と言う。それに対して液晶のように、光の進行方向や偏光方向により屈折率が変化する媒体を光学的異方体 (optically anisotropic) と呼ぶ。

誘電率テンソル (permittivity tensor) は 3×3 の 2 階テンソル (second rank tensor) で座標変換により対角化できる。電場 E と電束 D の間には $D = \epsilon E$ の関係がある。光学的等方体では ϵ はスカラー量となるので、 D と E は平行になるが、異方体では ϵ の値が主軸方向で異なるため、 D の方向は E とは異なる。両者の食い違いは光線の進行方向と波面法線方向の違いをもたらす。

屈折率は誘電率から求められることを考えると、誘電率に異方性がある物質では屈折率も異方性を持つことになる。誘電率と同様に直交する 3 つの軸方向の屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z を定められる。光学的等方体では、これら 3 つの屈折率が等しく、異方体では値が異なる。

光学的異方体には 2 つの状況が考えられる。1 つは、 $n_x = n_y \neq n_z$ のように 1 つの軸の屈折率が他の 2 つと違うもので、このような物質は光学的 1 軸性 (optically uniaxial) と呼ばれている。光学的 1 軸性物質で、 $n_x = n_y < n_z$ の物質は正の光学的 1 軸性、 $n_x = n_y > n_z$ の場合は負の光学的 1 軸性と呼ばれる。もう 1 つは 3 つの次項方向の屈折率が全て異なった値を持つもので、これは光学的 2 軸性 (optically biaxial) と呼ばれている^{*17}。光学的 2 軸性物質では $n_x < n_y < n_z$ となるように軸方位を設定する。

1.10 固有偏光

光軸が入射面 (zx 面) に平行な光学的 1 軸性物体に面に垂直に直線偏光を入射する場合を考える。偏光面の z 軸からの角度が 0 度か 90 度以外の場合には、入射光は 2 つの屈折率 n_x と n_z を感じ、2 つの速度で物質中を進行するため、進行につれて、波面の位置にずれが生じ、その結果偏光状態が変化していく。しかし、偏光面の z 軸からの角度が 0 度の場合には n_z のみを、90 度の場合には n_x のみを感じるためにそれぞれの屈折率により規定された一つの速度で物質中を進むため、偏光状態は変化せず直線偏光のまま物質中を進行する。このように、物質中を進行するときに偏光状態が変化しない光を固有偏光と呼ぶ。複屈折物質中の光の進行は入射光を固有偏光に分けて考えると議論がしやすい。図 1.8 に複屈折物質中を透過する偏光変化を示した。左側は偏光状態をそのまま示したもので、両

^{*17} この 2 軸とは、屈折率が偏光方向によらず一定で、その方向に進む光にとっては、物体が等方的に感じられる「光軸」が 2 本あるということを意味している。

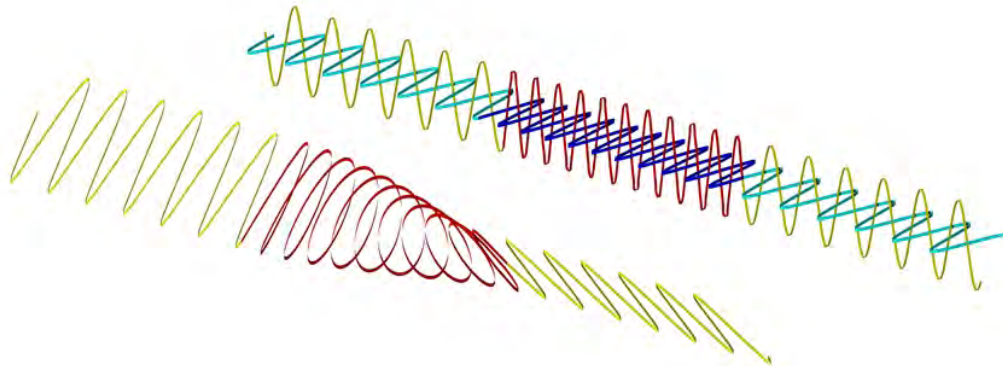


図 1.8: 固有偏光に分離する

側の黄色い領域は等方性物質、真中の赤い領域が複屈折物質である。斜め 45 度程度の直線偏光が、物質中で形状を変えて、出射側では、ほぼ反対側に傾いた偏光となっている。右側は、同じ状況を固有偏光に分解して描いたものである。複屈折物質中でも光は 2 つの固有直線偏光として伝播しており、出射時のそれぞれの固有偏光の位相差から出射偏光の状態を容易に求められる。

固有偏光は便利な概念であるが英語の文献にはあまり出てこない用語であるようである^{*18}。光にとっても見れば、固有偏光というのは人間が勝手に光の成分を分けてつけた物で、そんな具合に分れて進行しているつもりはないというところかもしれない^{*19}。

砂糖水のように旋光性 (optically active) のある複屈折のない物質では直線偏光は進行と共に傾き面が変化してしまうために、固有偏光ではなく、左右の円偏光 (circularly polarized light) が固有偏光である。左右円偏光の屈折率が異なり、両者の位相差 (phase

^{*18} 結晶工学：森北出版株式会社 1975 年では 112 頁では固有偏光ではなく特有偏光という言葉が使われている。136P では、ジョーンズ計算の中で eigen vector が光強度を表す eigen value とともに使われ、固有偏光、固有値と記されているが、eigen vector は意味が広すぎると思う。そして、p164 では、allowed vibrations, vibrations privilegies には定った訳語がないとしながら、訳語として固有偏光を当てている。なお、この部分によると、国内で固有偏光の外国語表記として eigenpolarization という用語が使われているが、外国文献での使用例がないことも記されている。なお、現時点で固有偏光の英訳を探すと intrinsic polarization という言葉も出てくるが、その発祥はよく分らない。あまりに不思議だったので、Field Guide to Polarization(SPIE PRESS) やら Introduction to Modern Optics DOVER やら、ヘクトの教科書も眺めたのだけれども、固有偏光に相当する用語が見つけられていない。たとえば、ヘクトでは日本語訳部分で「異常波は試料中を正常波より早く進む」という表現 (2 巻 P105) を使っており、英語ではさっと e-wave と o-wave という言葉が使われていたりする。一方、T. Scharf の本では eigenpolarization という用語が出てくる。なんか、ドイツ語のにおいがする。

^{*19} 固有偏光に分れて進むというのは、そういう意味では正しくない表現で、固有偏光に分けて考えることが出来る。という方が良さそうだ。

difference) が変化していくために、合成して得られる直線偏光の偏光面が変化していく*20。

1.11 光学的 1 軸性物体

光学的 1 軸性物体は $n_x = n_y \neq n_z$ である物質群で、ネマチック液晶、延伸した繊維、方解石、水晶*21などが光学的 1 軸性物質である。

xy 面内を進行する光を考える。偏光も xy 面内にある物とする。光が x 軸に平行に進むときには光は y 軸方向の屈折率 n_y を感じる。 y 軸に平行に進む場合は屈折率 n_x を感じる。光が x 軸から ϕ だけ回転した方向に進む場合には、この光は、 n_y と n_x の両方を感じる。両者を感じる割合は角度 ϕ に依存し、 $n_y \cos^2 \phi + n_x \sin^2 \phi$ となる。 n_y と n_x は等しいので、これを n_o と表記すると、結局 $n_o(\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) = n_o$ であり、角度によらず一定値となる。偏光が xy 面に垂直の場合は、光が感じる屈折率は ϕ によらず n_z であり、この場合も一定値である。

続いて、 xz 面を進行する光を考える。偏光面が xy 面に垂直な場合には z 軸からの角度によらず光が感じる屈折率は $n_y = n_o$ であり一定値である。これに対して偏光面が xy 面内の場合には、 z 軸からの極角 $\theta = 0$ の場合に光が感じる屈折率は n_x であり、 $\theta = 90$ なら n_z となる。 $n_x \neq n_z$ なので、この場合には角度により光が感じる屈折率は角度依存を持つ。両方の偏光について表記すると次式となる。

$$\begin{aligned} n_o &= n_x = n_y \\ n_e &= \frac{\sqrt{n_o \cos^2 \theta + n_z \sin^2 \theta}}{n_o n_z} \end{aligned} \quad (1.36)$$

z 軸に平行な振動面を持つ光が感じる屈折率は極角に依存して変化する。このため、 z 軸に平行な界面を持つ物体へ光が入射するときの屈折角変化を考えると、屈折率を一定とするスネルの法則からは逸脱した挙動をしめす。このため、この光は「異常光 (extraordinary ray(light))」と呼ばれる。一方、 z 軸に垂直な振動面を持つ光は角度によらず一定の屈折率を感じ、スネルの法則に従った振舞を見せるので「常光 (ordinary ray)」と呼ばれる。

屈折率の異方性を示す一つの方法は屈折率楕円体で、これは

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (1.37)$$

という式で示される楕円体である。1 軸性物質では $n_x = n_y$ なので、回転楕円体となる。

*20 コレステリック液晶のように、複屈折と旋光性の両者を有する物質では、固有偏光は楕円偏光となる。ただし、楕円の主軸方向は、液晶の配向変化に応じて変化してしまうので、厳密に固有偏光といえるのかは自信のないところもある。

*21 水晶は旋光性も持っているので、単純な 1 軸性物質ではない

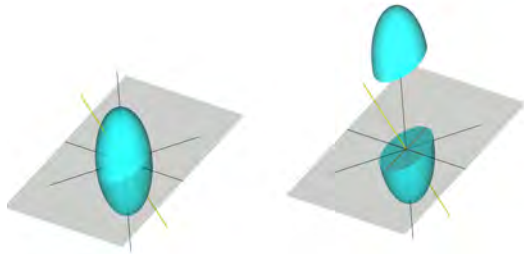


図 1.9: 1 軸性物質の屈折率楕円体。縦長の楕円体でこれは正の複屈折物質。右側はある方向の光線に垂直な面での切断で、これがこの方向に波面法線を持つ光の常光と異常光の屈折率になる。

正の複屈折物質では Z 軸方向が常光の球体より伸びた回転楕円体に負の複屈折物質では潰れた形状の回転楕円体となる。

Z 軸に対して角度 θ に進行する光が感じる屈折率は原点を通りこの光線に直交する面による屈折率楕円体の切断面となる楕円の長軸方向と短軸方向が正の結晶では異常光と常光の、負の結晶では常光と異常光の屈折率を与える。

Z 軸の平行な光線に垂直な面がつくる切断面は円形であり、この方向に進行する光が感じる屈折率は偏光方向によらず一定値であり、この方向が光軸となる。

ある方向に進行する光が感じる屈折率を原点からの距離としてプロットして生成される面を屈折率（ベクトル）面と呼ぶ。Z 軸方向以外では異常光と常光の屈折率が異なるため、2 重の曲面となる。

常光に関しては、屈折率に方向依存性はなく、屈折率面は球面となる。正の複屈折物質では、xy 面内を進行し、振動面が面に垂直な光は Z 軸方向の屈折率を感じるので、常光の球面の外側の円周となる。Z 軸方向では常光の屈折率に収束する。異常光の屈折率面は扁平に広がった形状となる。負の複屈折物質では異常光の屈折率面は常光の球面の内側の曲面となる。

ホイヘンスの原理を使って異常光の進行方向を作図により求めるためには、それぞれの軸方向に c/n_x 、 c/n_y 、 c/n_z をとった光線速度面が必要となる。正の複屈折物質の光線速度面は常光の球面の光線速度面の内側の曲面となり、負の物質では扁平に広がる曲面となる。

図 1.12(a) に光軸が界面と平行な場合の、垂直入射の場合の常光と異常光の物質内進路を示した。界面で生じる 2 次波は光線速度面の形状で拡張する。常光に関しては等方媒質と同様に球面状に広がる。異常光は方向性を持ち広がるが、常光と同様に波面の先端を結ぶことにより新たな波面を形成できる。異常光の屈折率が高いことを反映して、波面の進行距離は短くなる。

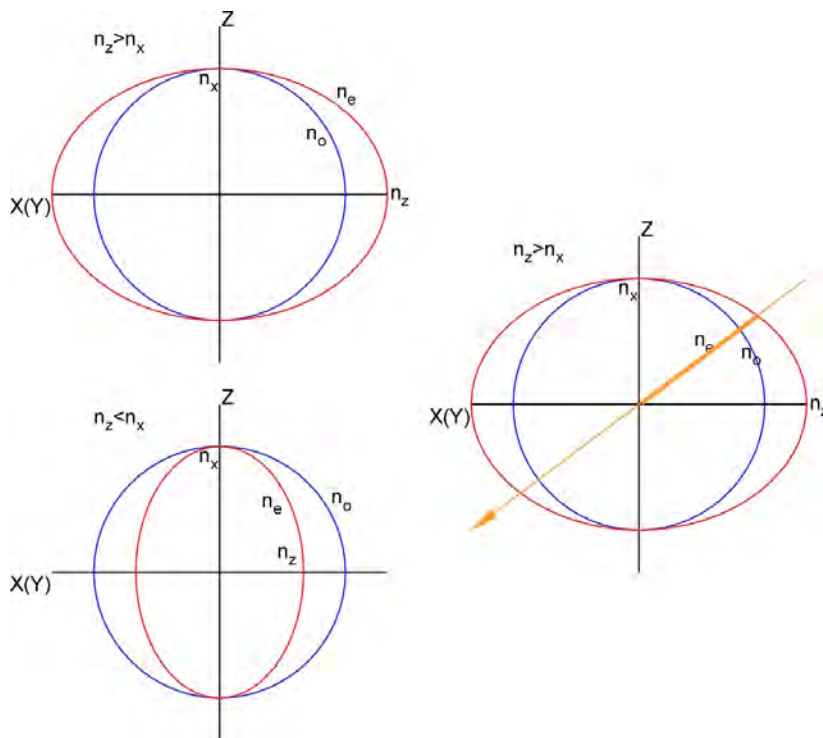


図 1.10: 屈折率面。進行方向の光に対して常光と異常光が感じる屈折率の長さの集合体。常光の屈折率面は球となる。正の一軸性物質の場合は異常光屈折率は常光の外側に膨らみ、負の一軸性の場合は内側で縦長になる。

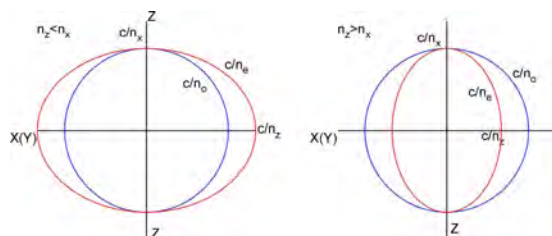


図 1.11: 光線速度面。進行方向の光に対して常光と異常光の光線速度の長さの集合体。常光の屈折率面は球となる。正の一軸性物質の場合は異常光屈折率が大きいため光線速度は常光より小さく、屈折率面とは逆に、常光の内側の縦長な面となり、負の一軸性の場合は外側に膨らんだ面となる。

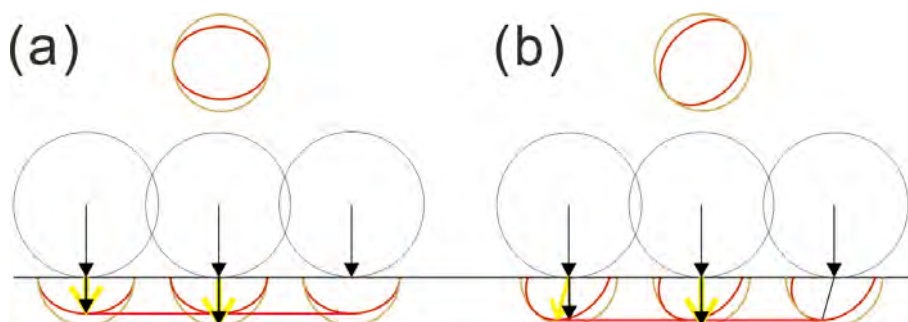


図 1.12: 垂直入射の物質内部の光線の進行方向と波面法線の様子。(a) では光軸は界面に平行、(b) では光軸は界面に対して傾いている。

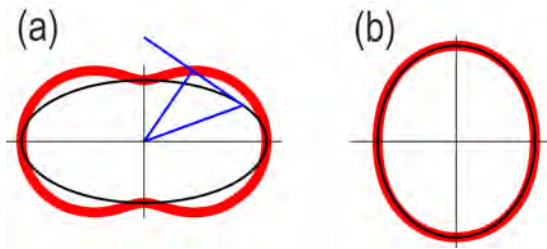


図 1.13: 光線速度面と法線速度面。(a) 違いを見やすくし、描き方を示すため、常光と異常光の光線速度を大きく変えて描いている。(b) 常光屈折率 1.5、異常光屈折率 1.7 での作図。

続いて、界面に対して光軸が傾いた場合の扱う（図 1.12(b)）。常光に関しては (a) と変化はない。異常光に関しては、光線速度面は傾いた形状となるが、その先端を結ぶ事により新たな波面位置を決定できる。波面の開始点と光線速度面が波面と接する点を結んだ線が光線の進行方向で、界面に対して斜めに進行している。一方、波面は界面に平行であるので、波面法線（ k ベクトル）方向は界面に垂直となる。これは、 $n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1$ というスネルの法則を満たしている。一般に複屈折物体中では波面法線と光線方向（エネルギー進行方向）はずれてしまうが、まさに、図 (b) はその状態を表したものとなっている。

スネルの法則に関わる波の速度は位相速度であり、それは波面の進む速度となる。今の場合波面の進む速度は、2 次波の出発点から形成された波面へ下ろした垂線の長さであり、これは、光線速度面とは異なった値となっている。この垂線の長さは法線光線速度と呼ばれ、スネルの法則に従う屈折率を与えるものである。

図 (b) 以外の角度の場合の法線光線速度を求めるには、光線速度面の接平面と、そこに下ろした垂線の交点を繋いで行けばよい。そのようにして描いたものが図 1.13(a) である。図では光線速度面の外側に繭型の曲線が描かれている。この面を法線速度面と呼ぶ。ただし、図では光学異方性を実際以上に強調しており、例えば、 $n_e = 1.7$ 、 $n_o = 1.5$ 程度の物質で作図すると図 1.13(b) のように、光線速度面とほぼ重なるような曲面となる。

図 1.14 に 1 軸性物質に斜入射で入射した場合の屈折の様子を示した。この場合も、光線方向と波面法線方向には食い違いが生じる。スネルの法則が成立するのは、波面法線方向に対してであり、この時に関わるのは法線速度に関わる屈折率である。

1.12 光学的 2 軸性物体

x 、 y 、 z の 3 つの軸方向の屈折率が異なる物質では屈折率楕円体は扁平につぶれた形状となる。（図 1.15）。この場合も、ある方向に進行する光が感じる屈折率は原点を通り、光の進行方向に垂直な面が形成する楕円の長軸と短軸で与えられる。通常、3 つの屈折率は $n_z > n_y > n_x$ となるように軸が決められる。 z 軸に平行に進む光を考えると、屈折率楕

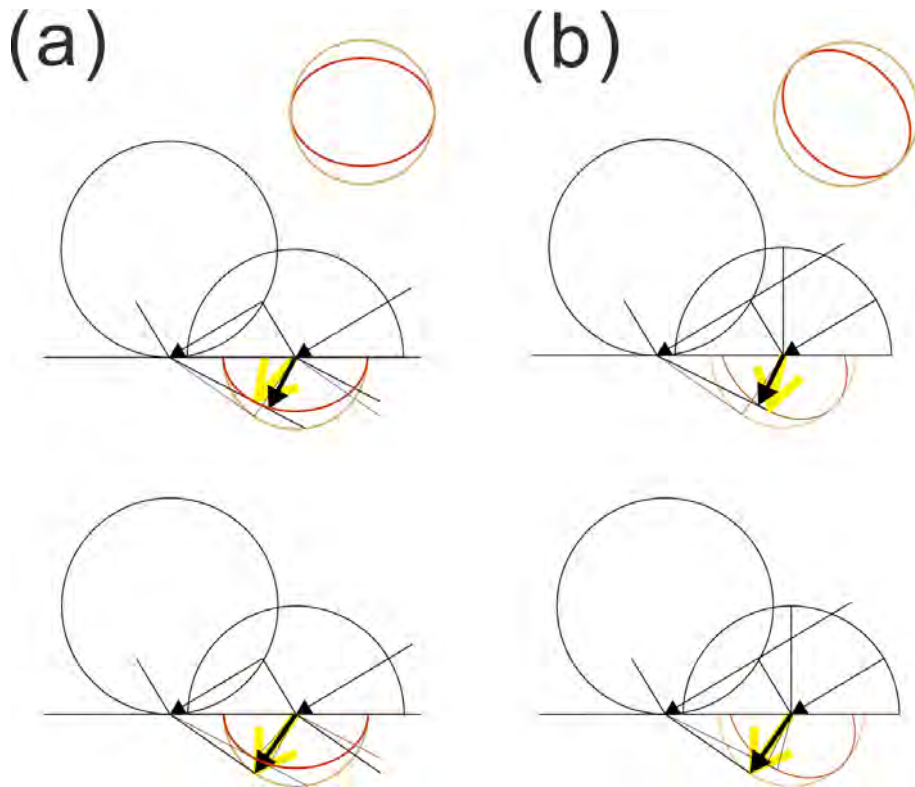


図 1.14: 垂直入射の物質内部の光線の進行方向と波面法線の様子。(a) では光軸は界面に平行、(b) では光軸は界面に対して傾いている。

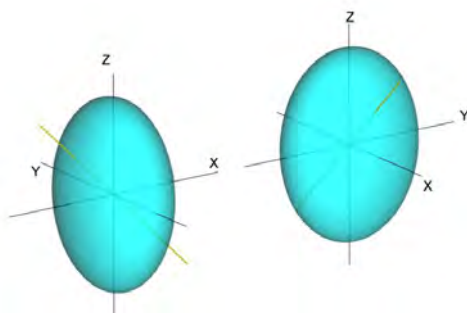


図 1.15: 2 軸性結晶の屈折率楕円体を 2 方向から見た図。

円体の断面は長軸方向が y 軸、短軸方向が x 軸の楕円であり、1 軸性結晶の場合と異なり光軸ではない。光の進行方向が zx 面で傾いていくと y 軸方向の屈折率は不変だが、楕円の短軸が膨らんでいき、ある角度で円となる。この状態で物質の屈折率は偏光面方向によらず一定である。この方向が光軸である。 x 軸の負の方向の傾く場合も同様に断面が円となる角度がある。光軸は 2 本存在しており、このような物体は光学的 2 軸性と呼ばれている。

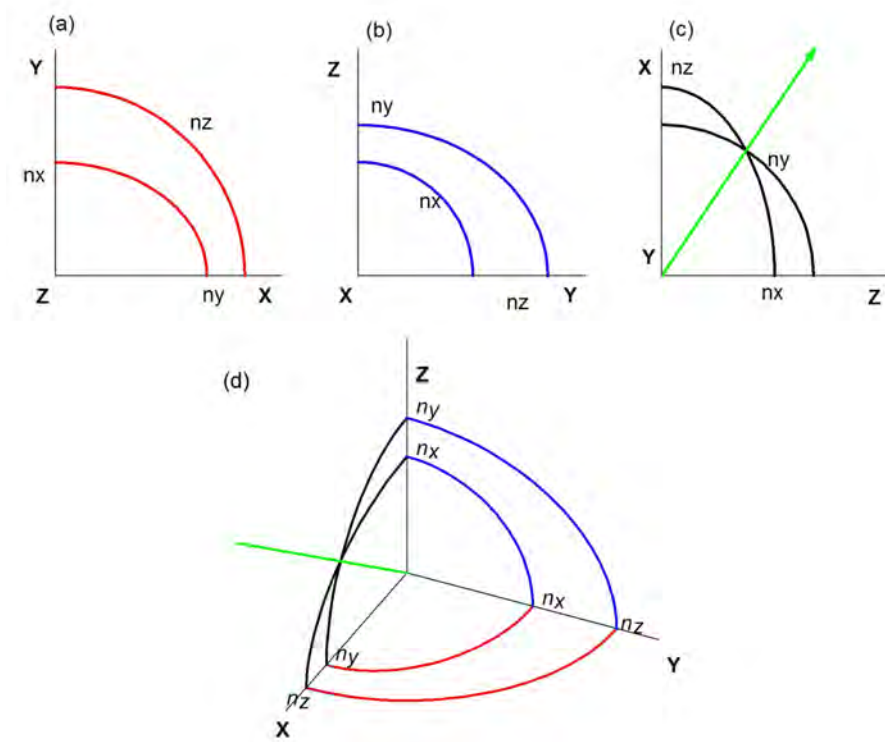


図 1.16: 2 軸性物質に関する (a)~(d) の 4 つの図。

屈折率楕円体は押しつぶされた楕円となるが、屈折率面は光軸の方位で交差する複雑な面となる。まず xy 面を考える。面に垂直な振動面の光は方位角 ϕ によらず n_z を感じる。面に平行な光の屈折率は方位角に依存し、 x 軸方向の n_y から y 軸方向の n_x と図 1.16(a) のように変化していく。 yz 面も同様に、面に垂直な光の感じる屈折率は角度によらず n_x であるのに対して平行な光は n_z から n_y へと変化する図 1.16(b)。最後の xz 面を考えると、同様に面に垂直な偏光は n_y を感じ、平行な光は n_x から n_z へと変化していくのだけれども、 $n_z n_y n_x$ であるために、2 本の線はある角度で交差することになる図 1.16(c)。これは、 xy 面にも yz 面にもなかった特徴である。3 つの面を組合わせたのが図 1.16(d) である。これらの曲線を結んだ曲面は xz 面の点で交差する形状になる。通常は 2 つの面が交差する場合には交差は線となりそうなものであるが、点となる。

2 軸性物質では、 z 軸に平行な光は z 軸回りの回転では屈折率は変えないが、 x 軸や y 軸回りの角度変化では屈折率が変化してしまう。1 軸性物質のように、常に屈折率が一定となる偏光方向は存在しない。屈折率の角度依存性は複雑で、2 本の光軸からの角度に依

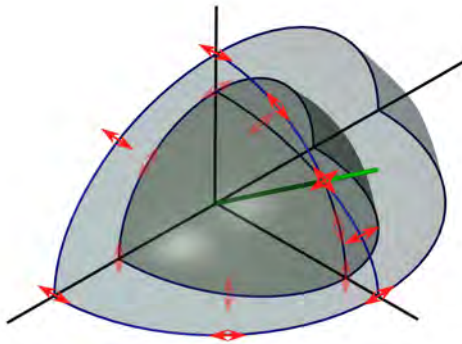


図 1.17: 2 軸性物質に関する立体図

存し

$$n_1^2 = \frac{2\gamma^2\alpha^2}{(\gamma^2 + \alpha^2) + (\gamma^2 - \alpha^2)\cos(\phi - \phi')}$$

$$n_2^2 = \frac{2\gamma^2\alpha^2}{(\gamma^2 + \alpha^2) + (\gamma^2 - \alpha^2)\cos(\phi + \phi')} \quad (1.38)$$

となる。 α 、 β 、 γ は、x、y、z 軸に平行に振動する光に対する屈折率で、 $\alpha < \beta < \gamma$ である。また、 ϕ と ϕ' はそれぞれの光軸からの角度である。式の中に明示的に β が出てこないが、光軸の方位を決めるのに関わっており、それを通して式には取込まれている。 β の値により光軸方向が、2 軸性結晶でも複屈折の正負は、Z 軸と光軸の間の角度が 45 度未満の場合は正、45 度より大きい場合には負と定義されている^{*22}。

2 軸性物質でも、1 軸性物質と同様に光線速度面と法線速度面を描ける。法線速度が偏光方向に依存せずに一定となる光軸の方向は、光線速度面において光線速度が偏光方向によらず一定となる光線軸とは異なる。

1.13 面内に光軸のある 1 軸性フィルムへの垂直入射

一番簡単な場合として光軸がフィルム面内にある平行フィルムに垂直に直線偏光が入射する場合を考える。偏光面は光軸方向から θ 傾いているとする。固有偏光は $\theta = 0$ と $\theta = 90$ 度方向で、前者は n_e を後者は n_o を感じる。ここで、 $n_e n_o$ の正の 1 軸性物質を考えることにする。すると、光軸に平行な振動面を持つ光の方がフィルム中をゆっくりと進行する。フィルムの厚みを d とすると、フィルムを抜けるのに必要な時間は平行な偏光が $d/(c/n_e) = dn_e/c$ 、垂直な偏光 $d/(c/n_o) = dn_o/c$ がなので、遅い方の光がフィルム

^{*22} 1 軸性物質の場合は $n_z < n_x = n_y$ が負の条件だったが、2 軸性の場合は常に n_z は他より大きな値である。

を出るときに、先に出た方の偏光は $\delta l = (dn_e/c - dn_o/c)c = d(n_e - n_o)$ だけ先に進んでいる。この差のことを歴史的にはリタデーションと呼んでいた*23。しかし、optical path difference(OPD) という表現の方がより直接的でありここでは、OPD を用いる。

1.13.1 OPD と位相差

OPD は、屈折率の波長分散がなければ、波長によらず一定である。OPD により、固有偏光間の位相差が変化するが、OPD が同じでも、位相差は波長に反比例するので位相差には波長依存性がある。OPD は固有偏光の屈折率差 Δn と光が透過した長さ d の積 Δnd で与えられる。OPD が光の位置波長分となったときの位相差が 2π であるので、これより、位相差は $\phi = 2\pi\Delta nd/\lambda$ で与えられることになる。

2つの直交する直線偏光の間に位相差があると、先に紹介したように、合成した波は一般には楕円偏光となる。入射偏光の偏光面が光軸に対して 45 度の場合には、先に示したように、位相差が $\pi/2$ で円偏光となり、 π で偏光面が 90 度回転した直線偏光になる。しかし、45 度以外の場合は、x 軸成分と y 軸成分の値が異なるため、状況は異なっている。

図 1.18 に入射偏光の偏光面が屈折率楕円体の長軸から 22.5 度、45 度、67.5 度傾いた場合に、位相差が 0 から π まで変る間に、どのように変化していくかを示した。図からもわかるように、位相差が π の場合には、入射偏光は光軸のずれ角の 2 倍ほど回転した直線偏光へと変換される。また、位相差が $\pi/2$ の場合は、楕円体の長軸方向に長軸を持つ楕円偏光になり、特に入射面が 45 度傾いている場合は円偏光となる。

出射側に入射偏光とは透過軸が直交した偏光子が置かれた、クロスニコル状態では、クロスニコルを透過する光の成分は、位相差が π に向けて増加し、その後 2π に向けて減少する。また位相差が同じ場合には、入射偏光の偏光面が 45 度の場合に透過光量が最大となる。透過光の電場強度は、偏光面の角度を θ 、透過後の位相差を δ として、

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\delta}{2} \quad (1.39)$$

となる。

1.14 偏光色

式 1.39 の位相差を、OPD が一定の場合に、OPD と波長に書換えると以下の式となる。

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\pi\Delta nd}{\lambda} \quad (1.40)$$

*23 英語では retardation、日本語表記ではレタデーションも見掛ける。

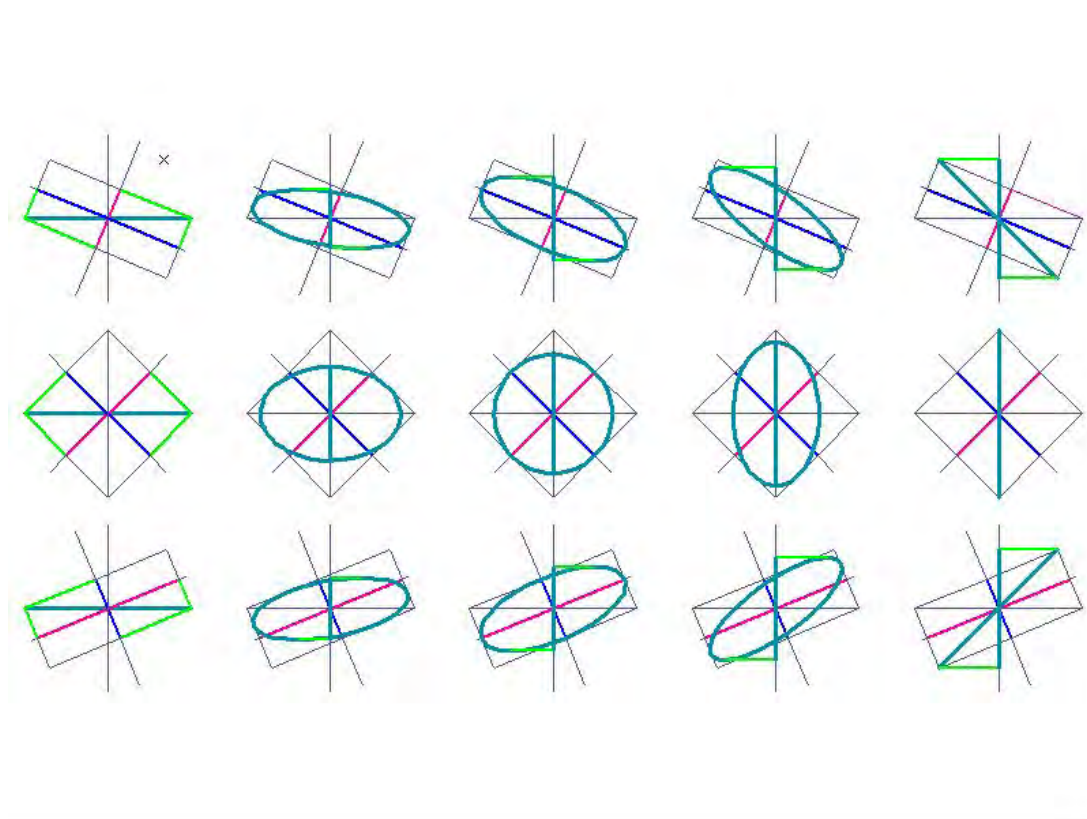


図 1.18: 偏光方向と光軸が 22.5、45、67.5 度異なる場合の位相差による偏光変化

横軸に OPD、縦軸に波長をとり、それぞれの波長の光の強度が OPD とともにどのように変化するかを示したのが図 1.19 である。OPD=0 では全ての光は遮断されている。OPD が増加すると、それぞれの光がクロスニコルを透過するようになるが、短波長の光ほど先に強度が強くなる。しかし、400nm の青色光は OPD が 200nm で透過強度が最大になった後は、強度が低下し、400nm で消光し、以後 400nm 周期で明暗を繰り返す。同様に 500nm の緑の光は 500nm 周期、600nm の赤い光は 600nm 周期での明暗の繰り返しとなる。OPD が 0nm の出発点では、全ての波長が消光状態のため、OPD が 300nm 程度までの範囲では、可視光の光がバランスよく透過するので、色のついていない光になるが、その後、400nm に向けて青色光の強度が下がるため、透過光は黄色みから赤みを帯びてきて、OPD が 500nm 台の後半になると、青色光が復活する一方で赤色光が減少するため色調は青になる。

白色光を光源とした場合は、色々な波長の光が混ざったものを見る事になる。上に説明したように、波長毎にリタデーションに対して異なる周期で明暗を繰り返すため、混合光の色調はリタデーションにより変化していく。これを色彩図表にしたのが偏光色図表 (polarization color chart) である。リタデーションが増加するにつれて、可視領域で複数の透過光極大や極小を持つようになるため、偏光色の彩度は低下し、最終的には中性色と

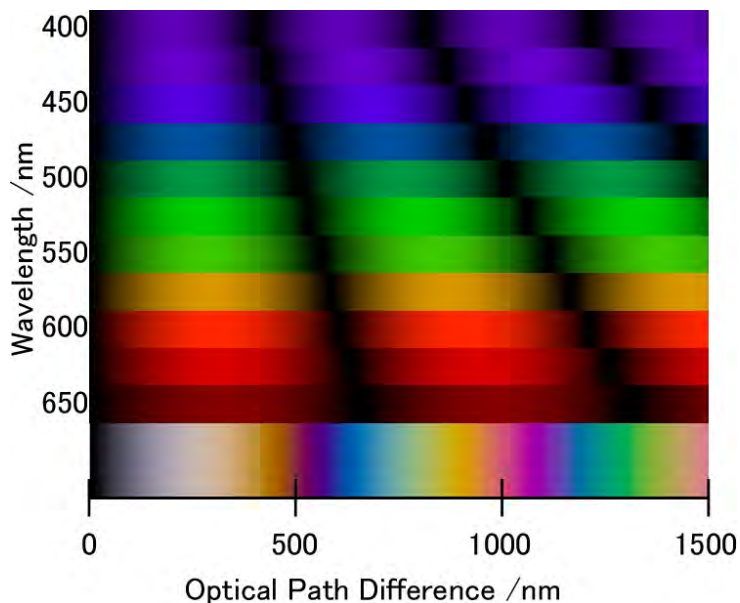


図 1.19: OPD の変化による可視領域の光の透過強度変化。下のラインは、OPD 毎の各波長を足し併せて生じる色調を示している。

なる。

偏光色図表を干渉色図表 (interference chart) と表記している文献が多い。しかし、干渉は同じ波長と偏光をもった光波が波の重ね合せにより強弱が生じる現象で、ここで生じている現象は干渉の定義からは外れているため、干渉色図表という名称は科学的に不正確である。ただ、薄膜の干渉色の色調の厚さ変化が偏光色とほぼ同じ変化を示し、その図表が偏光色図表より前から存在していたこともあり、干渉色図表と呼ばれているように思う。

干渉色は、リタレーションで一意的に定るので、細長い帯状の図表で十分であるが、横軸を厚みとして、図表中に複屈折量毎の斜線を引いたものが多い。この図表を活用すれば、偏光色と試料の厚みから複屈折量を、偏光色と複屈折量から試料の厚みを推定できる。

1.14.1 異常偏光色

多くの偏光色図表は、屈折率の波長分散が存在しないとして描かれているが、実際の物質には必ず波長分散がある。水晶や方解石のような無色透明の無機物は分散の程度が小さいため、偏光色図表からの色調のずれは大きくはないが、液晶などの有機物には分散が大きいものもあり、それらでは、偏光色図表からの色調のずれが目立つようになる。また、可視領域に吸収があり着色した物質でも、偏光色図表からのずれが生じる。これらの逸脱した状況を異常偏光色と呼ぶ。

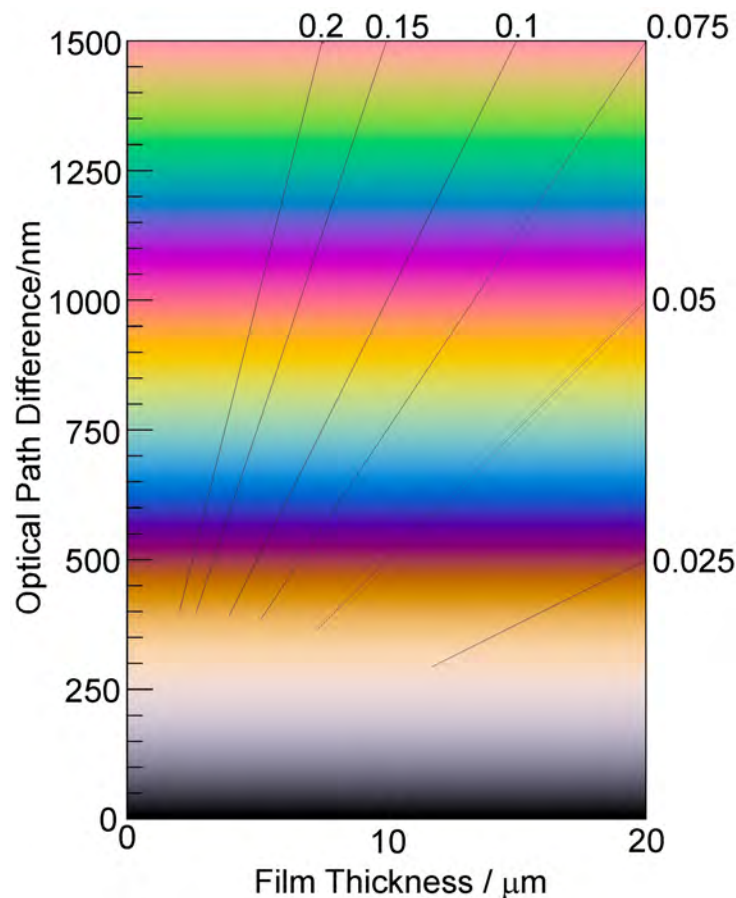


図 1.20: 偏光色図表

分散の影響

π 電子を含む有機分子は透明に見える物質でも紫外領域に吸収を持ち、可視域の屈折率分散は大きい。また、液晶分子のように異方性の高い分子では分子長軸方向の吸収が短軸方向より長波長側にあることが多く、このため、 Δn の分散の程度は高くなる。@は、アッペ数に類似した複屈折の分散程度を示す次の指標を提唱している。

$$\Delta\nu = \frac{\Delta n_x - \Delta n_C}{\Delta n_D} \quad (1.41)$$

ただし、 Δn_D 等はフラウンフォーファーの C、D、X 線における屈折率差である。この値が大きいほど複屈折の分散が大きい。Ehringhaus によると、この値が 30 未満の場合には標準的な偏光色からの逸脱が生じるとされている^{*24}。実験によく用いられる液晶物質である 5CB と MBBA について、データからこの値を計算すると、5CB で 7.2、MBBA

^{*24} この話、坪井誠太郎の偏光顕微鏡からの孫引。元の論文は入手出来ていない。

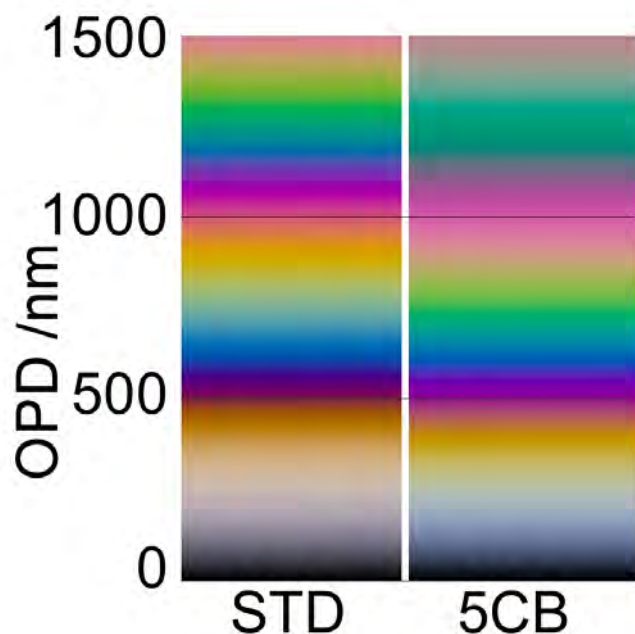


図 1.21: 偏光色図表と 5 CB の比較

で 4.5 といずれも大きな逸脱が予想される値となる^{*25}。

図 1.21 に標準的な偏光色と 5CB のデータを用いて作成した偏光色の対比を示す。リタデーションが小さい場合は差違は大きくはないが、リタデーションが 700nm 付近では色調が異なっている。5CB に見られる緑色は標準的な図表では、1300nm 付近に見られるものに近く見間違える危険性がある。

分散はコンペンセータを用いた複屈折の測定にも影響を及ぼす。詳細は偏光顕微鏡に関する章で議論する。

吸収付近の影響

可視領域に吸収がある試料では、吸収による着色が加わるために、偏光色からの逸脱が生じる。また、吸収付近では屈折率が大きく変化するために、その影響も無視出来ない。

図 1.22 にフタロシアニン配向膜の透過とクロスニコル下の図表を示した。フタロシアニンは赤色領域に吸収を持つ青色含量である。しかし、クロスニコル下では配向薄膜は赤色となる。これは、赤色領域で屈折率差が大きくなり、この領域の透過光が他の領域より

^{*25} 5CB と MBBA の計算値は、山口@秋田さんのコーシーの係数をもとに計算した値を使っている。

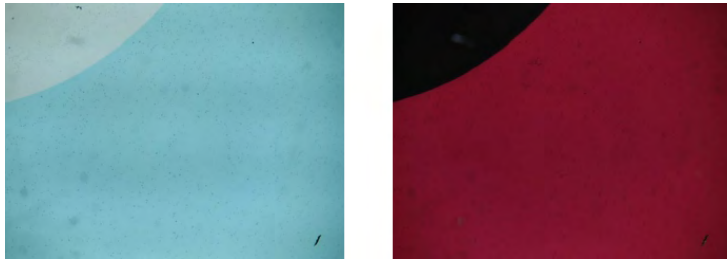


図 1.22: フタロシアニン配向膜の偏光色。左は単純な透過で膜は青く見えるが、クロスニコルにすると赤色になる。

大きいために生じていると考えられる。膜厚が厚くなれば、他の領域でも透過光が生じ、また、赤色領域の吸収も強くなるため、色調が変化することが予想される。

1.15 面内に光軸のある 1 軸性フィルムへの斜入射

光軸に垂直な入射面を考えると、P 偏光は常光、S 偏光は異常光となり、屈折率は入射角度によらず一定値となる。一方、物質中の光路長は角度に依存し増加する。厳密には常光と異常光で屈折角が異なるが、両者の差が小さくないとして屈折角を平均屈折率で置き換えられることにして内部角を θ とすると

$$OPD \approx (n_e - n_o)d / \cos \theta \quad (1.42)$$

と斜入射になると増加していく。

入射面が光軸を含む場合は入射角が大きくなると異常光屈折率が低下する。内部角を θ として、OPD 値は

$$OPD \approx (n_e n_o / \sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta + n_o^2 \cos^2 \theta} - n_o) / \cos \theta \quad (1.43)$$

となる。数値評価すると分るが、角度とともに、垂直方向とは逆に減少する。

斜入射による OPD 変化が方向により逆方向に動くため、円錐状の光を用いて偏光色を観察すると平行光束に比べて彩度が低下する。

1.16 光軸が面に垂直な 1 軸性物質フィルム

光軸が面法線方向にあるフィルムでは、フィルムに垂直に光を入射しても、複屈折は生じず偏光状態も入射状態から変化しない。このため、クロスニコルにフィルムを挟んで垂直入射で観察しても等方的な物体と区別が付かない。

しかし、斜入射光に対しては、光は光軸でない光路で進むために複屈折が生じ、偏光が変化する。物質内でフィルムに垂直な方向に θ の角度で進む光に生じる OPD は近似的に

次式で与えられる。

$$OPD = d(n_z - n_0) \sin \theta \tan \theta \quad (1.44)$$

ここで d はフィルムの厚さである。フィルム中の角度 θ は常光と異常光で厳密には異なってしまうはずだけれども、この式では常光、異常光とも、平均屈折率で屈折角が定るとしている。^{*26}

^{*26} 式 1.44 の導出を「偏光顕微鏡」坪井誠太郎に従って紹介する。出発点となるのは、2 軸性結晶にある角度で入射した光の 2 つの屈折率を求める事である。式 1.38 より

$$\begin{aligned} \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2} \right) (\cos(\phi - \phi') - \cos(\phi + \phi')) \\ &= \left(\frac{1}{\alpha^2} - \frac{1}{\gamma^2} \right) \sin \phi \sin \phi' \end{aligned} \quad (1.45)$$

これより

$$\frac{(n_2 + n_1)(n_2 - n_1)}{n_2^2 n_1^2} = \frac{(\gamma + \alpha)(\gamma - \alpha)}{\gamma^2 \alpha^2} \sin \phi \sin \phi' \quad (1.46)$$

ここで、

$$\frac{(n_2 + n_1)(n_2 - n_1)}{n_2^2 n_1^2} \simeq \frac{(\gamma + \alpha)(\gamma - \alpha)}{\gamma^2 \alpha^2} \quad (1.47)$$

という近似を使うと

$$(n_2 - n_1) \simeq (\gamma - \alpha) \sin \phi \sin \phi' \quad (1.48)$$

1 軸性物質では $\phi = \phi'$ なので

$$(n_2 - n_1) \simeq (n_z - n_0) \sin^2 \theta \quad (1.49)$$

試料の厚さを d とすると、角度 θ で進む波の透過距離は $d / \cos \theta$ なので、これより、 $\sin^2 \theta$ が $\sin^2 \theta / \cos \theta = \sin \theta \tan \theta$ となる。

第 2 章

行列を用いた光学特性計算

膜厚方向で構造の分布がある複屈折構造体を通過する偏光の状態変化や、屈折率の異なる薄膜を積層した構造体による多重干渉の効果など、実用的に重要であるが、かなりの計算量が必要な構造体の取扱いも、パーソナルコンピュータと複素数を要素に持つ行列の計算を容易に扱えるプログラム言語の発達により、かなり気軽に取組めるものとなっている。この章では、行列を用いた計算により反射の効果を考えない状況で複屈折物体による偏光状態変化を計算する手法、非偏光で多層薄膜の干渉を扱う手法、複屈折物体で干渉を取入れた計算の方法を紹介する。

ここで紹介する行列を用いた計算手法全般に当てはまる注意事項は、これらの手法は、均一な面が積重なった構造を前提とした手法であることである。均一な面といっても、仮想的なものでよく、たとえば、コレステリック液晶は屈折率異方性のある薄層が主軸方向が回転しながら積層していくとして取扱うことにより、問題なく計算できる。手法によっては、斜入射条件での計算もできる。しかし、面内で屈折率が不均一に分布するような媒体に対しては、この章で紹介する手法は活用出来ない。液晶で考えるとブルー相のように 3 次元構造を持った系には適用できない計算手法である。そのような構造に関しては、空間を分割して、マクスウェル方程式の時間発展を境界条件の制限下で計算する FDTD 法を用いる必要がある。FDTD は手法も、用いる計算ソフトも、ここで扱う薄膜系のソフトとはまったく別のものである。

2.1 ジョーンズベクトルとストークスパラメータ

薄膜の多重干渉の効果を考えなくてよい場合には、薄膜による偏光状態の変化を扱う行列算法には、ジョーンズベクトルを用いる方法とストークスパラメータを用いる方法がある。両者とも以下の点は共通している。

- 対象となる構造は任意の厚さの平板が積重なったもので、個々の平板での屈折率の軸方向や大きさは異なっていてよいが、一つの平板内では均一である。
- 光線は原則として平板面に垂直方向に進行する。
- 物質の光軸が平板面内にない場合も、屈折率値としては、平板面に射影した値を用いる。

斜入射光線を扱いたい場合には、表面での斜入射の反射などを取入れた拡張を行うか、より一般的な手法を用いる必要がある。

ジョーンズベクトルとストークスパラメータの最も大きな違いは、ジョーンズベクトルは電場を取扱う手法であるのに対して、ストークスパラメータは光強度を取扱う手法である点である。このため、ジョーンズベクトルには位相項があり、表示も複素数となる。そして光強度を求めるには、ジョーンズベクトルの絶対値の自乗計算をする必要がある。これに対して、ストークスパラメータは実数のみの表記であり、また光強度はパラメータの一番上の数値として、それ以上の計算なしに求まる。

その一方で、ジョーンズベクトルには、位相項があるので、 x 軸成分と y 軸成分の 2 行 1 列のベクトルで全ての偏光状態を記述できる。しかし、ストークスパラメータによる表記では全ての偏光状態を示すのに、 (I, Q, U, V) (または (S_0, S_1, S_2, S_3)) の 4 成分が必要となる。 I は全光の強度、 Q は水平方向直線偏光の強度から垂直方向直線偏光強度を引いたもの、 U は斜め 45 度の直線偏光強度から 135 度の直線偏光強度を引いたもの、 V は右円偏光強度から左円偏光強度を引いたものである。水平方向から 22.5 度垂直方向に傾いた直線偏光を考えると、 $I = 1$ 、 $Q = 0.71$ 、 $U = 0.71$ 、 $V = 0$ となる。一般的な場合について式で表すと、 I_a を全光強度として次のように定義される。

$$S = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{+45} - I_{-45} \\ I_{RC} - I_{LC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_a \\ I_a \cos 2\theta \\ I_a \sin 2\theta \cos \Delta \\ I_a \sin 2\theta \sin \Delta \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

θ は Q の定義式からわかるように、電場の水平、垂直成分の差を示す因子であり、 $\theta = 45$ の時に、両方の強度は等しくなる。 Δ は x と y 方向の波の位相差である。上の式は光強度を用いての表現であるが、多くの本では電場を用いた表現が行われている。また、 I 、 Q 、 U 、 V ではなく $S_0 \sim S_3$ という記号を用いた以下のような表記もされている

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x^2 + E_y^2 \\ E_x^2 - E_y^2 \\ 2E_x E_y \cos \Delta \\ 2E_x E_y \sin \Delta \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

ストークスパラメータでは、完全な偏光だけでなく部分偏光や無偏光状態も記述出来る。ストークスパラメータで完全偏光の場合は $I^2 = Q^2 + U^2 + V^2$ となるが、完全な無偏光

の場合には $Q = U = V = 0$ であり、これらの自乗和は I^2 にはならない。部分偏光の場合は、 $I^2 > Q^2 + U^2 + V^2$ となる。そこで、ストークスパラメータを完全変更の部分と無偏光状態の部分に切り分けて、偏光の割合を P とおき、

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_4 \end{pmatrix} = (1 - P) \begin{pmatrix} S_0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + P \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_4 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

とすれば、任意の偏光度を表記出来る。偏光度 P は 4 つのパラメータの測定値より

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (2.4)$$

と求められる。

ジョーンズベクトルは

$$\begin{aligned} E_x(t) &= E_x e^{i(\omega t + \phi_x)} \\ E_y(t) &= E_y e^{i(\omega t + \phi_y)} \end{aligned} \quad (2.5)$$

の波動を行列で

$$E = \begin{pmatrix} E_x e^{i\phi_x} \\ E_y e^{i\phi_y} \end{pmatrix} e^{i\omega t} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y e^{i\delta\phi} \end{pmatrix} e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

と書き起し、時間依存項を外した

$$E_J = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y e^{i\delta\phi} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

と表記される。光強度は

$$I = E_x E_x^* + E_y E_y^* \quad (2.8)$$

により求められる。ジョーンズベクトルは単一周波数の波を扱っており、係数や位相差により波の形状は変化するが常に偏光を扱うことになる。その一方で、電場の水平、垂直成分が位相差も含めてあらわに表記されており、ストークスパラメータより直観的に偏光状態を理解出来る。

表 2.1 にいくつかの特徴的な偏光状態のジョーンズベクトルとストークスパラメータを示す。繰返しになるが、右円偏光と左円偏光のジョーンズベクトルは光学屋流儀に従った物で、物理屋流儀では、それぞれ以下のようなになる。

$$\begin{aligned} E_{RCP} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} && \text{右円偏光 (物)} \\ E_{LCP} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} && \text{左円偏光 (物)} \end{aligned}$$

偏光状態	ジョーンズベクトル	ストークスパラメータ
水平直線偏光	$E_{LHP} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$	$S_{LHP} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
垂直直線偏光	$E_{LVP} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$	$S_{LVP} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$
斜め 45 度直線偏光	$E_{L45P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$	$S_{L+45P} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
斜め 135 度直線偏光	$E_{L-45P} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$	$S_{L-45P} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}$
右円偏光	$E_{RCP} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$	$S_{RCP} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
左円偏光	$E_{LCP} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}$	$S_{LCP} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$

表 2.1: 種々の偏光を示すジョーンズベクトルとストークスパラメータ

2.1.1 計算の方法

ジョーンズマトリックスを用いた計算にしる、ストークスパラメータを用いた計算にしる、入射光として与えられた光線の状態に対して、何らかの操作を行い、出射光を計算する。それぞれの表記方から、ジョーンズマトリックスの計算操作には 2×2 の行列が、ストークスパラメータに対しては 4×4 の行列が必要となる。これらはそれぞれ、ジョーン

ズマトリックス、ミューラーマトリックスと呼ばれている。これらの行列は、光学素子の性質を反映した形態がある。以下、よく用いられる素子の行列を示す。

水平直線偏光子

$$J_{LHP} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$M_{LHP} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

垂直直線偏光子

$$J_{LVP} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{LVP} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

± 45 度の直線偏光子

$$J_{LP(\pm 45)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \pm 1 \\ \pm 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$M_{L\pm 45P} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & \pm 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

角度 θ の直線偏光子

$$J_{LP(\theta)} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

$$M_{POL(\theta)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\theta & \sin 2\theta & 0 \\ \cos 2\theta & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & 0 \\ \sin 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

軸方位 θ の $1/2$ 波長板

$$J_{\lambda/2(\theta)} = \begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$$

$$M_{HW} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 4\theta & \sin 4\theta & 0 \\ 0 & \sin 4\theta & -\cos 4\theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

軸方位 θ の $1/4$ 波長板

$$J_{\lambda/4(\theta)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 + i \cos 2\theta & i \sin 2\theta \\ i \sin 2\theta & 1 - i \cos 2\theta \end{pmatrix}$$

$$M_{WP(\theta)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ 0 & \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta & -\cos 2\theta \\ 0 & -\sin 2\theta & \cos 2\theta & 0 \end{pmatrix}$$

位相 δ 軸方位 θ の波長板

$$J_{WP(\phi, \theta)} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\phi}{2} + i \sin \frac{\phi}{2} \cos 2\theta & i \sin \frac{\phi}{2} \sin 2\theta \\ i \sin \frac{\phi}{2} \sin 2\theta & \cos \frac{\phi}{2} - i \sin \frac{\phi}{2} \cos 2\theta \end{pmatrix}$$

$$M_{WP(\theta)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\theta + \cos \phi \sin^2 2\theta & (1 - \cos \phi) \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin \phi \sin 2\theta \\ 0 & (1 - \cos \phi) \sin 2\theta \cos 2\theta & \sin^2 2\theta + \cos \phi \cos^2 2\theta & -\sin \phi \cos 2\theta \\ 0 & -\sin \phi \sin 2\theta & \sin \phi \cos 2\theta & \cos \phi \end{pmatrix}$$

2.2 ジョーンズベクトルを用いた計算手法

入射ジョーンズベクトルに光学素子に対応するジョーンズマトリックスを順に作用させていけば、偏光変化を逐次追跡できる。複素数を含む行列計算可能なソフトウェアを用いれば、普通のかけ算のような簡単な表記で計算が完了する*1。

まず簡単なところから始めよう。最初の例は、水平直線偏光を水平方向に軸のある偏光子に入射した場合だ。

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

当たり前の話だが、光はそのまま出てくる。次に水平直線偏光を垂直方向に軸のある偏光子に入れると、透過光は 0 になる。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

続いて、軸が 45 度傾いた偏光素子に入射する。

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

出てきた結果は、x 軸、y 軸とも振幅強度が入射強度の半分で同位相で振動する波である。この波のエネルギー強度は $E_x^2 + E_y^2 = 0.5^2 + 0.5^2 = 0.5$ で入射光強度の半分となる。今度

*1 このような計算が出来るフリーソフトに Scilab がある。

は軸が 45 度傾いた $\lambda/4$ 波長板である。

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & i \\ i & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}$$

この結果は振幅強度が x 軸方向も y 軸方向も入射光強度の $1/\sqrt{2}$ 倍で、y 軸方向の位相が 90 度進んだ波、即ち右円偏光になっていることを示している。

続いての計算は軸方位が θ 傾いた偏光子に水平偏光を入れた時の透過光である。

$$J_{LP(\theta)} \cdot E_{LHP} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta \\ \cos \theta \sin \theta \end{pmatrix}$$

透過光強度を求めるには、ここからの計算が必要になる。

$$I = (\cos^2 \theta)^2 + \cos^2 \theta \sin^2 \theta = \cos^2 \theta (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta) = \cos^2 \theta$$

出てきた結果はおなじみのあるもので、このような面倒な過程を経なくてもよいように思えるものだけでも、この方法の利点は、いくら光学素子が重なっていても、順番に飽きずに計算をすれば必ず答に行き着くことである。例えば、前の章で示した水平偏光が位相差 ϕ で軸角 θ の位相差板を通った後に垂直方向の偏光子を通り抜けた後のジョーンズベクトルは次の計算で求められる。

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \frac{\phi}{2} + i \sin \frac{\phi}{2} \cos 2\theta & i \sin \frac{\phi}{2} \sin 2\theta \\ i \sin \frac{\phi}{2} \sin 2\theta & \cos \frac{\phi}{2} - i \sin \frac{\phi}{2} \cos 2\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ i \sin (\phi/2) \sin (2\theta) \end{pmatrix}$$

光強度は単純に

$$I = E_x^2 + E_y^2 = \sin^2 \phi / 2 \sin^2 2\theta$$

と求められる。

2.2.1 ツイステッドネマチック液晶の扱い

ツイステッドネマチック (TN) 液晶では、セルの上下界面で分子長軸方向が 90 度異なり、セル中では長軸方向は連続的に回転している。このような状態を扱う場合は、セルを均一な配向を持った薄層が配向方向を僅かに変えながら積層しているとしてモデル化を行う。TN 液晶の場合は、薄層の厚さを無限小にした極限の全体のジョーンズマトリックスの式を解析的な手法により求められることが知られている*2。

しかし、極限のジョーンズマトリックスを知らなくても、ジョーンズマトリックス計算を機械的に行えば結果は得られる。気をつけなければならないのは、何層に分割して計算

*2 赤羽先生の液晶学会解説を参照のこと。

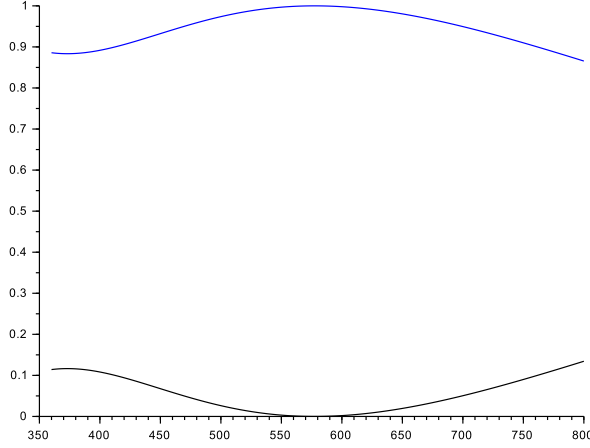


図 2.1: TN の計算例

するかで、分割数が少ないと結果がおかしくなる。一方、分割数が多すぎると計算に余計な時間がかかる。もっとも、ジョーンズマトリックス計算程度なら、現在のパーソナルコンピュータでは、それほど時間は要しないので、いくつかの層数で計算を行い、値の収束を確認すればよい。

TN 液晶では、液晶は基板に平行で、下界面で 0 度、上界面で 90 度方向を向いている物とする。下界面でダイレクタの平行な直線偏光が入射した場合の偏光状態と出射強度を計算してみよう。セル厚を d 、仮想的なセルの分割数を m_d と置く。仮想的な層の厚みは d/m_d で、この中でダイレクターは均一に配向しているとする。液晶の複屈折量を δn とすると、波長 λ の光の層あたりの位相差は $\phi = 2\pi d\delta n/m_d\lambda$ で、下から m 番目の層の軸方位は $\theta = (\pi/2)(m/m_a + 1)$ で与えられるので、この層のジョーンズマトリックスは

$$J_m = \begin{pmatrix} \cos \frac{\pi d\delta n}{m_a\lambda} + i \sin \frac{\pi d\delta n}{m_a\lambda} \cos \frac{\pi m}{m_a+1} & i \sin \frac{\pi d\delta n}{m_a\lambda} \sin \frac{\pi m}{m_a+1} \\ i \sin \frac{\pi d\delta n}{m_a\lambda} \sin \frac{\pi m}{m_a+1} & \cos \frac{\pi d\delta n}{m_a\lambda} - i \sin \frac{\pi d\delta n}{m_a\lambda} \cos \frac{\pi m}{m_a+1} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

となる。あとは行列を順に入射光にかけ合わせればよい

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = (J_{m_a})(J_{m_a-1}) \dots (J_2)(J_1) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \prod_{m=m_a}^1 (J_m) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

この計算により 1 つの波長 λ に対する偏光計算が出来る。後は必要な波長範囲の計算を繰返せばよい。この結果に軸方位が水平、または垂直の偏光子のジョーンズマトリックスを作用させて絶対値の 2 乗を取れば透過光強度が求められる。

図 2.1 に透過光強度の計算結果を示す。セル厚は大凡 5 ミクロンに設定している。出射光は、入射光から大凡 90 度回転した直線偏光に近い状態となっているため、偏光子を平

行に重ねると透過光量は少なく、垂直に重ねた状態で透過光量が 1 に近くなっている。

TN 液晶の原理に関しては、入射直線偏光が液晶の長軸方向に沿って回転して、出射側では 90 度回転した直線偏光となると説明されることが多いが、この計算結果は 570nm 付近では出射光が 90 度回転した直線偏光になっているように見えるが、それ以外の波長では平行ニコルに対して 0 ではない出射光があり、90 度方向を向いた完全な直線偏光にはなっていないことを示している。直線偏光が液晶の長軸方向の回転に沿って回転していくのは、振れがもっと長周期の場合で、5 ミクロンで 90 度回転するような状況では、偏光状態はセル中で大きく変化する。

ジョーンズマトリックスの計算では、ある段階までマトリックスを作用させた結果は、その後の計算には依存していない^{*3}。言換えれば、その時点での偏光の状態を逐次確認できる。例えば、セルの中央での偏光状態を確認すると、直線偏光とはほど遠い状態になっていることが確認出来る。

2.3 等方的単層薄膜の干渉

均一な薄膜を光が透過するとき、薄膜の入射面での反射光と出射面での反射光が干渉を起す結果として、着色などの現象が生じる。2 層以上の積層膜の場合も、それぞれの界面での反射光が干渉により特徴的な反射/透過スペクトルを示す。

これらの多層膜のスペクトル計算には二つの手法がある。一つは、2 つの界面の干渉を無限級数和として求める方法で、多層膜の場合には、一端の 2 層の計算を行った後に、それを用いて次の層境界との干渉を無限級数和として求めることを逐次行っていく。直観的には悪くはないが、界面の数が増えると、式が長くなり計算が煩雑になる。

もう一つの方法は、それぞれの界面での境界条件から一つの層の上下での関係を定め、その関係を逐次積重ねることにより、多層膜全体としての挙動を求める手法である。この方法では、一つの層の上下での関係を定める時点で、前進波と後退波を含んだ行列を導入し、その行列の積により全体の挙動を定める式を求める。

無限級数和を逐次計算する手法では、 n 番目の界面の計算は $n-1$ 番目までの界面の計算結果が存在しないと具体的には行えないが、行列を用いる手法では n 番目の層の両界面での関係は、他の層とは独立に定められる。また、人の手で式を展開していく必要もなく、コンピュータとの相性もよい。

^{*3} これは、当り前の話だけれど、後で議論する多層薄膜の行列計算では、進行波と後退波成分を同時に扱うため、行列計算を途中で止めてその時点の様子を調べる事は出来ない。

2.3.1 単一界面の扱い

行列を用いる計算手法では、最終的に積層薄膜全体の光学特性を光学アドミタンスにより書下ろす。真空の光学アドミタンスは

$$Y = (\epsilon_0/\mu_0)^{1/2} = 2.6544 \times 10^{-3} S \quad (2.11)$$

で、物質の光学アドミタンスは透磁率が 1 の非磁性物質では複素屈折率を $\hat{n}$ として

$$y = \hat{n}Y \quad (2.12)$$

で与えられる。透明な物質への垂直入射では、界面での電場と磁場の条件式より

$$\begin{aligned} E_i + E_r &= E_t \\ H_i - H_r &= H_t \end{aligned} \quad (2.13)$$

であるが、 $H = yE$ という関係があるので 2 番目の式は

$$y_0 E_i - y_0 E_r = y_1 E_t \quad (2.14)$$

と変形でき、これら 2 つの式より E_t を消去すると

$$\begin{aligned} y_1(E_i + E_r) &= y_0(E_i - E_r) \\ \rho &= \frac{E_r}{E_i} = \frac{y_0 - y_1}{y_0 + y_1} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \end{aligned} \quad (2.15)$$

となる。最後の式変形は共通となる Y の消去と、透明な物質であり消衰係数が 0 で $\hat{n} = n$ となることを使っている。最後の式は、振幅反射率の式で、これだけだと光学アドミタンスを持出す利点が見えてこないのだが、光学アドミタンスの拡張により、斜入射でも、多層膜でも偏光によらず、振幅反射率は上の式で表記出来るようになる。

2.3.2 透明な単一界面で斜入射の扱い

斜入射光の反射率は偏光方向により反射率は異なる。しかし、斜入射の光学アドミタンスを θ をスネルの法則と入射角から求められる屈折角として

$$\begin{aligned} \eta_p &= \frac{y}{\cos \theta} = \frac{nY}{\cos \theta} \\ \eta_s &= y \cos \theta = nY \cos \theta \end{aligned} \quad (2.16)$$

と再定義すれば、振幅反射率は

$$\rho = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0 + \eta_1} \quad (2.17)$$

とまったく同形式となる。

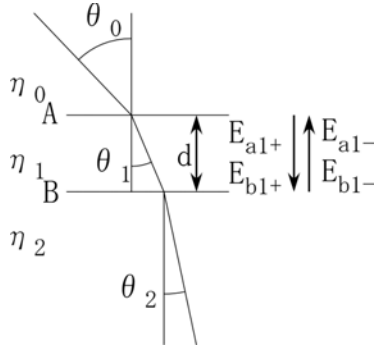


図 2.2: 薄膜

2.3.3 単層薄膜の計算

図 2.2 のような薄膜の内部の光の伝播を考える。光は上から下へと抜けていくものとする。下の界面で

$$\begin{aligned} E_b &= E_{1b}^+ + E_{1b}^- \\ H_b &= H_{1b}^+ - H_{1b}^- = \eta_1 E_{1b}^+ - \eta_1 E_{1b}^- \end{aligned} \quad (2.18)$$

であり、これより E_{1b}^+ 等を E_b と H_b で書表わすと、

$$\begin{aligned} E_{1b}^+ &= \frac{1}{2} \left(\frac{H_b}{\eta_1} + E_b \right) \\ E_{1b}^- &= \frac{1}{2} \left(-\frac{H_b}{\eta_1} + E_b \right) \\ H_{1b}^+ &= \eta_1 E_{1b}^+ = \frac{1}{2} (H_b + \eta_1 E_b) \\ H_{1b}^- &= -\eta_1 E_{1b}^- = \frac{1}{2} (H_b - \eta_1 E_b) \end{aligned} \quad (2.19)$$

となる。下の界面と上の界面での電場と磁場は、

$$\delta = \frac{2\pi N_1 d \cos \theta_1}{\lambda} \quad (2.20)$$

として、 $e^{i\delta}$ 変化する。なお、式中の θ_1 は

$$\hat{n}_0 \sin \theta_0 = \hat{n}_1 \sin \theta_1 = \hat{n}_2 \sin \theta_2 \quad (2.21)$$

と、屈折の法則から定っている。

光の進行方向を考えると + 符号の項では上側が δ だけ進んでおり、- 符号の項では上側

が $-\delta$ だけ遅れていることになるので、

$$\begin{aligned}
 E_{1a}^+ &= E_{1b}^+ e^{i\delta} = \frac{1}{2} \left(\frac{H_b}{\eta_1} + E_b \right) e^{i\delta} \\
 E_{1a}^- &= E_{1b}^- e^{-i\delta} = \frac{1}{2} \left(-\frac{H_b}{\eta_1} + E_b \right) e^{-i\delta} \\
 H_{1a}^+ &= H_{1b}^+ e^{i\delta} = \frac{1}{2} (H_b + \eta_1 E_b) e^{i\delta} \\
 H_{1a}^- &= H_{1b}^- e^{-i\delta} = \frac{1}{2} (H_b - \eta_1 E_b) e^{-i\delta}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

となる。そして、

$$\begin{aligned}
 E_a &= E_{1a}^+ + E_{1a}^- = E_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2} \right) = E_b \cos \delta + H_b \frac{i \sin \delta}{\eta_1} \\
 H_a &= H_{1a}^+ + H_{1a}^- = E_b \eta_1 \left(\frac{e^{i\delta} - e^{-i\delta}}{2} \right) + H_b \left(\frac{e^{i\delta} + e^{-i\delta}}{2} \right) \\
 &= E_b i \eta_1 \sin \delta + H_b \cos \delta
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

を行列形式でまとめると*4

$$\begin{pmatrix} E_a \\ H_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/\eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_b \\ H_b \end{pmatrix} \tag{2.24}$$

となる。この 2 行 2 列の行列を特性マトリックスと呼ぶ。ここで、 $Y = H_a/E_a$ を考えると、振幅反射率とエネルギー反射率は

$$\begin{aligned}
 \rho &= \frac{n_0 - Y}{n_0 + Y} \\
 R &= \left(\frac{n_0 - Y}{n_0 + Y} \right) \left(\frac{n_0 - Y}{n_0 + Y} \right)^*
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

となる。この式には E_b 項と H_b 項があり、このままでは Y を求められないように思うかもしれないが、式の両辺を E_b で割ると

$$\begin{pmatrix} E_a/E_b \\ H_a/E_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta)/\eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{pmatrix} \tag{2.26}$$

となり、薄膜の下の方の層の光学アドミタンスが既知なら値は求まる事となる。計算すると

$$Y = \frac{C}{B} = \frac{\eta_2 \cos \delta + i \eta_1 \sin \delta}{\cos \delta + i (\eta_2/\eta_1) \sin \delta} \tag{2.27}$$

となる。

*4 $H_a = H_{1a}^+ + H_{1a}^-$ の右辺符号が負ではないかとの疑問を持つ人もいるかと思う。この式は界面での条件ではなく H_{1a}^- は下の界面で発生した波が伝わってきたものなので足し合わせになっている。

2.4 等方的多層薄膜の干渉

図 2.3 のような 3 層の膜構造を考える。2 番目の層について、先ほど同様に 2 番目の層について特性マトリックスを考えると、

$$\begin{pmatrix} E_b \\ H_b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_2 & (i \sin \delta_2)/\eta_2 \\ i\eta_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_c \\ H_c \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

となる。さらに、この左辺に先ほどの式を使うと

$$\begin{pmatrix} E_a \\ H_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & (i \sin \delta_1)/\eta_1 \\ i\eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \delta_2 & (i \sin \delta_2)/\eta_2 \\ i\eta_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_c \\ H_c \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

となる。この式の両辺を E_c で割れば、

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & (i \sin \delta_1)/\eta_1 \\ i\eta_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \delta_2 & (i \sin \delta_2)/\eta_2 \\ i\eta_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_3 \end{pmatrix} \quad (2.30)$$

B と C が求まり、膜としての光学アドミタンスが計算できる。あとは、先ほどと同じ式で反射率が計算できる。層数 m の多層膜の場合も

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^m \begin{pmatrix} \cos \delta_r & (i \sin \delta_r)/\eta_r \\ i\eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} 1 \\ \eta_{m+1} \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

$$\delta_r = \frac{2pN_r d_r \cos \theta_r}{\lambda}$$

となる。ただし、

$$\begin{aligned} \eta_r &= Y \hat{n}_r \cos \theta_r & (s - Pol) \\ \eta_r &= Y \hat{n}_r / \cos \theta_r & (p - Pol) \end{aligned} \quad (2.32)$$

で

$$\hat{n}_0 \sin \theta_0 = \hat{n}_r \sin \theta_r = \hat{n}_{m+1} \sin \theta_{m+1} \quad (2.33)$$

である。

2.5 特性マトリックス法

2.6 ベレマンの 4×4 マトリックス法

2.7 ソフトウェア

行列を用いた計算手法は、コンピュータの性能向上と行列計算を容易に行えるソフトウェアの出現により、より容易に行えるものとなった。 4×4 マトリックスでもジョーン

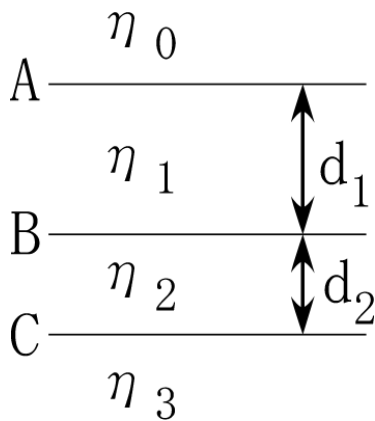


図 2.3: 3 層膜

ズマトリックスでも複素数を要素にする行列の計算が必要であるが、市販ソフトだけでなく、フリーソフトでも、簡単な記述でこれらの計算が出来る物が存在している。ジョーンズマトリックスを使った TN の計算では、セルの下面から上面まで主軸の角度を変えた行列を掛け合わせる必要があるが、この処理に必要なコードは僅か数行である。

第 3 章

偏光顕微鏡

液晶の組織観察では偏光顕微鏡が大きな役割を果たす^{*1}。偏光顕微鏡は複式顕微鏡の一種であるので、偏光顕微鏡の前に、顕微鏡一般に関する事柄から始める。

3.1 光学顕微鏡

研究用の光学顕微鏡は、図 3.1 に示すように、対物レンズと接眼レンズの組み合わせで画像の拡大を行う複式顕微鏡 (compound microscope) である。対物レンズ (objective lens) は接眼レンズ (eye lens, eyepiece, ocular) の焦点面近傍に空中実像 (real image) を形成し、その空中実像を接眼レンズで虚像 (virtual image) として拡大して観察する。複式顕微鏡の倍率は対物レンズ倍率×接眼レンズ倍率となる。

ビデオ顕微鏡や写真撮影時では、対物レンズの実像を撮像素子に直接結像するか、投影レンズを使って、撮像素子上に結像させる。

3.1.1 凸レンズによる像形成と収差

対物レンズは複数のレンズが組合わさり、全体として凸レンズを構成し、物体の像を実像として形成する機能がある。初歩的な本ではレンズを 1 枚の薄い両凸面体として表記して距離はレンズの中心からで示しているが、実際の対物レンズなどは複数のレンズを組み合わせたもので、薄い両凸面体のように簡単にレンズの位置は規定出来ない。顕微鏡対物レンズのような複雑な構成を持ったレンズに関しても基準となる面を規定できる。この面

^{*1} 偏光顕微鏡の英語表記は幾つかある。もっとも全うなのは、polarized-light microscope で文字通り「偏光」顕微鏡である。それ以外に polarizing microscope や、歴史的に鉱物探索に使われていたことから petrographic microscope などがある。最近では POM という略号を使いたいためか、polarized optical microscope と表記する例も目立つが、いくら考えても、顕微鏡が偏極しているようにしか思えず、納得のいかない表現である。

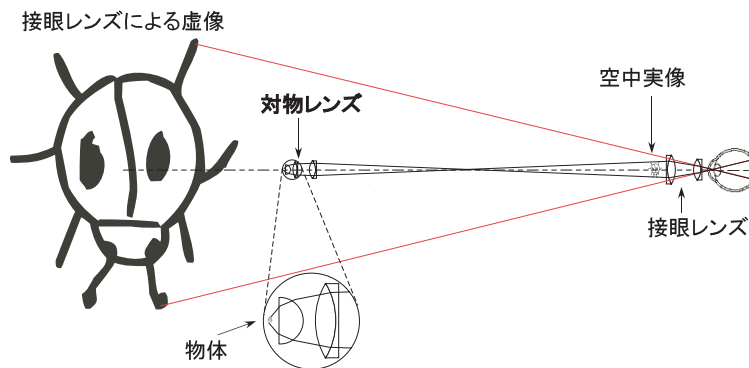


図 3.1: 複式顕微鏡の光学系

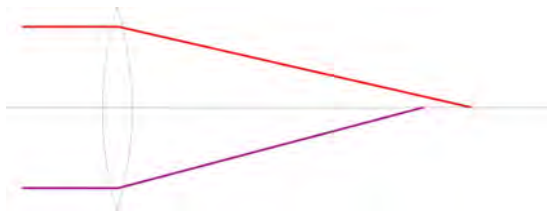


図 3.2: 色収差

を主面と呼ぶ。主面は物体側と像側と 2 面存在する。

対物レンズによる像は理想的には物体像の完全な相似であるべきだが、現実のレンズでは相似からのずれが生じる。これを収差 (aberration) と呼ぶ。収差の一つは色収差 (chromatic aberration) で、これは屈折率に波長依存性があることに依存する。図 3.2 示すように、1 枚のレンズでは、青色光の結像位置は赤色光より手前になる。その結果として、像の 1 点から出た光は 1 点では収束せず、ぼやけてしまう。屈折率の波長依存により生じる画像の乱れは色収差と呼ばれている。

一つの波長にした単色光でも収差は存在する。球面レンズできちんと光線を追跡すると、1 点から出た光は 1 点には収束しない。これを球面収差と呼ぶ (図 3.3)。また、光軸 (レンズの中心を通り主面に垂直な軸) 外から斜めに入射した光は 1 点にではなく尾を引いたような形に結像する (コマ収差:coma aberration)。また、斜入射光では入射面内でレンズを通過した光と入射面に垂直な方向でレンズを通過した光でレンズの実効的な焦点距離が異なるために、1 点に収束しない (非点収差:astigmatism)。結像した画像は物体とは相似ではなく、直線が曲線となる場合もある。これは歪曲収差 (distortion) と呼ばれる。また、レンズから等しい距離にある物体の像は同じ面に結像して欲しいのだが、斜めの方向に物体までの距離は実効的に長くなるために、中心よりレンズに近い場所で結像してしまう事がある。これを像面湾曲 (curvature of image) という。像面湾曲があると、顕

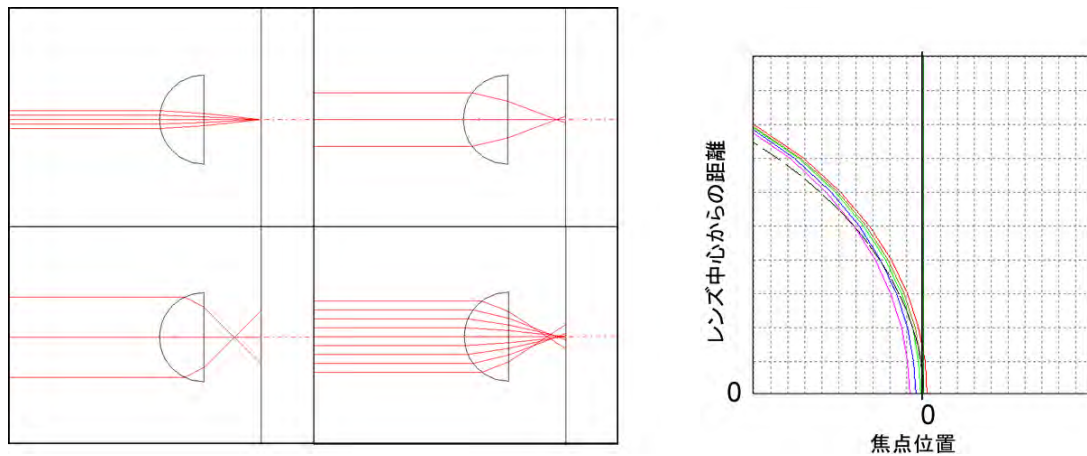


図 3.3: 球面収差。左の図は、レンズのそれぞれの場所を通過した光の光路を示している。レンズの周辺部を通る光は手前で光軸と交差するようになる。右の図は縦軸にレンズ中心からの距離、横軸に焦点位置をとったもので、レンズ中心から距離が離れると、結像位置が手前にずれていく様子が示されている。図中の色は、それぞれの光線の色で、色収差も同時に示されている。

微鏡画像で中心と周辺でピント位置が異なることになる。

球面収差やコマ収差があると点画像が広がってしまい、コントラストが低下し実効的な分解能も低下する。そこで、顕微鏡の対物レンズでは収差が相殺するようにレンズを組合わせて収差補正している。現在の対物レンズでは球面収差とコマ収差の補正は行われている。収差補正はカメラのレンズでも行われているが、顕微鏡対物レンズでは、より高度な収差補正が必要なため、対物レンズの使用条件を設定し、その条件に特化した収差補正が行われている。このため、使用条件を遵守すれば、良好な画像が得られるが、それから逸脱すると画像の劣化が生じる。高分解能対物レンズほど使用条件逸脱に敏感で条件外使用での画像劣化が大きくなる。

3.1.2 対物レンズの収差補正によるシステムの違い

対物レンズは試料の拡大空中実像を形成するが、その形成の方法により大きく 4 種類のシステムに区分出来る^{*2}。

一つ目の区分は色収差補正のやり方で、1970 年代以前には、対物レンズ単体では色収差が残存しており、接眼レンズで逆の色収差を発生させて相殺していた。それに対して、1970 年代に対物レンズ単体で色収差補正を行う CF(Chromatic aberration Free) 対物レンズを用いたシステムが開発され、現在は CF 対物システムが主流となっている^{*3}。

^{*2} この記述は歴史的な意味合いが強く、現在の市販システムは実質的に無限遠補正系色収差なしに収束している。

^{*3} CF システムは 1970 年代にニコンが導入したのが最初である。それまでは、19 世紀末から、対物レンズ

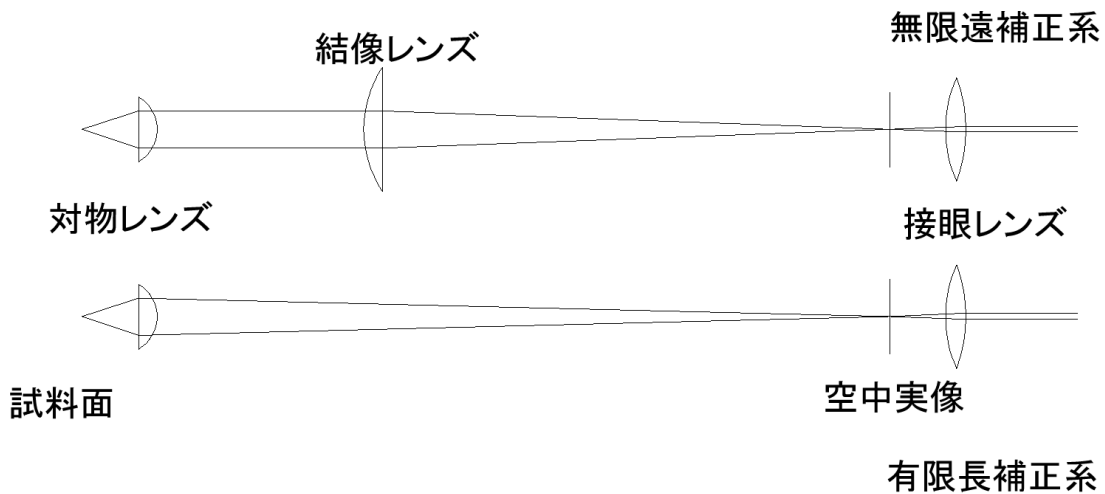


図 3.4: 無限遠補正系と有限距離補正系

二つ目の区分は球面収差補正のやり方で、20 世紀後半までは、対物レンズ単体で結像したときに球面収差が補正されている有限距離補正系対物レンズが主流であったが、現在では対物レンズ単体では 1 点から出た光が平行光束となる状況で収差補正を行い、後段の結像レンズで実像を形成する無限遠補正系となっている (図 3.4)^{*4}。

上記 2 つの区分をまとめると、顕微鏡の結像システムとしては

- 有限距離色収差残存
- 有限距離補正色収差補正
- 無限遠補正系色収差残存
- 無限遠補正系色収差なし

の 4 種類となる。現在は、無限遠補正系色収差なしのシステムが主流で、世界の 4 大顕微鏡メーカー（ニコン、オリンパス、ツァイス、ライカ）の製品は全てこのタイプとなっている。

ニコンの有限系 CF 対物レンズは色収差補正された有限距離補正系だが、それ以外のメーカー（およびニコンの非 CF）は色収差残存タイプなので、同じメーカーの接眼レンズや投影レンズと組合わせないと色収差が残存する。無限遠補正系については、初期の製品には色収差が残存するものがある^{*5}。

の色収差は残存する物とされていたので、ニコンが CF 対物を出した当初は、CF は実現不可能だという怪文書も出回ったという話だ。

^{*4} 無限遠補正系も有限距離補正系対物レンズも、両方とも凸レンズなので、無限遠補正系レンズ単体でも結像するし、有限距離補正系対物レンズを無限遠補正系鏡筒につけても結像する。ただし、条件外使用となるので、収差が発生する。

^{*5} オリンパスだと USI となる前の無限遠補正系対物レンズは非 CF である。

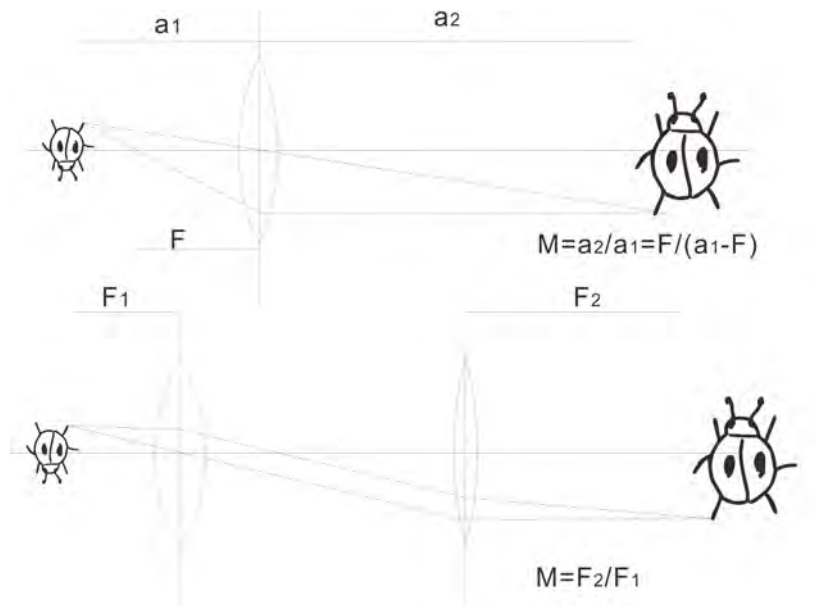


図 3.5: 単一レンズおよび組合せレンズの倍率

なお、有限距離補正系に関しては、鏡筒長により複数のシステムが存在する。一つはメーカーによる基準鏡筒長の違いでニコン、オリンパス、ツァイスが 160mm であるのに対し、ライカは 170mm である。もう一つは生物顕微鏡と金属顕微鏡による違いで、落射照明が必要な金属顕微鏡では、落射照明ユニットを鏡筒に差込む必要があるために、鏡筒長が生物用より 50mm 程度長くなる。ニコンの金属顕微鏡用対物レンズは鏡筒長 210mm で設計されている。

3.1.3 対物レンズの倍率

対物レンズの倍率は有限距離補正系と無限遠補正系では異なった論理で定まっている。無限遠補正系の場合には、対物レンズの焦点距離と結像レンズの焦点距離の比で対物レンズの倍率が一意的に定まる。ただし、結像レンズの焦点距離は顕微鏡メーカーにより異なるため、異なる焦点距離の結像レンズと組み合わせると、倍率が表記のものから変化する。その時の倍率は表記倍率×用いた結像レンズの焦点距離 / 本来の結像レンズの焦点距離となる（図 3.5）。

有限距離補正系では、レンズの倍率の公式に従って倍率が定まる^{*6}。鏡筒長 160mm で、対物レンズの取付け面から試料位置までの距離が 45mm に設定されているシステムでは、対物レンズの結像面は、鏡筒の上端より 10mm 下方に定められているので、試料から結像面までの距離は $160 - 10 + 45 = 195\text{mm}$ となる。10 倍の対物レンズなら、主面から試料まで

^{*6} ただし、レンズのそれぞれの主面の位置から距離を測ることになる。

と、結像面までの距離が 1:10 となるので、195mm を 1:10 に分割して、レンズから物体までと像までの距離をもとめて焦点距離を計算すると、薄レンズ近似で 16.1mm となる。

160mm 鏡筒の 10 倍のレンズを 210mm 鏡筒に使うと、210mm 鏡筒の物体と像間の距離は 245mm なので、この間隔での結像条件を求め、距離の比から拡大率を求めると 13 倍強となる。また、このレンズを結像レンズの焦点距離が 180mm の無限遠鏡筒に取付けた場合には、拡大率は 11 倍強となる。

3.1.4 同焦距離・ネジ径

対物レンズの取付けネジは、近年まで RMS 規格 (呼び径 20.32mm、ピッチ 0.706mm) が標準で、殆どの明視野対物レンズはこのネジ径を採用している。暗視野対物レンズでは、暗視野落射照明用光路のため、対物レンズの機械的な廻りを太くする必要があり、これより広い M27 のネジ径などが使われている。暗視野対物のネジ径はメーカーにより異なるため、相互に取付け出来ないものが多い。

近年になって、nikon やミットヨは明視野対物レンズでも、RMS 規格より大きなネジ径を採用するようになっており、これらの対物レンズを直接他社のシステムに取付けできないが、ネジ径を変換するアタッチメントが用意されているものもある*7。

対物レンズの取付け面から試料までの位置はシステムにより定っており、レボルバーを回転して対物レンズを交換しても、大きなピントのずれはない。取付け面から試料までの距離は同焦距離と呼ばれている。現行製品ではニコンは 60mm、オリンパス、ツアイス、ライカは 45mm である*8。ニコンも、取付けネジサイズが RMS 規格の時代の CF 以降の対物は同焦距離が 45mm であった。

多くの対物レンズで RMS 規格のネジが使われているために、鏡筒長や収差補正が異なるシステム間での対物レンズの装着が物理的には可能となっている。しかし、異なるシステムに対物レンズを取付けた場合には、収差補正条件が満たされずに像が劣化する他、上に記したように倍率が表記とは異なり、また同焦距離も保たれないために、レンズを変えるとピントが大きくずれてしまったりする。

3.1.5 作動距離と開口数

合焦状態で、対物レンズの最前面から試料（もしくはカバーガラス上面）までの距離を作動距離と呼ぶ。10 倍の対物レンズでは作動距離が 10mm 程度であるものも多いが、40

*7 RMS 対物を nikon の現在の鏡筒に取り付けるアダプタは nikon から出ている。また、有限系 RMS 対物を使うための補正レンズ入りのアダプタも存在する。

*8 古い時代には、これより短かった。



図 3.6: 同焦距離、作動距離、開口数

倍程度以上の普通の対物レンズでは 1mm 程度以下となる。

合焦状態で、光軸と対物レンズの最外周を通過する光束との間の角を見込み角とよび、その正弦値 ($\sin \theta$) を開口数 (NA) と呼ぶ。見込み角は最大でも 90 度であり、開口数は 0~1 の間の数値となる。開口数は後述するように、顕微鏡の分解能と直接結びついており、開口数が多いほど分解能も高くなる。対物レンズと試料の間を屈折率 n_i の媒体で充填した場合には開口数は $n_i \sin \theta$ となり、最大値は 1 より大きくなる。市販の対物レンズでは、レンズと試料の間に空気がある乾燥系対物レンズで NA の最大値は 0.95 程度。屈折率 1.51 の油を用いる液浸対物レンズで最大値は 1.45 程度である。

3.1.6 顕微鏡分解能

顕微鏡は、小さな物体を拡大して観察する器具であるが故に、拡大倍率は目を引くスペックとはなっているが、顕微鏡観察の目的が小さな物体を正しく拡大して観察することを思い起すと、正しく拡大できる限度、すなわち、分解能の方が見かけの拡大率よりは重要なスペックであることは理解できるかと思う。

顕微鏡が高い分解能を持つためには、観察する状態で、きちんと収差補正がされていることが必要条件である。球面収差が存在すると画像の滲みが生じ、細かい構造を分離して観察することが困難になる。以下の議論は、全て収差補正がなされていることを前提としている。

垂直入射光による周期的縞構造の観察

透過型回折格子のような周期的な 1 次元構造を垂直入射光で観察する場合を考える。試料通過後には、0 次光の他に回折光が生じる。回折格子の周期や構造に関する情報は回折光の回折角や強度に含まれている。実際、最低でも 1 次の回折光が対物レンズに取込まれて結像に関与しないと、拡大率をいくら高くしても縞構造は観察されずに、のっぺりした

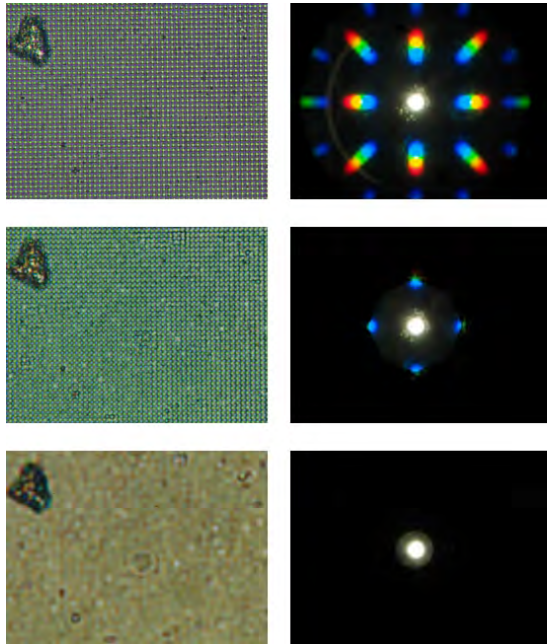


図 3.7: 回折スポットと画像の関係

明るさが均一の像となってしまうことが知られている。回折格子の周期を d とすると、波長 λ の光の 1 次の回折角は $\sin \theta = \lambda/d$ で与えられる。この式と、対物レンズの NA の式を組み合わせると、NA 値と観察できる最小の周期 d の間には

$$d = \frac{\lambda}{NA} \quad (3.1)$$

という関係式が得られる。乾燥系の対物レンズで NA の最大値が 1 程度であったことを思い出すと、乾燥系の対物レンズでは観察に用いる光の波長程度の周期までは観察出来ることを意味している。

図 3.7 にクロス回折格子の画像と、顕微鏡対物レンズの後ろ焦点面位置に出現する回折スポット像を併せて示した。回折スポットがはっきり見えている状態では格子もはっきり見えているのが、1 次の回折スポットを遮断すると格子構造が見えなくなる様子が理解出来ると思う。

対物レンズの外周を通る角度での入射光による周期的縞構造の観察

入射光が基板に垂直ではなく、対物レンズの NA に相当する角度で入射する場合を考える (図 3.8)。この時、一方の回折光は対物レンズには周期によらず入射しないが、もう一方の回折光は、回折角 2θ まで対物レンズに入射できる。よって、観察できる最小の周期は $2d \sin \theta = \lambda$ より

$$d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (3.2)$$

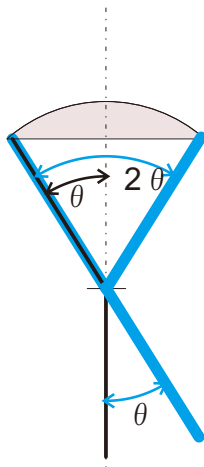


図 3.8: 垂直入射と斜入射での最大角度の違い

と、垂直入射に比べて半分の周期まで分解出来るようになる。

この議論では、対物レンズと同じ NA で入射した光のみを考えているが、通常の顕微鏡照明光学系では NA 以下の全ての角度の光が照射されることになる。すると、NA 未満の角度で入射した照明光からの回折光は対物レンズを通過出来ないため、これらの光による画像は縞構造のない均一な明るさのバックグラウンドとなってしまふ。そして、NA で入射した光による縞構造の画像は、他の光束による画像の和よりも強度が弱いために、埋れてしまい観察が困難になる。

この点、垂直入射光のみによる照明では、照明光の全てが分解能より大きな構造の形成に関わるため、コントラストが高い画像が得られる。

2 点間の分解に関する取扱い

周期的縞構造の議論では、一つの周期性を持った対象を考慮したが、実際の観察物体は決して一つの周期性をもったものではない。液晶を例に考えても、欠陥線やドメイン構造など非周期的なものが普通である。これらの構造はフーリエ変換すれば、様々な周波数成分の重ね合せとなるところから、ある周波数以下の成分は分解出来ても、それ以上の周波数成分は分解出来ずに、両者の画像が重なると、細かい部分からボケが生じるといった事態になることが想像できる。

このような場合の取扱いとして標準的に使われているのがレーリーによる方法で、かれは 2 つの点の像の分解を考えることにより分解能の定義を行った。

光の波動性より数学的な意味で 1 点から出た光も、球面収差がない光学型でも数学的な 1 点には集光せず、焦点位置でも有限の広がりを持つ。

近接する 2 点からの像は、それぞれの像の中心から広がった画像となり、それらが重なると 2 点を区別して識別出来なくなる^{*9}。ただし、識別出来なくするという閾強度には物理的な基準は存在しておらず、一般にレーリーにより導入されたピーク強度の 0.75 倍という定義を用いるのが一般的である。この定義による分解能は次式で定義される。

$$d = \frac{\lambda}{1.22NA} \quad (3.3)$$

画像のコントラストをあげれば、分離に必要な閾強度を高く設定出来る。ビデオ顕微鏡による分解能の向上が可能なのは、このような理由による。

3.2 使用条件逸脱による球面収差の発生と分解能低下

光学系に球面収差が残存していると、試料の 1 点から発した光は、回折限界よりも広がった像となる。このため、回折限界を想定して決められた回折限界の距離においては、2 点の間での光強度はより高くなり、識別が困難になる。同じ程度の強度差を作り出すためには、2 点間の距離をさらに離す必要がある。実効的な分解能が低下する。

顕微鏡対物レンズは設計時の使用条件から逸脱した条件での使用時には収差補正が十分ではなくなり、球面収差等が発生する。その程度は NA に依存し、NA が大きいと急激に増加する。

使用条件の逸脱には、鏡筒長の違いと、カバーガラス厚の違いがある。近年の無限遠補正系では鏡筒長の違いには生じないので、問題となるのはカバーガラス厚の違いである。

長作動対物レンズは NA 値はそれほど大きくはない一方で、カバーガラス厚 0mm 指定のものが多い。そしてほととステージ中の液晶観察では、ガラス厚が 1mm を超えることも珍しくはない。このような使用条件で球面収差による分解能低下が問題となるかは、観察対象にも依存する。どのように判断するかについては、観察と同条件で、見えるものが分かっている観察対象を観察することにより判断できる。

3.3 様々な対物レンズ

対物レンズには、いろいろな用途のものがあり、存在を知っていると、何かの時に便利なこともある。

^{*9} 前提として 2 点からの光の位相には相関がなく非干渉性であるとしている。干渉性があり、2 つの点からの光の位相が半波長ずれている場合には、2 点間に必ず消光する状況が出現するため、2 点の分離は可能となる。

3.3.1 アクロマートとアポクロマート

可視領域の 2 波長（典型的には 656nm（フラウンホーファーの C 線）と 486nm（F 線））で色収差がなくなるような収差補正をされたレンズがアクロマート (achromat)、上記 2 波長に加えて 436nm(水銀の g 線) を加えた 3 波長で色収差補正されているのがアポクロマート (apochromat) である。アクロマートの色収差曲線は上記の 2 波長を通る放物線であり、同じアポクロマートでも色収差の多いものと少ないものが存在する。アポクロマートでは、収差曲線は 3 次曲線になる。原理的には大きな残収差のある 3 次曲線も可能だろうが、実際のアポクロマートでは逸脱は少なく、色収差はよく補正されている。顕微鏡対物レンズは最低限アクロマート色収差補正がされているのアクロマートに関する表記はない。アポクロマートレンズの場合は APO 表記がされていることが多い。

フッ素系の異常分散ガラスを用いると、アクロマートでも、残存色収差の少ないレンズを作ることができ、このようなレンズはセミアポクロマートと称される事もある。

アポクロマートは色収差に加えて、球面収差等の補正も、より厳密に行われているので画質はよく、同じ倍率でも NA が高い（分解能がよい）。しかし、作動距離は一般にアクロマートより短い。

3.3.2 プランと非プラン

プラン対物レンズは像面湾曲と非点収差の補正がされたもので、画面全体が同じピントで観察出来る。現在の対物レンズは特殊な物を除いてプラン対物になっている。非プランのものは、中心部と周辺部でピント面がずれるため、一面ピントがあった状態には出来ない。

3.3.3 偏光用、位相差用、微分干渉用

偏光顕微鏡用の対物レンズは、レンズの歪による複屈折が低く抑えられているが、通常の対物レンズは、制限が緩い。このため、普通の対物レンズを偏光観察に用いると、クロスニコルで暗くなる程度が低いものもある。

位相差顕微鏡 (phase-contrast microscope) 用対物レンズはレンズ内に位相差リングが入っている。通常の観察には位相差リングの存在は、それほど悪影響は及ぼさないが、コノスコープ観察を行おうとすると、位相差リングはコノスコープ画像に重なるために、適さない。

微分干渉顕微鏡 (differential interference microscope) 用は、通常の対物より歪が少ないものを用いており、偏光用としても、良好に使えるものが多い。

3.3.4 乾燥系と液浸系

対物レンズ全面と試料の間が空気のもものが乾燥 (dry) 系、何らかの液体で充たすものが液浸 (immersion) 系である。液晶観察では普通は乾燥系対物レンズを用いる。

液浸系対物には、分解能の向上を目的とするものと、カバーガラス面から奥にある試料の観察を目的とするものがある。

分解能向上を目的とするものは、カバーガラスと同じ屈折率 (約 1.51) の液浸油 (immersion oil) で対物レンズとカバーガラスの間を充たす。こうすると、NA は乾燥系に比べて 1.5 倍程度の値となる。液浸用の対物レンズは、液浸した状態で収差補正がなされているので、液浸油を用いずに使用すると、球面収差の大きい低コントラストの画像となる。かつては、より高い屈折率の液を用いて (カバーガラスも専用品となる)、より高い NA 値の対物レンズも販売されていた。

奥にある試料の観察を目的とするものは、水浸対物やグリセリン浸漬対物がある。たとえば水中の微生物の観察をするときに、水浸対物を用いれば、カバーガラスよりも奥の水の中にいる対象を観察しても、球面収差が補正された良好な画像となる。このような観察に油浸対物を持ちいると、試料がカバーガラスに張り付いている時にはよい画像が得られるが、カバーガラスから離れて水中を浮遊している場合には球面収差が生じて、画質の低下が起こる。

グリセリン中の液晶ドロップレットの観察には、グリセリン浸漬の対物を用いれば、カバーガラスから離れてグリセリン中を浮遊するドロップレットに関しても、収差のない画像の観察ができる。

3.3.5 透過用、落射用、蛍光用

生物顕微鏡用の対物レンズの多くは透過照明を前提に設計されている。それに対して金属顕微鏡用の対物レンズは落射照明 (epi-illumination) にも対応するように作られている。落射対応の対物レンズでは、照明光が対物レンズを後ろから前に抜けるので、このときに生じる反射光が結像面で妙な影響を与えないように注意が払われている。

落射で暗視野照明 (dark-field illumination) が行える対物レンズは、通常の落射対物レンズの外周に暗視野照明用の光路が組み込まれており、鏡筒は明視野用よりも太く、取り付けねじも RMS より広い専用のものとなっている。照明鏡筒も、落射に対応したものが必要となる。

蛍光用の対物レンズは落射で紫外線を照射するときに、レンズで吸収されないように、365nm 付近の透過率に注意して作られている。

補正環付き対物レンズ

多くの対物レンズは、使用条件として用いるカバーガラスの厚さを指定しているが、対物レンズの中には、適合カバーガラス厚みのある範囲で調整出来るものがある。調整には本体に取り付けられた環 (補正環:correction collar) を回して行う。

補正環付き対物レンズには 2 つの系統がある、一つはプランアポクロマート系の高 NA 対物レンズで、カバーガラスの厚みのばらつきなどで画質が著しく劣化するため、ある範囲でカバーガラスの厚み変化に対応できるようにしたもので、調整範囲は 0.11~0.23mm 程度である。

もう一つは、シャーレ越しの観察や、液晶の観察などの特殊用途に対応できるもので、こちらは調整範囲が 1mm を挟んだ領域となる。

補正環付き対物レンズを使っても、補正環を正しく調整出来なければ、その価値を生かすことは出来ない。補正環の調整が正しく出来るようになるためには、何が見えるべきかが分かっている試料が必要である。MWS の珪藻プレパラートはこの目的に非常に訳に立つ品である。液晶観察などに用いる対物レンズは、NA はそれほど大きくはないので、まず、珪藻プレパラートを通常の NA0.65 (40 倍) 程度の対物レンズできちんと確認した後に、その画像を参考に補正環付き対物で観察して補正環の調整を行う。スライドを表と裏を逆にして用いれば、1mm 程度のガラス越しの観察の練習となる。

長作動対物レンズ

市販のホットステージでは、試料面からホットステージの上部のガラス窓まで 10mm 程度あるために、作動距離が 10mm 程度あるような対物レンズを用いる必要がある。

作動距離が通常の対物より長いレンズには、LWD、ELWD、SLWD、ULWD などの表記がなされている。LWD は Long Working Distance の略で、E は Extra、S は Super、U は Ultra などの略称と思われる。LWD よりも ELWD の方が作動距離が長く、SLWD や ULWD はそれよりも作動距離が長い。

生物顕微鏡用にも金属顕微鏡用にも長作動対物レンズはあるが、市販のホットステージの作動距離に適合するのは金属顕微鏡用の ELWD か SLWD クラスのみである。これらの対物レンズを用いれば、市販のホットステージとの組み合わせで試料の観察が可能である。ただし、これらの対物レンズはカバーガラスを用いない指定となっているため、観察時には球面収差は発生する。

ELWD と SLWD を比較すると、ELWD の方が NA が高いが、収差の発生のことなどを考えると、分解能ぎりぎりの構造観察は楽ではなく、それなら、多少 NA は小さくなるが、扱いの楽な SLWD の方が使い勝手がよいように思う。

生物用の ELWD レンズや液晶観察用のレンズには、作動距離が 5mm 程度で、NA が

0.5 のものがある。この対物レンズが使えるようなホットステージを作れば、NA0.5 の範囲で、最良の画像観察が可能となる^{*10}。

干渉対物

通常の液晶観察に用いる事はないが、世の中には 2 光束干渉対物レンズというものがあり、表面の凹凸を可視化するのに使える。レンズの特性上、ホットステージなどの窓ガラス越しでは使えないが、表面の凹凸を見るのには面白い品である。

絞り付き対物レンズ

対物レンズ内部に虹彩絞りがありもので、用途の一つはユニバーサルステージなどのように試料を傾けて観察する場合に、より広い範囲にピントが合うようになる。ただし、対物レンズの NA は低下するので、分解能は低下する。

なお、ユニバーサルステージ用の対物レンズは、試料に密着させた半球レンズと組み合わせての使用を前提としており、レンズのスペックは半球レンズとの組み合わせ時のものである^{*11}。

3.4 接眼レンズ

3.4.1 虚像の倍率

対物レンズの倍率は物体の大きさと実像の大きさの比で一意的に定義できる。しかし接眼レンズについては虚像は一意的に形成されるものではなく、倍率定義には人為的な決まり事が必要となる。

虚像の倍率の定義に必要なのは「明視の距離」という概念である。英語では least distance of distinct vision であり、物がはっきりと見える最短距離である^{*12}。見えるものの大きさは距離に依存し、近づけば物は大きく見える。しかし近づきすぎるとピントが合わずにはっきりと見えなくなる。そこで、はっきりと見える最短距離 (= 物をもっとも大きく見ることのできる状態) を考えて、その状態に対して、レンズ越しの物の大きさの比率が虚像の倍率である。

もっとも物がはっきりと見える最短距離には個人差がある。そのままだと虚像の倍率は

^{*10} とりあえずのホットステージなら、1 日程度の工作で作れる。

^{*11} ユニバーサルステージは、試料を傾けて観察するためのアクセサリ。かつては偏光顕微鏡のアクセサリとして売られていたが現在は中古で探すしかない。また、最近の偏光顕微鏡ではステージとレボルバーの距離がとれずにユニバーサルステージは取り付けられないかもしれない。

^{*12} 明視の距離という日本語から、この距離だと物がはっきりと見えるとか、この距離で見た時にきちんと見えれば問題内といった話が出回ったりするが、これは、完全な誤解である。

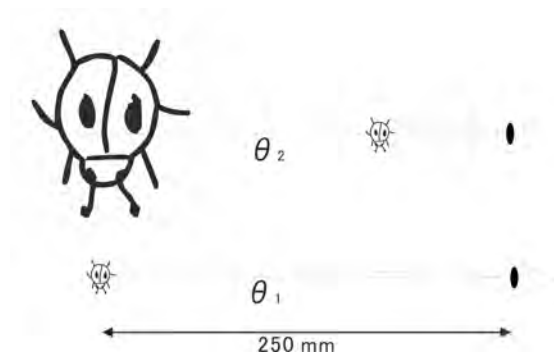


図 3.9: 虚像の倍率

人により異なってしまうので、標準的な最短距離を定めて、その距離で物を見たときの大きさに対する比を虚像の倍率と定義する。この標準値として 250mm が用いられている。

虚像の大きさは視角で定義されている。これは、倍率定義に用いる条件では虚像を無限遠方に作る配置になるため、虚像の大きさは無限大になってしまい、大きさ比だと倍率が定義できなくなるためである。図 3.9 に虚像の定義を示す。この定義により定まる倍率は接眼レンズの焦点距離を f mm として $M_e = 250/f$ で与えられる。この定義をそのまま用いると、焦点距離 500mm の凸レンズの拡大率は $1/2$ となる。しかし、実際には凸レンズを使って像が小さくなることはない。この矛盾は虚像の倍率定義では、虚像が無限遠方にある状態で行われているためである。500mm の凸レンズを使った場合には、物の 1 点から出た光がレンズ通過後に平行光束となるのは、物がレンズから 500mm 離れている時であり、明視の距離の倍の距離の場所に物が置かれていることになる。これでは、小さく見えるのは当たり前である。

実際に凸レンズを通して物を見る時には、目の調整機構も使っており、この効果を取り入れると、焦点距離が 250mm 以上の凸レンズでも実物より像が小さくなることはない。詳細は省略するが、目の調整機構まで組み込むと、倍率は定義倍率 +1 倍程度となる。

3.4.2 視度調整

顕微鏡観察を行う場合には、少なくとも一つは内部に目盛り線等のある接眼レンズを用意し、そのメモリがはっきりと見えるように視度調整を行う。接眼レンズの目盛り線は対物レンズの焦点位置に置かれている。従って、それがはっきり見えない状態で、ピント合わせをすると、正しくない結像位置で結像が行われていることになる。このような状態では、目視観察と写真撮影でピントがずれたり、程度は小さいかもしれないが、対物レンズの設計とは異なる状態での観察となる。

双眼顕微鏡では、まず、目盛り線のある接眼レンズの視度調整を行い、続いて、試料に

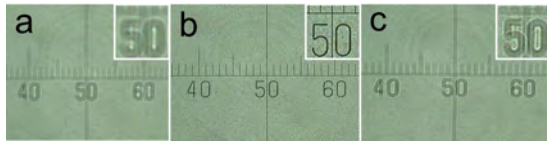


図 3.10: 視度調整を行って接眼レンズのメモリがはっきり見えるようにする。

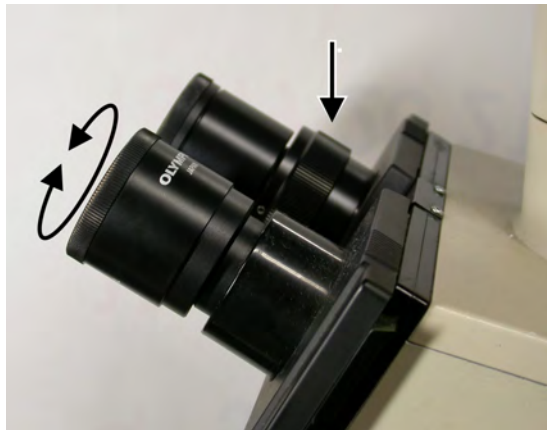


図 3.11: 視度調整には接眼レンズを回したり鏡筒のリングを回して光路長を変えて行う。

ピントを合わせる。その時点で、もう一方の（目盛りがなくて良い）接眼レンズでもはっきりと試料が見えるように視度調整を行う^{*13}。

3.4.3 接眼レンズの種類

アイポイント

接眼レンズの上に半透明の紙を置いて接眼レンズから出てくる光の様子を観察すると、接眼レンズよりある程度上の位置で光がきれいな円形となる位置がある。これが、対物レンズのアイポイントで、この位置に瞳を置くと、画面全体を見渡すことができる。アイポイントが接眼レンズ直上にあると、眼鏡を掛けた状態ではアイポイントの位置に瞳を行い。このような接眼レンズでは顕微鏡観察時には眼鏡を外す必要がある。

最近の接眼レンズは、眼鏡を掛けた状態で観察できるように、アイポイントが接眼レンズから離れた位置になるように設計されている。このような接眼レンズをハイアイポイント接眼と呼ぶ。

^{*13} 視度調整がなされていないと、対物レンズを変えたときや、実体顕微鏡でズーム操作を行ったときのピントのずれも生じる。某海外メーカーの実体顕微鏡を買った研究者がズームしてもピントがずれないので、「国産ではこうはいかない」といったら、某メーカーのエンジニアが、さすがに、国産でもそんなことはない、視度調整をしたら、ちゃんとピントがずれなくなったという実話もある。

収差補正

現在の顕微鏡では、対物レンズ単体で収差補正がされているが、かつての対物レンズは色収差等が残存しており、それを接眼レンズで補正していた。このような接眼レンズをコンペン系の接眼レンズと呼ぶ。色収差等の残存程度はメーカーにより異なるため、この時代の対物レンズを用いる時は、正しい組み合わせの接眼レンズを選ばないと色収差が残った画像となる。また、この時代の接眼レンズを収差補正された対物レンズに使ってしまうと、色収差が発生してしまう。

目盛り付き接眼レンズ

対物レンズの結像位置（即ち接眼レンズの物体位置）に目盛り付きのガラス板を入れると、試料像と目盛りが重なって観察できる。目盛りの種類として、偏光顕微鏡に欠かせない十字線タイプのものの他に、写真撮影用の撮影領域を示す範囲が示された物などがある。

特殊接眼レンズ

マイクロメータにより、接眼レンズ内部の指標となる線を移動できるものがあり、物体の距離の測定などに用いられる。顕微測微計などと呼ばれることもある。また、角度計測機能のある接眼レンズも存在していた。

3.4.4 投影レンズ

目視観察用ではなく、写真撮影装置への結像に用いるレンズを投影レンズと呼ぶ。3 眼鏡筒の第 3 のポートに取り付けて使用する。

3.4.5 センタリングテレスコープ

位相差顕微鏡用のアクセサリーで、位相差リングの位置を調整するときに、位相差リングを拡大して観察するためのものである。位相差リングの像位置はコノスコープ画像と同じ位置であるので、センタリングテレスコープはコノスコープ画像を大きく見るのにも使える。ベルトランレンズの入っていない鏡筒コノスコープ観察をしたい場合には便利な一品である。また、ベルトランレンズのない 3 眼鏡筒に取り付けられれば、ある程度の調整の後には、コノスコープ画像の撮影ができるようになる。

3.5 顕微鏡照明

最近の顕微鏡は照明系も備付けられているため、照明光学系に注意することは少なくなっているように思う。透過型顕微鏡の照明系は光源-集光光学系 (コレクタレンズ)-視野絞り-開口絞り-集光レンズ (コンデンサレンズ) で構成されている。研究用顕微鏡ではコンデンサレンズには上下移動機構がある。また、複数のコンデンサレンズがオプションで用意されている物もある。顕微鏡照明には、視野内部を均一に、任意の見込み角度の大きさで照明できる必要がある。

3.5.1 光源

顕微鏡の光源として、古くは普通のタングステンランプが、その後はタングステンハロゲンランプが主流であった。最近では LED 光源のものも多くなっている。また、輝度が必要な場合はキセノン放電灯、紫外励起が必要な場合は超高圧水銀灯が用いられる^{*14}。

ハロゲンランプを光源とするものでは、顕微鏡により光源の位置調整機能があるものと、位置は固定されており調整機構がないものがある。メーカーの言うことを信じると、位置が固定されているものでは、指定の電球をそのまま取り付ければ、正しい位置になるはずだけれども、使い手の中には電球の足を曲げて位置の調整をする人もいるので、メーカーの言うことを信じすぎない方が良いかも知れない。

集光レンズと視野絞り

集光レンズは光源からの光を集めて、コンデンサの開口絞りに結像するためのレンズである。視野絞りは集光レンズの付近にある虹彩絞りで、ケラー照明となっていれば、視野絞りにより試料面での照明範囲をきちんと制御できる。

フィルターと拡散板

集光レンズの前後にフィルターや拡散板を入れる場所がある。標準で、ND フィルター、色温度変換フィルター、グリーンフィルター、拡散板などが用意されている。ND フィルターは光量を下げするためのフィルターで、光源電圧で光量を下げると色味が変わってしまうので、色味は変えずに ND フィルターで光量を下げることが行われていた。しかし、偏光顕微鏡では、偏光板により光量のロスがあるため、ND フィルターを入れなければならない状況になることは少ない。

フィルムカメラで撮影していた時代には、フィルムの種類によっては、色温度変換フィ

^{*14} 最近では紫外光源としても LED が使えるようになっている

ルターを入れる必要があったが、デジタルカメラでは、カメラ側で色温度設定ができるので、色温度変換フィルターを入れる必要性は減っている。色温度変換フィルターを入れると、短波長側の光が相対的に強くなる。顕微鏡を使って分光測定をする場合には短波長側の光量が不足しがちになるので、このような場合には色温度変換フィルターの挿入が有効である。

グリーンフィルターは擬似的に一つの色で観察したい場合に用いる。ただ、附属のグリーンフィルターは帯域が狭くはないために、単色光が必要な用途には適さない場合もある。

拡散板は光を拡散するためのもので、コノスコープ観察時に用いると、フィラメントが映り込むのを抑制出来る。

コンデンサレンズ

ステージの直下にある集光レンズをコンデンサレンズと呼ぶ。コンデンサには絞り（開口絞り）が装着されている。開口絞りの開閉により、コンデンサの NA を調整出来る。

■ハネノケコンデンサ 上部のレンズがスイングアウトできるコンデンサで、偏光顕微鏡に装着されていることが多い。上玉を入れると最大 NA が 0.9 程度で、コンデンサの作動距離は 1mm 程度、上玉を外すと最大 NA が 0.2 程度で作動距離はかなり長くなる。

■アッペコンデンサ ハネノケコンデンサよりは安価で、より低価格の顕微鏡に装着されている。アッペコンデンサの上玉は外すことができ、外した状態では低 NA で作動距離の長い状態となる。上玉を入れると、作動距離が 1mm 程度で高 NA の状態となる。油浸をすると、NA1.2 程度となる。

■長作動コンデンサ NA が 0.5～0.6 程度で作動距離が 10mm 程度以上あるコンデンサで、作動距離がホットステージの厚みに対応できれば、ホットステージとの組み合わせでも、望ましい照明を実現出来る^{*15}。

■それ以外のコンデンサ 液晶の偏光顕微鏡観察で用いることは少ないが、上記以外にも、いろいろな種類のコンデンサがある。

AA コンデンサは色収差と湾曲収差が補正されたコンデンサで、油浸で NA が 1.4 程度あり、高分解能観察には欠かせないものであるが、作動距離は 1mm 程度で、通常の観察専用である。位相差用コンデンサは位相差観察用の輪帯照明ができる。微分干渉用のコンデンサは光路を二重にするプリズムが組み込まれたもので、対物レンズ後方に、光路を戻

^{*15} ニコンのオブチフォト世代の顕微鏡には、同世代の倒立顕微鏡用の長作動距離コンデンサを取付けられることが確認されている。倒立顕微鏡用の長作動コンデンサは作動距離が 20mm 以上ありほぼ全てのホットステージに対応出来る。

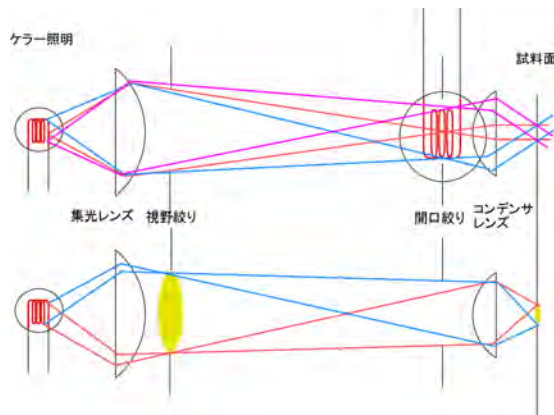


図 3.12: ケラー照明。上はランプ像に着目しており、下は視野絞り像に着目している。

すプリズムを組み合わせる必要がある。低倍率コンデンサは広い領域を均一に照明するものだが、ハネノケコンデンサの上玉を外した状態で代用できる気がする。暗視野用コンデンサは対物レンズの NA より大きな NA のみで照明するためのもので、乾燥系対物用と油浸対物用がある。いずれも作動距離は 1mm 程度である。

3.5.2 透過照明

透過顕微鏡の照明方法として書籍で紹介されるのが、「散光照明」「クリティカル照明」「ケラー照明」の 3 種類である。顕微鏡分解能のところで紹介したように、照明の NA は分解能とコントラストに影響を与える。また、観察領域以外に照明光が当たっていると、そこからの散乱光によりコントラストが低下する。このため、照明範囲を制御できることが望ましい。また、照明範囲で光強度にムラがあると写真撮影に支障を来すので、均一な強度を実現する必要がある。これらの条件をバランスよく満たすのがケラー照明であり、研究用顕微鏡で一般的に使われている照明方法である。しかし、後述するようにケラー照明はコノスコープ観察とは相性が悪く、偏光顕微鏡の観察には不適切な場合もある。

ケラー照明

ケラー照明の光路図を図 3.12 に示す。光源からの光は集光レンズで集められ、コンデンサレンズの後ろ焦点面（開口絞り位置）に光源の拡大像を形成する。集光レンズ付近には視野絞りがある。視野絞りの位置は、コンデンサレンズにより試料面に視野絞り面の像が形成される。

光源を含めて自分でケラー照明を調整する場合には、光源からの光を集光レンズを用いてコンデンサの開口絞り面に結像する。続いてコンデンサを上下して、照明が最も明るくなる高さにする。その上で、視野絞りを、絞り像がハッキリと観察できる位置に設定する。

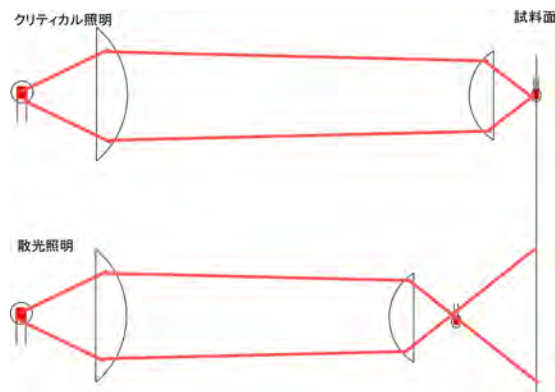


図 3.13: クリティカル照明と散光照明

ケラー照明は、照明する領域の範囲と照明光の見込み角を独立に制御し、かつ均一性のよい照明を実現する手法で、顕微鏡照明だけでなく、ステッパーの照明系にも使われていた手法である。近年では、フライアイレンズを用いて、より均一性を高めた照明法も行われているが、ケラー照明は特殊なレンズ等を用いずに行える汎用性の高い手法である。

臨界照明と散光照明

光源からの光が集光レンズでほぼ平行光線となり、コンデンサレンズにより試料面に結像するような配置は臨界照明と呼ばれている。光源がそのまま試料面に集光するので、光は効率良く試料面に到達するが、電球のフィラメントがそのまま結像するため、光量のムラが大きい。このため、普通の観察には不向きな照明方法である。

コンデンサレンズの焦点位置が試料より遙かに下にある場合は、試料面で照明光束は大きく広がる。明るさは均一であるが、照度は低く、低い NA の照明となる。また、照明範囲の制限も困難である。ホットステージとの組み合わせで通常のコンデンサを用いる場合には必然的に散光照明となる。

図 3.13 にクリティカル照明と散光照明の光路図を示した。

落射照明

対物レンズ側から対物レンズ（またはその外周）を通して試料に光を照射するのを落射照明と呼ぶ。落射照明は金属など不透明な物質の表面観察には欠かせない観察方法である。

落射鏡筒にも視野絞りと開口絞りがついていて照明範囲と NA を独立に制御できる。透過照明と異なり、光源に近い方が開口絞りで、遠い方が視野絞りである場合もある。

落射照明時は半透鏡を光路に置いて照明光を対物レンズを通して試料に照射する。落射偏光照明を行う場合は、半透鏡より光源側にあるスロットホルダーに偏光子を入れる。半

透鏡には偏光特性があっても驚かないので、注意すること。

落射暗視野照明には、落射照明にも対応した落射鏡筒と、専用の対物レンズを用いる。落射鏡筒では中心部に半透鏡のある明視野用の照明と、対物レンズの画集に対応した領域に反射鏡があり、中心部分は素通しの落射暗視野照明用の光路が切り替えられる。透過観察の時には暗視野照明用光路にしておけば、余計な半透鏡が入ることはない。

3.6 偏光顕微鏡

偏光顕微鏡は複式顕微鏡の一種でそれに偏光観察のための部品が取り付けられている。以下、個々の部品について紹介する。

偏光子と検光子

偏光子は照明側、検光子は観察側にある偏光板の名称である。検光子回転でき、透過軸の角度が分かるように目盛りが付いている。偏光子は目盛りがついて回せるものも、固定されたものもある。

偏光子は現在では、フィルム偏光子が用いられている。フィルム偏光子の発明以前は、方解石を使ったプリズム偏光子が用いられていた。偏光子側はニコルプリズムが、検光子側はグラントムソンプリズムを二つ組み合わせたようなアーレンスプリズムを使う物が多い。

フィルム偏光子は 400nm より短波長側には吸収がある。また、700nm より長波長側では偏光の純度が低下する。目視観察や写真撮影の用途には、これで問題ないが、分光器を使って分光測定を行う場合には 700nm より長波長側の二色比については注意が必要である。

偏光顕微鏡によっては、検光子の上部に $\lambda/4$ 板が取り付けられたものがある。これは、3 眼鏡筒などのプリズムに反射率の偏光依存性があり、直線偏光のままだと左右での明るさが異るといった問題が生じるのを防ぐためである。

位相板

対物レンズと検光子の間に位相差板を入れるホルダーがある。標準的な位相差板には $\lambda/4$ 板、鋭敏色板があり、それ以外にセナルモンコンペンセータ、楔型コンペンセータ、ベレックコンペンセータ、ブレースケラーコンペンセータ、バビネ-ソレイユコンペンセータなどがオプションである。

位相差板は複屈折性の物質で作られている。スロットホルダーに挿入する鋭敏色板などは、2 軸性の雲母を用いているものもある。2 軸性物質には斜入射で屈折率が大きく変化するものがあり、垂直入射と斜入射で OPD が変化してしまう危険性があるが、スロット

ホルダー部分では光はほぼ垂直入射に限られるので、この効果は無視出来るようである。

位相差板には Z' と X' の軸方向が記載されている。 Z' に平行に振動する光の感じる屈折率の方が X' に平行に振動する光の屈折率よりも大きい。これを知っていれば、試料と位相差板を重ねた時の OPD 変化から、試料の軸方位を判断できる。

■ $\lambda/4$ 板 位相差が基準波長の $\lambda/4$ の位相差板。基準波長はナトリウムの D 線 (589.3nm) のものと、水銀の e 線 (546nm) のものがある。光軸は標準的な偏光子の軸方向から 45 度。

■鋭敏色板 位相差が 530nm～580nm 程度の位相差板。この位相差付近で青色光と赤色光の比率が変化して、色調が赤から赤紫を経て青へと大きく変化するために、複屈折の小さな試料のコントラスト増強に用いられる。

鋭敏色板の位相差は 580nm 付近が長らく用いられていたが、1950 年代に色度座標を元にした解析から、太陽光スペクトルに対しては、530nm の感度が良好であることが示され、鋭敏色として 530nm を採用するメーカーが増えている。鋭敏色板の軸方向は偏光子に対して 45 度。

■セナルモンコンペンセータ 水銀の 546nm のスペクトル線 $\lambda/4$ 波長の位相差板であることが多い。軸方向は偏光子に平行。使用時にはセナルモンコンペンセータが $\lambda/4$ になる単色光を用いる。試料を消光状態から 45 度傾けるとコンペンセータ通過後の光は直線偏光となり、その偏光面の角度から OPD が求められる。

■ベレックコンペンセータ 1 軸性結晶の光軸を中心位置では顕微鏡の光軸に平行で、軸方位を ± 30 度ほど機械的に回転できる補償板で、傾ける操作により連続的に OPD 値を変化できる。試料の OPD をコンペンセータの OPD で補償して消光状態を作り出し、そのときの角度の読みから OPD を求めるのに用いる。

■ブレースケラーコンペンセータ 数十 nm の OPD を持つ位相差板で、このコンペンセータの OPD より小さい OPD の試料と重ねた時に、コンペンセータの軸方位を変えて透過光量が最小となる角度の読値より試料の OPD を求められる。

■楔型コンペンセータ 複屈折物質を楔型に研磨した位相差板で、場所により OPD が連続変化する。正確な OPD 測定はできない。

■バビネ-ソレイユコンペンセータ 楔型コンペンセータでは、OPD が場所により変化するが、同じくさび角度のプリズムを重ねることにより、OPD に場所依存がなく、楔形プリズムの位置をずらすことにより OPD 可変となるコンペンセータとなる。かつては、顕微鏡用のオプションの付属品として存在したが、現在は提供されていないように思う。

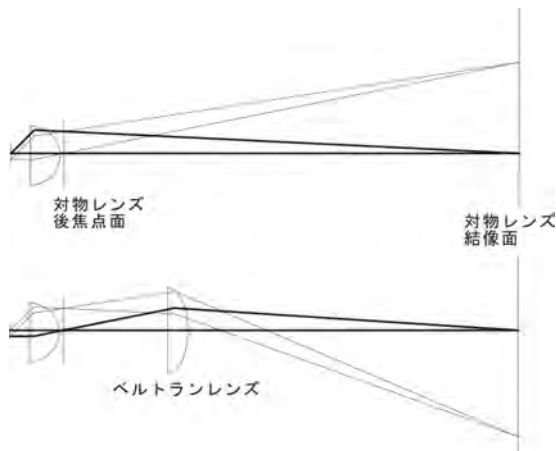


図 3.14: ベルトランレンズによる光路変化。入れていない状態（上）では試料面の像が接眼レンズ位置に結像するが、ベルトランレンズを入れたら、試料をある角度で平行に透過した光が、角度に応じた位置に結像するようになる。。

ベルトランレンズ

対物レンズと接眼レンズの間に挿入されるレンズで、図 3.14 に示すように、対物レンズ後ろ焦点面の画像を接眼レンズのピント位置に集光する。コノスコープ観察に用いる。

対物レンズにより後ろ焦点面の位置が異なるため、きちんとしたピント合わせを行うためにはベルトランレンズの移動機構が必要である。しかし、機種によってはベルトランレンズの位置が固定のものもある。そのようなものではベルトランレンズのレンズ径が小さく、ピントの合う範囲を広くしてある。

ベルトランレンズのない顕微鏡でも、接眼レンズを外して覗き込むと小さくコノスコープ像を観察できる。位相差顕微鏡の調整に用いるセンタリングテレスコープを使うとコノスコープを大きく観察できる。

回転ステージ

偏光顕微鏡のステージには回転ステージが標準的に装着されている。顕微鏡によっては、回転ステージの芯だし機構がある。また、特定の角度毎にクリックする機構がついたものもある。

芯だし機構付きレボルバー

偏光顕微鏡のレボルバーは対物レンズの芯だし機構がついたものが多い。芯だし機構はステージを回転しても、観察対象物の位置が動かなくするためのものである。実習用クラスの偏光顕微鏡では、芯だし機構がついていないものも多い。

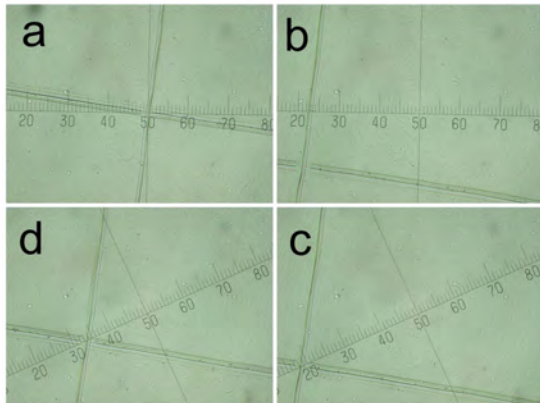


図 3.15: 対物レンズの芯だし。まず、目印となるものを接眼レンズ十字線の中心に合わせる (a)、続いてステージを 180 度回転する (b)。目印の移動先に接眼レンズの目盛線を合わせる (c)。目印が、移動位置と中心線の半分になるように調整する (d)。

3.7 ステージとレボルバーの芯だし

ステージとレボルバーの回転中心が合っていないと、ステージを回転したときに観察している領域が視野の外に外れることがある。これを防ぐためには、芯だしをして両方の回転中心を合わせる必要がある。

ステージに芯だし機構がある顕微鏡ではレボルバー側の一つの取り付け穴には芯だし機構がついていない。そこで、まず、その穴についている対物レンズを使ってステージの芯だしを行う。最初に芯だしをする対物レンズは最低倍率のものを選ぶ派と最高倍率のものを選ぶ派がある。これは、趣味の問題で、やりやすい方でやれば良いと思う。

芯だしには十字線の入った接眼レンズを用いる。まず、目標となる場所を十字線の中心に合わせる。続いてステージを 180 度回転する。このとき、目標物が視野から外れてしまう場合には、粗い調整を行い、回転しても視野のどこかには収まるようにする。視野のどこかに収まっていたら、接眼レンズを回して十字線のどちらか一方が目標を通るようにする。続いて、調整機構を使って、目標物が現在の位置と十字線の交点の midpoint に移動するように調整する。

再び目標となる物を十字線の交点に合わせてステージを 180 度回転する。目標物の位置はほとんどずれないはずである。ずれた場合には上の調整を繰り返して行う。

引き続き、同様の手順で他の対物レンズの芯だしを行う。

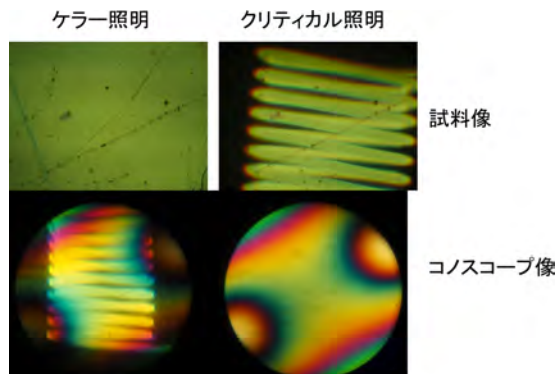


図 3.16: ケラー照明とクリティカル照明での画像。試料像はケラー照明が均一性が高く、クリティカル照明では電球フィラメントが試料像と重なってしまうが、コノスコープ像では関係が逆になる。

3.8 オルソスコープ観察とコノスコープ観察に適した照明方法

通常の組織観察のような観察をオルソスコープ観察という。非偏光の通常の顕微鏡観察では、観察時に照明の NA を対物レンズに合わせて大きな値とするが、オルソスコープ観察では平行光線のような照明が推奨される。これは、斜入射により実効的な光路長や複屈折値が変化すると偏光色が変わってしまうためである。

コノスコープ観察では、様々な角度で試料を通過した光束の状態変化を一度に観察するため、対物レンズと同じ NA での照明が求められる。しかし、ケラー照明では、コノスコープの画像面である対物レンズ後ろ焦点面に光源像が重なってしまうために、明るさムラのある画像になってしまう。

クリティカル照明により、高い NA で均一な明るさのコノスコープ画像が得られる。しかし、この照明方法ではオルソスコープ観察で、そのままの配置で観察すると、明るさムラがきつくなる。

ハネノケコンデンサを用いている場合には、オルソスコープでは上玉を外し、コノスコープでは上玉を入れることが推奨されており、このような使用なら、コノスコープでクリティカル照明にしても、オルソスコープでは散光照明となるので、どちらの照明でも照明ムラの問題は生じないことが期待できる。

ホットステージとの組み合わせでは、長作動のコンデンサが必要であり、この場合には、コノスコープもオルソスコープの切り替え時に光源側を弄らない限りは、どちらかの観察画像にムラが生じる可能性が高い。

照明ムラを防ぐ一つの方法は、拡散フィルターの挿入で、これにより光源像が直接重な

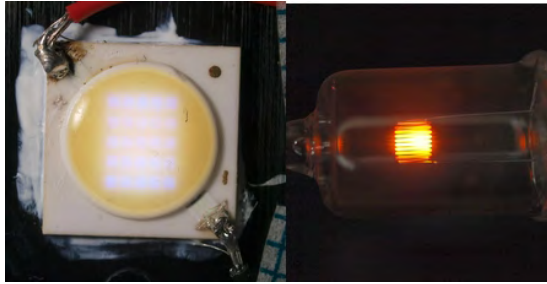


図 3.17: ハロゲンランプ（右）と LED。同じ倍率での撮影。LED の方がハロゲンに比べて発光面が広く、また均一性も高い。

ることはなくなるが、拡散フィルターのざらつきが気になる場合もある。もう一つの方法は光源の面積を大きくすることで、図に示すような白色 LED を用いて、クリティカル照明とケラー照明の間ぐらいの設置すると、どちらでも、ムラが気にならない程度の画像が得られる。

3.8.1 位相差板の利用と遅速軸の決定

先に触れたように、位相差板には Z' 軸と X' 軸の方位が示されており、 Z' 軸が屈折率の大きな遅軸方位になる。試料の光軸を Z' 軸または X' 軸方位に調整し、位相差板を入れると、偏光色は OPD が増加する方向か減少する方向に変化する。OPD が増加したなら、試料の遅軸は Z' 軸方位であり、減少したなら遅軸は X' 軸方位であったことになる。

試料の OPD が 100nm 以下程度の値の場合には鋭敏色板を用いると、色調が青色系か黄色系に変化するのが確認出来る。試料の OPD が数百 nm 以上の場合には、鋭敏色板では色の飛びが大きすぎて、OPD が増加したのか減少したのかの判別が困難になる場合もある。このような時は $\lambda/4$ 波長板を用いるとよい。

3.9 コンペンセータによる OPD 評価

ベレックコンペンセータ

OPD を定量的に評価するにはコンペンセータを用いる。よく用いられているのはベレックコンペンセータである。ベレックコンペンセータは測定範囲が 1500nm 程度までのものと、より広いものがあるが、液晶を対象とする場合は、屈折率分散の影響で大きな OPD 試料の測定には問題があるので、1500nm 程度までのものでよいと思う。

試料の均一な部分を消光自体から 45 度の最も透過光量が多くなる角度に設定する。ベレックコンペンセータは、コンペンセータ板が顕微鏡の光軸に垂直の場合には OPD は生ぜず、傾けると OPD が増加していく。コンペンセータの角度をふやして、偏光色が

OPD 増加方向に変化するか、減少方向に変化するかを見極める。増加方向に変化した場合には、ステージを 90 度回転する。

コンペンセータを操作して、視野の中央が暗くなる時の値を読む。続いて、コンペンセータを逆に回転させ、再び視野の中央が暗くなったときの値を読む。2 つの値の差が試料の OPD を相殺するのに必要なコンペンセータの傾き角度の 2 倍の数値である。古典的には、この値を元に表から三角関数を含む関数の計算値を求め、その値と、コンペンセータの個別の校正値から OPD を算出する^{*16}。

しかし、この方法はパーソナルコンピュータが発達していなかった時代の遺物であり、現在なら、表計算ソフトなどに適切な数式を書込んで読み値を入れれば OPD が求められるようなファイルを作製するのが便利である。

3.10 画像記録

3.11 分光測定

3.12 光学系のクリーニング

^{*16} 個別の校正値が必要なのは、コンペンセータの厚みが正確に同一でないため、同一の回転角でも生じる複屈折量に個体差があるため。

第 4 章

液体と結晶の中間相 (mesophase) と しての液晶

4.1 圧力-温度相図と臨界点

常温常圧下で水は液体だが、加熱すると 100 °C で沸騰し水蒸気となる。また、冷却すると 0 °C で凍結し結晶（氷）となる*¹。室温では気体の窒素は冷却により -195.8 °C で液体となり、さらに冷却すると -209.86 °C で固体となる。室温で固体の鉄を加熱すると 1535 °C で液体となり、2750 °C で沸騰する*²。これらの物質間で融点や沸点は異なるものの、高温側で気体、低温側で結晶、そしてその中間のある領域で液体となるという点は共通している。世の中には加熱しても熔解することなく変性してしまう物質もある。しかし、状態変化の前に結合状態が変化してしまう物質をのぞけば、低温側が固体で、昇温により液体を経て気体となるという物質のあり方は広範囲に成立する。

広範囲に成立すると言ったが、二酸化炭素の固体（ドライアイス）は常圧下で液体を経ることなく -78.5 °C で直接気体となる。この現象を昇華 (sublimation) と呼ぶ*³。しかし、圧力を高くしていくと、二酸化炭素の液体が存在する温度範囲が出現する。その圧力下では二酸化炭素も、結晶から液体を経て気体に変化する*⁴。

横軸に温度、縦軸に圧力を取り、各々の温度と圧力での物質の状態を書き込んだ 2 次元

*¹ ここでは過加熱 (superheating) や過冷却 (supercooling) といった準安定状態 (metastable state) は考えていない。実際には、きれいな水を冷却していくと、零度以下まで水の状態を保つ。

*² もちろん、鉄と反応する気体などがない条件での話だ。

*³ 気体から直接結晶となるのも昇華と呼ばれている。この点は溶解 (fusion, melting) -凝固 (solidification)、蒸発 (evaporation, vaporization) -凝集とは異なっている。

*⁴ 二酸化炭素ボンベには液化二酸化炭素が充填されている。ボンベ内では液体の二酸化炭素と気体の二酸化炭素が平衡状態にあり、液体部分が下にたまっている。二酸化炭素ボンベには 2 つの種類があり、一方は中身を上から取り出すため気体が出て来る。もう一方は下から取り出すため液体が出て来る。

の図を圧力-温度 (PT) 相図 (phase diagram)(図 4.1) と言う。PT 相図で個々の領域を分ける線を相境界 (phase boundary)、3 本の相境界線が交わる点を三重点 (triple point) と呼ぶ。三重点においては、気体と液体と結晶が共存する。

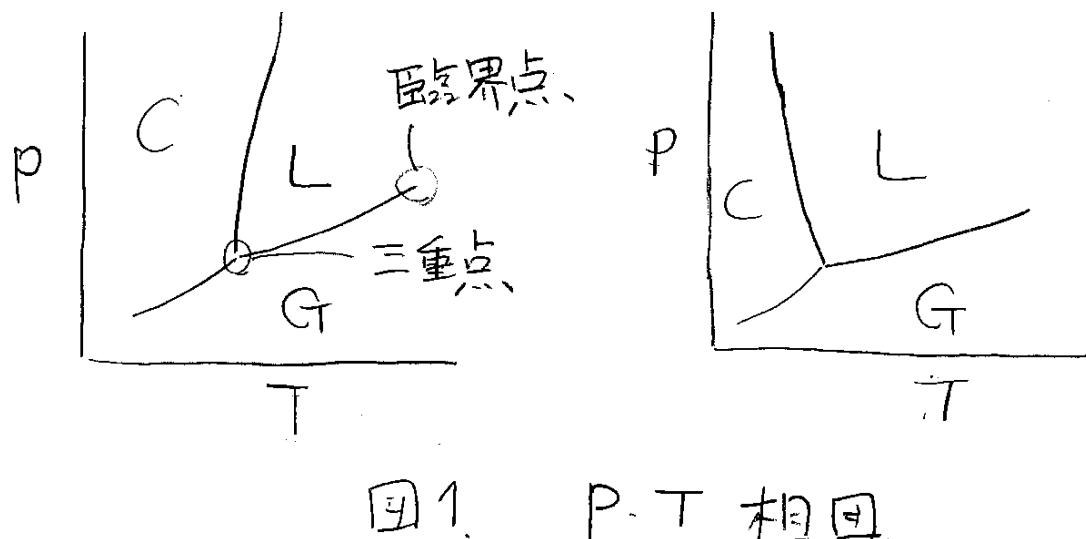


図 4.1: PT 相図。左は通常物質の、右は水のもの。液-固線の傾きが違っている。

相境界線の傾きは、相境界線により接している 2 つの相の密度により決まる。低温側の相が密度が高ければ相境界線は正の傾きを持ち、高温側の相が密度が高ければ傾きは負となる。気体と液体、気体と固体では気体の方が常に密度が低いので相境界は正の傾きを持つ。液体と固体では、多くの場合は液体の方が密度が低いため、相境界は正の傾きとなる。しかし、水は例外的に負の傾きとなる。

ある圧力下での温度変化を考える。圧力が三重点の圧力より高ければ、昇温により結晶は液体を経て気体となる。三重点の圧力より低ければ、結晶は昇華して気体となる。大気圧が三重点より低圧側にあるか、高圧側にあるかが水と二酸化炭素の違いを引き起こしている^{*5}。どちらも、ある圧力下での物質の正常な温度変化である。

気体と液体の相境界は三重点より始まり、ある圧力と温度の点で終結する。この点を臨界点 (critical point) と呼ぶ^{*6}。臨界点の存在は気体と液体の区別に大きな問題を引き起こす。臨界点の圧力以下の状態で、液体を加熱することを考える (図 4.2 パス 1)。この時、昇温により、相境界線に到達すると液体は沸騰し、気体となる。相変化にともない蒸発熱 (heat of vaporization) が必要とされるので、液体の温度は加熱を続けていても、一

^{*5} 水の三重点は 273.16K、0.006 気圧、二酸化炭素の三重点は 216.8K、5.11 気圧である。

^{*6} 三重点のついでに水と二酸化炭素の臨界点を記すと、水は 647.3K、218.3 気圧、二酸化炭素は 304.2K、72.9 気圧である。

定の温度に保たれる。液体と気体は密度に著しい差があり、両者は容易に区別される。

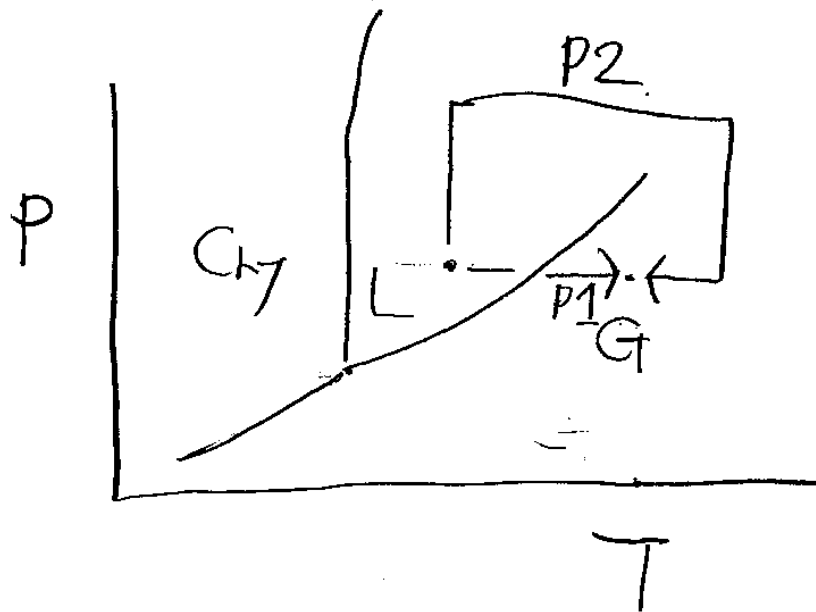


図 2, 液体 → 気体変化

図 4.2: 相境界線をまたいでの液体-気体相転移と臨界点を迂回しての液体-気体の状態変化。

続いて先ほどと同じ始状態から出発して別の経路を通して先ほどと同じ最終状態へと到達する過程を考える（図 4.2 パス 2）。温度を保ったまま昇圧する。液体は圧縮弾性率 (modulus of compressive elasticity) が高いので体積変化は僅かである。圧力が臨界点の圧力より高くなったら、圧力を保ったまま昇温する。この時、液体の体積は温度上昇にともない連続変化する。系の温度が臨界点の温度以上になる過程で、沸騰のような特別な変化は生じない。圧力、温度ともに臨界点より大きな流体を超臨界流体 (supercritical fluid) と呼ぶ。この状態から、温度を保ったまま、最初の圧力まで減圧する。すると、体積はさらに膨張する。最後に圧力を保ったまま、上のプロセスの最終温度まで降温する。すると液体の体積は収縮して一定の密度に落ち着く。

相境界を横切る一番目のプロセスと相境界を横切らずに、超臨界流体を経る 2 番目のプロセスで、最終状態の温度と圧力は同じであるので同じ状態である。最初のプロセスを経た場合は、途中で沸騰が起きているので最終状態は気体である。2 番目のプロセスでは沸騰のような不連続過程はなく、連続変化しているので、液体のままであると判断される。これは、明らかな矛盾である。

通常は液体と気体は密度が大きく異なっている。このため、両者が共存する場合には、両者は容易に区別できる。しかし、片方しか存在しない（2相の界面が存在しない）場合に、両者の区別は必ずしも容易ではないし、区別をおこなう原理的な根拠も存在しない*⁷。

一方、液体と結晶の相境界線については、臨界点は存在せず、境界線は圧力無限大まで続いていると考えられている。それは、液体と結晶の秩序性が異なっているからである*⁸。

4.2 結晶における2種類の長距離秩序

結晶と液体の違いは長距離秩序 (long-range order) の有無である。ある粒子（原子あるいは分子）からの距離と、その距離に他の粒子が存在する確率をプロットしてみると（図 4.3）、気体では密度が低く、粒子の位置に関する特別な規則は存在していない。液体では、粒子同士は粒子半径以下には近づけないため、粒子が存在していない領域があり、その外側で粒子のサイズ程度離れたところに他の粒子を見つける確率は高いものの、それ以上に離れてしまうと確率曲線に特別なピークや谷はなく、なだらかな曲線となる。このような状態を短距離秩序 (short-range order) と呼ぶ。気体と液体の構造は異なっているようにも思えるが、気体を圧縮していくと、連続的に短距離秩序を持った状態へと変化していく。途中で両者を区別する特別な境界は存在しない。

気体や液体とは異なり、結晶では遠方までピークを持つ構造が続く。結晶には気体や液体には存在しなかった長距離秩序がある。もちろん現実の結晶は有限のサイズなので、周期構造が無限遠方まで続くことはないが、結晶の秩序は液体とは明確に異なっており両者の差は回折実験により区別可能である。

重心位置の秩序 (positional order) の影に隠れて意識されることは少ないが、粒子が異方向性を持っている場合には粒子の方向に関する秩序 (orientational order) も長距離秩序となる。ベンゼンのような平べったい分子を考えよう（図 4.4）。単位格子中で等価な位置にいる分子の方向は原則的に特定の方向に制限される。方向性の相関長は重心位置の相関長と同程度には長いことが期待できる。結晶が融解して液体になると、方向秩序も失われて液体では分子の方向は規則性を失う。

*⁷ 平均分子間距離や密度を考えても、連続的に変化するので、どこで線を引くかは恣意的になる。

*⁸ 2次元系の計算機シミュレーションで液体-結晶の相境界に臨界点が出現するという論文が存在していると思う。実験的に吸着水などで現象が確認されているかは確かめていない。

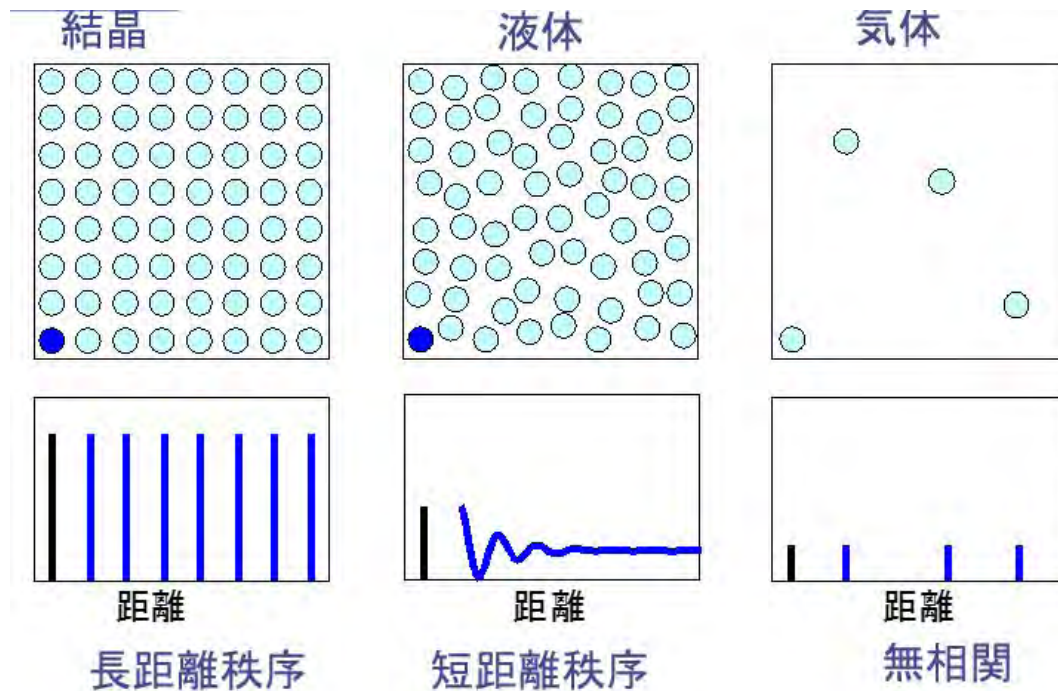


図 4.3: 結晶、液体、気体における粒子位置の秩序度の距離依存性

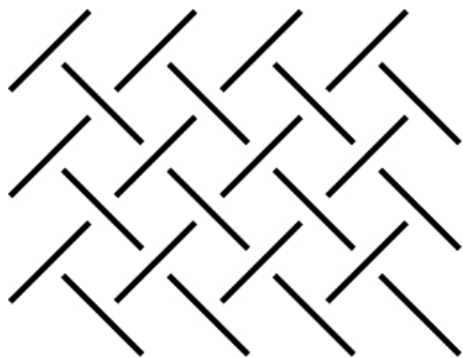


図 4.4: 異方的粒子からなる結晶。重心位置が定まっているだけでなく、分子の方向性も長距離秩序を持っており、結晶中で定まっている。

4.3 3種類の融解過程

多くの物質では、結晶から液体に融解するときに位置と方向の長距離秩序が同時に失われる。しかし、両者が同時に失われることは必然ではない。位置秩序の融解温度と、方向秩序の融解温度が異なることは熱力学的には否定はされない*⁹。

*⁹ 熱力学的に不可能なことは、試みるまでもなくあきらめるしかない。永久機関が代表的な例であり、熱力学的に不可能な物は、その詳細を調べることなく否定してよい。

方向秩序の融解温度が位置秩序の融解温度よりも低い系では、結晶から液体に融解する間に、位置の周期性は保っているが、粒子の方向性に関する長距離秩序が失われた状態が出現する。この状態では粒子は、時間的・あるいは空間的にランダムな方向性を持つようになる。この状態では分子間引力は小さく、バルク (bulk) の弾性定数も低くなる^{*10}。この機械的性質より、この中間状態は柔粘性結晶 (plastic crystals) と呼ばれている (図 4.5)^{*11}。

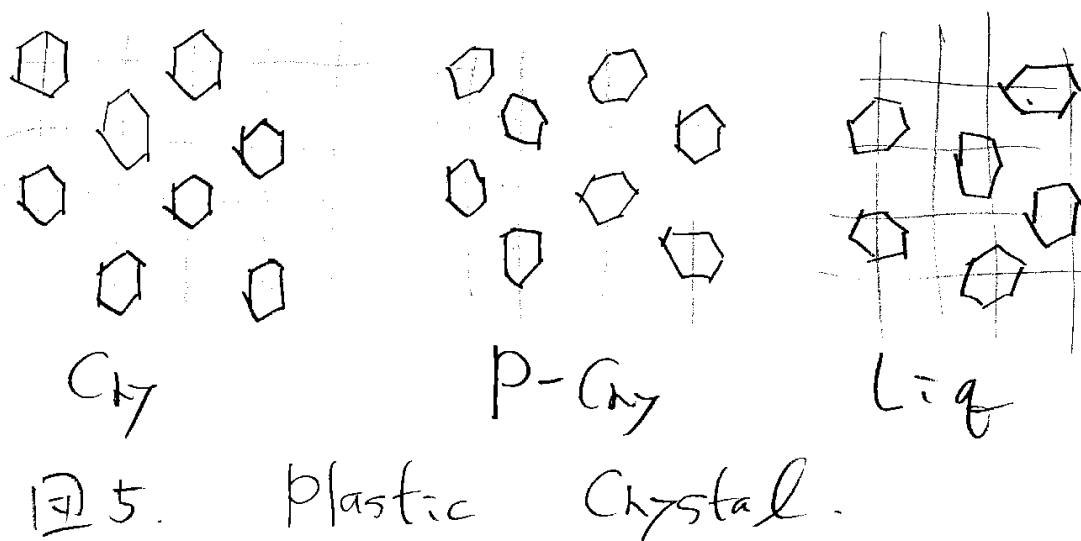


図 4.5: 低温では粒子の重心位置と方向に秩序があるが、温度が上昇すると重心位置は保ったまま分子がその場で回転運動を始める。その結果、方向性に関する長距離秩序が消滅した状態が出現する。さらに温度が高くなると重心位置の秩序も失われて完全な液体になる。

位置秩序の融解温度が方向秩序の融解温度よりも低い系では、中間相が分子の方向がそろった液体となる (図 4.6)。この状態は液体のような流動性を持つにも関わらず、誘電率等の巨視的な物性が水晶などの結晶のような異方性を示す。それ故、液体と結晶の特徴を有するものとして、液晶 (liquid crystal) と呼ばれる^{*12}。

図 4.7 (a)-(c) に物質の融解過程をまとめた。(a) は通常の物質で、結晶からの昇温過程

^{*10} バルクは、表面に対して使われる言葉で、表面や界面の影響を受けない物質本来の物性を現すときに用いられる。昔、授業でこの言葉を使ったら、意味の質問をせずに、ツイッターで「バルクってなんだよ」と呟いていた学生がいた。それを思い出して、思わず脚注をつけている。

^{*11} plastic crystal の訳語としては柔粘性結晶の他に柔軟性結晶と表記されている例もあるが、柔粘性の方が正しい模様。私も昔は柔軟性結晶と書いていた……。

^{*12} 正確には、この状態は液晶の一種であるネマチック液晶であり、液晶には、これ以外の多様な状態が存在する。日本語の液晶という用語は、明治末期から大正初期にはすでに用いられている。液晶ではなく晶液という用例も少数はあるが、液晶が最初から一般的な用語であったようである。日本語版 Wikipedia には「液体水晶」という言葉が使われたという記述があり、その出所は苗村さんの本にある新聞で使われたという記述であると思われるが、原典の新聞記事は見つけられていない。

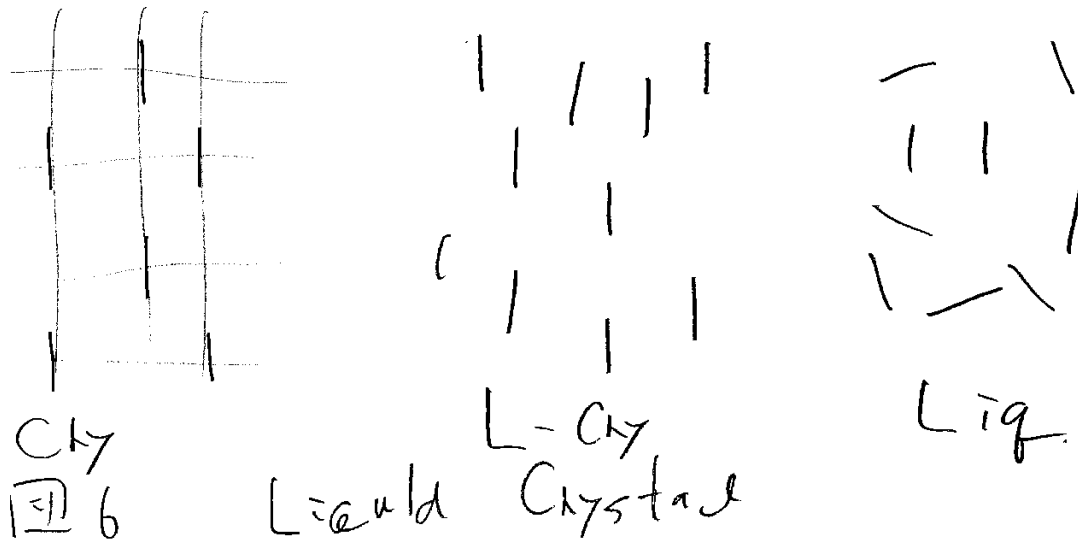


図 4.6: 粒子が細長い場合には、結晶状態からの昇温により、分子の方向性を保ったまま重心秩序がまず消失する。これは方向性を持った液体状態で液晶の一種である。さらに温度が上昇すると方向性の秩序も失われて普通の液体となる。

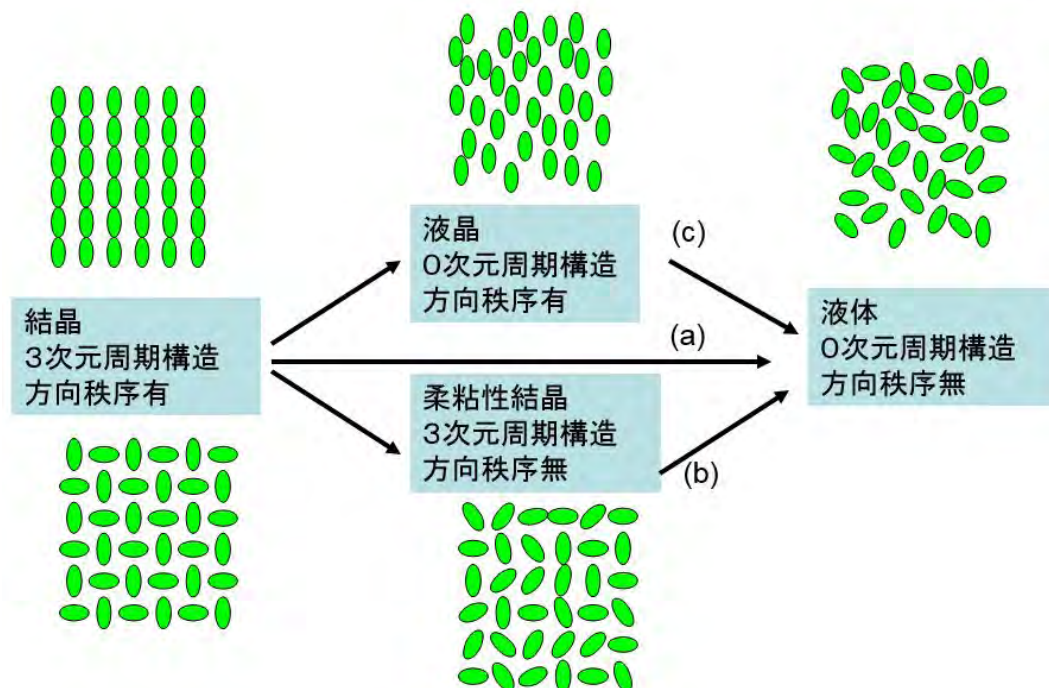


図 4.7: 物質の融解過程。(a) 通常の融解 (b) 柔粘性結晶を経るの融解 (c) 液晶を経るの融解

において、ある温度で方向と位置の秩序は同時に失われる。この温度が通常の意味での融点であり物質は結晶から一気に液体になる。(b) の場合には、昇温過程で方向性秩序が先に失われる。それにともない結晶としてのいくつかの性質は変化するが、物質は表面的には固体でありつづける。そして、より高温の融点で物質は融解し液体となる。(c) の場合には昇温過程で位置の秩序が先に失われ系は液体となる。この温度が物質の融点である。しかし、融解後も方向異方性が残存する液晶状態であるため液体の見た目は通常の液体と大きく異なり白濁する^{*13}。さらに温度が上がって方向秩序も失われると液晶状態は溶けて通常の液体のように透明になる。この高温側の転移点は透明点 (clearing point) と呼ばれている^{*14}。

物質がどのような融解過程をたどるかは、物質を構成する粒子の形態と大きく関連している。一般に球に近い形状の分子は融解過程で柔粘性結晶状態をとり易く、粒子の形状が球から大きくはずれて棒状 (rod-like)、もしくは平板状 (円盤状) (disk-like) の粒子は液晶状態をとり易い。粒子の形状がその中間にある多くの粒子では中間相は存在せず、ある融点で結晶から液体に直接転移する^{*15}。

4.4 液晶の種類

4.4.1 重心位置の周期性による分類

棒状や平板状の分子が方向を揃えて並んでいる場合には、分子間力にも異方性が生じる。そのために、結晶から液体への融解が全ての方向に対して同じ温度で生じるのではなく、ある方向に関してのみ融点が異なる状況が生じ。つまり、3次元の位置の長距離秩序を持つ状態から、2次元のみや1次元のみの位置の長距離秩序を持つ状態を経て、最終的に位置の長距離秩序のまったくない液体状態へと変化していくものもある。これらの中間状態は、2次元、1次元結晶であるため、流動性は殆どなく、見た目も液体ではない。しかし、歴史的経緯から、これらの状態も液晶として分類され、研究されている^{*16}。

^{*13} 白濁する理由の説明は結構複雑なので、気があったらそのうち行う。

^{*14} 透明点は、何らかの液晶相から普通の液体への転移でも使われる。その場合には液晶相が白濁している必要はない

^{*15} 昔、ある小学校で液晶の話をしようとしたら、その学校の先生から「物質の三態をまだ習っていない子どもに例外的なものの話をするのは止めて欲しい」と言われたことがある。教わるべきことを教わる以前に、耳学問として例外的な話を聞いてしまった子どもは、本来習うべきことに触れた時に、それをレベルの低い事と見なして結果的にきちんと修得しなくなる場合があるらしい。子ども向けの理科好き教室がこれだけ行われながら、中学校以降で理科嫌が増える現状の背景には、こうした問題が隠されているのかもしれない。

^{*16} IUPAC の規約からは、3次元的な周期構造を持たない中間相が液晶であることになっている。従来液晶と呼ばれてきたものの中には3次元的な周期構造を持つものもあり、それらは、IUPAC 規約に従えば液晶ではなくなっている。話はそれいるが IUPAC は日本語では「国際純正・応用化学連語」と訳されて

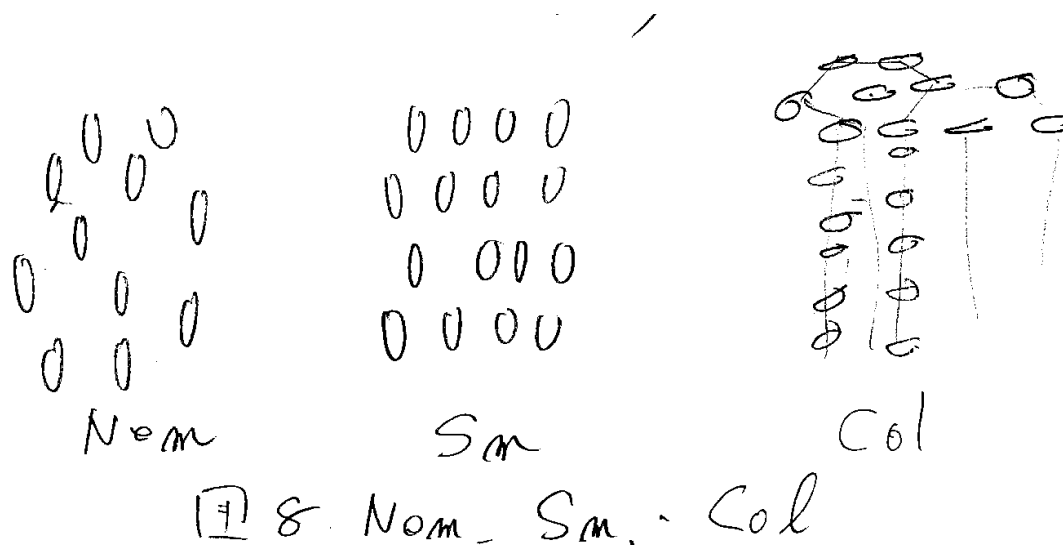


図 4.8: 重心位置による液晶の分類

液晶の中で、重心の周期秩序を持たずに分子の方向の長距離秩序のみを持つ状態をネマチック液晶 (nematic liquid crystal, N 相と表記されることもある) と呼ぶ^{*17*18}。1 次元的な重心構造を持つ液晶をスメクチック液晶 (smectic liquid crystal, Sm 相)^{*19}、そして 2 次元的な重心構造を持つ液晶をカラムナー液晶 (columnar liquid crystal) と呼ぶ^{*20}。

4.4.2 分子の形状による呼び方

液晶分子は異方的な形状をしている。円板状の分子からなる液晶相は分子の形状からディスコチック液晶 (discotic liquid crystal) と呼ばれている。円板状の分子がネマチック

いるらしいけれど、効く度にセンスを疑っている。日本語で「純正化学」という意味に対応する訳語は「基礎化学」だろうと思う。どうして、誰もこの名称以外では使わない「純正化学」なんて用語が使われるようになったのだろう。

^{*17} ネマチック液晶をネマティック液晶と表記する人もいる。現在の音韻規則からは、どちらでもかまわないが日本液晶学会の会誌がネマチックに統一されているので、ここではネマチックという表記を用いる。スメクチック、ディスコチックも同様である。

^{*18} 液晶の本にはネマチックというのギリシア語で「糸状の」という意味であるとの記載がある。糸状が何を意味するのか、本によって意見のくいちがいがあるけれども個人的な経験の範囲では、ネマチック液晶を顕微鏡観察した時に見られる線状の欠陥線が糸のように見えるので、それを指していると思っている。

^{*19} スメクチックという用語はもともと石鹸類似のギリシア語から来たことになっている。石鹸といえば思いつくのはシャボン玉である。シャボン玉は 2 分子膜の積層になっているが、この 2 分子膜は膜内では分子の重心位置に規則性はなく 2 次元の液体状で膜に垂直方向には周期構造を持っているという点でまさにスメクチック液晶である。

^{*20} 歴史的には、液晶の分類として、ネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶という 3 種が使われることが多い。コレステリック液晶は、キラルな分子からなるネマチック液晶で、自発的な周期構造があるため、ネマチック液晶とは大きく異なった性質も示す。しかし、分子の重心位置に周期性がない配向した流体という点ではネマチック液晶と変えることはないので、ここでは取上げていない。



図 4.9: 分子の形状による分類

クとなる場合にはディスコチックネマチック (discotic nematic)、カラムナー相となる場合は、ディスコチックカラムナー相 (discotic columnar liquid crystal) と呼ばれることもある。

Discotic に対応するような普通の棒状分子の液晶に対する用語は当初は存在していなかったが、カラムチック液晶 (calamitic liquid crystals) という言葉が提案され、ほぼ定着している。カラムチック液晶のネマチックやスメクチックは、ディスコチックの様に、頭に分子の形状を意味する言葉をつける事無く、普通にネマチック、スメクチックと表記される。

棒状、円板状の外に屈曲型（もしくはバナナ型）分子 (bent-core liquid crystals) や T 字型分子などからなる液晶相も存在する。屈曲型分子の液晶相は B1 から B7 までのネーミングがされているが、これは、発見順に名付けられたもので、番号に物理的な意味はない。

4.4.3 出現による呼び方

加熱融解の過程ではなく、溶液への溶解の過程で液晶状態となる場合もある。溶解過程で生じる液晶相をライオトロピック（もしくはリオトロピック）液晶 (lyotropic liquid crystal) と呼ぶ。それに対して加熱融解の過程で生じる液晶相をサーモトロピック液晶 (thermotropic liquid crystal) と呼ぶ (図 4.10)。ライオトロピックかつサーモトロピックなものについては amphitropic compound という名称が用意されている。

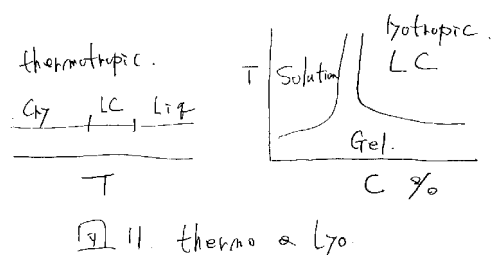


図 4.10: 出現の仕方

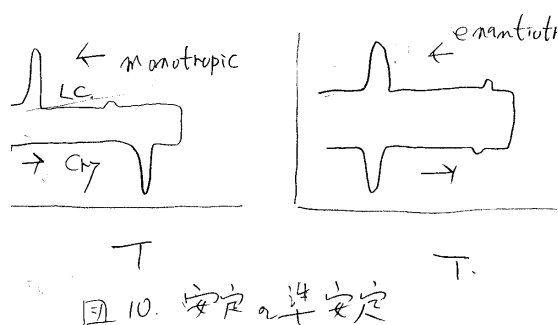


図 4.11: 安定相と準安定相

4.4.4 安定か準安定かによる呼び方

液晶相の中には、降温過程でしか出現しない状態もある。このような相は基本的には、その温度域で準安定状態ではない。これに対して昇温過程でも同じ温度帯で出現する液晶相は熱力学的な安定状態である。降温過程でしか存在しない状態をモノトロピック相 (monotropic liquid crystal)、昇温過程でも存在する相をエナンチオトロピック相 (enantiotropic liquid crystal) と呼ぶ (図 4.11)。

モノトロピック相はかなり安定に存在するものもあるが、一旦安定相が出現すると、一気に成長してモノトロピック相は消滅してしまう。準安定相の出現は一般には降温過程でのみ生じるが^{*21}、昇温時に一旦準安定相をとってから安定相に転移する場合もある。このような時には熱分析で昇温時にも発熱ピークが出現する。

^{*21} これは結晶粒界等は結晶自体よりも乱れが多く、高温側のより乱れた相の核となり得るためだろうと思う。

4.5 ネマチック液晶

4.5.1 通常のネマチック液晶

ネマチック液晶は、異方性を持った分子が重心位置の長距離秩序がなく異方性の方向のみの長距離秩序を保った状態である^{*22}。図 4.12 にある温度でネマチック相をとる分子を示した。ここでは、棒状の分子を示したが、上に記したように、円板状や屈曲型分子からなるネマチック液晶も存在する。

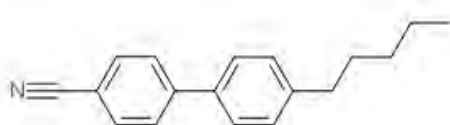


図 4.12: 液晶状態をとる分子の例。5CB

図示の 5CB は、ビフェニル基の一方にアルキル鎖、反対側にシアノ基を持つ構造である。シアノ基はアルキル鎖に比べると大きな永久双極子モーメントを持っているので、この分子は極性分子である。また、ビフェニル基は捻れてはいるが、比較的平面に近い構造を取っている。それ故、この分子がシアノ基やビフェニルの二つのフェニル基を平均した平面の方向も揃えて並んだら、巨視的には極性を持ち、屈折率が分子長軸方向と、分子短軸方向でビフェニル面に平行と垂直方向と 3 つの方向で異なる光学的 2 軸性 (optically biaxial) を示す状態になるはずである。

しかし、この分子から構成される実際の液晶状態では、巨視的には非極性 (nonpolar or apolar) で、また、屈折率も分子長軸方向と短軸方向では異なるが、短軸方向には異方性がなく光学的 1 軸性 (optically uniaxial) であることが実験的に確かめられている。非極性で光学的に 1 軸性であるのは、ほぼすべてのネマチック液晶に共通する特徴で、例外はそれだけで論文となるほど珍しいものである。

ネマチック液晶が非極性で光学的 1 軸性であるという知見は、液晶状態において、分子長軸方向には長距離秩序があるが、シアノ基の向きやビフェニル面の方向に関しては長距離秩序が存在しないことを意味している。非極性であることから、シアノ基の方向が互いに逆向きの分子が同数程度存在しているはずであり、ビフェニル平面の方向は配向軸回りで平均してランダムであると結論できる^{*23}。

配向がランダムで均一であるということは、長軸回りのポテンシャルには角度依存がな

^{*22} 長距離の重心秩序は存在しないが、短距離のスメクチック的な構造がバルクのネマチック中には存在することがあり、X 線回折でも層構造に対応するピークが出現することがある。こうした構造はサイボタク

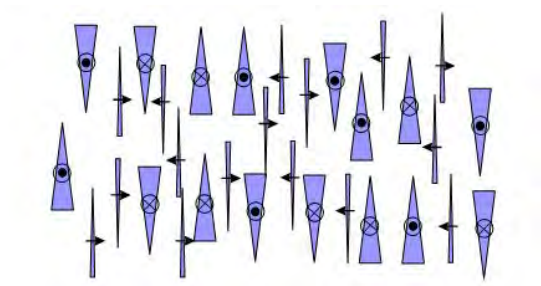


図 4.13: ネマチック相での分子の配置

く、一定値であることになる。ポテンシャルが一定値で凸凹がないと熱的に回転する分子運動を阻害する機構がないことになる。このため、ネマチック相や後述するスメクチック A 相では分子が長軸回りに自由回転 (Free Rotation) していると言われることがある。しかし、このポテンシャルはあくまで、多数の分子に対する巨視的な平均か、1 分子に対する長時間平均であり、1 分子に対するミクロなポテンシャルをある瞬間のスナップショットとして観察出来れば、は凸凹の激しいものになっていると考えるべきである。分子は長軸回りをコマのように回転しているのではなく、じたばたするような動き (libration) をしている^{*24}。

分子が巨視的に揃っている方向を現すのに配向ベクトル (director) $\mathbf{n}$ を導入する^{*25}。ネマチック液晶が非極性であるので $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ である。このため、通常のベクトル $\vec{n}$ と区別するために「 $\rightarrow$ 」をつけずに $\mathbf{n}$ と表記する。

棒状分子（もしくは屈曲型分子）の場合にはダイレクターは素直に分子長手方向になる。一方、円板状分子の場合にはダイレクターは円板面に垂直な方向である。

チックグループと呼ばれ時間変動していると考えられている。

^{*23} 短軸方向に異方性がないことから、ビフェニル面が直交する 2 つの方向のみに偏っているといった可能性も否定は出来ない。しかし、これは非常に考えにくい状況なので、ここでは無視している

^{*24} 経験の範囲で、物理屋さんは Free Rotation を文字通りのコマのような回転というイメージでとらえているのに対して、化学屋さんは、libration 的な動きをイメージしている。もし、本当に自由回転をしているなら、遠赤外線領域に回転吸収スペクトル由来の複数の線スペクトルが出現するはずだが、そのような報告例は存在しないと思う。なお libration しているなら、この吸収構造はブロードなピークとなる。極性液体では遠赤外線領域に分子の回転に関する強い吸収 (Polay 吸収) があることが知られており、液晶でも短軸方向に双極子を持っている分子では長軸回りの回転による吸収が存在するはずである。TH z 領域での観察を試みたことがあるけれども、測定できなかった。もうすこし低周波であるような気がしている。このピークは分子の会合状態や層構造での変化が期待できると思っているのでは誰か、気が向いたら測定を試みて欲しい (特に強誘電、反強誘電などの系で)。

^{*25} 配向ベクトルとは呼ばずに、英語の名称をそのまま使うことも多い。その時には発音として「ダイレクター」派と「ディレクター」派がいる

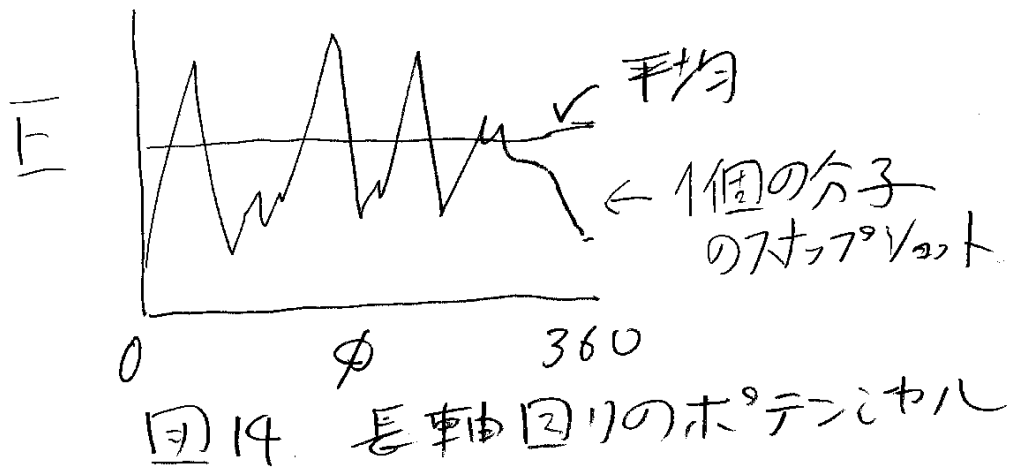


図 4.14: 分子長軸回りのポテンシャル

対称性 (Symmetry)

普通のネマチック液晶が非極性で、また光学的に 1 軸性であるけれども、液晶相の中には極性を持つものや、光学的に 2 軸性のものなどもある。こうした巨視的な異方性は、液晶状態の持つ対称性と密接に関係している。このため、液晶を扱う上で、その液晶相の対称性を取り上げることも多い。そこで、先に進む前に対称性に関する話をしておくことにする。

物質科学における対称性の表記にはシェーンフリース記号と国際記号の 2 通りの表記法が使われている。孤立分子のように、重心の周期構造を考える必要がない場合にはシェーンフリース記号を、結晶の様に対称性に周期構造が関連する場合には国際記号を用いる。液晶では、ネマチック液晶は重心の周期構造はないので、シェーンフリース記号でよいことになる。スメクチック液晶には 1 次元の周期構造があるので、本来はシェーンフリース記号を用いるべきではない。しかし、多くの場合はシェーンフリース記号で問題が生じないので、シェーンフリース記号が使われている。ディスコチックやキュービック相などの 2 次元以上の周期構造があるものでは国際記号が用いられる。

シェーンフリース記号はアルファベットの O、T、D、C、S と下付の数字と記号の組み合わせで構成される。O(octagonal) と T(tetragonal) は立方結晶点群を示す記号である。何れも、立方体の頂点を通る軸回りの 3 回回転対称軸を 4 本持っている。O はそれに加えて各面の中心を通る 3 本の 4 回回転軸を持っている。T は 2 回回転軸を持つのみで 4 回回転軸は存在しない。これらの対称性が液晶を議論する上で出現することは(多分)ない。

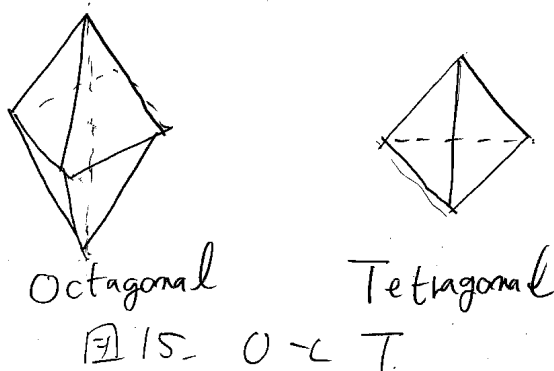


図 4.15: O と T の対称性

D(dihedral) は n 回回転軸と、それに垂直な n 本の 2 回回転軸を持つ対称性である。 n 回回転軸を持つ D を D_n と表記する。 D_n の対称性を持ち、さらに n 回軸に垂直な鏡面を持つ場合を D_{nh} と表記し、 D_n の対称性に加え、 n 回回転軸を含み、2 回回転軸の 2 等分角に広がる鏡映面を持つものを D_{nd} と表記する。

C(cyclic) は n 回回転軸のみを持つ対称性である。 n 回回転軸に垂直な鏡映面を持つ場合を C_{nh} 、 n 回回転軸を含む n 面の鏡映面を持つ場合を C_{nv} と表記する。

S(Spiegel) は n 回回転鏡映軸（回転後に回転軸に垂直な鏡映操作を行う）だけを持つ対称性である。

液晶においてポピュラーに出現する記号は C と D である。通常の固体物理の教科書においては、 C_n と D_n の n の値としては 1、2、3、4、6 の五つしか出てこない。それは、これ以外の回転対称性を持つ系は 2 次元以上の重心の周期構造とは両立しないためである。液晶のように並進対称性が通常の意味では存在しない場合には前提が異なっており、通常は考えにいていない、5 回や 7 回以上の回転対称性を示すような状況が出現しても原理的には問題はない。そうすると、考えなければいけない対称性は、ほぼ無限個になってしまうことになる。幸いなことに、液晶状態でポピュラーに出てくる n の値は 1、2 もしくは無限大 (∞) である。 n の値として ∞ を用いた C_∞ や D_∞ という記号は、固体物理や化学の教科書には出現しないが、液晶関連の文献にはしばしば見られるものである。

通常のネマチック液晶はシェーンフリース記号で $D_{\infty h}$ と表記される。この対称性を持つ形状の代表格は円筒であり、円筒対称性とも呼ばれている。円筒の外に回転楕円体も $D_{\infty h}$ である。

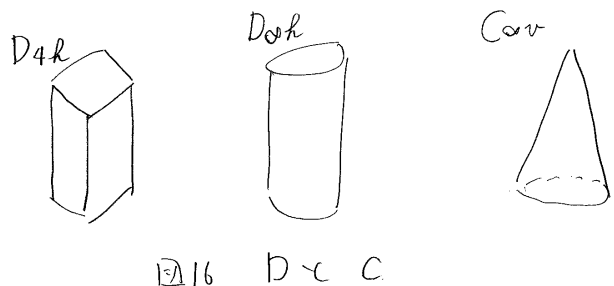


図 4.16: D と C の対称性

4.5.2 極性ネマチック相

通常のネマチック液晶は非極性であるが、分子の永久双極子が巨視的にも揃った極性ネマチック液晶の存在も知られている。極性は、分子の長軸が揃った方向に出現する (図 4.17)。この時、分子の頭方向と足方向の等価性が破れているわけで、系の対称性は $D_{\infty h}$ から $C_{\infty v}$ に低下する。極性ネマチック相では $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ という関係は成立しない。このことは、極性ネマチック液晶に出現する欠陥の種類に影響を及ぼす^{*26}。

4.5.3 2 軸性ネマチック相

分子の平面性が高く分子間の相互作用が強ければ分子長軸方向だけではなく、長軸と垂直な方向にも長距離秩序が出現する可能性がある (図 4.17)。秩序が生じると系の対称性は $D_{\infty h}$ から D_{2h} に低下する。この対称性の系は 2 軸性ネマチック液晶と呼ばれ、長年に渡って存在可能性が追求されていたが、近年になって高分子液晶で欠陥の様相から 2 軸性ネマチックになっているのではないかと指摘がされたものがある。また、屈曲型分子で 2 軸性を主張する論文もあったが、確立された状態ではない。2 軸性ネマチックを明示的に示すには N_b の b をつけて表記する。

4.5.4 その他の対称性の系

現在までに存在が確認されているネマチック系液晶は上述した $D_{\infty h}$ (普通のネマチック相)、 $C_{\infty v}$ (極性ネマチック相)、 D_{2h} (2 軸性ネマチック相) のみである。この 3 種類以外に存在の可能性が考えられる系として C_{2v} 、 C_1 が考えられる。これらはいずれも 2 軸性極性ネマチック液晶となる。 C_{2v} 系に関しては、高分子である程度平面性を有するも

^{*26} 欠陥構造以外に自発的な変形を引き起す。このあたり、欠陥と自発変形のところで改めて議論する。

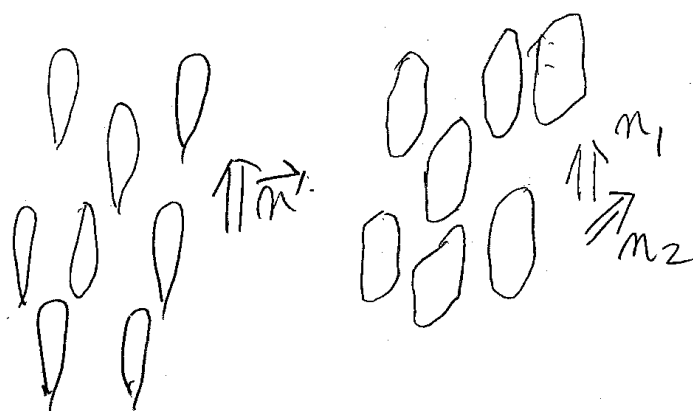


図16. 極性・2軸性 N

図 4.17: 極性・2 軸性ネマチック

のの中から将来的に発見される可能性があると思う。一方、分子長軸に垂直な方向でも極性が存在する C_1 系に関しては、その方向で極性をそろえる相互作用が現状では指摘されておらず偶発的に発見される以外には見いだされることはないかもしれない。いずれにせよ、発見は困難であると予想している。

D_{2h} 以外に D_{3h} や D_{4h} 系の存在は可能であろうか。合成化学者は常に予想外のものを作り出すことに使命を感じているので、あるいは将来的にはこれらの巨視的な対称性を有する分子が合成されてしまうかもしれない。しかし、そのためには分子単体が非常に強い 3 回回転対称性や 4 回回転対称性を持つようにしなければならず、通常の棒状液晶では困難であるように思える。また、そのような系が出来ても、巨視的な光学的性質は $D_{\infty h}$ 系と変わらないので確認は困難であろう。

4.6 サーモトロピックスメクチック液晶

ネマチック液晶が一切の長距離重心秩序を持たないのに対して、スメクチック液晶は 1 次元の重心秩序、あるいは、別の言葉では層構造を持っている。層構造の存在故に、スメクチック液晶は流動性がなく、「柔らかい」スメクチック液晶でも、べとべとしたワックスのような状態である。ネマチック液晶がほぼ一種類であるのに対して、スメクチック液晶には様々な状態があり、A から始まるアルファベットで区別されている。もっとも、全ての場合に下位の分類がなされるわけではなく、スメクチック X のような表記で未同定のスメクチック液晶を示すこともよく行われる。屈曲型分子からなる B 相系列の中にも、屈曲分子に由来する特異性は持っているが、より広い視点に立てば、スメクチック液

晶の一種として理解できるものがある。

スメクチック液晶の名前は A から始まるアルファベットで行われていると記したが、ある時期まで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。このため、命名は系統的なものでも、液晶の物性の基づいたものでもない。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。また、ものによっては、途中でアルファベットの割り付けが変わっているため、論文の発行年に注意する必要もある。

アルファベットの順番は系等的ではないものの、現在ではスメクチック相は

- 層内秩序（ボンド配向秩序と異方的柔粘性結晶）の有無
- 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

の二つの視点から系等的に整理されている。

4.6.1 層内秩序

2 次元液体相

層内に秩序がなく、2 次元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は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 1D 結晶で残りの 2D は液体的であることは X 線回折により確証できる。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^{*27}。

1 次元の重心周期があるため、スメクチック液晶は通常の固体と同様に周期方向の応力に対して弾性を示す。

異方的柔粘性結晶相 1

スメクチック相は層構造を持つ 1D 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 2D 液体とは言えないようなものも含まれていた。これらの相の X 線回折像は層構造に対応する周期以外の構造を示すことから、層内にも何らかの秩序構造が存在することは明白であった。層構造に加えて層内にも周期構造があるのなら、空間の 3 方向全てに周期構造

^{*27} 低次のスメクチック相では層周期に対して 1 次の回折スポットしか観察されないものと、2 次以上のスポットも観察されるものが存在しており、両者で層のあり方が異なっていると考えられている。1 次のスポットしか観察されないようなスメクチック相では、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。

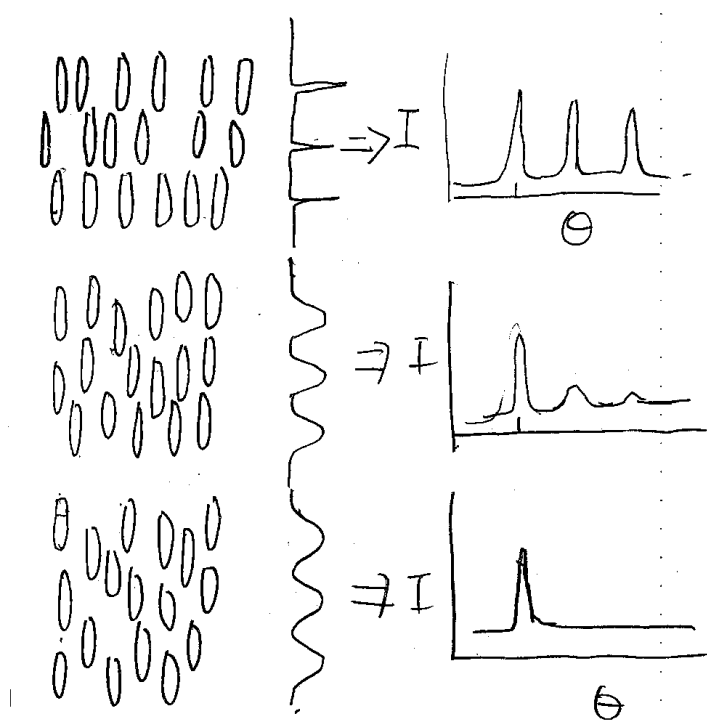


図 4.18. Sm の層構造と X 線回折

図 4.18: Sm の層構造と X 線回折。X 線の回折パターンと層構造の関係。完全な周期構造があれば、高次の回折スポットの観察されるはずである。しかし、低次のスメクチックでは層内でも密度の分布があり、完全な周期構造とは異なった状況になっている。実験的には 1 次の回折のみ観察される分子群が存在しこれらの系では、分子の重心は図のようにほぼ三角関数の分布になっているとされている。なお、低次のスメクチックでも 2 次以上の回折スポットを示すものもある。

があることになり、液晶ではなく結晶になってしまう。しかし、これらの相は、降温により、結晶へと転移を示すことから、結晶とは何かが違うことになる。

結晶と液体の中間状態としてネマチック液晶と柔粘性結晶があるという最初の話を出して欲しい。柔粘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方向秩序が消失する異方的な柔粘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粘性結晶を示すことに何の不思議もな

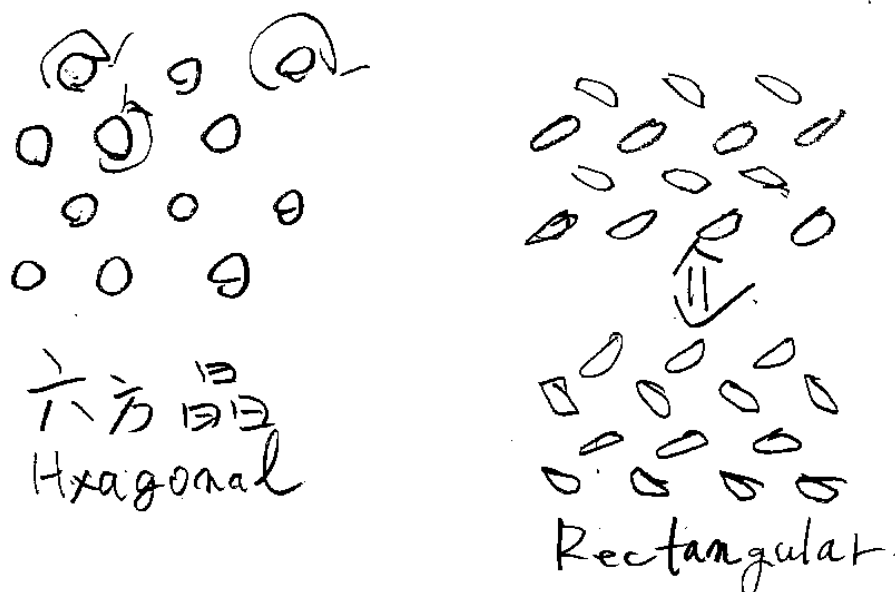


図 18. 異方的柔軟性結晶 I, II

図 4.19: 高温側の異方性柔軟性結晶は六方晶。低温側に出現する状態では、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

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、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 SmX や SX のような表記ではなく、CryX と表記するように推奨されている^{*28}。

棒状分子からなる異方的柔軟性結晶をとる物質の中には、ネマチックや低次スメクチック液晶を取らずに、等方性液体から直接この状態に転移するものもある。それらの物質は液晶研究者の興味を引かなかったためか、スメクチック液晶という名前ではなく、ローテータ-相という名前と呼ばれている。直鎖アルカンの中には等方相と通常の意味での結晶の間で、ローテータ-相を取るものもある^{*29}。

^{*28} IUPAC 的には CryX だが、多くの液晶研究者は SmX を好んでいる気がする。

^{*29} 平たい鍋にパラフィンを入れて溶かした後に固化すると、中央部分が下に大きく凹む特徴的な挙動を示す。これは、等方相からローテータ-相に転移して粘稠な固体状態になったあと、鍋周辺から本当の結晶相に転移するにつれて、体積変化により内側の方が減少していくためらしい

異方的柔粘性結晶相 2

六方対称の異方的柔粘性結晶相 1 と、完全な結晶の間には、もう一つの状態がある。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 4.19）。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。分子はこれら 2 つの領域をパタパタと運動する。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

2D-1D 系結晶相

層内構造に対応する X 線回折を生じる S_m 相については、異方的柔粘性結晶とは異なるモデルも提案されていた。そのモデルでは、層内では完全に 2 次元結晶として存在している（従って、分子長軸回りの回転は凍結している）が、層間の相互作用が弱く、層間方向では分子の重心位置に相関がないというものである。1970 年代初頭には、どちらのモデルが現実に即しているのかの結論は出ていなかった。両者では、X 線回折に違いが生じる（柔粘性結晶はピーク＋裾構造になるのに対して、2D-1D 系ではピークが存在しない）ことは理解されており、その後、棒状分子の S_m 相に関しては柔粘性結晶であることが確立したようである。なお、ディスコチック液晶に関しては 2D-1D 構造の存在が主張されていると思う。

ボンドオーダー相

異方的柔粘性結晶相 1 の高温側で 2 次元液体相の下には、もう一種類の中間相がある。この相では分子は短距離では六方晶となっている。そして、分子の重心位置に関しては長距離秩序は存在しないが、六方晶の方向に関しては長距離秩序が存在している。図 4.20 に、この相の模式図を示した。局所的には完璧な六方晶の配置になっている。しかし、所々に六方晶が崩れて一つの格子点の回りに 5 つしか格子点がないところと、7 つの格子点があるところがペアで存在している。欠如した状態と過剰な状態がペアで存在するために、六方晶の方向（ボンドオーダー）は変化がないが、格子点の位置にはずれが生じる。ボンドオーダー相では、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。

この状態を 2 次元液体相と比較すると、重心位置の長距離秩序に着目する限りは、両者の程度の違いしかない。しかし、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 4.20）このため X 線回折では広がってはいるが 6 回回転対称の回折を示し

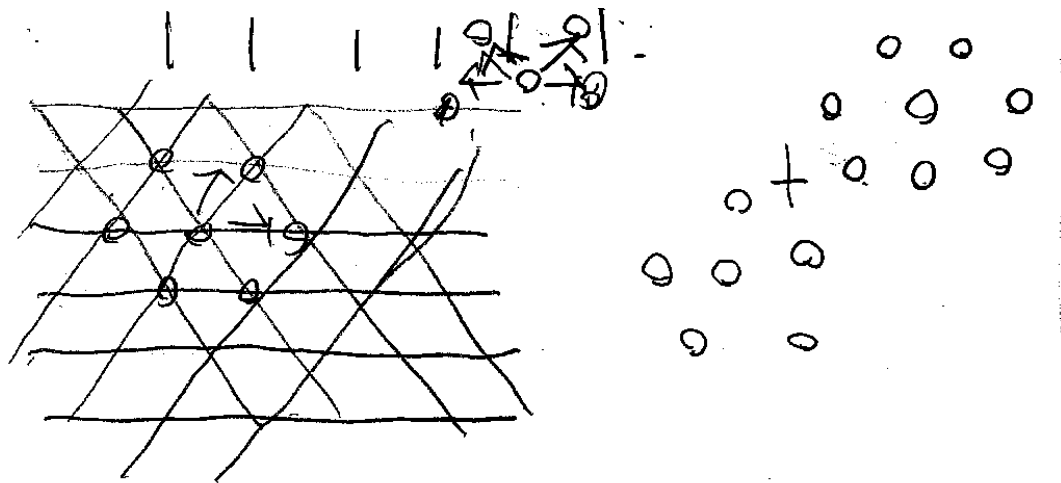


図 19. ボンド・オーダー相

図 4.20: ボンドオーダー相。格子の方向は長距離秩序を保っているが、分子の重心位置の長距離秩序は崩れている。ある格子点の回りに 5 つしか格子がないものと、7 つ格子があるものがペアになって存在していると、このようなことが起こる。もし、5 つと 7 つの欠陥が分離して独立に動くようになると、ボンドオーダーも崩れ去る

うる。

ボンドオーダー相では 5 角形格子と 7 角形格子がペアで存在しているが、これらが分離すると、その間では、格子の配向方向が変化してしまう。欠陥ペアの解離により、この状態から 2 次元液体相へと転移が進行する。この転移は kt 転移と呼ばれている^{*30}。ボンドオーダーのある相はヘキサチック相と呼ばれ、HexX のように表記されるようになっている。

4.6.2 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。この相で分子長軸が層法線に対する角度は任意の値を持ちうる。層法線と分子長軸のなす角を傾き角（チルト角）と呼ぶ。チルト角の大きさは任意であると記したけれど、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 $D_{\infty h}$ であるのに対して、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^{*31}。対称性が異なるこれら 2 つの状態

^{*30} SmC 相は 2 次元液体相だが、局所的には 6 回回転対称配置をしており、ボンドオーダー相とは転移を経ずに連続的に変化していく場合があることが知られている（らしい）。

^{*31} 個々の分子の傾き角が一定の大きさで同一だとしても、傾き方向がランダムなら、巨視的には一軸性にかみえない。ここでの議論は、層内・層間とも傾き方向は同じであることを前提にしている。以下、スメ

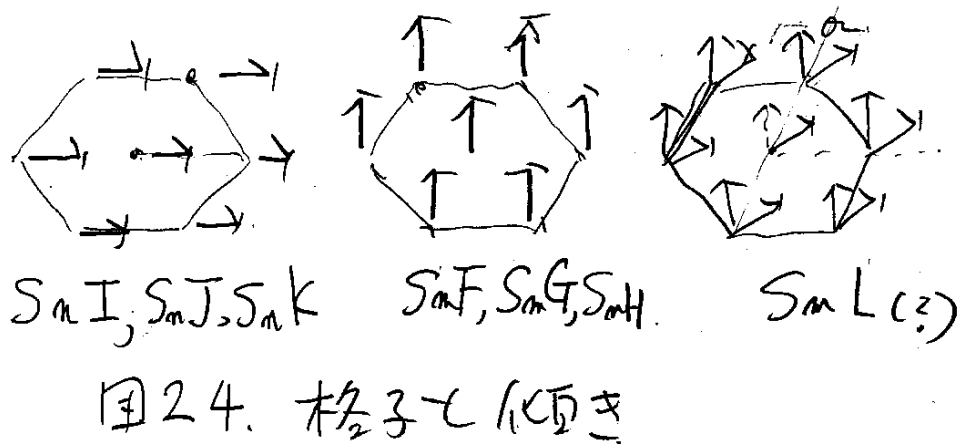


図 4.21: 格子と傾き方向

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。図 4.21 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。それに応じて異なる記号が与えられている。

4.6.3 棒状分子からなる Sm 相のまとめ

ここまでで、数多くの Sm 相が出てきた。一旦まとめておかないと、後々面倒なことになるので、出てきた相を図として一旦まとめて示し、個々の相について改めて説明を行う。

4.6.4 2 次元液体の Sm 相

SmA 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 SmA 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。N 相と同様に 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。

クチック相の説明では、これを暗黙の前提として用い、これに反する場合には、それを明示的に示すようにする

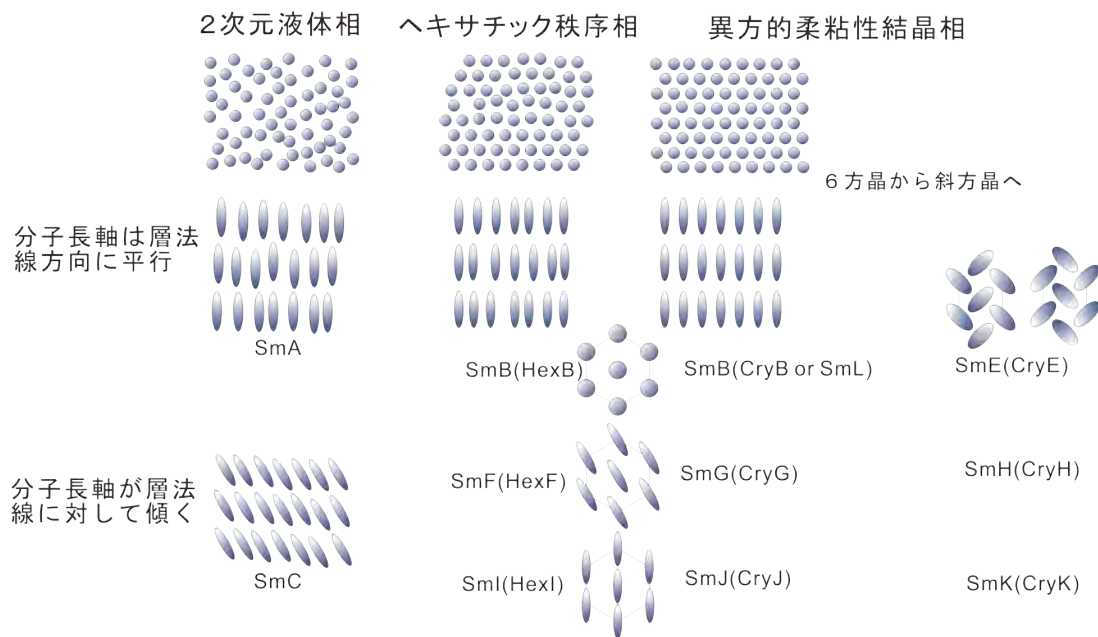


図 4.22: 様々な Sm 液晶相

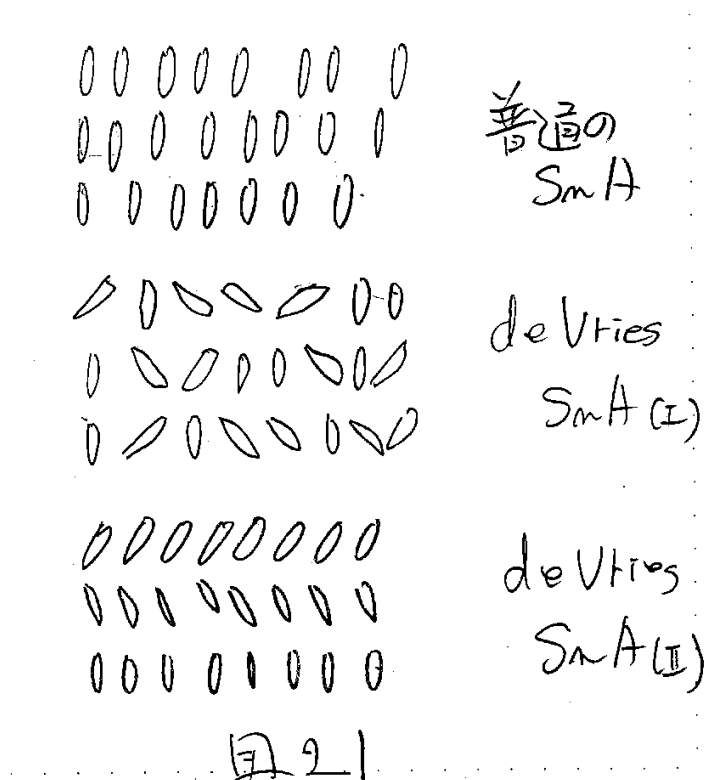


図 4.23: 普通の SmA と de Vries SmA

通常の SmA 相では配向ベクトル n は層法線方向を向いている。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一軸性になり SmA 相と呼ぶべき状態になるはずである。実際に、このような可能性が示唆されている系もある。

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。SmC 相でも同様の副分類があるので、SmC 相の後で改めて紹介する。

SmC 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 ($\vec{c}$) として再定義して用いることが多い。 $\vec{c}$ ダイレクター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 $\vec{c}$ に依存するために、 $\vec{c}$ 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 相では分子長軸回りの円筒対称性は失われている。分子長軸方向から見ると、360 度の回転対称しか残されていないが、 $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ なので、実質的に 180 度回転した状態が等価に存在している。このため、SmC 相は非極性である。

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で逆向きになる場合もあることが分った。現在では、分子が不斉構造を持っている場合には傾き方向に関して様々な構造が発現することが知られている。この点については、別途取扱うことにする。

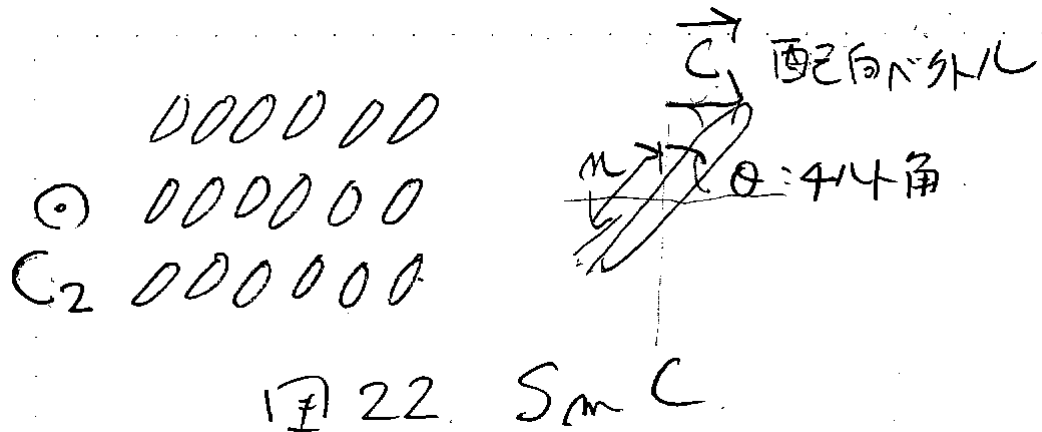


図 4.24: SmC

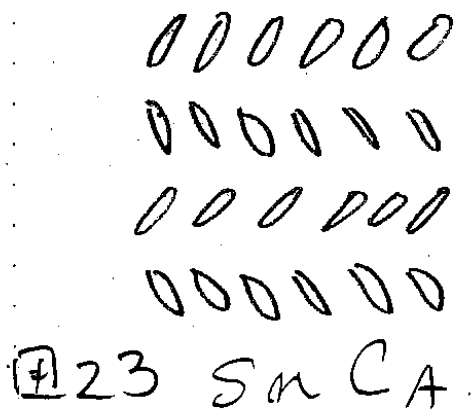


図 4.25: SmCA

SmA 相および SmC 相の副次層構造

■SmA₂、SmA_d 相 SmA 相の層間隔は分子長程度になることが期待されるが、時には、分子長より長い層周期を示すことがある。周期が分子長の 2 倍程度のものは、極性分子に見られ、分子がペアリングして層を作るために、2 層周期の構造となっていると考えられている。このような SmA 相は SmA₂ と命名されている。同様の構造を持つ SmC 相も存在し SmC₂ と表記される。

層間隔が 1 分子長より長く、2 分子長よりも短いものもあり、そのような場合でもペアリングしたダイマー的な構造を作っているものがある。このような系は SmA_d と表記される。SmB 相や CryE 相でもこのような構造の存在が知られている。

これらとの関係で、頭尾が層内でランダムに分布し、1 層周期構造を持つ普通の Sm 層

を SmA_1 と表記する。

■modulated Sm 相 Sm 相の中には層構造による 1 次元周期だけでなく、それよりは長周期の 2 次元周期を示すものもある。このような状態は $\text{Sm } \tilde{\text{A}}$ 、 $\text{Sm } \tilde{\text{C}}$ のように表記される。

屈曲型液晶分子の B1 相もこれらの状態と類似している印象が強い。

■intercalated Sm 相 分子長の半分程度の層間隔を示すような Sm 相で、ダイマー分子からなる液晶系でよく見られる。 SmA_c のように表記する。

4.6.5 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粘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、異方的柔粘性結晶相を 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よい。また、文献によっては、SmB ではなく HexB と記述してある場合もある。

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^{*32}。

4.6.6 異方的柔粘性結晶相 1

異方的柔粘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^{*33}。分子長軸が法線方向から傾い

^{*32} 本によっては、このほかに SmL として平行でも垂直でもない方向に傾いている相を上げているものがある。

^{*33} 上に記したように SmL は Hex 相で傾き方向が任意のものに当てる人々もいる。どうやら、Sm 相の名称は未だに統一されていないようだ。

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。

4.6.7 異方的柔粘性結晶相 2

液晶に分類されてきた中で、もっとも低温側に出て来るのがこの相である。この相は層間はもちろん層内でも重心位置の秩序をもっている。異方的柔粘性結晶 1 との違いは、こちらの相は層内の格子が六方晶ではなく斜方晶になっていることである。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。この運動が完全なる結晶との唯一の違いである。

4.6.8 棒状分子からなるサーモトロピック液晶相の出現順

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。それ故、分子の会合状態の変化等が生じ無ければ、高温側ほど乱れの大きな相が出現することになる。

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-HexFCryB-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リエントラント (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。

4.6.9 キュービック相

Sm 液晶を紹介した図の中には L までのアルファベットが使われているにもかかわらず、D という文字はなかった。歴史的には SmD 相と呼ばれた Sm 液晶が存在していたのであるが、その相は、現在はキュービック相と呼ばれ、Sm 相とは別物として扱われている。Sm 相とは別物として扱われているのは、この相が 3 次元的な秩序を有するため、IUPAC の規約より液晶とは呼べなくなっているのである。

光学的に等方的に見えることから想像できるように、この系は立方対称性を持っている。ライオトロピック液晶の立方対称構造との類推からは、分子がミセル状の集合体を形成し、それが集合している構造を想像したくなるのだが、キュービック相を形成する分子は頭尾対称性が高いものや、分子が 2 量体を形成しており、完全に頭尾対象であるものなど、ミセル状の集合体を形成するとは思えないものがある。

最近の研究によりキュービック相では、分子がねじれたパッキングをしていることが明らかになっている。振れの成因については複数の見解が存在する。

4.6.10 結晶相への転移

多くの液晶相は結晶相の転移にともない、偏光顕微鏡下での組織が大きく変化する。結晶は液晶とは無関係にある場所で成長を開始し、そのまま視野全体を覆っていく。液晶状態では、かなり固い Cry 相のようなものでも、ドメイン境界に曲線領域が存在するなど、どこか柔らかい印象を抱かせるのに対して、結晶相は直線的な結晶粒界を持ち、見るからに異なっているものである。

液晶相の中で SmE 相は、組織を変えることなく結晶相に転移するとの報告もある。SmE 相はフリップフロップの自由度を残すのみの状態であり、Sm 液晶の中では結晶に最も近い存在ではある。ここから先は推測にはなるが、SmE 液晶と結晶の間では密度の差が小さい可能性がある。Sm 液晶ではないが、直鎖アルカンのローテーター相は結晶相に比べると低密度であることが知られている。このため、蠟の融液が固化する時には、一端、ローテーター相となって、平らな表面を形成した後結晶転移に従い体積が減少するために、容器縁のあたりは容器との固着で変形出来ないために中央部分が大きく窪む。CryB 相もローテーター相の一種であり、結晶化にともない体積変化を示すのなら、組織が大きく変化してしまうのも納得出来るところである。もちろん、それより液体に近い相では、より大きな体積変化があり、組織も大きく変化する。

4.7 屈曲型分子からなる液晶相

屈曲型分子からなる液晶相は B1~B7 と命名されている。これらの命名は認識された順番によるもので、Sm 相の A から始まる命名と同様に、科学的な系統性は存在しない。また、B1 や B2 などには異なる構造が存在している。これらの相の中には層構造を取る物も多く、それらはスメクチック液晶の一種として理解可能である。ただし屈曲した形状故に、長軸回りの回転は阻害されているようで、その性質はかなり異なったものとなる。また、屈曲型分子もネマチック相や SmA 相を取る場合もある。以下、これらの相について簡単な紹介を行う。

4.7.1 屈曲型分子の SmA 相

屈曲型分子からなる SmA 相の中には外部電場により棒状分子からなる SmA 相では見られないような大きな応答を示すものがある。電場により SHG も活性となるので、これは屈曲型分子の方向が揃っていく過程であると考えられている。一方、このような挙動を示す SmA 相が棒状分子の SmA 相と混合するという報告がある^{*34}。大きな電場応答を示す全ての液晶相において SmA 相との混和が確認されているわけではないが、少なくとも混和が確認された状態については、いかに大きな電場応答を示そうとも、基底状態は SmA 相であると判断すべきである。

4.7.2 屈曲型分子の SmC 相

屈曲型分子からなる SmC 類似構造は B2 相と呼ばれている。屈曲型分子は分子自体が平坦な形状をしているために、分子長軸回りの回転が強く阻害されると考えられる。傾き方向に対して屈曲型分子「 $\langle$ 」の折れ曲がり方を横に向ける^{*35}。一つの層内では折れ曲がり方向が揃っているようで、極性構造であるとされている。

図 4.28 に示すように、傾いた分子の「 $\langle$ 」の字が傾き面と垂直になると、傾き面が鏡映面ではなくなり、鏡像とは重ならない。分子自体は不斉炭素を含まずにアキラルだとしても、層構造とのカップリングにより掌性が発現する。これはレイヤーキラリティと呼ばれ

^{*34} 2 種類の液晶を連続的に混ぜ合わせるのは、相同定によく用いられる手法で混和試験と呼ばれている。これは、異なる相は互いに混ざらないことを利用したもので、互いに混ざる相どうしは同じ相であることになるので、既知の相と未知の液晶相を混ぜて未知の液晶相が何であるかを判断する手法である。詳細は改めて記述する

^{*35} 傾き面内に「 $\langle$ 」が向いていると、層の両側での傾き角が異なってしまう。そのような場合も原理的には禁止されていないだろうけれども、傾き角が等しい方が自然に感じる。

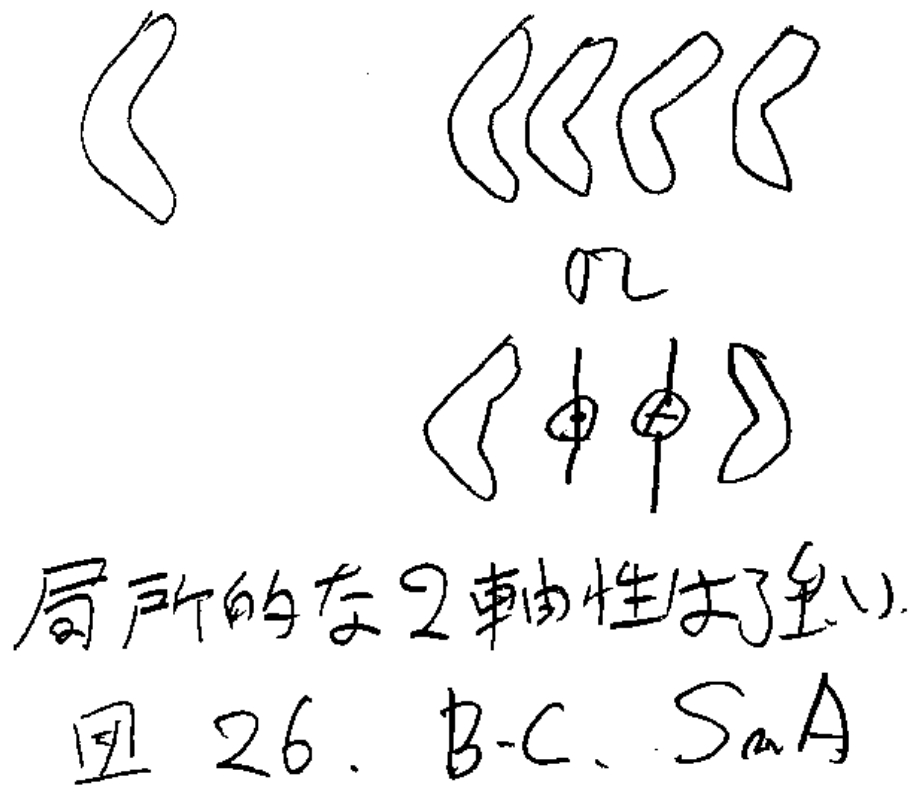


図 4.26: 屈曲型分子からなる SmA 液晶相

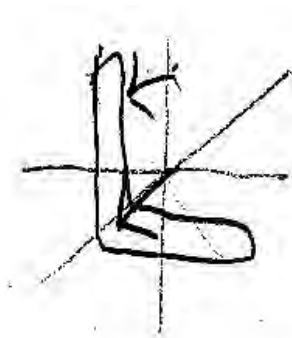


図 4.27: 屈曲型分子の SmC 相。2 種類の傾き方を考えることができる。

ている^{*36}。

^{*36} 掌性が層構造とのカップリングで生じていることには注意されたい。屈曲型分子が屈曲部でねじれ構造をしているために、「コンフォメーションキラリティ」が存在するという主張もあるが、私の認識の範囲で、コンフォメーションキラリティが単独で相互作用をしてマクロな領域拡がる機構は存在しない。キラリティのある系に混合した場合にキラリティの強さに影響を与える可能性までは否定しないが、層構造や結晶としてのパッキングとの相互作用なしに、分子単体のキラルなコンフォメーションがマクロな領域に拡がっているとは考えにくい。

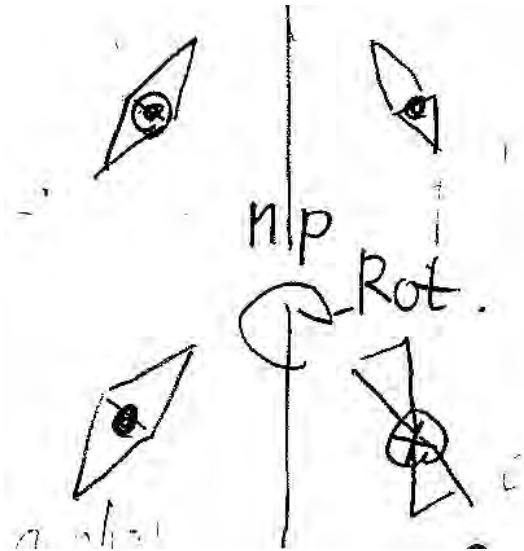


図 4.28: 一つの層内の掌性の発生

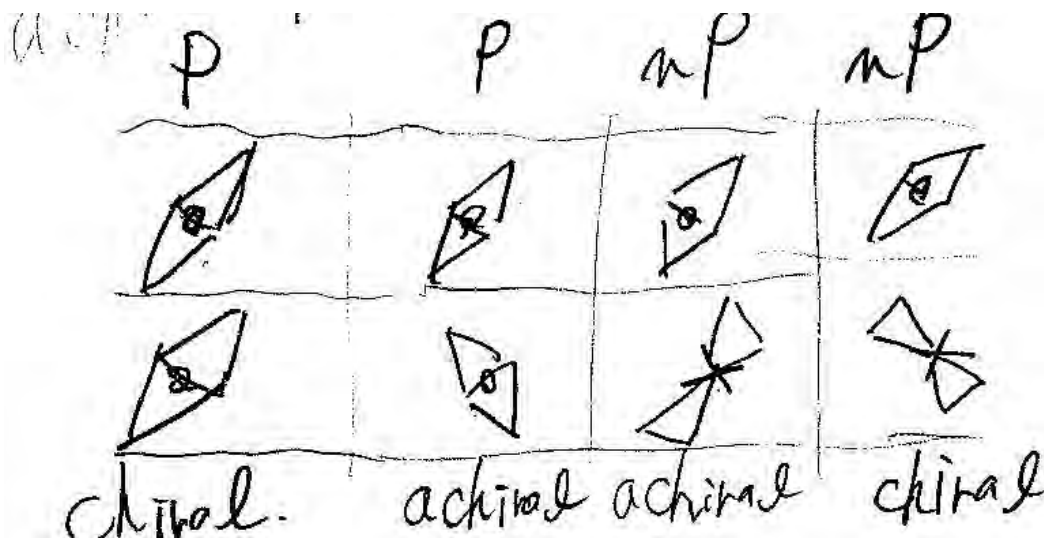


図 4.29: 4つの B2 相

棒状分子からなる SmC 相の時に触れたように、チルト方向は隣接する層間で同一の場合もあれば、180 度反転する場合もある。また屈曲型分子の場合には傾き方向が同じでも、2つの層間で $\langle$ の方向が $\langle\langle$ と $\rangle$ の組み合わせがあり、合計で 4 種類の組み合わせが存在する。

これら 4 つの B 2 のうち、(a) と (b) のパターンは 2 つの相の間で $\langle$ の方向が同じで強誘電である。一方、(c) と (d) は $\langle$ の方向が逆向きであり、非極性となる。もし、電場により、隣接層間で $\langle$ の方向が揃うなら、電場で強誘電状態になることになるので、これらの基底状態は反強誘電となる。また、(a) と (d) は両方の層で同じ掌性を持っているので

キラルであるのに対して (b) と (c) は逆の掌性を持つ層が積み重なるので巨視的には掌性を持たない。通常は、D 体と L 体が半々混合した系の名称にしたがって、ラセミと呼ばれている。

屈曲型分子からなる 2 次元的な液体と思われている液晶相には B2 の他に B7 がある。B7 は比較的長周期のうねり構造を持っている。

4.7.3 屈曲分子の異方的柔粘性液晶相

B3 相は X 線的に結晶のような回折パターンを示している。この情報だけからは B3 相は結晶である可能性もあるが、B3 相の下に B4 相というもう一つの状態が存在することと、THz の吸収測定で高温側の B2 相に近い挙動を示すことから、ある種の分子の運動は凍結されていない状態であることが考えられる。X 線と THz の二つの情報を矛盾なくつなぐためには、B3 相が何らかの異方性柔粘性結晶相であると考えべきであろう。分子の形状から軸周りに自由に回転できるとは考えにくく、CryE 相に近い状態であることが想像できる。しかし、それ以上の同定も、また複数の B3 相が存在するかも研究されていない。

4.7.4 B1 相

B1 相は 2 次元の長周期構造を示す相で、当初はフラストレート状態と呼ばれていたが、現在はカラムナー相と呼ばれている。X 線的に 2 次元構造がみられるのでカラムナー相と称される訳だが、ディスコチック液晶のカラムナー相はディスクが積み重なった構造が 2 次元配列しているのに対して、B1 相は層構造が組み合わさった構造であり、ディスコチックカラムナー相とは 2 次元的な構造を形成する機構も異なっていることが想像できる。むしろ、層構造が変形したものとして理解の方が構造の理解には有益であり、表面的な 2 次元構造故にカラムナー相と言ってしまうと、構造や成因に対する誤解を招く恐れもある。個人的には $Sm \tilde{A}$ との類似性を考えた方がよさそうな気がする。

4.7.5 B4 相

B3 相の低温側に出現する。B3 相が異方的柔粘結晶であるとするならば、それより低温に出現する B4 相は結晶である。B4 相の X 線回折像が B3 相に比べてはっきりしないことなどから、液晶的であるとの主張や、ねじれ構造が Sm 液晶のキラル Sm 液晶に見られる TGB 相類似であるとの主張もなされていたが、現在の知見からは、これらの主張は科

学的には正しくないと考えるべきである^{*37}。

B4 相は溶液中から析出する場合には針状捻れ結晶となることが知られているが、これに近い形状を持っているものに、グリス中のキラルアルキル分子の捻れ結晶がある。B4 相がこれと異なるのは、分子自体はアキラルであることで、パッキング時に分子間が捻れて結晶の捻れに繋がっていることである。B4 相では掌性の異なるドメインが出現する。捻れ結晶では針の太さは捻れ構造のため径が太くなると急激に捻れエネルギーが増加するために制限されていると想像できる。

溶液中での針状ドメインに分岐はない。このことは針状ドメインの側面が新たな結晶核になりにくいことを示している。混合系の転移ではある程度の温度範囲にわたって、転移によると思われる熱異常が観察されるが、これは、すでに存在している B4 相領域からの成長が困難なため、それ以外のところで新に核生成とそこからの成長が生じているのを観察しているのだろうと予想している。

4.8 ライオトロピック液晶の構造

ライオトロピック液晶にも配向流体であるネマチック相の他に層構造を有する相が出現する。しかしながら、分子の形状によりミセルやロッド状など、サーモトロピックスメクチックとはことなつた構造を発現する。

ライオトロピック液晶の構造形成には分子頭部と尾部の断面積の違いが影響を与えていることが指摘されている。両親媒性分子では、頭尾の非対称性が強く、単層では頭部非対称が生じている。このため頭部と尾部の断面積が違ふと膜は曲率を持たざるをえない。その結果として断面積の違いが大きい時には球状ミセルを、それほど大きくない場合には円筒の棒状ミセル構造を、ほぼ等しい場合には、平坦なラメラ構造を形成する。そして、これらの構成単位があつまって、より大スケールの構造となる。

4.9 不斉構造の導入

ここまでの話では、分子の掌性は考えていなかった。有機分子では、不斉炭素の導入などにより不斉構造をもつた分子を合成できる。これらの分子からなる液晶では分子の鏡映面が消失した影響が巨視的な構造や物性に反映することがある。以下、不斉構造を持つ液晶について紹介する。

^{*37} TGB は Sm 液晶の相構造が軟らかい場合にキラル分子の捩れ力との競合で生じる構造に関する話であり、結晶である B4 とは物理的に発生機構が異なっている。同列に扱うべき話ではない。

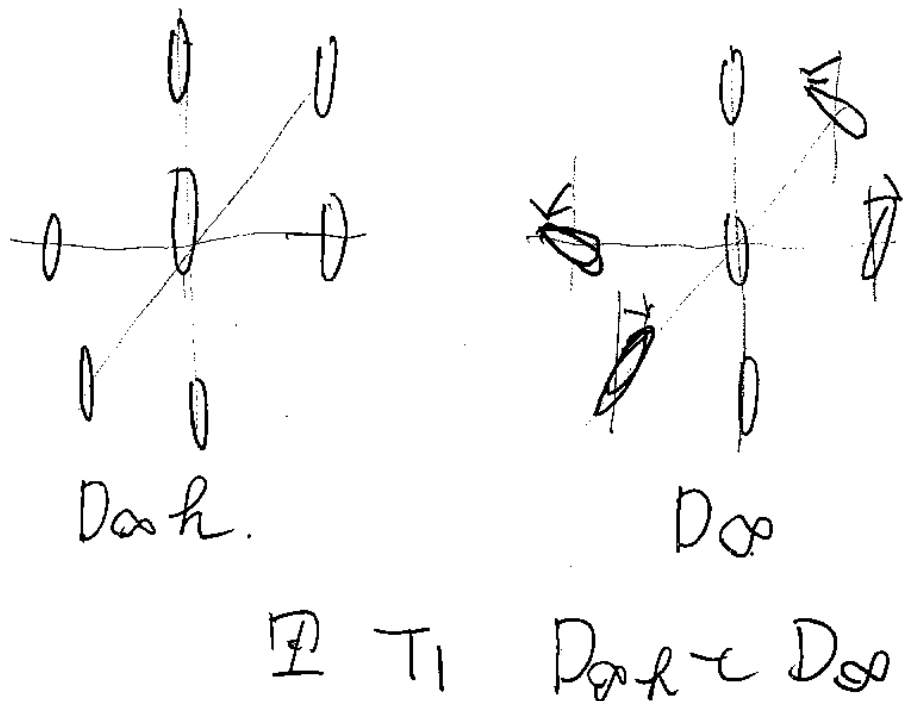


図 4.30: 注目している軸回りの分子配向

4.10 N相への不斉構造の導入

ネマチック液晶を構成する分子に不斉炭素が含まれている場合には鏡映面は消滅し、通常のネマチック液晶の対称性も $D_{\infty h}$ から D_{∞} へと低下する。この、一見ささいな対称性の低下が何をもたらすかを調べてみよう。

まず、系のなかのある一つの分子と、そこを通る D_{∞} 軸に着目する。分子が鏡映面を持ち、回転軸に垂直な鏡映面が存在している限りは、軸の周辺の分子は鏡映面に垂直な方向を向いている必要があり結果的に注目している分子と同じ方向を向いていなければならない。しかし、分子に鏡映面がなく、回転軸に垂直な鏡映面も存在しなくなると、 D_{∞} 軸を保ったままで軸回りの分子が軸に平行な方向から傾く変形が可能となる。具体的には軸から軸外の分子へ垂線を引き、そして、軸からの距離に比例した角度だけ垂線を軸として同一方向に回転しても注目している軸は D_{∞} 軸であり続ける (図 4.30)。

ここで、分子が軸からの距離に比例して回転することに根拠がないと感じられるかもしれない。しかし、分子が掌性を持っている場合には分子間のポテンシャルに非対角項が存



図 4.31: 最初の軸による分子の回転と 2 番目に着目した分子回りの分子の回転の重ね書き

在し、隣接する分子間には僅かかもしれないが、ねじれ構造を作る力が作用する。比例定数の値は定かではないが、軸からの距離に比例した回転角というのは無理のない仮定である^{*38}。

ここまでの話では 1 本の回転軸とその軸上にある分子を特別視していた。しかし、実際の系において特定の場所の分子のみを特別視する理由は一切ない。従って、図 4.30 において軸からある距離だけ離れて横倒しになった分子に改めて注目すると、この分子を軸とした場合にも最初の話と同様に軸からの距離に応じた相対的な分子方向の回転が生じるべきであろう。試みに、図 4.31 に最初の軸による分子の回転と、2 番目に注目した分子回りの分子の回転を重ねて表記した。図から明らかなように空間の同じ場所で分子の方向が異なってしまう。特別な軸を仮定した議論はこの点で破綻している。

掌性を持つ分子から構成される実際の液晶では、破綻を 2 つの戦略により回避している。それぞれの戦略の結果生じた構造は異なる相となる。

4.10.1 コレステリック液晶

戦略の一つは特別な軸の存在を諦めて、もう少し慎ましい分子の回転で満足するものである。具体的には先にのべた軸に関して X 方向では分子の回転は行うが Y 方向はまったく回転しないで分子の方向は不変に保っておく。これは、分子のねじれを作り出す相互作用からすれば譲歩なのであるが、こうすると巨視的に矛盾することなく X 軸回りに配向ベクトルの方向が連続的に回っていくような巨視的構造を作ることができる。この状態はネマチック液晶の変形であるが、配向ベクトルのねじれ構造由来の特徴ある光学的性質が発現する。この効果を巧みに用いたのが液晶温度計である。この液晶相はコレステロール

^{*38} 液晶の弾性定数を議論するときに、自発的なねじれを引き起こす項が系に鏡映面がある場合には 0 となるが、鏡映面がなければ 0 でなくてよいとの議論をする。

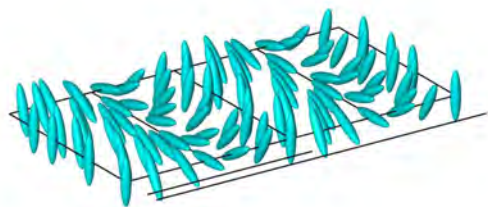


図 4.32: N*相

の誘導体において最初に発見された。コレステロール誘導体の液晶は液晶状態で粘性が高く、普通のネマチック液晶とは異なった印象を与えるものでもある。それ故か、この液晶状態はコレステリック液晶（Ch）と名付けられた。現在では熱力学的にはネマチック液晶でしかないことからカイラル（キラル）ネマチック相 N^* と呼ばれることが多い。

X 軸回りにねじれ構造が生じた結果、 N^* 液晶の対称性は D_2 に低下する。それ故に、厳密には個々の分子の長軸回りの D_∞ 回転対称性は D_2 となっているはずである。つまり厳密には N^* 液晶の対称性は局所的にも D_2 であり、系（ねじれ構造とは別に）は 2 軸性を持つことになる。実際にはらせんの周期は分子サイズに比べて遙かに大きく、局所的な 2 軸性の程度は無視できるほど弱い。 N^* 相でも局所的には 1 軸性の対称性を持つ系として扱ってまったく問題ない。

コレステリック相は、らせんの周期構造を持っているために、特に周期構造が光の波長より短い場合には、スメクチック A 液晶と類似した組織を形成する。

4.10.2 ブルー相

破綻を回避する 2 番目の方法は分子のねじれ力を優先して分子配向に生じる矛盾を欠陥により緩和するものである。その結果、巨視的には欠陥が 3 次元的に入り組んだ構造が出現することになる。入り組み方が周期的なものはコレステリックブルー相として知られる状態である。ブルー相の名の由来は偏光顕微鏡下でこの相（の初期に研究されたもの）が美しい青色に見えることである。欠陥線の周期構造の形態により複数のブルー相があることが知られている。ブルー相が出現するためには分子のねじれ力が強く、欠陥などに伴うエネルギーの不利益が小さいことが必要である。ねじれ力は分子に固有の性質であるが欠陥に伴うエネルギーには温度依存性があり、通常の液体からコレステリック相への転移点近傍で小さくなるので、ブルー相はコレステリック相の高温側で等方相の直下に観察される。一方、欠陥線の構造に周期性がないものはスポンジ相的なものとなる（コレステリッ

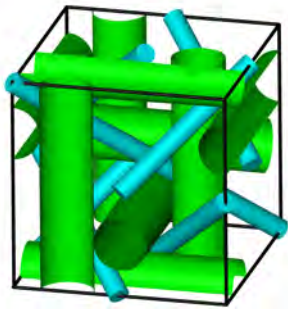


図 4.33: ブルー相 I

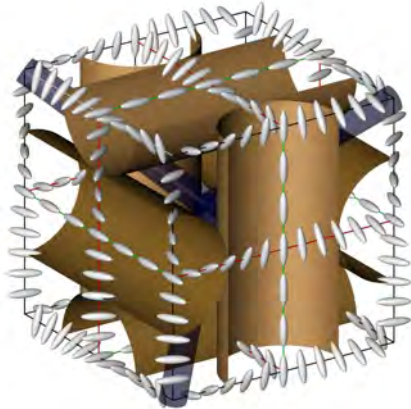


図 4.34: ブルー相 II

クで見付かっているかはしない)。こちらも、基本的には強いねじれ力と弱い弾性定数
が出現の条件である。

ブルー相には欠陥が格子を組んでいるものとアモルファス状態となった物がある。欠陥
の格子はいずれも立方対称であるが、組み方がことになっており、ブルー相 I、II と呼ばれ
ている。アモルファス状態のものはブルー相 III と呼ばれる。偏光顕微鏡下でブルー相 I
と II は明確な境界をもつドメインとして出現するが、ブルー相 III は全体に青く霞んだよ
うな見え方をする。ブルー相 III と等方相との相境界には臨界点がある。ブルー相のらせ
ん周期が極限まで短くなりランダムに配置した状態は、等方相と区別が付かない。

4.11 Sm 相への不斉構造の導入

4.11.1 SmA 相

ネマチック液晶への不斉構造の導入で示したように、液晶分子に不斉構造を導入すると分子間にねじれ力が発現する。一方、SmA 相は層構造の捻れは層間隔の変調を引き起こし、大きな弾性エネルギーの不利益を引き起こすために通常は抑圧されている。このため、不斉構造のある分子の SmA* 相でも、見た目はアキラルな SmA 相と区別のつかない。

しかし、捻れ力が十分に強く、層構造が強固ではない場合には、層構造の変調が生じることもある。この場合、分子はコレステリック液晶と同様に、1 次元の軸方向に回転していく。ただし、連続的な回転ではなく、平坦な層構造が周期的に欠陥線の集合体の面を隔てて、離散的に回転していく構造となる。このような状態はツイストグレインバウンダリー (Twist Grain Boundary) (TGB) 相と呼ばれている。

4.11.2 SmC 相

SmC 相においても、層構造の保持力より捻れ力が強い場合には、層が捻れた TGB 相となる場合がある。しかし、それは SmA の TGB 相が、あまりポピュラーな存在ではないのと同様に、普通の SmC 相に比べれば、比較的例外的な事象である。

SmA 相では、分子長軸が層法線方向に向いているので、層の変形が起こらない限りは配向ベクトルの方向も変化しない。これに対して、SmC 相では、分子長軸が層法線方向に対して傾いている。このため、層を変形させなくても、配向ベクトルや C 配向ベクトルの方向の変化が生じうる。

アキラルな SmC 相では、層間で分子の傾き方向は同一であるが、分子に不斉炭素が含まれていると、N 相の時と同様に、捻れ力が発生する。その結果として、隣接層間で、傾き方向がわずかに変化する。層間での傾き方向変化は、同じ方向に働くので、この効果は巨視的には N* 相と同様の螺旋構造を作り出す。これがキラル SmC 相である。不斉構造を含む系はアスタリスクをつけることが一般的におこなわれており、この相は SmC* 相と表記されることが多い。

SmC 相の対称性は C_{2h} であるが、分子がキラルなら、鏡映面は存在しないから、SmC* 相の対称性は C_2 になる。C は回転軸に垂直な 2 回軸を持っていないので、回転軸が極性軸となる。SmC 相で C_2 軸は分子の傾き面に垂直方向にあり、SmC* 相ではこの方向に分

極を生じる^{*39}。

しかし、SmC*相には傾き方向は螺旋を描いており、傾き方向に垂直な分極も螺旋構造となり、螺線 1 周期を平均すれば、巨視的な分極は 0 になる。しかし、SmC*相に層に平行に電場を印加すると、分極と電場の作用により螺線はほどけて、分子は電場に垂直な面内に同一の傾き方向で配置する。そして、電場の符号を反転すると、傾き方向も反転する。このことは、螺線構造とは独立に分極が生じていること、分極の方向が電場により反転することを示している。それ故、SmC*相は強誘電性液晶と呼ばれている^{*40}。

4.11.3 SmC*副次相

SmC* 相はネマチック液晶より早い応答速度を示すことから、ディスプレイ材料として注目され、多くの分子が開発された。それらの分子の中には普通の SmC* 相ではないものが見いだされ、SmC* 副次相として研究が進展された^{*41}。

SmC α * 相

SmC*相の高温側で、螺旋ピッチが非常に短い状態が出現することがある。これが単に SmC*相のピッチの短い状態か別の状態かであるかについてもいろいろな考え方があったが、現在では SmC*相とは別のショートピッチの螺旋を持つ状態 SmC α * 相であると認識されている。また、この温度領域に 6 層周期の構造が出現することが確かめられている。

歴史的には SmC α * 相の低温側に出現する強誘電状態を SmC β * と称された事もあったが、後に、これは SmC* であることが判明したために使われなくなった。

SmC_A* 相

SmC*相は大型ディスプレイへの応用が期待されたために、一時期は多くの企業により研究されていた^{*42}。その過程で多くの新規分子が合成されたが、その中に、通常の SmC* 相とは挙動が異なるものが見いだされるようになった。そして発見されたものが反強誘電性 SmC_A* 相である。SmC_A* 相の構造は SmC_A 相と同じで、ただし、不斉構造を持っているために、一つの層に着目すれば巨視的な極性を持っている。しかし、隣接層は逆の極性を持っているために巨視的には非極性になる。極性の相殺は、2 層単位で生じており、

^{*39} もちろん、対称性の議論からは分極の大きさには制限はなく、限りなく 0 である場合も含まれる。

^{*40} SmC*相は理論的に極性構造となることが予想され、予想に基づいて合成され、極性挙動を示すことが実験的に確認された。最初の予想は撓電効果（フレクソエレクトリック効果）を元にしたものであるが、SmC*相の極性は、螺線構造が存在しない混合物でも発現する。

^{*41} 一般的には強誘電性の SmC* と反強誘電性の SmC_A* 相の間に出現するものを副次相と呼んでいると思う。

^{*42} 残念ながらアクティブマトリックス駆動ネマチックディスプレイの急激な発達により、市場での地位を確保出来なかった

SmC*相における螺旋構造による分極の相殺とは異なっている。電場の印加により SmC*相では局所構造は変わらずに、螺旋にひずみが生じ、最終的に螺旋がほどける。それに対して、SmC_A*相では螺旋の変形の他に、隣接層で逆方向に傾いていた分子が、ある電場で一次転移で分子が同じ方向に傾く SmC*相に転移する。転移後は強誘電構造になる。一層毎に反転する構造は不斉構造を含まない分子系でも生じ、SmC_A相と呼ばれている。SmC_Aは常誘電性相である。

3 層周期、4 層周期構造

反強誘電性液晶の発見に続いて、SmC*相と SmC_A*相の間に、実験的にもう一つの反強誘電層と、フェリ誘電相の 2 種類の液晶相が発見された。これらは、4 層周期、3 層周期の構造を持っている。SmC_A*相とは異なり、これら 3 層周期より長い周期をもつ相はキラルな系でしか見いだされていない。これらの構造のモデルとして、「クロックモデル」と「イジングモデル」が提出された。クロックモデルは n 層周期構造は 1 層毎に $1/n$ 回転した周期構造を考えるモデルで、イジングモデルは、傾き方向は 0 度と 180 度の面内で、ただし、両者に傾く周期が変化していくとするものである。図 4.35 にイジングモデルに従った 3 層、4 層周期構造を示す^{*43}。

周期構造に対する直接的な検証は重元素を入れた分子を使った共鳴 X 線測定により行われ、クロックモデルが正しいとする論文が提出された。それに対して、コノスコブ画像の実測とシミュレーションを合わせた研究により、クロックモデルは光学的には妥当でなく、イジングモデルが歪んだものが現状に近いとの提案がなされた。この指摘に対してクロックモデル側も、完全な $1/n$ 回転では現象の説明が不可能であることを認識して、クロックモデルに歪みを取り入れたとするモデルを提唱している。

理論面からは、3 層周期以上の構造を説明する試みがなされた。SmC のように同じ方向に傾く状態や SmC_A のように層毎に傾き方向が反転する構造を理論的に扱うには、隣接層の傾き方向を考えればよい。3 層構造は隣接層間の相互作用だけでは説明出来ず、それに、一層跳ばした先との相互作用を考える必要が生じる。さらに 4 層ではもう一層先との相互作用を取り入れる必要が生じるのだが、Sm 液晶のようにソフトな系で、そのような長距離相互作用は考えにくく、多くの支持は得られなかった。

3 層、4 層周期に対して一つの答を与えたのは、スロベニアの Cepic による現象論で、3 層、4 層構造の存在は理論的には示されている。ただし、現象論では、導入した相互作用の物理的意味には不明瞭さがある。その後、ロシアの Emelyanenko と Osipov により分子論的な理論が提案された。かれらは Cepic が導入した相互作用について、層の上下で

^{*43} クロックモデルでは 3 層周期がフェリ誘電性で 4 層周期が反強誘電性であることをどうやって説明していたのだろう？

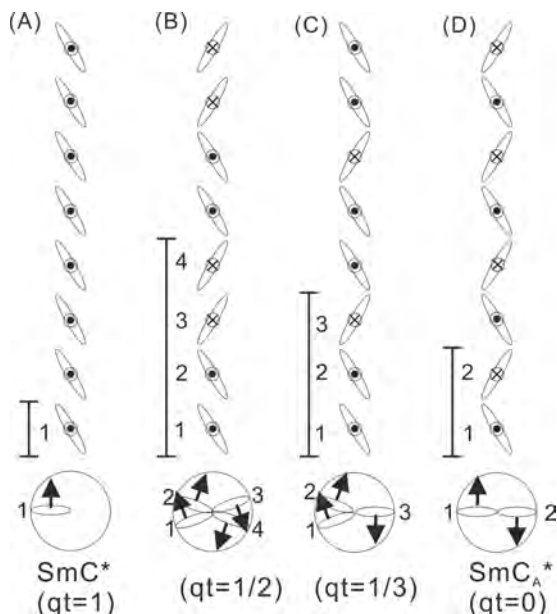


図 4.35: SmC 相副次相

の傾き方向が異なる場合に分子の傾き面内で生じる分極によるという物理的意味を与え、これに離散フレクソエレクトリック効果という名称を与えた。この分極と、キラル SmC 相に存在する、傾き方向に垂直方向の面内分極との相互作用により最低エネルギー構造が定まる。Emelyanenko らは、この 2 つの相互作用を取り入れて、10 層 Sm 層において、温度や極性に関するパラメータを変えながらエネルギー最小構造を計算した結果、実験的に確認されている 3 層、4 層周期以外の長周期構造の存在も提案した。

液晶物質により、すべてのキラル SmC*相が出現する訳ではないが、すべての相が出現する場合には、高温側から SmC*相、4 層周期の反強誘電相、3 層周期のフェリ誘電相、2 層周期の反強誘電相 (SmC_A*) の順番になる。SmC*と SmC_A*については、ほぼすべての研究者の間で名称は一致しているが、3 層周期と 4 層周期の相の呼び方は、幾つかの流儀がある。発見グループは当初は 4 層周期を AF 相、3 層周期を SmC_γ*と呼んでいた^{*44}。これに対して、SmC_{F11}*, SmC_{F12}* や SmC_{d4}*, SmC_{d3}* という呼び名もある。

いずれの呼び方も、温度変化に応じて系統性のない名称となっている。これに対して、サフィックスが系統的に変化するような名称として、qt 数を使う方法が提唱されている。qt 数とは、繰り返し周期を分母として、繰り返し周期中で、隣接する層が同じ方向に傾いている数を分子にする手法である。この定義に従うと SmC*は SmC_{qt=1}*, SmC_A*は SmC_{qt=0}*, 4 層周期構造は SmC_{qt=1/2}*, 3 層周期は SmC_{qt=1/3}* となり、高温側から低温側に向けて、qt は単調減少となる。

^{*44} SmC_γ* の名称は SmC_β* の低温側に出現する極性構造であることから命名された。

第 5 章

配向秩序

5.1 ネマチック液晶の配向の程度

ネマチック液晶では、個々の分子の分子長軸は平均的には配向ベクトル（ダイレクタ）方向に揃っている。しかし、配向の程度は完全な状態からほど遠いことが知られている。そしてまた、配向の程度には温度異存性があり、等方相からネマチック相に転移した直後より、転移温度より低温となった状態の方が、配向の程度が高いことが知られている。

配向の程度は、光学的、電気的な異方性にも直接関わるものであり、分子の平均的な配向度の定義は学技術的にも応用的にも重要な事柄である。ネマチック液晶が円筒対称性を持っていることを考えると、配向分布 (orientational distribution) は、方位角 (azimuthal angle) ϕ 周りには均一で、極角 (polar angle) θ のみの関数である。非極性なネマチック液晶では $\theta = 0$ と 180 は物理的に等価であり、配向分布は $\theta = 90$ に対して対称である。

実際の配向分布については、ダイレクタ方向に対して極角 θ だけ傾いたときのポテンシャルの関数形状さえ分れば、立体角 (solid angle) あたりの割合がボルツマン分布 (Boltzmann distribution) により求められる。

$$f(\theta) = \frac{e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}}}{\int \int 2\pi \sin \theta e^{-\frac{\Delta\epsilon(\theta)}{kT}} d\theta d\phi} \quad (5.1)$$

ここで、 $2\pi \sin \theta$ の項は、角度 θ 部位の球面の円周長である。この式は立体角あたりの分布を考えている。極角 θ 毎の分布を考える場合には、ある極角を取り得る場合の数は $2\pi \sin \theta$ に比例するので、分子にもこの項は入っている。この項を入れると $\theta = 0$ での値が 0 となってしまいが、これは北極（南極）点は数学的には面積を持たない点であるためである。

、ポテンシャルを素直に $\theta = 0$ で最小で $\theta = 90$ で最大になるような余弦関数の 2 乗で

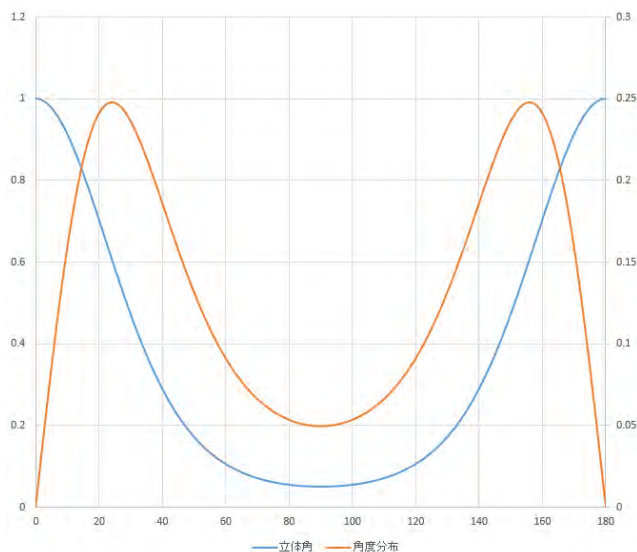


図 5.1: 立体角および極角分布プロット

あるとすると、立体角あたりの分布と、極角に対する角度分布は大雑把には図 5.1 のようになる。

実際のネマチック液晶でも、この分布のようにダイレクター方向に近いところに極大があり、赤道方位での分布は少なくなっているだろうと考えられているが、残念ながら極角の関数としてのポテンシャルがどのような式で書下せるのかは理論的にも実験的にも明らかにはできない。分子動力学計算をすれば、ダイレクター方向に対する分子長軸の分布を求める事ができるので、その分布から逆に、分布をもたらすポテンシャルの形状を導くことはできる。しかし、それは、その計算結果に対してのみ当てはまるもので、決して一般的な物ではない。

5.2 配向分布の直交関数展開

配向分布を完全に知ることができないけれども、それを素性のよい直交関数系で展開 (orthogonal function expansion) し、低次の展開項の係数を知ることができれば、実用的な異方性評価が可能となる^{*1}。とは言え、直交関数基底にも様々なものがあり、どの基底関数を選択するかは配向の程度と興味ある物性がどのような関係になっているのかを考えて選択する必要がある。

^{*1} 素性の良くない関数を直交関数展開して、扱いやすくする代表例は、フーリエ展開 (Fourier expansion) だろうと思う。フーリエ展開では関数を三角関数に展開することにより、外場に対する周波数応答特性などを見通しよく扱えるようになる。

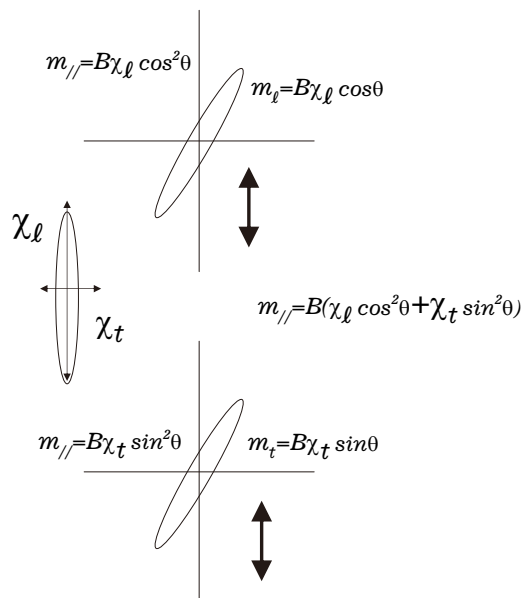


図 5.2: 配向ベクトル方向に分子に誘起される磁荷

5.3 磁気異方性

そこで、磁気異方性に関して、具体的に個々の分子の異方性と巨視的な異方性の関係を導くことにする*2。この作業の結果により、選択すべき関数系が見えてくる。

個々の分子の分子長軸方向の磁気分極率 (magnetic polarizability) を χ_l 、短軸方向の磁気分極率を χ_t とする。磁場がダイレクター方向にかけられている時にダイレクターに対して θ 度だけ傾いている分子を考える。この時、分子長軸と短軸方向に誘起される磁気双極子 (magnetic dipole) は図 5.2 に示されるように

$$\begin{aligned} m_l &= \mu_0^{-1} \chi_l B \cos \theta \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \sin \theta \end{aligned} \quad (5.2)$$

*2 液晶の応用にとって、より重要性の高い誘電率や屈折率の異方性ではなく、磁化を例にすることに違和感を感じる人もいるかもしれない。ここで磁化を扱うのは、液晶相を取る物質の比透磁率がほぼ 1 であり、外部の磁場が、そのまま分子に印加されるとして扱えるためである。比透磁率が 1 であるのに対して比誘電率は 2 以上の値を持っており、分子に印加される実効電場は外部電場と異なったものとなる。そして、比誘電率が配向秩序度に依存するなら、分子に印加される実効電場も配向秩序度に依存してしまうため簡単な議論ができないという事情がある。

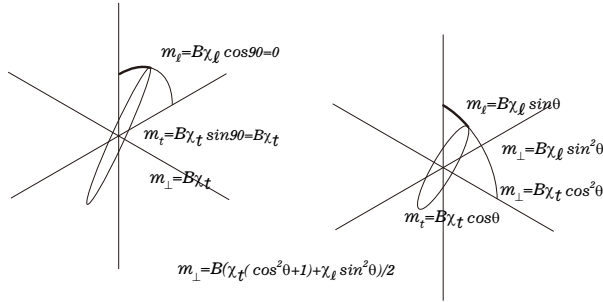


図 5.3: 配向ベクトルに垂直方向の磁化

である。そして、これらの誘起されたダイレクター方向の平均的な磁化成分は

$$M_{//} = \langle m_{//} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_l \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \sin^2 \theta \rangle) B \quad (5.3)$$

となる。ここで、分子が多数個あり、 θ にも分布があることを考え、 $\langle \rangle$ で挟んで平均を表すことにしている。配向ベクトル方向の巨視的な磁化率 (magnetic susceptibility) は

$$\langle \chi \rangle_{//} = (\chi_l \langle \cos^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \sin^2 \theta \rangle) \quad (5.4)$$

となり、正弦関数 (sin function) か余弦関数 (cosine function) の 2 乗平均に結びつけられる。

続いて配向ベクトルに垂直方向の磁化率を考える。配向を乱さない程度の弱い磁場が垂直方向に印加された状況を考える。分子長軸が磁場方向に傾いている場合と、磁場と垂直方向に傾いている場合とで応答が異なる。磁場方向に傾いている場合、磁場により分子に誘起される磁化は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} m_l &= \mu_0^{-1} \chi_l B \sin \theta \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \cos \theta \end{aligned} \quad (5.5)$$

である。これにより誘起される巨視的 (macroscopic) な成分は

$$M_{\perp} = \langle m_{\perp} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle) B \quad (5.6)$$

分子が磁化方向に垂直に傾いている場合には、磁場と分子長軸は直交しているので、磁場により分子に誘起される磁化は

$$\begin{aligned} m_l &= 0 \\ m_t &= \mu_0^{-1} \chi_t B \end{aligned} \quad (5.7)$$

であり誘起される巨視的な成分は

$$M_{\perp} = \langle m_{\perp} \rangle = \mu_0^{-1} (\chi_t) B \quad (5.8)$$

である。磁場に平行に傾いた成分と垂直に傾いた成分は同じ重さで寄与するので、最終的な磁化は

$$M_{\perp} = \mu_0^{-1}((\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle)/2 + \chi_t/2)B \quad (5.9)$$

であり。

$$\langle \chi \rangle_{\perp} = (\chi_l \langle \sin^2 \theta \rangle + \chi_t \langle \cos^2 \theta \rangle)/2 + \chi_t/2 \quad (5.10)$$

となる。こちら、巨視的な磁化は微視的な感受率と、正弦関数か余弦関数の 2 乗平均を通して結びつけられる。

配向が完全な場合には $\theta = 0$ であることを考えると、式を余弦関数にまとめた方が見通しがよくなりそうである。式を整理すれば、微視的な感受率と巨視的な異方性を $\langle \cos^2 \theta \rangle$ によって結びつけられるし、逆に、分子の磁気感受率の異方性が分っている場合には、巨視的な磁気異方性の測定により $\langle \cos^2 \theta \rangle$ が求められる。この結果は配向分布関数の展開項に、 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ のみが入っている項があれば、微視的な異方性と巨視的な異方性の関係について、見通しのよい扱いができることを示している。

5.4 ルジャンドル多項式

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ は分子長軸の平均的な配向と磁気異方性を結びつけるものではあるが、それ自体は液晶の平均的な配向を表す指標としてふさわしくない。完全に無配向の状態では、配向の程度を示す指数は 0 になるべきだが、無配向状態で $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ であり 0 ではない。

$\langle \cos^2 \theta \rangle$ を含み、無配向状態で 0 となる関数に 2 次のルジャンドル多項式 (Legendre polynomial) がある。ルジャンドル多項式は直交関数系であり、今の目的に適した関数系

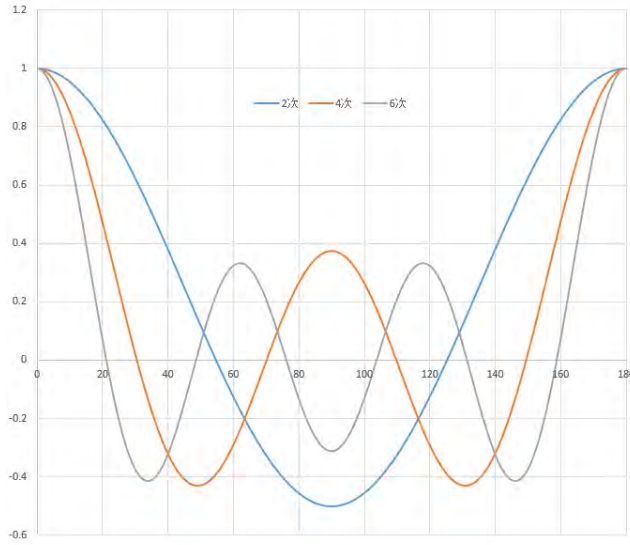


図 5.4: 2、4、6 次のルジャンドル多項式

である^{*3}。以下に、ルジャンドル多項式の最初の 9 つを示す。

$$S_0 = 1$$

$$S_1 = \langle \cos \theta \rangle$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

$$S_3 = \frac{1}{2} \langle 5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta \rangle$$

$$S_4 = \frac{1}{8} \langle 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3 \rangle$$

$$S_5 = \frac{1}{8} \langle 63 \cos^5 \theta - 70 \cos^3 \theta + 15 \cos \theta \rangle$$

$$S_6 = \frac{1}{16} \langle 231 \cos^6 \theta - 315 \cos^4 \theta + 105 \cos^2 \theta - 5 \rangle$$

$$S_7 = \frac{1}{16} \langle 429 \cos^7 \theta - 693 \cos^5 \theta + 315 \cos^3 \theta - 35 \cos \theta \rangle$$

$$S_8 = \frac{1}{128} \langle 6435 \cos^8 \theta - 12012 \cos^6 \theta + 6930 \cos^4 \theta - 1260 \cos^2 \theta + 35 \rangle \quad (5.11)$$

$\theta = 90$ に対して奇数次のものは奇関数、偶数次のものは偶関数となっている。通常のネマチック液晶では $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ であるので、奇数次の配向秩序度は 0 である。従って、実用的に意味がある最初の配向秩序度は 2 次となる。図 5.4 に、偶数次の最初の 3 つのルジャンドル多項式をプロットした。

^{*3} ルジャンドル多項式の変数は x で定義域は -1 から 1 の範囲である。以下の式では変数が $\cos \theta$ で、定義域が 0 から 180 度となっている。

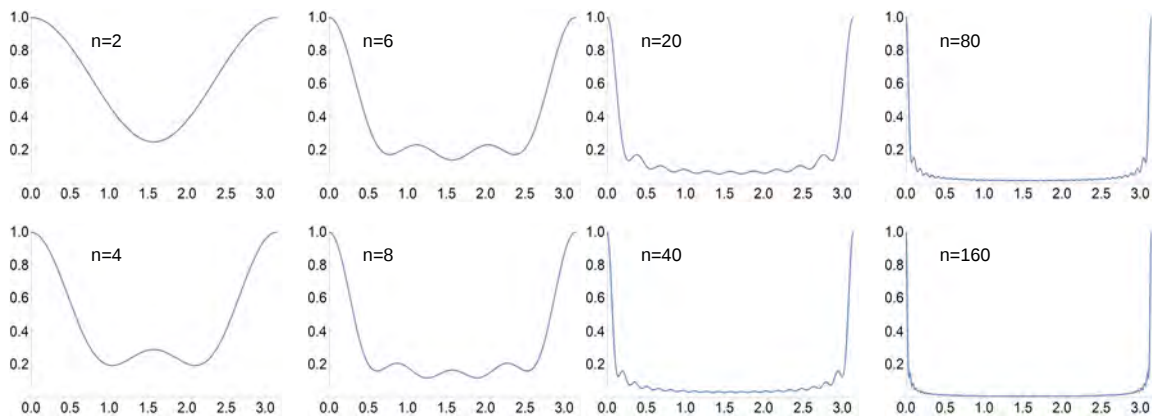


図 5.5: 展開項をふやしたときの完全配向の再現の変化

図から分るように、高次の項になるにつれて、細かい凸凹に関わる要素となっており、配向ベクトルとそれと垂直方向の差に関する異方性に対しては 2 次の項が最も関わっていることが直感できる。

2 次の配向秩序度 S_2 を使って分子の磁気感受率と巨視的な磁化異方性の関係を表すと次のようになる。

$$\begin{aligned}\langle\chi\rangle_{//} &= \frac{1}{3}(\chi_l(2S_2 + 1) + \chi_t(2 - 2S_2)) \\ \langle\chi\rangle_{\perp} &= \frac{1}{3}(\chi_l(1 - S_2) + \chi_t(2 + S_2))\end{aligned}\quad (5.12)$$

両者より

$$\begin{aligned}\langle\Delta\chi\rangle &= \langle\chi\rangle_{//} - \langle\chi\rangle_{\perp} \\ &= \frac{1}{3}\{(2\chi_l S_2 + \chi_l + 2\chi_t - 2\chi_t S_2) - (\chi_l - \chi_l S_2 + 2\chi_t + \chi_t S_2)\} \\ &= (\chi_l - \chi_t) S_2\end{aligned}\quad (5.13)$$

である。磁化異方性は、分子の磁化異方性に 2 次の配向秩序度をかけたものとなる。

n 次の配向秩序度は、任意の配向分布状態をルジャンドル関数を使って展開した場合の n 次の項の係数である。配向が完全な場合には、全ての次数の配向秩序度が 1 になる。すなわち完全配向状態をルジャンドル関数の和で表現するためには、全ての項の係数を等しく規格化して足し合わせる必要が生じる。これは、デルタ関数のフーリエ変換では、全ての波数の波が等しく含まれているのと同じような事象である。図 5.5 にルジャンドル多項式を足し併せて完全配向を再現する様子を示す。展開項をふやすほど両極に集中した分布へとっていく。

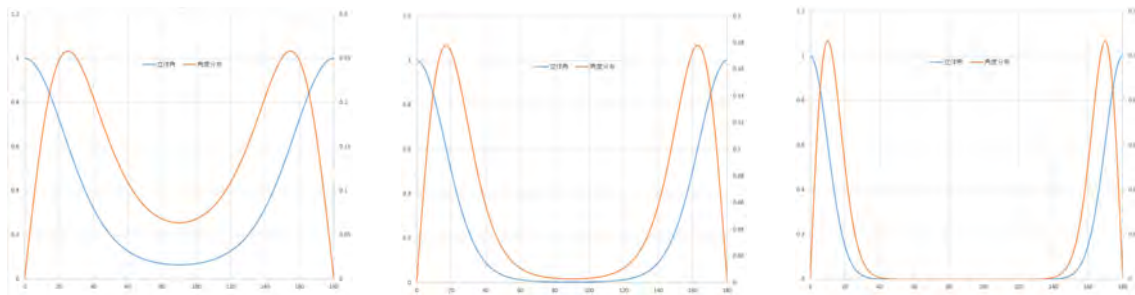


図 5.6: 配向秩序度が 0.4、0.7、0.9 の配向分布の様子。ポテンシャルは $\sin^2 \theta$ を仮定。

5.5 2 次のオーダーパラメータ

2 次のオーダーパラメータ S_2 は上に述べたように、完全配向の場合には $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$ より $S_2 = 1$ となる。ランダムの場合には $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ なので $S_2 = 0$ 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、 $S_2 = -1/2$ 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場合である。90 度方向に配向した場合の配向秩序度の絶対値が 1 ではなく 1/2 となるのは、分子長軸が、配向主軸に対して垂直な面内でランダムに配向しており、配向主軸に対して一つの軸方向で見ると平均して 1/2 の配向度となっているためである。

ネマチック液晶の 2 次のオーダーパラメータは等方相との転移点付近で 0.4 程度。転移点より十分に低温では 0.7 程度まで大きくなる。どのような温度依存性を示すかについては、現象論的な理論による予想がなされており、それについては章を改めて説明する。図 5.6 に配向秩序度が 0.4、0.7、0.9 の場合の配向分布の様子を示す。ネマチック相における配向分布が完全配向からは遠いものであることが見て取れる。SmA 液晶のオーダーパラメータは 0.7 程度でネマチック相に比べると大きな値であり、また温度依存も少ない。

5.5.1 マジックアングル

S_2 が 1 になるのは完全配向の場合だけであるが、 S_2 が 0 になったからと言って無配向状態とは限らない。 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ の場合には S_2 は 0 となる。この状況はおよそ $\theta = 54.7$ 度で発生する。軸に対して分子が 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_2 に比例する異方性も見かけ上は消失する。この角度をマジックアングルと言う^{*4}。この状態が液体のように配向秩序がない状態

^{*4} 最近になって発見されたバンド-ツイストネマチック相では分子が螺旋状の配置をしているため、異方性が低く配向秩序度は低く見積られる。しかし、微視的な配向秩序度は、測定されている値よりは高いものであるはずだ。

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や、ディスコチックカラムナー相ではマジックアングルの効果が生じることがある。なお、図 5.1 で分るようにマジックアングルとなる角度は配向秩序度の次数により異なり、4 次の配向秩序度は $\theta = 54.7$ 度では 0 にはならないので、これを評価すればランダム配向であるかの判断は可能である。4 次の配向秩序度は、偏光ラマン測定で評価できる。

5.6 屈折率誘電率異方性とオーダーパラメータ

誘電率や屈折率などの巨視的に重要な性質も磁化率の異方性とは異なり、厳密にはないが $\langle \cos^2 \theta \rangle$ に比例することが知られている。de Jeu の教科書には、誘電率異方性、および屈折率異方性と 2 次の配向秩序度を結びつける関係式として ρ を物質の密度として

$$\begin{aligned}\delta\epsilon &\propto \rho S_2 \\ \delta n &\propto \sqrt{\rho} S_2\end{aligned}\tag{5.14}$$

という式が紹介されている*5。

複屈折量はディスプレイの特性にも影響を与える因子であり、市販の液晶ディスプレイでは、クリアリングポイントが室温より十分高い液晶を用いて室温近傍での複屈折変化を小さくしている。

5.7 吸収異方性と 2 次のオーダーパラメータ

分子長軸方向に遷移双極子モーメントを持つ吸収に関しては、吸収強度の異方性 D と S_2 の間に以下の関係式が成立する。

$$\begin{aligned}S_2 &= \frac{D - 1}{D + 2} \\ D &= \frac{Abs_{//}}{Abs_{\perp}}\end{aligned}\tag{5.15}$$

ここで、 $Abs_{//}$ と $Abs_{\perp}$ はダイレクター方向と、それに垂直方向の吸光度である。上記の式は遷移双極子モーメントが分子長軸方向であることを前提としている。遷移双極子モーメントが分子長軸方向にないような構造の分子に対しては適用に注意が必要である。

*5 完全配向状態での誘電率や屈折率の異方性を求めることは難しいが、上に触れたように、 S_2 の温度依存性に関する理論があり、その理論を用いて δn の温度依存性より S_2 の温度依存性に関する理論のパラメータを求めて S_2 を評価することも行われている。

5.8 テンソルオーダーパラメータ

S_2 により配向の程度は表現できるが、 S_2 には配向主軸の方向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 $\mathbf{n}$ 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と S_2 を求められない。実験的には、配向処理や測定時に印加された外場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_2 だけで配向を議論できる。しかし、分子動力学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_2 の値を定めるために配向ベクトル方向の決定が必要となる。

このような場合には、より一般的に、 $\mathbf{n}$ 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、スカラー量である 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_2 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 $S_z = 1$ 、 $S_x = S_y = -1/2$ 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、 $\mathbf{n}$ 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 $\mathbf{n}$ を明示的に指定することなく、 $\mathbf{n}$ と S_2 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、 $\mathbf{n}$ 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 $S_z = -1/2$ 、 $S_x = S_y = 1/4$ となる。この結果は、 $\mathbf{n}$ 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_2 の値のみでは $\mathbf{n}$ の方向を一意的には指定できない。ところで、それぞれの軸での S_2 とは軸に対する $\cos \theta$ の 2 乗平均である。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

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{4} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{4} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

$\cos \theta_x$ 、ばあいには $\cos \theta_y$ 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_2 と $\mathbf{n}$ 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_2 と $\mathbf{n}$ 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、 $S_z + S_y + S_x = 0$ 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_2 と $\mathbf{n}$ の組み合わせを用いることが普通である。

5.9 奇数次のオーダーパラメータ

配向ベクトル方向に極性が発現する極性ネマチック液晶では奇数次の配向秩序度も 0 とはならない。従って、意味のある最低次のオーダーパラメータは 1 次のものとなる。1 次のオーダーパラメータに比例する量は極性関連だが測定方法は、それほどは定っていない。原理的には自発分極や非線形光学効果の測定となるが、完全配向の値が分らないとオーダーパラメータを算出できない。

5.10 2 次元分布のオーダーパラメータ

ラビングした基板表面での分子の配向分布を考える場合には、分子長軸は基板と平行にあり面内での異方性のみが問題となる。この場合には、配向分布の展開にルジャンドル多項式を用いることはできない。

例えば、ラビングと光配向の軸方向を垂直方向に設定して液晶の配向変化を検討する実験などの場合、初期の配向方向を配向軸にとった場合、それと垂直方向に配向が変化した場合には、3 次元的には配向軸が 90 度回転したことに対応しており、オーダーパラメータの値として $-1/2$ ではなく、 -1 としないと物理的におかしいことになる。

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 $S_{2(2D)} = 2\langle \cos^2 \theta - 1 \rangle$ 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や、ラビングや偏光照射による表面配向を議論するときについては、こちらを採用する必要がある。

第 6 章

状態の移り変わり

6.1 配向状態を作り出す相互作用

液晶相を形成する分子は細長いものや平板状のものなど、異方的な形状をしており、分子間相互作用に対しても、異方性が大きな影響を与えるのは想像しやすいことである。その異方性がどのように配向状態を安定化させるかについては、大きく、異方的な引力を考える道筋と、分子間の接触による進入禁止領域の存在を考える道筋がある。ここでは、定性的な議論として両者の基本的な考えを紹介する。

6.1.1 異方的分子間相互作用による液晶形成

多くの液晶分子には剛直なコア部分とフレキシブルなアルキル鎖部分がある。コア部分にはフェニル環などの芳香族環が含まれていることが多い。こうした分子の相互作用を考えると、フェニル環同士が平行になる方がフェニル環とアルキル鎖が接する場合や、フェニル環部分が平行ではない角度で重なる場合よりも分子間相互作用は強く、ポテンシャルエネルギーもより低く安定な状態であろうと想像できる。

実際のポテンシャルは分子間の引力なので、一つの分子に注目した場合に、周囲の分子との位置関係に依存する。コンピュータを使った分子動力学計算は、まさに個々の分子に影響を与える力を計算して分子の運動を定め、最終的に、その条件での安定状態を求める手法である。コンピュータなしでこの問題を扱う時には、2つの簡略化を行う必要がある。その簡略化が正当なものであるかは、簡略化して組み立てた理論が実際の現象をきちんと説明できるかによって判断される。

一つ目の簡略化は、周囲の分子の影響を平均として扱う事である。具体的には、着目している分子に対する力は、実際には、その分子の周囲の分子の位置と配向に依存するのだけれども、そのような個別の状況にではなく、着目している分子の周辺の平均的な分子配

向、即ちダイレクターの方向と、オーダーパラメータの値にのみ依存するとして扱うことである。これは、平均場近似と呼ばれる。

二つ目はポテンシャルの角度依存性に関することで、ポテンシャルの角度依存をダイレクターと平行な方向で最少、垂直な方向で最大のなめらかな関数で記述してしまう事である。単純には $\sin^2 \theta$ のようなポテンシャルを用いる。このような過程のもので、ダイレクターから θ 傾いた分子のエネルギーは、ダイレクター方向を向いた分子に比べて

$$\delta E = P_2 A \sin^2 \theta \quad (6.1)$$

だけ大きくなる。ここで A は適当な定数である。この式で注目することは、2 次のオーダーパラメータ P_2 が含まれていることである。

P_2 が含まれていることの意味を考えるために、 P_2 が存在しない場合との違いを考えてみよう。 P_2 項がなく、とりあえず、ある方向へのポテンシャルが $A \sin^2 \theta$ の形で存在する場合を考えてみよう。この場合には、 A の大きさと温度により、 $\theta = 0$ 方位を配向軸とした分布の程度が定まる。温度が一定なら、配向の程度は A 依存し滑らかに変化する関数となる。

一方、 P_2 が含まれる場合には、配向の程度の不連続な変化が発生する。 P_2 がある有限値である状況から、 A を僅かに減少した状況を考えてみよう。 A の減少に伴い、配向の程度は低下するので、 P_2 も低下する。その結果、配向規制力も A の減少以上に低下し、さらなる P_2 の低下が生じる。正のフィードバック効果が生じている。出発点によっては、有限の P_2 で落ち着くが、臨界的な P_2 値の場合は、フィードバック効果により P_2 が 0 になるまで低下する可能性がある。実際に不連続な変化が生じるかは計算により確認される。

A/kT を横軸に縦軸に P_2 を取ったグラフを示す。高温側では $P_2 = 0$ であったのが、ある温度で、 P_2 が有限値に転移し、降温にともない P_2 は上昇する。この傾向は実際の等方相-N 相の転移に合致するものである。

6.1.2 進入禁止領域の存在による液晶形成

ネマチック液晶の形成に関するもう一つの理論では分子が違いに入り込めなくなる進入禁止領域の存在を考える。通常の球形分子でも、二つの分子の距離がファンデアワールス半径の 2 倍を超えて接近することはない。分子同士が接触すれば斥力が働くからである。分子の形状が球から外れている場合には、分子同士の方向関係により最小接近距離は変化する。棒状の分子の場合、互いに平行なら、棒の直径程度までは近づけるが、互いに垂直だと棒の長さの半分程度までしか近づけなくなる^{*1}。

^{*1} 振れ配列はとりあえず考えていない。

大雑把に計算すると、2 つの長さ L 、直径 D の円筒が同じ向きに並んでいる場合には、2 つの円筒の重心は横方向には D まで、縦方向には L まで近づける。1 番目の円筒の周囲で 2 番目の円筒の重心が入ることの出来ない空間（排除体積）の体積を求めると、

$$V_{//} = \pi D^2 2L \quad (6.2)$$

となる。2 つの円筒のなす角が直角の場合には体積は

$$V_{\perp} \sim 2DL^2 \quad (6.3)$$

程度となる。より一般には $L0$ の場合には

$$V = 2L^2 D |\sin \theta| \quad (6.4)$$

となる。

希薄な溶液中に棒状分子が存在しているような状況を考える。棒状分子同士には接触する時以外は相互作用はないものとする。分子は異方的なものなので、方位に関する自由度がある。分子の方位が揃うより、ランダムに分布する方がエントロピーは大きく、他に制限要因がなければ、分子の方位がランダムに分布するのが自由エネルギー最低である。

一方、分子の重心位置に関しては、円筒が平行に並ぶ方が排除体積が少ないため、分子の重心位置が存在出来る範囲（全容積-排除体積の和）は分子が平行に並んだ方が広くなる。このため、重心位置の配置に関するエントロピー（パッキングエントロピー）は円筒が平行に並ぶ方が大きくなる。その程度は、円筒粒子長さ/直径比との濃度に依存する。濃度が高くなるほど、分子が円筒ではない場合の重心範囲が狭くなるため、ある程度以上の濃度で、配向エントロピーとパッキングエントロピーの逆転が起こる。代表的な計算結果を紹介すると、@@を境に等方相から液晶と等方相の共存域となり、@@を超えると液晶のみの単独相となる。

異方的な引力による配向のモデルでは、温度変化により等方相から液晶相への転移が生じたが、配向エントロピーとパッキングエントロピーの競合による排除体積効果による転移では、温度の項は競合する 2 つの要因に対して同じ影響を与えるため、等方相状態から配向状態への転移に、原理的に温度依存性は生じない*2。

6.2 相転移

上記の無配向状態から配向状態の変化などのように、状況の変化により、物質の相が変化することを相転移 (phase transition) という*3。ここまでで紹介したように、液晶には

*2 現実の系では分子のコンフォメーションの温度異存性を通して L/D が温度依存するために、温度依存が生じたりしても驚かない。

*3 相転移は変化そのものに着目した表現である。変化後の構造に興味の中心がある場合には、相転移ではなく相変態という言葉が使われる。金属学における「マルテンサイト変態」といった用語がその例である。

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。

上述の 2 例ではいずれも、等方的な状態から不連続にある配向秩序を持った状態へと変化した。このように、変化が不連続で生じるものを 1 次転移という。それに対して、2 つの状態が連続的に変化していく 2 次転移も存在する。液晶相間の相転移や、転移に関わる前駆現象は液晶研究の一分野をなすものである。以下、転移に関する基礎的な知識を簡単にまとめる。

6.2.1 1 次転移 (first-order transition)

1 次転移は転移点において、エンタルピーやエントロピーなどの系の状態が不連続に変化する転移である。1 次転移には潜熱があり、転移点で 2 つの相が共存する。また、準安定の過冷却、過加熱状態が出現することがある。

相転移点において、2 つの状態の自由エネルギーは等しい。高温相の自由エネルギーを G_H 、低温相の自由エネルギーを G_L と表記すれば、転移点において

$$G_H = G_L \quad (6.5)$$

である。自由エネルギーにはエンタルピー (enthalpy) 項とエントロピー (entropy) 項がある。自由エネルギーを 2 つの項を用いて記すと次の式となる。

$$H_H - TS_H = H_L - TS_L \quad (6.6)$$

転移点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ればよい。これが 1 次転移の状況であり、系のエンタルピーとエントロピーは相転移点で不連続に変化する。

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 (latent heat) として観察される。沸騰でも、氷結で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過冷却が生じなければ、0 度で氷になるが、最初に一部分が氷結し始め、水と氷の共存状態となる。その後、だんだんと氷の体積分率が増加し、最終的に全体が氷結すると、さらなる温度低下が始まる。

1 次転移における 2 つの相の自由エネルギーの温度依存を図 6.1 に示す。横軸が温度で縦軸がエネルギーである。自由エネルギーは $H - TS$ のようにエンタルピーとエントロピーに温度がかかった項で形成される。相転移以外の温度ではエンタルピーに大きな変化がないとすると、2 つの自由エネルギーの傾きはそれぞれの相のエントロピーに対応す

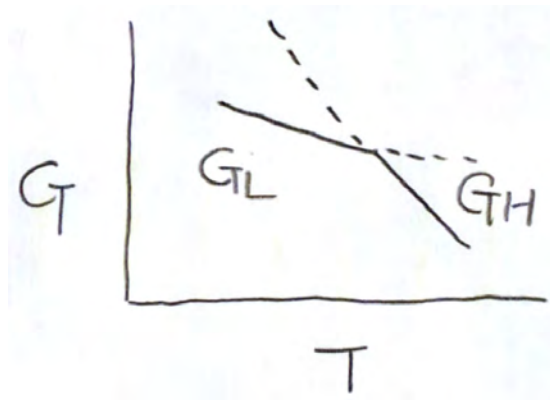


図 6.1: 1 次転移の自由エネルギーの温度依存

る。図から容易に理解できるように、高温側の相のエントロピーは常に低温側の相よりも大きい。

転移温度におけるエントロピーとエンタルピーの式を書き換えると、

$$T = \frac{H_H - H_L}{S_H - S_L} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.7)$$

となる。沸騰のように液体から気体へと変化する場合には、潜熱の変化が転移温度の大きく影響することが分かる。

図で、2 つの相の自由エネルギーが等しくなる温度が相転移点である。ただし、図では、それぞれの状態が相転移温度を超えたところまで破線で描かれている。これは、準安定状態 (metastable state) の存在を意味している。図では、準安定状態を示す破線は両方の相とも同様に存在している。しかし、水と氷の相転移を考えると、0 °C 以下の過冷却水 (supercooled water) は容易に実現できるが、0 °C より高温で平然と存在する氷を見たことがある人は、いないのではないかと思う。これは、世の中に存在する全ての氷が体積が無限大の完全な単結晶ではないためである。多結晶体 (polycrystal) を考えると、結晶粒界 (crystal grain boundary) は常に乱れた状態であり、そこには高温側の相の核となる状態が存在している。このため、熱力学的平衡温度以上では、その場所から高温相への転移が始まるので、準安定な過加熱状態は出現しない。対照的に、冷却時には、低温相の核 (crystal nuclei) が存在していないので、過冷却が生じる。結晶-液体転移では、過冷却方向にのみ準安定状態が出現するが、液体-気体転移では過加熱状態も出現しうる。その破れが突沸 (bumping) である。

以前に示した P-T 相図では、気体と液体の相境界線には臨界点があり、それより高圧・高温側では両者の区別が付かない状態となっていた。液晶相に関しても 1 次転移が臨界点を境に連続変化へととなる状況のから区別がつかない状況になる事例が存在する。ブルー相 III で局所的には構造を持っているが、格子はなくアモルファス状態である。アモルファ

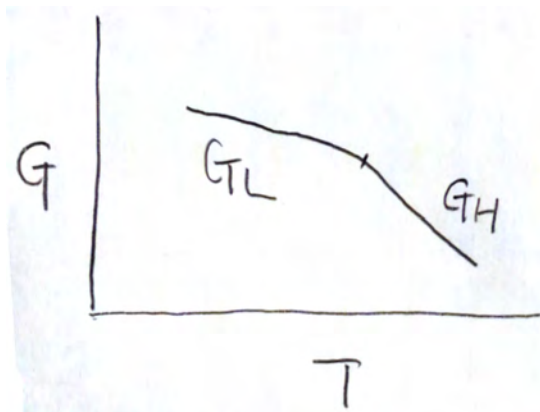


図 6.2: 2 次転移の自由エネルギーの温度依存

スの程度が強くなり局所的ならせん構造より短くなる極限ではらせん構造はもはや実効的に存在せず等方相と区別が付かなくなる。

6.2.2 2 次転移 (second-order transition)

1 次転移に対して 2 次転移では転移にともなう潜熱はない。このため転移点で無限小の熱の出入りにより系は共存状態を経ることなく、一方からもう一方の相へと変化する。2 次転移では過冷却や過加熱を伴うことはない。また、転移点近傍で大きな揺らぎが観察される。

2 次転移では転移点で、高温側の相と低温側の相で自由エネルギーが等しい上に、エントロピーやエントロピーの値も等しい。このような相転移を高次相転移 (higher-order transition) と呼ぶ。エントロピーに変化がないので、この相転移では潜熱の出入りが無い。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する。図 6.2 に 2 次転移の自由エネルギーの温度依存性を示した。1 次転移とは異なり転移点で 2 つの相の自由エネルギーは滑らかに接続する。エントロピーは連続に変化し、潜熱も存在しない。1 次転移とは異なり、準安定状態の存在を示す破線も存在していない。

2 次転移では転移点で 2 つの相の自由エネルギーは滑らかに接続するが、曲率が不連続に変化する。曲率は、自由エネルギーの 2 階微分で、物理的には比熱 (specific heat) 等に対応する。曲率が不連続に変化するのは、転移点において比熱が不連続変化することを意味している。一般に自由エネルギーの n 階の温度（または圧力）微分が初めて不連続に変化するか、発散する転移を n 次相転移と呼ぶ。

連続転移が起こるためには、二つの状態が明確に区別出来、かつ連続的に変化する必要がある。例として、正方形から長方形への転移を考えよう。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*4、正方形では 0 で長方形になると有限値となる。連続転移が可能は場合には一方の相で 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*5。

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 (translation symmetry) 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*6

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。通常は液体と気体の違いは密度（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。

*4 このオーダーパラメータは、配向秩序を示す S_2 とは物理的な意味は異なる概念である。ただし、等方相からネマチック相への転移を考える場合は、配向秩序のオーダーパラメータである S_2 が転移のオーダーパラメータにもなる。

*5 気体と液体の相転移は 1 次転移であるが、超臨界状態から臨界点を通して、相境界線の上を動く場合は、臨界状態の 1 相から臨界点を超すと 2 相共存となり、内部の密度差をオーダーパラメータとすれば、0 から連続的に有限値となり、2 次転移となる。臨界点近傍の高温側では密度の大きな揺らぎが生じる。このような連続転移は、層流と乱流の間でも発生する。

*6 この議論には微妙なところがある。現在では、屈曲型分子からなるネマチック相で、ネマチック相であるにもかかわらず、SmC 的な回折ピークが現れる場合があることが知られており、これは cybotactic N 相などと呼ばれている。この状態には、長距離の 1 次元周期構造は存在しておらず、回折実験で何を見ているのかも含めて謎の部分がある。

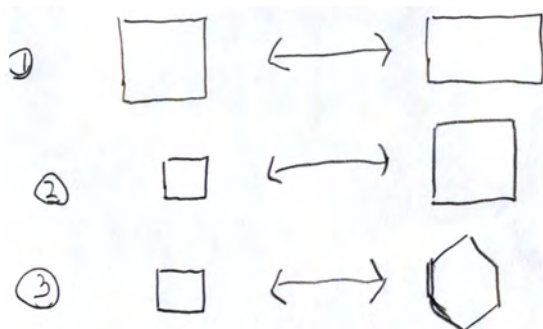


図 6.3: 正方形と長方形は対称性が変化するが連続的に移り変る。正方形の大きさの変化は、連続変化だと特異的な点を定義できない。正方形から六角形には連続的に移り変れない。

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。

2次転移点近傍では大きな揺らぎが生じると上に記したが、例えば、SmA 相から SmC 相へ 2次転移する液晶系では、転移点近傍でチルト角 θ の揺らぎが大きくなり、また緩和周波数が低周波側にシフトすることが知られている^{*7}。

緩和周波数の低周波側シフトは Critical Slowing Down(臨界減速)と呼ばれ、2次転移に特徴的な現象である。緩和周波数の低下は復元力の減少により生じており、その運動を引き起す外場に対して大きな応答を示すことになる。例えば、常誘電体から強誘電体へと 2次転移するチタン酸バリウムでは転移点近傍で大きな誘電率と示すことが知られている。

6.3 現象論 (phenomenological theory) と分子論 (molecular theory)

物質は原子や分子から成立っているので、物質の融解や液晶相の発現などを厳密に扱うためには、分子間の相互作用を取入れた理論が必要となる。このような理論を分子論と呼ぶ。上で定性的に扱った異方的引力による液晶の形成も、粗い議論であるが分子論に分類されるものである。この例からも分るように、分子間の相互作用といっても、現実には、分子内の双極子など、ある程度のモデル化をした上で、平均的な相互作用の計算が行われるのが一般的である。それでも、モデル化を通して、ある液晶相が発現するのに、分子の

^{*7} チルト角は SmA 相では 0 で SmC 相では有限の値となり、この転移のオーダーパラメータである。2次転移点近傍で大きな揺らぎを示すのは、転移のオーダーパラメータとそれに不随する物性値である。SmA から SmC への転移で層間隔は変化するが、チルト角が 0 度近傍で由来でも、層間隔は実質的に変化なく、揺らぎは実質的に存在しない。

どのような特性が重要であるかといった知見が得られる。

分子論とは対称的に、ここの分子などの特性には着目せずに、液晶としての巨視的な物性値をもとに構築される理論もある。このような理論は現象論と呼ばれる。現象論からは、分子設計などに関する知見は得られないが、その一方で、個々の分子の特性からは離れた一般的な議論が行われるために、汎用性のある知見が得られる。センスの良い物理学者が現象論を使うと、ネマチック液晶化合物の等方相での磁場誘起複屈折の温度依存性が魔法のように導き出されたりする。以下、現象論の基本的な考え方を液晶の相転移を題材に説明する。

6.4 ネマチック液晶の相転移の現象論

等方相-ネマチック相間の転移を考える。液晶の配向秩序度 S_2 が等方相では 0 でネマチック相では 1 以下の有限な値となることから、 S_2 を相転移のオーダーパラメータとして用いることにする。等方相では $S_2 = 0$ であるが、外部電場が印加された状況下では程度は分子が配向するので、配向秩序は有限の値となる。しかし、電場を切れば配向秩序はすぐに 0 へと戻ってしまう。自由エネルギーを S_2 で展開すれば、 $S_2 = 0$ で最小となる。逆に、ネマチック液晶では S_2 が有限の状態が実現しているので、自由エネルギーを S_2 で展開した場合には有限の値で自由エネルギーが最小となる曲線になる。温度の関数として S_2 の極小が 0 から有限へと移行する関数を考えれば、相転移を記述できそうである。自由エネルギーが S_2 で、どのように展開できるのかとか、どのような温度依存性を持つかは分らないが、相転移近傍では S_2 が 0 に近いことを考えると、冪級数展開 (power series) して低次の項を使えば、何らかの有益な知見が得られそうである。

0 で最小のポテンシャルのためには S_2 の 2 乗項が必要である。 S_2 の 1 次の項が存在すると、最小は $S_2 = 0$ ではないところとなってしまう、等方的な状態とは相容れないので、1 次の項は存在しない。続いて 3 次の項を加えると、3 次の項の符号により、正か負の無限大でエネルギーが無限小になってしまう。それを阻止するためには、係数が正の 4 次の項を加える必要がある*8。転移点より高温では配向秩序は 0 で、転移点近傍でも、それほど大きな値ではないことを考えると、高次の項の寄与は小さくなっていくはずなので、とりあえず、4 次の項までで自由エネルギーを以下のように記述する。

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2} S^2 + \frac{C}{3} S^3 + \frac{D}{4} S^4 + \dots \quad (6.8)$$

*8 相転移の現象論をすでに知っている人は 3 次の項を入れることに疑問を感じるだろうと思う。3 次の項は、2 次の配向秩序度が正負で物理的に異なった状態に対応しているために必要となる。そして、展開の 3 次の項が入ることにより、等方相-ネマチック相相転移は必然的に 1 次相転移であることになる。実際、等方相-ネマチック相転移は潜熱は小さいものの 1 次転移であることが知られている。

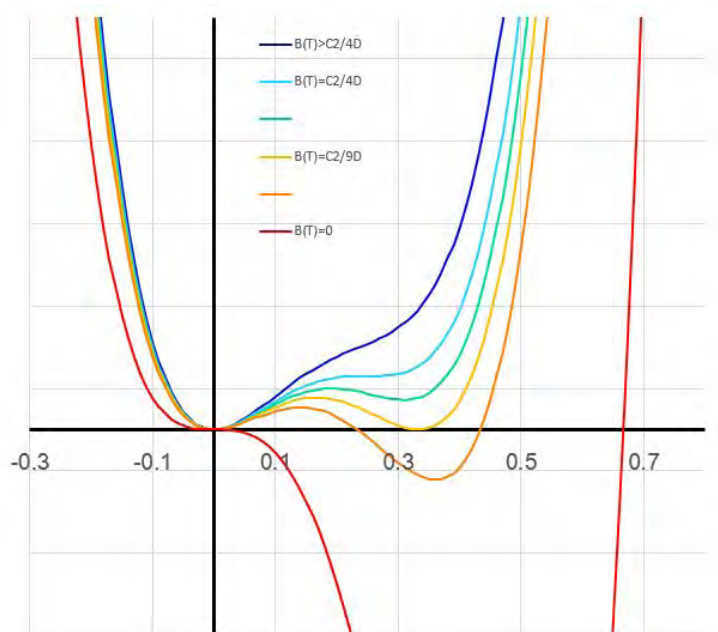


図 6.4: $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。高温側では $S_2 = 0$ が最小だが、ある温度以下で 2 箇所の極小が生じ、 S_2 が有限の位置のポテンシャルが最小へと変化していく。

となる。ここで、 $B(T)$ は温度依存性のある項で、この項の変化によりポテンシャル形状が変化する。通常は、温度に対して線形の $B(T) = \alpha(T - T^*)$ のような温度依存性を仮定する。 C は負の定数で D は正の定数である。 C を負値とするのは、 S の値が正の側に極小点があるためである。

転移にとって重要な 3 つの B の値を考えることができる。まず 1 点目は

$$\begin{aligned} C^2 - 4B(T)D &= 0 \\ B(T) &= C^2/4D \end{aligned} \quad (6.9)$$

になる $B(T)$ の値で、この時、自由エネルギーの曲線は図 6.4-2 のように、 $S_2 = 0$ で極小であると同時に、 $B(T) = C^2/4D$ で傾きが 0 となる。そして、 $B(T)$ がこの値より小さくなると、図 6.4-3 のように $S_2 = 0$ 以外の S_2 値に第 2 の極小の値が出て来る。つまり、有限の S_2 値の状態が準安定状態として存在するようになる。

2 番目の重要な点は、

$$\begin{aligned} C^2/9 - (4B(T)/2)(D/4) &= 0 \\ B(T) &= 2C^2/9D \end{aligned} \quad (6.10)$$

で、この時には $S_2 = 0$ と $S_2 = -2C/3D$ で自由エネルギーの値が等しくなる。定義上の相転移温度である。

3 番目の重要な点は、

$$\begin{aligned}\sqrt{C^2 - 4B(T)D} &= -C \\ B(T) &= 0\end{aligned}\tag{6.11}$$

となる点で、この温度までは存在していた $S_2 = 0$ のポテンシャルの極小が、完全に消失する温度である。つまり、この温度以下では $S_2 = 0$ の状態は、完全に不安定になる。

ポテンシャルがこのような変化を示す時に、温度変化に対して系がどのような応答をするのかを少し考えてみよう。熱力学的な転移温度は、二つの状態の自由エネルギーが等しくなったときである。しかし、この状態では 2 状態の間にポテンシャルバリアが存在する。このために、この状態から温度が低下しても、熱力学的な安定状態への変化が抑制されて、準安定状態が保持されることもある。これが、過冷却である。実際に、水を徐冷した場合に過冷却が生じるのはよく知られた事実である。では、過冷却に下限がないかという、少なくとも、この簡単なモデルからは、 $\sqrt{C^2 - 4B(T)D} = -C$ 以下では、準安定状態はもはやエネルギー極小ではないために、それ以上は状態を保つことが出来なくなる。過冷却温度には下限があることになる。

ここまでの話は単に自由エネルギーを 4 次の項まで展開して、温度とともにエネルギー最少となる 2 次に配向秩序度を計算しただけの話であるが、この単純な話から配向秩序の温度依存性についての議論が可能となる。等方相からネマチック相への転移の潜熱は小さい。このことは、2 つの状態が比較的近いことを示唆している。実際、等方相－ネマチック相転移は、ほとんどヒステリシスは観察されず、また転移点近傍で、配向秩序度の揺らぎに起因する現象が見られるなど、2 次転移点近傍に見られる挙動も見られる。後ほど改めてふれるが、このような 1 次転移を弱い 1 次転移と呼ぶことがある。

自由エネルギーの式より、自由エネルギーが極小となる配向秩序度の値は、

$$S = \frac{-c \pm \sqrt{C^2 - 4DB(T)}}{2D}\tag{6.12}$$

となる。 $C^2 < 4DB(T)$ となる温度領域では、配向秩序度は転移点からの温度差の平方根で変化することが期待できる。ただし、この時の温度 T は転移点からの温度差ではなく、仮想的な 2 次転移温度からの温度差となる。

液晶の配向秩序度を正確に求めるには手間のかかかる測定が必要となるが、液晶の複屈折の温度依存性を測定し、それを上記の関数でフィッティングすれば、それなりの配向秩序度の評価が可能である。

6.5 SmA-SmC 相転移の現象論

SmA-SmC 相転移では転移点においてチルト角が 0 度から有限の角度へと変化するが、変化が連続な場合と不連続な場合がある。連続な場合には、チルト角は転移点からの温度差の平方根に比例して増加し、最終的には 25 度程度となる。それに対して不連続に変化する系では、転移点で、チルト角は一気に 30 度台の値となる。

連続転移する場合と不連続転移する場合で、何が異なっているのかについては、現象論は何も教えてくれない。単に現象に適合するように、パラメータを選択するだけである。それでも、転移に伴い生じる事については（特に 2 次転移の場合は）、思わぬ知見を与えてくれる。

6.5.1 2 次転移

SmA 相は対称性が D_∞ であり、SmC 相の対称性は C_2 である。SmA から SmC への対称性の変化は円筒の上下を横にずらすことにより実現できる。ずれ変化は連続であるが、ズレが生じたとたんに対称性は変化する。2 次転移となる条件を満たしている。

SmA 相は分子が層法線方向を向いており、極角 θ は 0 である。SmC 相では分子は層法線方向に対して、0 でない有限の角度 θ だけ傾いている。極角 θ は高温相では 0、低温相では有限であり、転移のオーダーパラメータとして使える。

等方相-ネマチック相転移と同様に、自由エネルギーをオーダーパラメータで展開する。等方相-ネマチック相転移では、転移のオーダーパラメータとして用いた S_2 が正負で物理的に異なる状況に対応するために、3 次の項が必要であったが、SmA-SmC 転移では転移のオーダーパラメータ θ の正負は倒れる向きに対応するもので、正負で物理的には等しい状況に対応している。このため SmA-SmC 転移では 3 次の項は展開には入らない。定数項を省略して、自由エネルギーは次式で書表わされる。

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2}\theta^2 + \frac{D}{4}\theta^4 + \dots \quad (6.13)$$

ただし、 $B(T) = a(T - T^*)$ で 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、 $\theta = 0$ 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、自由エネルギーの最小値はオーダーパラメータが

$$\theta = \pm \sqrt{\frac{a}{D}(T^* - T)} \quad (6.14)$$

の時となる。これより、 $T = T^*$ の時に θ は 0 で温度の低下にともない、極角は転移点か

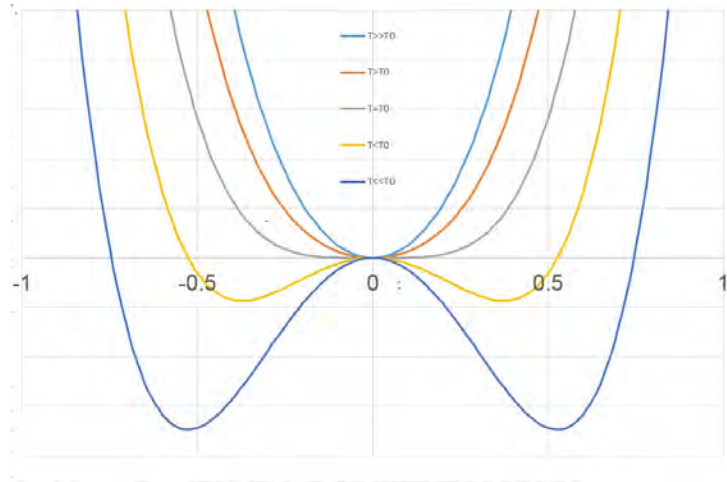


図 6.5: SmC の 2 次転移における $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。高温側では $S_2 = 0$ が最小だが、相転移温度でポテンシャルは平になり、それ以下の温度で $S_2 = 0$ は極大となる。

らの温度差の平方根に比例して増加する。実際に、2 次転移を示す SmA-SmC 相の SmC 相における極角は、この式に合致する温度変化を示す (図 6.5)。

転移点においては、ポテンシャルは 4 次関数となるため、オーダーパラメータが 0 の地点では傾きも曲率も 0 となってしまう。このため、自由エネルギーが増加することなく、オーダーパラメータが 0 から揺らぐ事ができる。2 次転移における大きな揺らぎを引き起こしているのは、このポテンシャル形状である。

6.5.2 1 次転移

2 次転移する SmA-SmC の極角変化は上式と合致すると記したが、SmA-SmC 転移が 1 次転移となる場合もある。その時には極角 θ は 0 から不連続に有限な値へと変化する。1 次転移を現象論で扱う場合には、自由エネルギーの展開を 6 次まで行う必要がある。すなわち

$$F(S, T) = \frac{B(T)}{2}\theta^2 - \frac{D}{4}\theta^4 + \frac{F}{6}\theta^6 \quad (6.15)$$

$B(T) = a(T - T^*)$ で a は正の定数であるのは 2 次転移の場合と同様である。なお、4 次の項の係数は負となる。

転移温度より十分高温では、ポテンシャル曲線は素直に下に凸の曲線で $\theta = 0$ がエネルギー最小となる (図 6.6)。しかし、

$$a(T - T^*) = \frac{D^2}{4F} \quad (6.16)$$

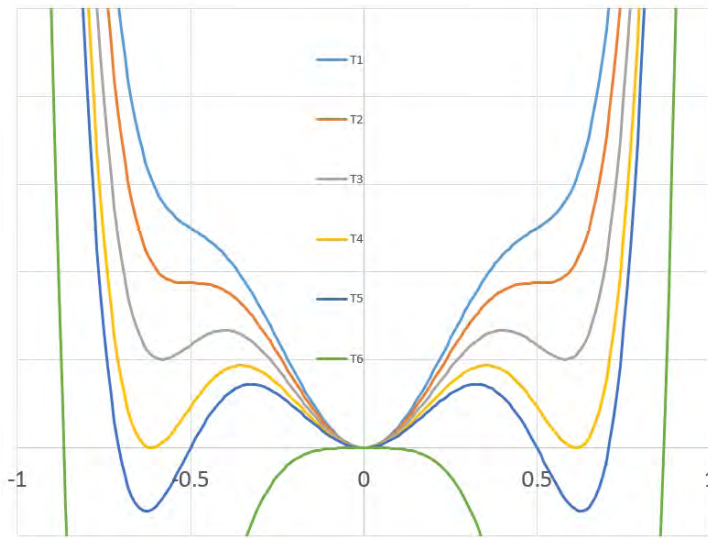


図 6.6: SmC の 1 次転移における $B(T)$ の変化に伴うポテンシャル形状の変化。ネマチックの場合と同様に、準安定状態が出現する。オーダーパラメータが有限の極小の値はあまり温度依存性を示していない。実際、1 次転移する SmC のチルト角は 30 度台であり温度依存性を示さない。

で曲線に変曲点を生じ、それより低温では原点の他に 2 つの極小を持つ状態となる。原点以外の極小値は温度低下とともに小さくなり

$$a(T - T^*) = \frac{3D^2}{16F} \quad (6.17)$$

で原点の値と等しくなる。この温度が転移点となる。これ以下の温度では有限の θ の方が低エネルギーとなるが、2 つの極小の間にポテンシャル障壁があり、エネルギーの高い方も準安定状態として存在しうる。

転移点においても、それぞれのポテンシャルの底は、2 次関数で記述できる形状をしている。これは、1 次転移においては転移前駆現象として揺らぎが見られないことと対応している。

6.6 現象論による外場効果の扱い (電傾効果)

現象論の応用の一つとして、SmA* - SmC*相転移に対する電場の効果を検討する。SmA*相において配向ベクトルは基板に平行な面内に (層は基板に垂直に) 配向しており、外場の印加や転移により層の構造変化はないものとする。電場と液晶分子の相互作用を考えると、極性相互作用と、誘電異方性による相互作用の 2 つが考えられる。前者は電場に比例し、後者は電場の二乗に比例する。ここでは、電場があまり大きくない状況に話を限定し、2 乗に比例する誘電異方性の項は無視する。SmA*における電場によるチルト角変化は電傾効果 (electroclinic effect) と呼ばれている。

電場下で、自由エネルギーは

$$F(\theta, T) = F_1 + \frac{B(T)}{2}\theta^2 + \frac{D}{4}\theta^4 - E\theta \quad (6.18)$$

となる。最後の項が電場による項で、電場によりエネルギーが低くなる方向に分子が傾くと考えているので、負の符号がかかっている。E は比例係数も含めた電場である。

θ の 1 次の項が入っているために、本来の転移温度以上でも θ が有限の値で自由エネルギーが最小になる。転移点より、それなりに高温側では、ポテンシャルの底は 2 次曲線になっていると考えて良いだろう。この場合は θ の 4 乗の項をとりあえず無視できる。すると、上の式の微分は $F' = B(T)\theta - E$ となり、これより、 $\theta = E/B(T)$ がエネルギー最小を与える θ となる。この式はキラル分子からなる SmA 相では、電場に比例したチルト角が生じ、そして、相転移点に近づくと、 $B(T)$ が 0 になるので、同じ電場でのチルト角が大きくなっていく。この式に従えば、転移点で $B(T)=0$ となるので、チルト角は発散してしまうが、もちろん、転移点より上という条件下で無視した θ の 4 乗項があるので、転移点でもチルト角が無限に発散することはない。

6.7 転移前駆現象

現象論で 2 次転移を扱う場合には、転移点でポテンシャルの 2 乗項が 0 となるために、ポテンシャル形状は 4 乗項のみで 0 点付近では曲率が 0 のカーブとなる。このことは、オーダーパラメータが変化してもエネルギー変化が殆ど生じない状況が出現していることを意味している。

もちろん、これは、実際の物の状況を一切考慮しない、数式の上の話であるのだけでも、実際にも 2 次転移の相転移点近傍では、オーダーパラメータの大きな揺らぎが観測される。高温側におけるオーダーパラメータの揺らぎにともなう事象は転移前駆現象 (pretransitional phenomenon) として知られている。

SmA*-SmC*転移点近傍では、上に示したように、大きな電傾効果が観測されるが、その元となるのは、チルト角の大きな揺らぎである。チルト角の揺らぎは SmA 相でも SmC*相内でも観察されるものであるが、転移点に向けてポテンシャルの 2 次項の係数が低下すると、復元力が低下するために揺らぎの周波数が低周波へとシフトしていく。このように転移点で緩和周波数 (relaxation frequency) が 0 へと向って低下する運動をソフトモードと呼ぶ。

自由エネルギーをオーダーパラメータで展開しただけで、このような振る舞いが予言できるというのは、なかなか驚くべきことである。しかも、この議論は、実際の物質の転移のメカニズムには一切踏み込んでおらず、一般性の高いものである。

転移前駆現象には、揺らぎの他に、転移後の相の特性が転移前の相の特性に影響を及す

ものもある。具体的にはコレステリック液晶-SmA 液晶の 2 次転移近傍で見られるラセンピッチの急激な発散で、この現象は転移点に近づくにつれて、コレステリック液晶中に SmA 液晶の構造秩序が生じ始め、SmA 相の層構造故に、ツイストとベンドの弾性定数が大きくなっていくことによっている^{*9}。このためコレステリック液晶の自発的なツイスト構造は維持出来なくなり、転移点に向けてピッチが発散していく。

この現象を利用したのが液晶温度計である。選択反射領域が紫外にあるコレステリック液晶は可視領域では無色に見える^{*10}。しかし、温度低下により SmA 相への転移が近づくと、急激なピッチの伸びが生じ、狭い温度範囲で選択反射が可視領域となる。つまり、特定の温度範囲で呈色する。混合液晶の混合比率の変化により SmA への転移温度が系統的に異なる液晶を用意すれば、それぞれ、異なる温度範囲で呈色し温度計となる。

6.8 弱い 1 次転移

1 次転移の転移点では、各々のポテンシャル極小の底は 2 次曲線で近似できる形状であるために、ソフトモードは存在しないし、転移前駆現象も原理的には発生しない。

しかし、2 つの極小の間の障壁が熱による擾乱よりも小さい程度であるような場合には、1 次転移においても、大きな揺らぎを含む転移前駆現象が見られる場合がある。このような転移は液晶業界では「弱い 1 次転移」と呼ばれている。

弱い 1 次転移の代表例は等方相-ネマチック相転移である。この転移は、ネマチックオーダーパラメータが正負で物理的に異なる状況に対応することから、現象論で扱うと 1 次転移となるし、実際にも 1 次転移となる。しかし、この転移に伴う潜熱は小さく、電傾効果と同じような現象が観察されることが知られている。

6.9 転移のエントロピー変化と液晶の状態

弱い一次転移に関して、等方相とネマチック相の 1 次転移における潜熱は小さいものであると記したが、相転移時の潜熱の大きさは、2 つの相の状態の違いを反映したもので、一方が既知の場合には、もう一方の状態を推測する判断材料の 1 つとなる^{*11}。

^{*9} ツイストやベンドは液晶の配向ベクトルの空間変化のモードの名称。詳細は液晶の弾性のところを参照のこと。

^{*10} 選択反射は、コレステリック液晶のラセン周期を P 、平均屈折率を n とすると $\lambda = np$ を中心に生じる干渉による反射構造のこと。可視域では色調が見え、構造色の一例となる。詳細は別途説明予定

^{*11} 潜熱が状態の違いを反映すると記したけれども、2 つの相の状態の違いは、より正確にはエントロピーの違いであるの潜熱を転移温度で割った、エントロピー変化での比較の方が望ましいのであろうと思う。ただ、多くの場合、論文で示されるデータは DSC 等で測定された潜熱で、また、転移温度も絶対温度で、倍程度以下の違いであるため、おおざっぱな議論では潜熱をそのまま使っても、大きく誤ることはないだろうと思う。

1 次転移では高温側の相のエントロピーが低温側の相より高いため、昇温過程においては吸熱、降温過程においては発熱ピークとなる。実際の試料の測定を行っていると、昇温時に吸熱ピークが見られる場合もある。これは、吸熱ピーク前の状態が準安定相で、それが、その温度における安定相へと転移したものである。このような事が生じるのは、降温時に安定相への転移が行われずに、準安定相の過冷却状態が続いてたのが、昇温過程で破れたということになる*¹²。

1 次転移では、転移は転移後の相の構造を持つ微結晶（結晶核）が出現して、それが成長して進行する。微結晶と転移前の相の間の相境界には余計な界面エネルギーが存在するため、微結晶は界面エネルギーの不利に打勝たないと成長できない。等方相とネマチック相では、両者の界面は滑らかに接続できるようなもので、界面エネルギーも小さいと想像される。それ以外の潜熱の小さな状態間でも同様で、このような場合には過冷却は殆ど生じ無い。一方、液晶相から完全な結晶相への転移では結晶と液晶の間に明白に境界が存在し界面エネルギーの存在するために、核生成にはエネルギー障壁があり、過冷却が生じやすい。ただし、一旦核が形成されると、低温側の相は急激に成長する*¹³。

昇温時には過加熱が見られることは少ない。これは、完全な単結晶で無い限りは結晶粒界や表面が存在し、これらの領域での周期性は低く、高温側の相に近い状態であるために、高温側の相の成長拠点となり得るためである。

上記のような理由で、液晶相で降温時にしか出現しない相はモノトロピック相として、通常は準安定相であると考えられている。ブルー相の中には降温時しか出現しないモノトロピック相のものもあるが、これらは、熱力学的には安定相であるが、昇温時にはコレステリック相中にブルー相の核を形成することが困難であるために、コレステリック相が過加熱状態の準安定相として存在し続けている場合もあると予想している。

6.10 相と相の混合

気体でも液体でも結晶でも、均一状態の物質を相と呼ぶ。異なる相が共存する場合には、両者の間には相境界 (phase boundary) が存在し、両者は混ざり合わない。液晶においても、この規則は守られていて、ネマチック相と SmA 相など異なる相を接触させると両者の間には相境界が出現する。

「異なる相が混ざらない」というのは常に成り立つ規則であり、対偶の「混ざり合うなら同じ相である」という規則も常に成立する。しかし、水と油を思い出せばすぐに納得で

*¹² これは微妙な説明だ。同じ準安定相だったら、降温時には安定状態に移行せずに昇温時に安定状態に移行する理由が説明出来ない。もうすこしややこしい組み合わせを考える必要がありそうな気がする。

*¹³ 結晶の成長が極めて異方的で、側面での成長が抑制されるもの（屈曲型分子の B4 相）では、核が生成後も急激な成長は生じ無いかもしれない。

きるように、同じ相であるからと言って常に混じり合うわけではない。

相の混和性 (miscibility) に関する上記の規則は、液晶の混和試験の基礎となる。未知の液晶相と既知の液晶相を接触させて境界の有無を調べることにより既知の相と同じ相であるかが判定できる。2 つの相が境界なしに混合すれば、未知の液晶相は既知の液晶相と同一相である。2 つの相の間に境界がある場合には、2 つの相は異なるものであるか、同一であるが混合できなかの何れかである。同一の液晶相でも、分子長や極性が異なる場合には混合しない場合があるので、混ざらなかったからといって、異なる相と判定してはいけない。

6.11 相図

液晶の種類を説明した章の最初に、P-T 相図を示した。P-T 相図は物質の状態が圧力と温度でどのように変化するかを示したものである。液晶でも P-T 相図が作られることはあるが、液晶研究においては、複数の物質を混合する事が多く、2 種類（以上）の物質を混合した場合に、組成と温度により、どのような相が出現するかの相図が作られることが多い。

純物質では、圧力が定まっている場合に、相転移は定まった温度で生じる。一方、2 成分系では、相転移温度に幅が生じる。これはギブスの相律 (Gibbs' phase rule) から導かれることである。ギブスの相律は

$$F = C - P + 2 \quad (6.19)$$

という式で表現される。ここで F は（示強変数 (intensive variable)）の自由度^{*14}、 C は成分数、 P は同時に出現している相の数である。純物質では、 $C = 1$ であるので、一つの相内では $P = 1$ より、 $F = 2$ となる。これは、温度と圧力を任意に変えられることを示している。結晶と液体が共存している条件では $P = 2$ なので、 $F = 1$ となり、圧力を定めれば温度は任意にはとれなくなる。そして 3 重点では $P = 3$ なので $F = 0$ であり、さだまった温度と圧力の組み合わせとなる相図上の 1 点のみで 3 相共存が成立する。

2 成分系では $C = 2$ となるので、2 相共存状態 ($P = 2$) でも、 $F = 2$ であり、このため、温度と圧力を独立に選べる。つまり、図 6.7 に示すように共存領域 (coexistence) が有限の幅を持つようになる。相境界は 1 本の線ではなく、2 本の線に分離する。

混合液晶でも、相転移は幅を持つはずであるが、幅のない相図が示されることも多い。これは、原理的にはおかしい事ではある。ただ、分子構造が類似の分子を混合した場合には、混合系でも相転移の幅が広くはないためであるかも知れない。また、実際問題とし

^{*14} 示強変数は物質に依存しないパラメータ。温度や圧力は示強変数である。示強変数と対をなす言葉が示量変数 (extensive variable) で、こちらは物質に比例するパラメータである。

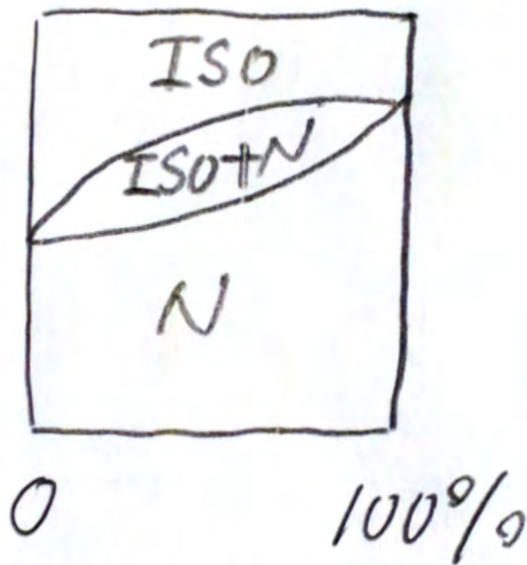


図 6.7: 2 成分混合系の相図。横軸は 2 成分の割合、縦軸は温度。

て、不純物等の影響により、純物質のはずの試料でも、相転移に幅が生じることも少なくはない。

6.11.1 共晶混合物 (eutectic)

図 6.7 ではどの組成からでも降温により等方相とネマチック相の 2 相共存域が出現した後にネマチック相に転移するが、混合系の相図が図 6.8 のようになる場合もある。この場合も、殆どの混合割合では、2 相共存を経て下の相へと変化していくが、ある一つの混合割合の場合には、純物質と同じように、温度幅を持たずに下の相へと転移する。この割合の混合物を共晶混合物と呼ぶ。

図は 2 成分混合系であるが 3 成分以上の混合系でも共晶となる混合割合は存在する。共晶状態では、特定の成分が析出したりすることなく、転移が生じる。例えば、E7 と呼ばれる混合液晶は 4 種類の異なる分子の共晶混合物である。

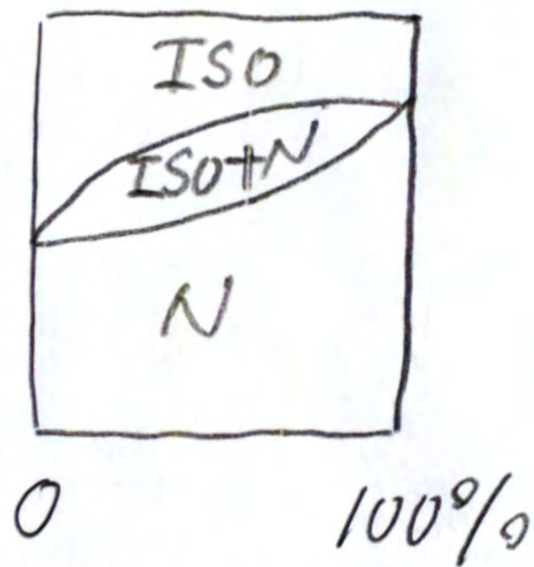


図 6.8: 共晶状態のある 2 成分混合系の相図。横軸は 2 成分の割合、縦軸は温度。

第 7 章

力学的性質

7.1 ネマチック液晶の弾性

ネマチック液晶は液体と同じように流動性を示す。それ故、ネマチック液晶が閉じ込められている空間の形状を変化させても形状を元に戻そうとする復元力は働かない。ネマチック液晶は液体と同様にヤング率 (Young's modulus) や剛性率 (torsion or shear modulus) などの固体に存在する弾性定数は存在しない。ネマチック液晶も、体積変化に対しては復元力を示し、体積弾性率 (volume elasticity modulus) を持つが、それは流体にも一般的な性質でありネマチック液晶に特徴的な物ではない^{*1}。

ネマチック液晶は自発的に分子長軸の平均配向方向がそろっている。この配向方向の空間変化に関して通常の液体には存在しない弾性効果が発生する^{*2}。例えば、ガラスセルにネマチック液晶を封入し、両側のガラス界面で分子が基板に垂直に配向するように制御すれば、セル内で均一な配向状態が実現出来る。この状態に外場を印加して、セル中央部の液晶の向きを変化させるても、外場を除去すると液晶は自発的に元の垂直配向状態へと復帰する。

ネマチック液晶の弾性を考える前段として、通常の固体の弾性率について復習をしておこう。固体の弾性率は応力テンソル (stress tensor) と歪テンソル (strain tensor) を仲介する存在として定義される。応力テンソルは 3×3 の 2 階のテンソルで要素数は 9 で、歪テンソルも同様に 3×3 の 2 階のテンソルで要素数は 9 である。このため両者を結びつけるテンソルの要素数は 81 個の 4 階弾性率テンソル (elastic modulus tensor) となる。ただし、すべての要素が独立なわけではなく、実際の要素数は考えるシステムの対称性に依存し、より少ない数となる。

^{*1} ネマチック液晶に異方性があっても、静水圧は等方的であるので、異方的な体積圧縮弾性率が観察されることはない。

^{*2} S_2 の変化に対する復元力も存在するはずだが、通常は、 S_2 は不変として扱われる。

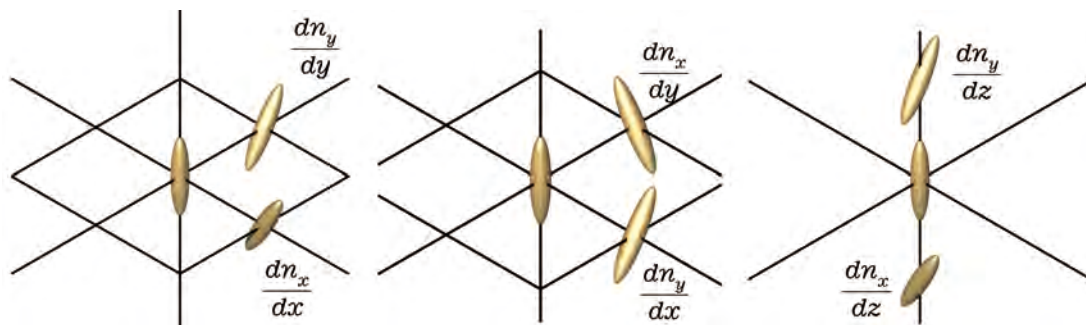


図 7.1: ダイレクターの変形モード

固体の変形の弾性定数は、力と歪みを結びつけるもの、応力は単位面積あたりの力であるので、単位は P(Pascal)、歪は無次元の量なので弾性定数の単位も P である。固体の弾性定数は力と位置の変化を結びつけるものであるが、ネマチック液晶の弾性は配向ベクトルの方位変化に対する復元力なので、弾性定数は応力ではなく、トルクと配向ベクトルの変化を結びつけるものとなる。

7.2 ダイレクターの変形モード

今、図 7.1 のように原点に Z 軸方向に長軸がある分子を考える。その分子の近傍にある分子の変形の様子は図に示すようになる。最初に考えられる変形は、座標軸 X 方向に対して分子が x 方向に傾くもので、これはスプレイ (splay) と呼ばれている。座標軸 X 方向に対して分子が y 方向に傾く変形は、捩れでありツイスト (twist) と呼ばれている。y 方向に対しても、スプレイとツイストの 2 種類の変形が考えられる。これら 2 つの変形は xy 面内でのものだが、これらの対して座標軸の z 方向の移動に対して分子が x 軸方向に傾く変形が考えられ、これはベンド (bend) と呼ばれている。この変形に関しては、分子が y 軸方向に傾く変形も、ベンドとなるが、x 軸方向に傾く物とは独立の変形となる。

以上をまとめると、独立な変形の形態としては、各軸毎の 2 つずつで合計 6 つの動きを考えれば良い。それぞれに対して、フックの法則のように、方向変位と復元力としてのトルクを結びつける式が作れるのであるが、液晶の弾性理論 (elastic theory) では、変位とトルクを結びつけるのではなく、変位と弾性エネルギーを結びつける定式化が行われている。この 2 つはバネの変位の式と弾性エネルギーの式の間を思い出せば等価であることは、理解できると思う。液晶において、フックの法則のような書方をしない理由はいくつかあるようであるけれども、セル内の配向分布などを考える場合に、トルクバランスより弾性エネルギー最小の方が扱い易いことや、座標軸によらない形式での表記が望ましいことなどによるみたいである。

配向ベクトルの成分を $n(n_x, n_y, n_z)$ と表記すると、原点付近の微小な変形は

$$\begin{aligned} n_x &= a_1 \delta x + a_2 \delta y + a_3 \delta z \\ n_y &= a_4 \delta x + a_5 \delta y + a_6 \delta z \\ n_z &= 1 \end{aligned} \quad (7.1)$$

と表記できる。ここで、 δx 等は原点からの移動距離である。 $n_z = 1$ であるのは、微小な傾きに対して、 z 軸への射影は長さを変えないためである。座標位置の移動方向と、ダイレクターの倒れる方向の関係を考えると、 a_1 はスプレイ、 a_2 はツイスト、 a_3 はベンド、 a_4 はツイスト、 a_5 はスプレイ、 a_6 はベンドを示す項となる。

7.3 弾性自由エネルギー密度

ここで導入された移動距離と傾きを結びつける係数 a_i を使って弾性自由エネルギー密度は以下のように与えられる。

$$f_d = \sum_{i=1}^6 K_i a_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 K_{ij} a_i a_j \quad (7.2)$$

自由エネルギー密度の単位は $Jm^{-3} = Nm^{-2}$ であり、 a_i の次元は m^{-1} であるので、 K_i の単位は Nm^{-1} 、 k_{ij} の単位は N である。

式の 2 番目の項は、2 乗項であり、固体の弾性エネルギーが $E = (1/2)kx^2$ という具合に変位の 2 乗に比例することを思い起せば納得がいくと思う。一方で、1 次の項はバネのエネルギーを考えると、不思議な気もするが、この項は自発的な変形に関する項である。

たとえば、地球上で垂直につるされたバネの自然長を考えると、無重力中での自然長に比べて、バネの質量にかかる重力の効果によりバネは伸びていて、自然長は無重量条件中で測定したものより長くなっている。これに相当するのが今の場合は自発的な「捩れ」などで、それが 1 次の項の役割である*3。

7.4 ネマチック液晶の弾性自由エネルギー密度

続いて、固体において結晶の対称性などから、弾性率の要素の中で互いに等しいものや 0 となるものを整理したのと同様の作業を行う。この作業の内容は対象とする系の対称性に依存する。普通に行われるのは、実際のネマチック液晶に併せて、非極性で 1 軸性とするのである。

*3 固体でも原理的には 1 次の項は存在している。ある種の結晶は捩れた針状で成長することが知られており、これは 0 でない 1 次項が存在していることを示している。ただし、結晶の幅が広がると捩れは押えられてしまうことが多く、巨視的なレベルでねじれるようなものはあまり存在しないようである。

系が 1 軸対称性を持っているならば、 z 軸回りの任意の角度の回転で物理的な状況は変わらない。例えば z 軸回りに 90 度回転した状況を考えると、 x 軸と y 軸は入れ替わるので、 x 軸方向に対するスプレイの広がり変形の弾性定数は y 軸方向の広がり弾性定数値と等しくなければならないことがわかる。すなわち $k_{11} = k_{55}$ が導かれる。きちんと計算すれば、これ以外の弾性定数についても、それぞれの値が等しくなることや、値が 0 であるべき事が導かれる。

詳細な計算については、まっとうな教科書を見てもらう事として、ここでは、1 次の項がどのような条件下で消滅するかに注意を払っておきたい。まず一番目の知見は系が鏡映面を持っていると、 $K_2(= -K_4) = 0$ となることである^{*4}。 $K_2 = 0$ は自発的な捩れを引き起す項であり、この結果は、不斉構造を持っていない分子や、ラセミ体ではコレステリック液晶のような自発的なツイストねじれ構造は発現しないことを主張している。二番目の知見は、系が非極性なら $K_1(= K_5) = 0$ および $K_3(= K_6) = 0$ であることある。普通のネマチック液晶は巨視的に非極性なので、自発的なスプレイやベンドは生じないことを示している^{*5}。高分子液晶系において、極性ネマチック状態であるとする報告例があり、これらの系においては、原理的に自発スプレイが存在していても良いことになる。ただし、対称性の議論は、ある係数が 0 であるべきかについては厳密な答を出すのが、0 である必要がない場合の実際の値については、何も教えてくれない。0 である必要がなくても実質的に 0 である場合もありうるのである。高分子液晶の場合は、同じ構造の繰返し単位が連なっているため、分子全体として、楔型のような構造は考えにくく、凸凹はあっても円筒に近似できるような串団子的な構造であるため、自発的なスプレイの程度は限りなく 0 に近いのではないかと想像している。

対称性の要請から 0 となる係数を省いてい行くと、最終的に非極性で、鏡映面を持つネマチック液晶の弾性エネルギー密度は次の式にまとめられる。

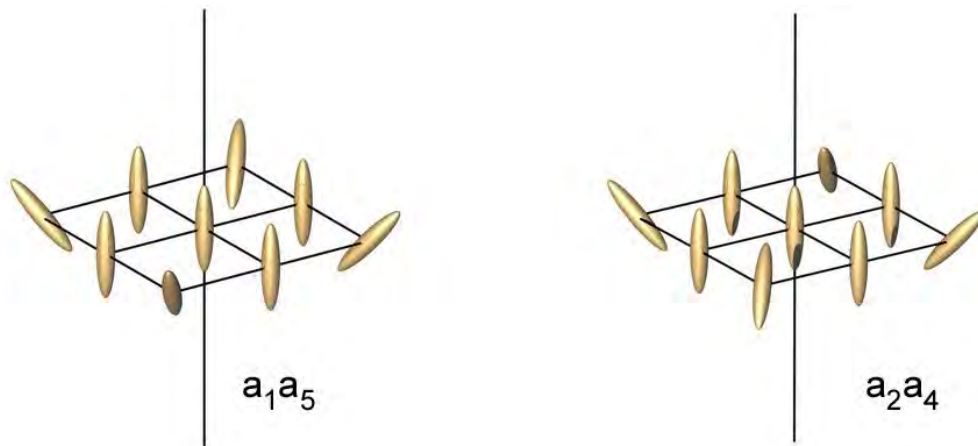
$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}(a_1 + a_5)^2 + \frac{1}{2}K_{22}(a_2 - a_4)^2 + \frac{1}{2}K_{33}(a_3^2 + a_6^2) - (K_{22} + K_{24})(a_1a_5 - a_2a_4) \quad (7.3)$$

ここで、 K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} はスプレイ、ツイスト、ベンドの弾性定数である。最後の K_{24} を含む項は図 7.2 に示すような、変形である。 K_{24} を含む項は、ガウスの定理より面積分に書換えられるので、自由エネルギー密度の表式から外すこととされている^{*6}。最終的

^{*4} $K_2 = -K_4$ は鏡映面ではなく、 z 軸回りの 90 度での等価性から出ている。以下の自発ベンドとツイストに関しても同様。

^{*5} 自発ベンドに関しては、系が 1 軸性である場合には、 z 軸回りの 90 度回転で物理的に等しいことから導かれるので、極性ネマチック液晶でも 1 軸性なら自発スプレイは生じて、自発ベンドは存在しない。

^{*6} この説明で納得してもらえれば良いのだけれども、この論理には少しばかり気になることがある。ガウスの定理は数学的なもので、考えている物理現象の起源が表面に由来するのか、バルクに由来するのかにつ

図 7.2: a_1a_5 および a_2a_4 の変形

な自由エネルギー密度の式は、 a_1 を $\partial n_x / \partial x$ のように微分の形式に戻してまとめると

$$f_d = \frac{1}{2}K_{11}\left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{22}\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}K_{33}\left\{\left(\frac{\partial n_x}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2\right\} \quad (7.4)$$

となる。1 項目がスプレイ、2 項目がツイスト、3 項目がベンドの項である。この表式は座標をあらわに含んでいる。ダイレクター方位の変化は分子レベルのスケールの局所的には僅かなものであるが、後で述べるように弾性定数は小さく、巨視的なスケールでは、ダイレクター方位は大きく変化する。このため、弾性エネルギー密度の式も、座標系によらない表記方で示されるのが一般的である。 z 軸の射影成分は微小変形に対して近似的に不変であり、 $\partial n_z / \partial z = 0$ であることから

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \quad (7.5)$$

いては、何も語っていない。 K_{24} を含む項の扱いは物理的な問題であり、その起源を考えずに表面積分として処理できるのかは必ずしも自明ではないように思われる。上の式はフランクが提案したもので、その後にエリクソンが K_{24} のない式を提案している。エリクソンの論文をざっくり眺めると、論文の動機としては、液晶の弾性定数として K_{11} 、 K_{22} 、 K_{33} などの測定例はあるにも関わらず、 K_{24} の測定例がないことに疑問を感じて考察を開始し、エリクソンは、表面エネルギーの項も含めて方程式をたて、その結果として K_{24} 項を含むフランクと同じ形の式に到達し、 K_{24} の項に関しては、表面の配向に由来することから、本質的に表面項であり、それが、ガウスの定理により体積積分としても記述できるので、フランクの式に紛れ込んでいるといった議論を行っている。これからすると、説明としては、「ガウスの定理から表面積分になるので考慮から外す」のではなく、「本来表面由来の項だけでも、ガウスの定理から体積積分でも書いてしまうために紛れ込んだ項なので考慮から外す」という方がよさそうである。

という関係式が成立する。同様に、 $\partial n_z / \partial x = \partial n_z / \partial y = 0$ とおけるので、

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{n} &= \left(\frac{\partial n_z}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial z} \right) i_x + \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} - \frac{\partial n_z}{\partial x} \right) i_y + \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) i_z \\ &= -\frac{\partial n_y}{\partial z} i_x + \frac{\partial n_x}{\partial z} i_y + \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) i_z\end{aligned}\quad (7.6)$$

という関係式が成立する。ダイレクターは z 軸方向なので $n(x, y, z) = (1, 0, 0)$ であることより

$$\begin{aligned}\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} &= \left(\frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right) \\ \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} &= -\frac{\partial n_y}{\partial z} i_y - \frac{\partial n_x}{\partial z} i_x\end{aligned}\quad (7.7)$$

となり、 $\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}$ ベクトルの長さの 2 乗は三平方の定理より、それぞれの成分の 2 乗の和に等しいことを考えると。

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 &= (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 &= (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\end{aligned}\quad (7.8)$$

であり、最終的に自由エネルギー密度の式は

$$f_d = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (7.9)$$

となる。これが液晶業界でおなじみのフランクの弾性エネルギーの式である。なお、 K_{11} を K_1 という具合に省略して記述する場合もある。フランクの式とともに出てくる場合は、 K_1 と記されていても、1 次の項である K_1 ではない。

この式が配向ダイレクター方位の空間変形に伴うエネルギー密度の一般的な式であるが、ここで改めて、この式は非極性で 1 軸性のネマチック液晶に限ったものであることを強調しておこう。極性ネマチックや 2 軸性のネマチック液晶では弾性定数の式は上とは異なるし、上では 0 であった 1 次の項も存在していてかまわない。また系が鏡面を持たない場合には $K_2 = 0$ の制限がなくなるために、自発的なツイストが生じる。自発的なツイストは、2 次のツイスト項によるエネルギーの増加をもたらす。このため自発的なツイストが無限に大きくなることはなく、有限の値で平衡状態となる。この場合は、ラセンの波数を q_0 とおいて

$$f_d = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (7.10)$$

となる。

最近見いだされたベンド-ツイストネマチック相という、巨視的なダイレクター方向に対して、ローカルにはダイレクターは傾いてラセン構造をしている状態が報告されてい

る。ダイレクターのラセン構造は、ツイストとベンドの組合せである。この構造の起源が自発的なツイストなら、局所的には 1 軸性でもかまわないが、起源が自発的なベンドだとすると、局所的には 2 軸性で、さらには極性を持っていることが予想される。知られている限り、右巻と左巻の捩れが存在しているので、系としては鏡映面を持っていると思われる、それなら $K_2 = 0$ であるべきなので、自発的なツイストが起源であるとは考えにくい。ベンドに関しては、鏡映面の存在は許されるので問題はないが、局所的な 2 軸構造を発現する機構が問題となる。一つの可能性は、SmC のサイボタクティッククラスターであるが、このあたりは、解明されていない話だろうと思う。

7.5 弾性定数の大きさ

スプレイ、ツイスト、ベンドの弾性定数の大きさは、通常の固体の弾性率に比べると著しく小さい（これは何故だ？）。この小さな弾性率故に、液晶は比較的弱い電場により容易に配向軸方向を変化させる。しかし、一方で、弾性率の小ささは電場 OFF 時の初期状態への復帰速度が速くないことを意味している。

7.6 変形と極性のカップリング

図 7.3 に xy 面内で均等にスプレイ変形が生じた状態と、 z 軸方向に均一にベンドが生じた状態を示した。これまで、何回か記してきたように、均一に配向したネマチック液晶の対称性は $D_{\infty h}$ である。これに対して、スプレイ変形の状態では、無限回回転の回転中心は残っているものの、無限回回転軸に垂直な 2 回回転軸と鏡映面はなくなっており、系の対称性は C_{∞} となっている。ベンドの場合は、 z 軸周りには、1 回転しないと元に戻らなくなるので、対称性は完全に失われている。一方、ベンドの傾き方向を含む面は鏡映面として残っている。また、鏡映面と xy 面の接する線は 2 回回転軸となっており、系の対称性は C_{2v} となる。

個々の分子は図 7.4 に示すように、円筒ではない形状をしており、それぞれ、図のように単純化して考えることが出来る。

均一に配向している状態では、これらの分子は頭と尻尾や膨らんだ方向がランダムに分布しているが、たとえば、スプレイ変形したでは、頭と尻尾の割合が変化することが想像出来る。また、ベンド変形でも、同様に、出っ張った方向の分布に偏りが生じる。

スプレイとベンドの変形により生じた対称性は何れも極性を示しうるものになっている。つまり、スプレイとベンドの変形に伴って、分極が生じうるのである。これは結晶における圧電効果と類似の現象である。圧電効果では変位に比例した分極が発生する。それに対して液晶の場合は配向変化に比例した分極が発生する。このため、この効果は撓電効

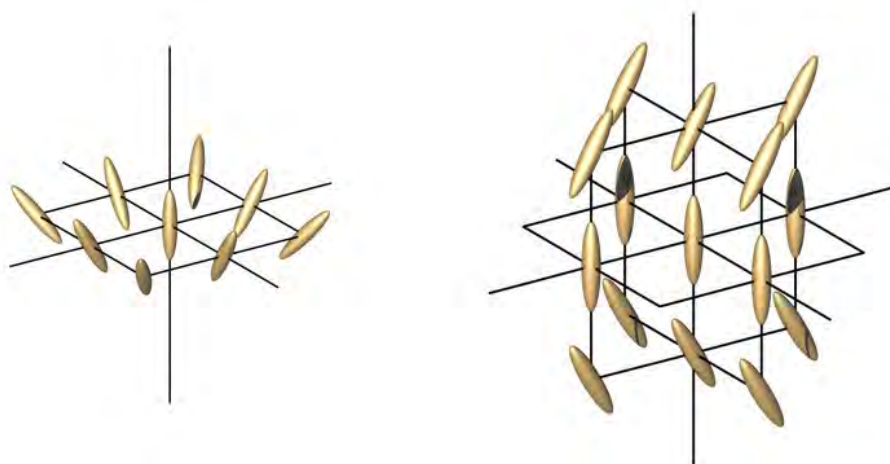


図 7.3: スプレイとベンドの変形

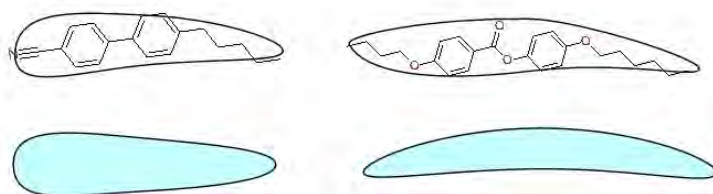


図 7.4: 個々の分子の形状

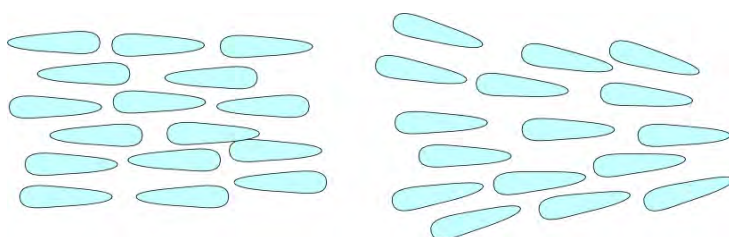


図 7.5: スプレイ変形による頭尻バランスの変化

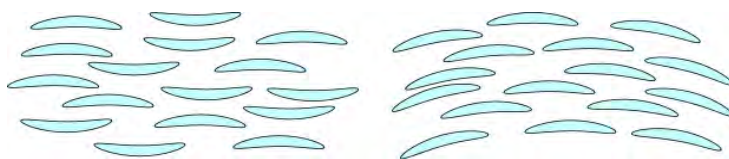


図 7.6: ベンド変形による出っ張った方向のバランスの変化

果（フレクソエレクトリック効果）と呼ばれている。ツイスト変形に関しては、変形により生じる対称性は直交する 2 回回転軸を有しており分極は生じない。

圧電効果の逆効果として電場により結晶が歪む電歪効果があるのと同様に、フレクソエレクトリック効果に対しても、外部電場により配向分布が生じる逆フレクソエレクトリック効果がある。

フレクソエレクトリックの微視的な機構は、個々の分子の対称性の低さに求めることができる。個々の分子の対称性は C_1 程度であり、分子には頭と尻尾がある。 D_{infh} の対称性を持つネマチック液晶においては、頭の方法は確率的に等価に存在している。つまり、分子の頭がどちらを向いていようと自由エネルギーに違いはない。しかし、スプレイ変形により系の対称性が C_{inf} に低下した場合には分子の頭の方法により自由エネルギーに違いが生じる。もし、頭の方が断面積が大きいなら、広がった側に頭がいる方が自由エネルギーは低くなると期待できる。それ故、スプレイ変形状態では配向ベクトルの 180 度回転対称性は破れており、 $\mathbf{n} \neq -\mathbf{n}$ なのである。個々の分子が長軸方向に分極を持っていれば、巨視的な分極が発現するのである。

ベンドに関しても同様な議論が可能である。通常のネマチック液晶においては、分子の長軸回りの自由エネルギーは平均としては角度依存性を持たない。しかし、ベンド変形の間では分子が完全な棒状でなければ（特定の方向に出っ張りがあれば）、長軸回りの回転にはバイアスがかかり、結果として巨視的な分極が出現する。

通常のネマチック液晶では自発的にスプレイやベンドの変形を引き起こす機構はない。それ故に、これらの液晶がフレクソエレクトリック効果を通して分極を発生することはないわけだが、もし、自発的にベンドやスプレイの構造を示す液晶相があれば、分極を生じていることが期待されるわけである。このような思考の結果として強誘電性液晶が発見されている。ベンド-ツイストネマチック相においても、ダイレクターに垂直な方向に局所的には分極が生じているはずである。この分極は、ダイレクターに垂直方向の誘電率には影響を及ぼすが、電場を印加してベンドツイスト構造が消失すると、出現機構も失われてしまうように思える。この点は、層構造故に電場によりラセンがほどけた状態でも分極が存在しているスメクチック強誘電相とは異なっているようだろうと予想している。

第 8 章

欠陥および超構造

液晶には、固体の結晶には見られないような転傾と呼ばれる欠陥構造 (defect structure) が存在する。また、スメクチック液晶は層構造による制限のため、ネマチック液晶とは大きく異なった構造を示す。これらの欠陥や構造は偏光顕微鏡下で観察される様々な組織の形成に大きく関わっており、欠陥構造についての知識は液晶の組織観察に欠かせない知識の 1 つである。

8.1 欠陥

液体や気体には科学的な意味での欠陥構造は存在しない。もちろん、液体や気体には成分や密度の揺らぎがあり、それらは平均的な値からは異なる状態ではあるのだけれど、それらは欠陥とは定義できない存在なのである。密度の揺らぎが欠陥とは呼びがたいのは、それはある時間後には消失してしまうものであるのが一つの理由ではあるが、液体が構造をそのままに固化したガラスを考えても、密度や成分の揺らぎは欠陥とは呼びがたい物であることがわかる。

ガラスの中で、特に均一性が要求されるものに光学ガラスがある。光学ガラスはレンズやプリズムの原料となるガラスで、密度や成分の揺らぎがあると屈折率に変化が生じるために光学系の性能が低下してしまう。光学ガラス製造時に攪拌が悪かったりすると、内部に不均一が生じる。このような状態が内包されたガラスを平面に研磨し透過像を観察すると、画像が歪むことから、内部に不均一があることがわかる。このような状態は、脈理と呼ばれ、工学的な意味で欠陥である。工学的な意味でと記したのは、どの程度の屈折率の揺らぎまで許容できるかは光学硝子の用途により異なるもので、脈理というのは決して一意的に定義出来る物ではない。

一方、結晶において、本来原子があるべきところの原子が欠如しているようなものは、一意的に欠陥として定義できる。何故なら、結晶の並進対称性より、格子点のところに原

子は存在すべきであり、それが欠如しているのは、結晶の並進対称性の明白な乱れであるからである。気泡のサイズや、脈理の程度が連続的に変化するのに対して、格子点の欠如は不連続な変化であり、その有無の判断に恣意性はない。

欠陥とは制限された対称性の乱れとして発現するものであり、任意の回転・並進対称性を持っている系では、この意味においての欠陥は存在しないのである。

8.1.1 点欠陥・線欠陥・面欠陥

格子点における原子の欠如は、その格子点に局在したものであり、空孔 (vacancy) と呼ばれる点欠陥の一種である。欠陥には、この他、線欠陥 (line defect) と面欠陥 (area(planar, plane) defect) がある。

液晶の中で、N層や SmA、SmC など液体的な秩序を有する相には通常の結晶に存在するような意味での点欠陥は存在しない。確かに SmA には 1 次元的な秩序構造は存在するのだけれど、2 次元的には液体である層の内部から分子を 1 ヶ引き抜いたとしても、それは液体状態の乱れであって、点欠陥とはなりえない。一方、3 次元周期構造を持つ異方的柔粘性結晶的な Sm 相では点欠陥は原理的には存在しうる。ただし、これまでのところ、これらの Sm 相における点欠陥を扱った論文にお目にかかったことはない。

面欠陥は端的に言えば、結晶軸の異なる結晶界面 (結晶粒界: grain boundary) である。これらの界面をはさんで結晶軸の方位に整合性がないために、格子の乱れた状態が出現する。界面での格子の状態を子細に検討すれば、面としての乱れがあるというより、線欠陥の集合体として記述する方が正しいのかもしれないが、伝統的に結晶界面は面欠陥として扱われている。

ネマチック液晶には面欠陥は存在しない。これは、配向ベクトルが異なる 2 つのドメインの合体時に界面で配向ベクトルは連続的に変化して不連続な状態を緩和させてしまうからである。一方、Sm 液晶においては SmA や SmC などの液体に近い相でも、1 次元結晶としての性質故にドメイン (結晶) 界面が出現する。

線欠陥には転位・転傾・ディスプレーションの 3 種類がある。転位は並進対称性、転傾は回転対称性、ディスプレーションは螺旋対称性の乱れである。以下、これら 3 種の欠陥についての説明を行う。

8.2 転位 (Dislocation)

転位は並進対称性の乱れによる欠陥である。図 8.1 に四角の穴の開いた板に転位を作る様子を示す。板をある部分で切断し、1 周期分だけずらすと元のように重なる。穴の中央まで描けば、その部分で格子が 1 マスと 2 マスが無理につながっているような図とはなる

が、その部分を抜いてしまうと、欠陥の有無は分りにくくなる。しかしながら、この場合でも、マスと同じ数だけ移動して一回りする経路を考えると、転位を含まない経路では元の点に戻るのに対して、転位を含むと、ずれが生じるので、経路の中に転位が存在するかを明確に判断出来る。図 8.2 に示すように、一回りしたときの出発点との差をバーガーズベクトルと呼び、転位強度を示すパラメータとなる。

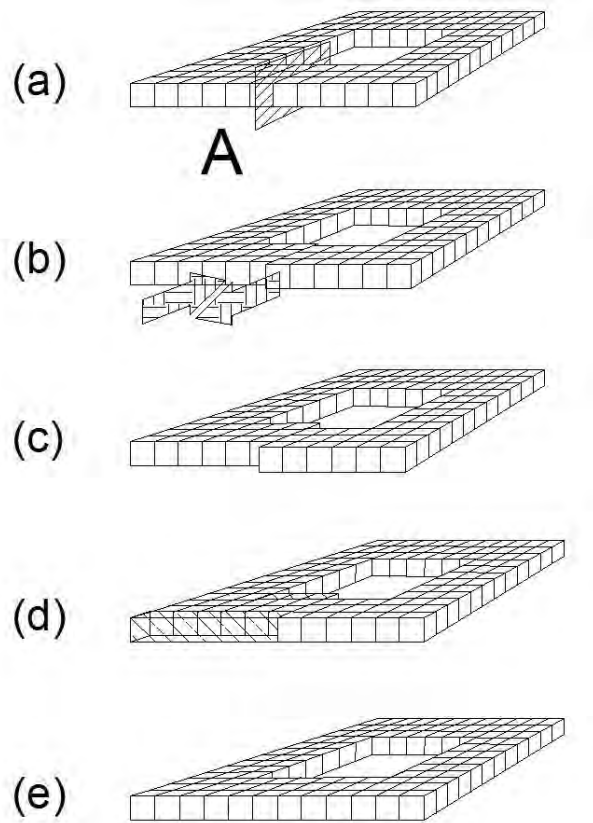


図 8.1: 転位を作り出すプロセス

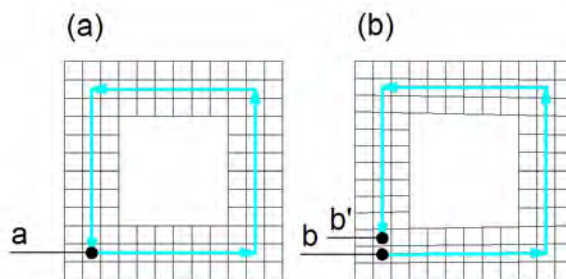


図 8.2: バーガーズベクトルの定義

図では1層分しか四角を描いていないが、この四角は上下に伸びており、転位も点ではなく線として上下に伸びている。転位は線欠陥であり、線が結晶中で他の欠陥と接したりすることなく途切れることはない。転位線とバーガーズベクトルが垂直な転位を刃状(じんじょう)転位 (edge dislocation)、平行な転位を螺線転位 (screw dislocation) と呼ぶ(図 8.3)。

転位は周囲に歪を伴うため、転位が存在しない状態に比べて過剰エネルギーが生じる。通常の 3 次元結晶における刃状転移とせん転位のエネルギー E_e と E_s は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} E_e &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \\ E_s &= \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \end{aligned} \quad (8.1)$$

b はバーガーズベクトルの大きさ、 r_0 はコアの半径である。転位のエネルギーは物質のサイズ R に対数依存するが、逆向きの転位があると歪は遠方では相殺するので、サイズが大きくなっても発散することはないだろうと思う。

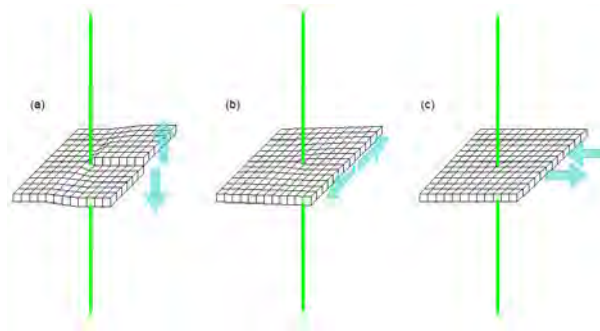


図 8.3: 螺線転位と刃状転位

転位のエネルギーは主に転位線近傍の格子の歪みにより引き起される。転位線より十分に離れた領域では格子の歪みは 0 に収束するため、転位の歪みエネルギーは物体の大きさには依存せず一定値に収束する。

ネマチック液晶は周期構造を持たないので、転位は存在しない。これに対してスメクチック液晶には 1 次元周期構造があるため、転位が存在する。図 8.4 にスメクチック液晶中の刃状転位と螺線転位を示した。3 次元結晶では、螺線転位も刃状転位も 3 方向に存在するが、Sm 液晶では螺線転位は層法線方向に限定され、刃状転位は層に平行な方向に制限される。Sm 液晶の層構造の転位の大きさは分子程度サイズ程度であり、光の波長より遙かに小さいスケールであるため光学顕微鏡では観察できない。しかし、転位による歪みが分子の配向変化を引き起こすと、広い領域に影響が広がり偏光顕微鏡でもその存在を

確認できるようになることがある。

コレステリック液晶は配向ベクトルが 1 方向に振れた周期構造を持っている。この周期構造は擬似的に層構造と見なすことができ、この擬似的な層の食違いとして転位が存在する。



図 8.4: 層構造を持った系に存在出来る刃状転位 (左) とらせん転位 (右)。らせん転位の上面の線は刃状転位にもなっている。

ヘキサチック層やクリスタル層などの 3 次元的な秩序を持った相では、層内秩序の転位が存在するはずだが、一般に顕微鏡観察対象には小さすぎるため、特に注意は払われていないように思う。

8.3 転傾 (Disclination)

転傾は回転対称性の乱れによる欠陥である。図 8.5 に転傾を作る過程を示す。穴の開いた四角い板を切断して、 $1/4$ 相当の部品を加えて作った五角形は、局所的には無欠陥だが、元の状態と対称性が異なり、明らかに異なる状態である。

転傾はかつては回位と呼ばれていた^{*1}。しかし、位置が回るのではなく、方位が転じている結果であることから転傾という名称が提案され、液晶業界では定着している。

転傾の有無も、転位と同じように周回路で規定できる (図 8.6)。ただし、この場合は格子の数ではなく、方位に着目する。方位ベクトルを局所的な格子方向に平行に保ちながら時計回りに回路を一周すると、転傾を含まない回路では、もと同じ方向になる。しかし、五角形になっているものでは回路を時計回りに一周した後で矢印の向きは反時計回りに 90 度回転する。矢印が回路と同じ方向に回るものを正、逆に回るものを負の転傾とよび、回る角度を転傾の強度とする。

転傾には線欠陥のものと点欠陥のものがある。線欠陥のものに関しては、転傾の回りを周回したときに、転傾を作り出す回転運動の軸が転傾線と平行なものを楔型転傾、ねじれの位置にあるものを捩れ型転傾と呼ぶ。先ほど、符号を定義したのは楔型転傾で、捩れ型

^{*1} 分野によっては、今でも回位という言葉が使われている。

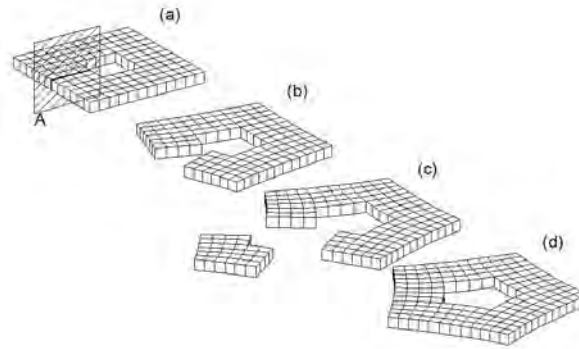


図 8.5: 転傾を作るプロセス

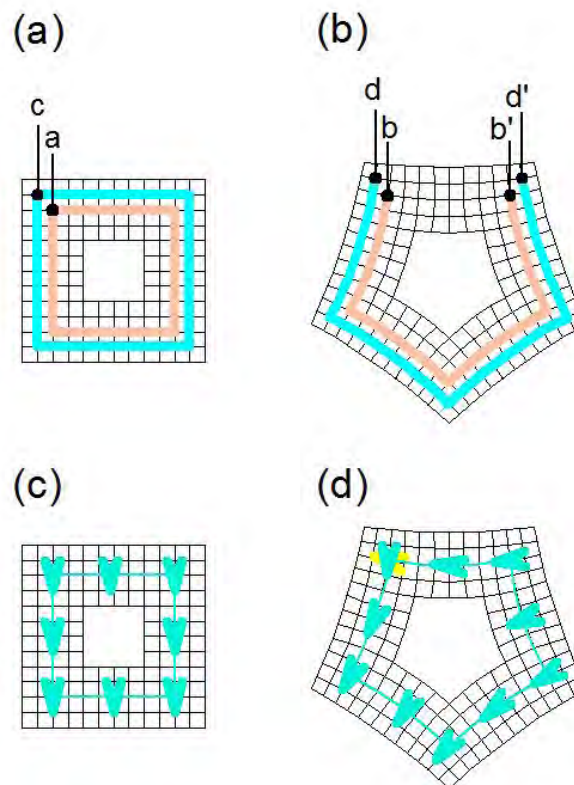


図 8.6: 転傾の強度。格子に矢印を置いて、矢印の向きを局所的な格子の方位に揃えて領域を周回する。転傾がなければ、周回しても矢印は一切回転しないが、転傾を含んでいれば、矢印は回転する。

転傾には符号はない。

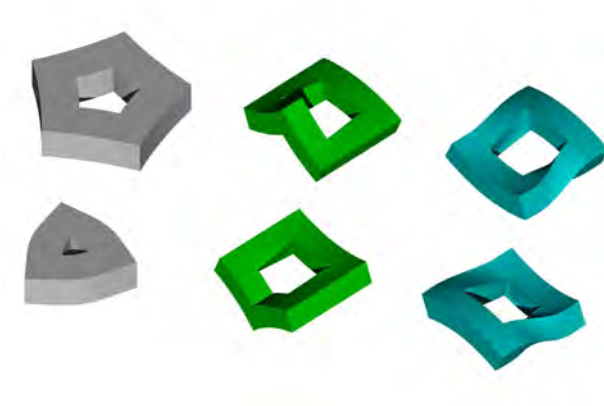


図 8.7: ねじれ転傾 (左側) と楔転傾 (真中、および右)

転傾の強度は系の対称性の整数倍に限定される。図 8.8 に示すように、系が 4 回回転対称を持っているなら、転傾の最小強度は 90 度 ($\pi/2$) であるが、2 回回転対称の系だと、90 度回転では欠陥面が出現してしまい、線欠陥にはならない。2 回回転対称の系では最低の回転角は 180 度 (π) となる。

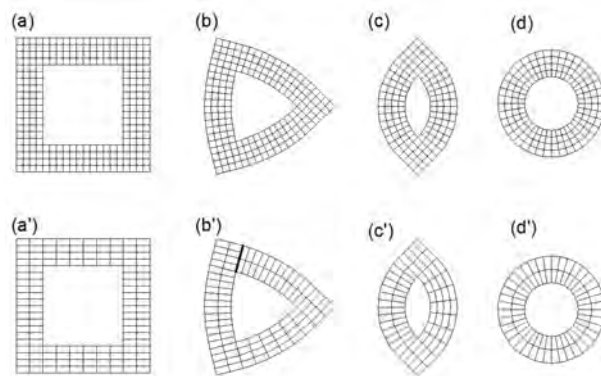


図 8.8: 系の対象性と存在出来る転傾の強度。上段は 4 回回転対称を持った系で、90 度、180 度、360 度の転傾が生じている。下段は 2 回回転対称しか持たない系で、90 度の転傾を作ろうとすると、ブロックの方位が異なる面が生じてしまい、転傾ではなく、面欠陥となる。180 度、360 度の転傾はこの系の対象性と矛盾せず存在する。

通常のネマチック液晶は円筒対称性を持っており $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ なので、転傾の最小強度は π となる。 π 欠陥と呼ばれることも、強度 1/2 の欠陥と呼ばれることもある。SmC 液晶の C 配向ベクトルは 1 回の回転対称性しかないので、C 配向ベクトルの転傾の最小強度は 2π となる。

転傾のエネルギーは転傾のある構造体の大きさに応じて大きくなっていく。これは転位との大きな違いで、このため、通常の結晶程度の弾性定数を持っている物質では、日常スケールでは歪みエネルギーが大きすぎて転傾は存在できない。しかし、結晶でも、ナノサイズ程度の大きさの結晶では転傾は存在することが、電子顕微鏡により確認されている。

液晶に転傾が存在するのは、弾性エネルギーが結晶の $1/100$ 万程度で弾性不利益が小さいことと、逆符号の転傾により広域での歪みが低減されるためと考えられる。

8.3.1 点欠陥の転傾

海胆がトゲを全方位に伸しているのと同じように、空間の 1 点から四方八方にダイレクターが広がっている状態を考えよう*2。中心の点を通るどのような切断面でダイレクター分布を見ても、プラス 2π の転傾となっている。強度が 2π の転傾は、このように点欠陥として存在しうることが知られている。

計算によると、この欠陥は点欠陥ではなく、強度 π の欠陥ループであるらしいのであるけれども、ループが十分に小さくて実験的に識別できなければ、見た目からの識別は不可能である。

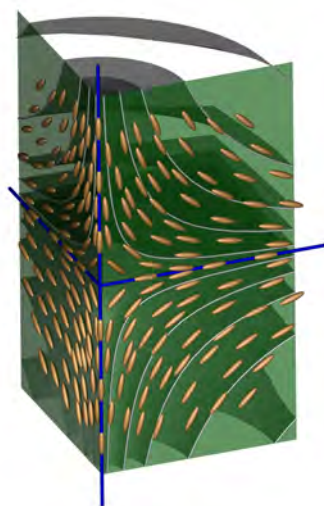


図 8.9: -2π 点欠陥。層は分子長軸の接平面。

放射状形態のプラス転傾の他にマイナスの点欠陥となる転傾も存在する (図 8.9)。これら 2 つの欠陥の間には引力が働き合体すると対消滅する。

*2 日本人だと海胆だが、欧米人には海胆は馴染みがないらしく、この手の構造はハリネズミ (hedgehog) と呼ばれている。

8.3.2 球体表面の転傾

転傾は物の表面にも存在する。図 8.10 に立方体とその展開図を示すが、両者を比べてみると、立方体の頂点の部分が平面ではないのは、展開図にある 90 度分の角度欠損のためであることが分る。立方体の頂点は 8 カ所で各々 90 度の角度欠損があるので、全体で $90 \times 8 = 720 = 4\pi$ の角度欠損がある。この数値はトポロジカルに立方体（というより球）と等価な立体にはすべて当てはまる。正四面体では、頂点は 4 カ所。展開図を考えると 1 カ所の角度欠損は 180 度になる。サッカーボールも、5 角形部分の周囲に角度欠損があり、それを足し合わせると 4π になる。さらに、球体の上に表面に平行にネマチック液晶を並べることを考えると、必ず転傾が発生し、その合計強度は 4π になる。グリセリン中に液晶ドロプレットを作ると転傾が現れるのは必然なのである。

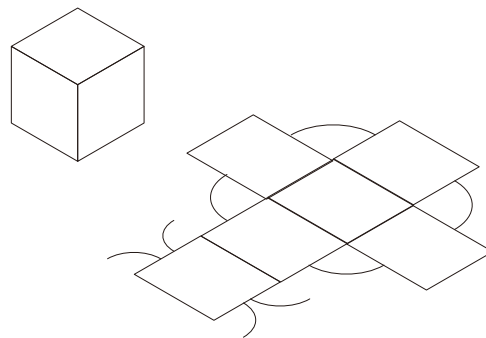


図 8.10: 表面転傾。展開図から立方体にするときには、展開図で描いた円弧の部分が折りたたまれて隣接面と合致するようになる。それぞれの頂点には、面が 3 つずつしか接していないため、90 度の角度欠損が生じることになる。

8.4 捩位 (dispiration)

転位と転傾が液晶に出現する 2 大線欠陥ですが、構造体の線欠陥にはもう一種類「捩位」と呼ばれる欠陥が存在する。捩位は並進と回転が合わさった欠陥で、両者が合わさっているので転位と転傾の分離することは出来ない。両者とは異なる欠陥である。

捩位は理論的には存在が提案されていたが、液晶において初めて実存が確認された。捩位が存在しうるのは、 SmC_A のように 1 層毎に C 配向ベクトルの傾き方向が反転する構造で、この系に強度 1 の螺旋捩位が存在すると、螺旋捩位をまたいで C 配向ベクトルの傾

き方向に齟齬が生じる。このとき、C 配向ベクトルの（本来は禁止されている） π 転傾が組合わさると、素直につながるようになる。 π 転傾も強度 1 の螺旋転位も単独には存在出来ないもので、あくまで両者が同時に生じる場合にのみ、欠陥が存在できる。

捩位の転位に相当する構造は顕微鏡では確認出来ないため、見た目は π 転傾と同等になる。SmC に存在出来ないはずの π 転傾が見つかったら、SmC_A などの相である可能性が考えらる^{*3}。

8.5 液晶中の転位及び転傾のエネルギー

転位や転傾はそれらの欠陥の周囲に配向の乱れを引き起こす。配向が乱れている部分では配向に乱れがない状態に比べて弾性エネルギー分だけエネルギー的に高い状態となる。転位や転傾による過剰エネルギーは欠陥よりある程度以上遠方の領域においては弾性理論に基づいて評価できる。欠陥よりある程度以上遠方と記したのは弾性理論はとなりあう粒子間の変位や配向方向変化が小さくて連続体として物質を扱えることを前提とした議論であり、欠陥核周辺で隣り合う分子間の変位や配向方向変化が大きい状態では前提が満たされていないからである。別の言い方をすれば、核付近の大変形領域では歪みと応力に関して非線型項の寄与が無視できなくなっており、線形の復元力近似が成立していないのである。

このため、欠陥による過剰エネルギーを算出する時には、欠陥からある程度以上離れた連続体近似が成立する領域の変形エネルギーを通常の手法により評価し、連続体近似が成立しない欠陥核近傍のエネルギーを別途、核エネルギーとして加えている。ただし、欠陥核近傍の過剰エネルギーの正確な評価手法は確立していない（と思う）。

8.5.1 SmA 液晶の位のエネルギー

SmA 相での刃状転移のエネルギーは次式となる。

$$E_e = \frac{\sqrt{k_{11}} B b^2}{2r_c} + E_c \quad (8.2)$$

ここで、 B は層圧縮弾性率、 b はバーガーズベクトルの大きさ、 r_c は転移の中心部分の半径、 E_c はその内部のエネルギーである。

スメクチック液晶の層圧縮弾性率は、結晶と同レベルで、 k_{11} 等のダイレクターの変形エネルギーに比べると、6 桁程度は大きい。刃状転移のエネルギーはかなり大きなものとなる。一方、らせん転位については、SmA 相ではコアのエネルギーのみであるとされて

^{*3} もう一つの可能性は 2 軸性 SmA。

いる。

$$E_s = 0 + E_c \quad (8.3)$$

8.5.2 転傾のエネルギー

転傾のエネルギーは 1 弾性定数近似下で

$$E = \pi s^2 \ln(R/r_c) + E_c \quad (8.4)$$

となり、領域の大きさの対数依存し、転傾強度の 2 乗に比例して大きくなる。このため、コアエネルギーが大きくなければ、強度の大きな転傾は強度の小さな複数の転傾に分れた方がエネルギーが低くなる。

8.6 転位と等価な変形をもたらす転傾対構造

転位の弾性エネルギーは食い違い量の 2 乗に比例するので、食い違い量が大きな転位は存在しにくいはずであるにも関わらず、スメクチック液晶では、食い違いの大きな刃状転位のような構造がしばしば見られる。このような構造の核部分には転位ではなく、転傾の組みあわせであると考えられる。図 8.11 に層の食い違いを引き起こす転傾対を示した。ここで生じている変形は基本的に層間隔を変化しないものなので、小さな弾性エネルギーの不利益しか生じない。

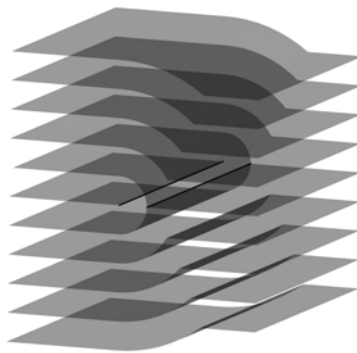


図 8.11: 刃状転位と同じ層の食い違いを引き起こす転傾対。

8.7 ネマチック液晶の欠陥

8.7.1 1 軸性ネマチック液晶における欠陥

ネマチック液晶は重心の周期構造を持たないため、転移は存在しない。存在しうる欠陥は転傾のみである。通常のネマチック液晶は非極性で $n = -n$ であるため、存在できる転傾の最小強度は π である。図 8.12 に楔型転傾のダイレクター分布を描いた図を示す。この転傾を偏光顕微鏡で観察すると、偏光子の軸に平行または垂直な領域が消光位となり、強度 π の転傾では 2 本の、強度 2π の転傾では 4 本の暗い領域 (brushes) が広がるように見える。暗い領域の数から転傾強度は判別出来るが、それだけでは、転傾の符号は確認できない。顕微鏡のステージを回転すると π 転傾では図 8.13 のように、 2π 転傾では図 8.14 のように転傾の符号により、暗い領域の動きが異なるために、正負の区別が出来る。

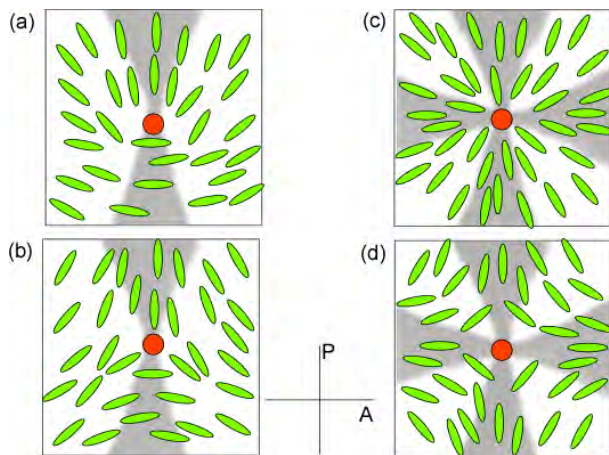


図 8.12: ネマチック液晶の楔型転傾。

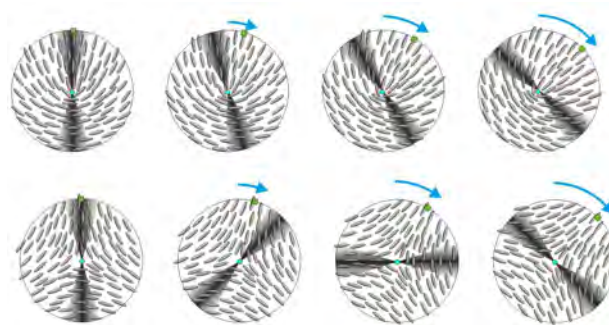


図 8.13: ネマチック液晶の π 楔型転傾を回転したときの動き。

強度 π の楔型転傾は線欠陥であるが、線がセル断面方向に走っていて点欠陥のように

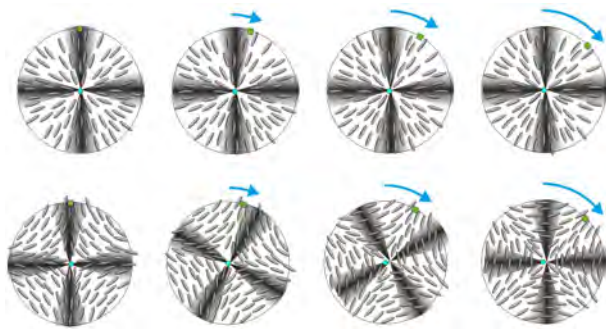


図 8.14: ネマチック液晶の 2π 楔型転傾を回転したときの動き。

見えることも多い。楔型転傾でもねじれ転傾でも転傾線がセル内を走る場合には、黒い糸状の線に見える。この線は検光子を外しても観察出来る。この糸状の欠陥線がネマチック液晶の名前の由来となっている。

転傾のエネルギーは転傾強度の 2 乗の比例するので、強度が 2π 以上の転傾は強度 π の転傾に分裂した方がエネルギーが有利になる。しかし、強度 2π の転傾はネマチック液晶中でしばしば見られるものである。これは、上で触れたように、強度 2π の転傾のみは点欠陥として存在しうるためである。



図 8.15: ネマチック液晶の 2π 楔型転傾のダイレクターの転傾に対する角度による形状の違い。

図 8.15 に強度が 2π の正の転傾を示す。図中のダイレクター分布の違いは、弾性定数の違いによるもので、実際の正の転傾がどのようなものに近いかは、物質により異なるはずである。ただし、強度が 2π の転傾に関しては、弾性定数比がどのようなになっていようと、見た目は変らない。逆に、これ以外の転傾は弾性定数比が異なると、図 8.16 に適当に示したように、偏光顕微鏡下での見た目が変化しうる。

8.7.2 1 軸性極性ネマチック液晶における欠陥

極性ネマチック液晶では転傾の最低強度は原則としては 2π となる。ただし、極性の度合いが弱い場合には強度が π 転傾も存在しうるということが示唆されている。

極性の程度が弱くない極性ネマチック液晶では、等方相からの出現後のドメインの成長に困難がある印象を持っている。現在知られている極性ネマチック液晶は高分子系のもの

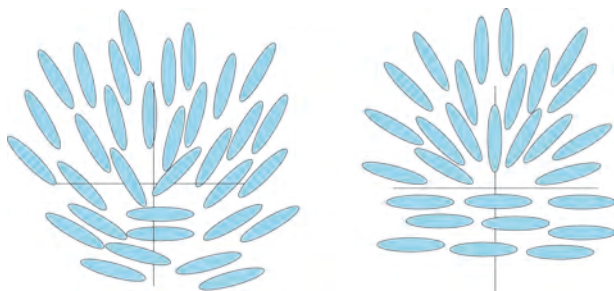


図 8.16: ネマチック液晶のスプレイとベンドの弾性定数の違いによる転傾形状の違いの想像図。左はスプレイとベンドの弾性定数が同程度の場合。右はベンドの弾性定数がスプレイより遙かに大きい場合。この場合はベンド変形は殆ど生ぜず、スプレイだけとなると想像される。この場合、一方の暗い領域は大きく広がるはずである。

で、粘性が高いことも影響している可能性はあるが、それでも、ドメインが育たずに小さなドメインの集合体のような組織に陥りがちであるように思う。

8.7.3 2 軸性ネマチック液晶における点欠陥の非存在

2 軸性ネマチックでは、放射状の点欠陥は存在出来ないため、4 本ブラシの転傾は存在しないであろうと予想されている。

8.8 Sm 相における欠陥

Sm 相は層構造があるため、ネマチック液晶とは異なり転位も存在する。ただ、転位の大きさは分子スケールであるため、通常は偏光顕微鏡では観察出来ない。顕微鏡で観察される欠陥はフォーカルコニックと呼ばれる円錐曲線の組合せ構造である。

8.8.1 転位

層構造の転位は図 8.4 に示してある。図では、はっきりとは見づらいが、転位を挟むと層の傾きが変化する。

図 8.17 に螺旋転位の集合による層の方向変化の様子を示した。TGB*相では、このような構造により、相の傾きが断続的に変化してねじれ構造を形成しているとされている。

8.8.2 フォーカルコニック

Sm 液晶の層圧縮弾性率はダイレクターの変形の弾性率よりも 6 桁程度大きいとされている。このため、顕微鏡で観察可能な分子レベルに比べると巨視的な変形は基本的に層間

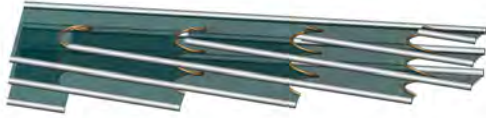


図 8.17: 螺線転位の集合体による層の傾き。

隔を変えないような形態となる。層間隔を変えない最も単純な変形は同心球で、この場合は中心が特異点となる。この構造はネマチックの強度が 2π の正の点欠陥と同じダイレクター配置となる。欠陥が点ではなく直線となる構造として、図 8.18 に示すような同心円筒と同心円錐が考えられる。ただし、これらの構造は実際のスメクチック液晶中ではあまり見られない気がする。

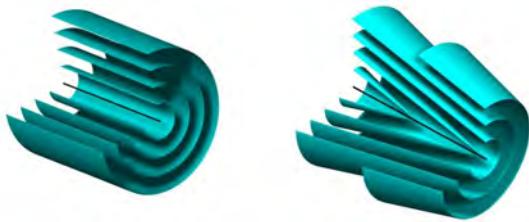


図 8.18: 層厚の変化を伴わない層変形の例。同心体の中心となる部分を除いては、層の厚みは不変のままである。

実際のスメクチック液晶で頻繁に見られる構造は同心円筒や同心円錐がループを描いた構造で円錐曲線の組合せとなることからフォーカルコニックと呼ばれている。図 8.19 に同心円等をループにしたフォーカルコニックを示す。ループは強度 2π の転傾線でループの中心部分には強度がマイナスの 2π の点転傾が存在し、欠陥全体としては、強度がプラス 2π の点欠陥となっている。ループの中心を垂直に通る直線は層の折れ曲りは伴うが、転移や転傾という意味では欠陥線ではない。

図 8.19 左の欠陥は全体として強度が 2π の点欠陥であるために、均一に配向した Sm 相中には存在出来ない。しかし、ループの外側が円筒ではなく、そのまま平板となった図 8.19 右のような構造なら、一様に配向した Sm 構造中に欠陥として存在しうる。この構造ではループは強度が π の線欠陥で全体として強度 2π の点欠陥となるが、中心部に存在する強度 -2π の点欠陥と相殺して全体の強度は 0 となっている。

元の構造が円筒ではなく円錐の場合には図 8.20 に示すように、ループは楕円となり、

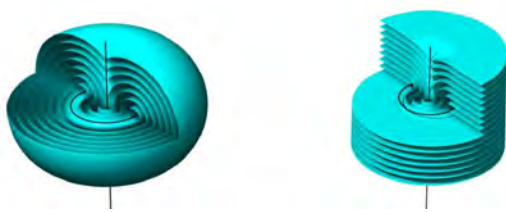


図 8.19: ドーナツ状の欠陥。転傾線は円を描いており、その中心にマイナス符号の 2π 楔型転傾が存在する。

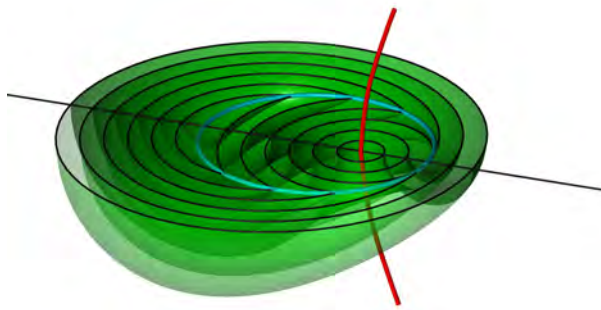


図 8.20: 楕円と双曲線のフォーカルコニック。これが、もっとも典型的に存在するもの。

楕円の焦点を通る線も直線ではなく双曲線となる。楕円は転傾ループであるが、双曲線は楕円の面との交点が点欠陥の構造となっている。

さらに、極限では、2本の放物線が組合わさる構造も考えられる。この場合は、互いに点欠陥を持つ構造となっている。

8.8.3 フォーカルコニックの弾性エネルギー

フォーカルコニックの弾性エネルギーは以下のように求められている^{*4}。

$$E \cong \pi k_{11}(1 - e^2)p \ln(a/r_c) \quad (8.5)$$

ただし、 e : 離心率、 p : 周長、 a : 長軸の長さである。離心率 e は円で 0 であるために、円と直線のフォーカルコニックはエネルギー的に不利とされている。もっとも、この議論からすると、放物線のフォーカルコニックが $e = 1$ なので、エネルギー的に最も有利となるが、放物線のフォーカルコニックのエネルギーは f を放物面の焦点距離、 R を試料半径と

^{*4} この式はどう考えても、全体として転傾強度 2π の点欠陥となっているフォーカルコニックのエネルギーだ。外側が平になっているもののエネルギーはもう少し低いだろうと思う。

して、

$$E \cong \frac{\pi k_{11}}{8} f \left(\frac{R}{f} \right)^4 \ln \left(\frac{R^2}{4f r_c} \right) \quad (8.6)$$

で、楕円よりも不利で、 $R < 3f$ でないと存在しにくいとされている。放物線の場合には周長や長軸長が伸びる効果があるわけだが、放物線の場合は線は欠陥線ではないので、少し不思議なところはある。

8.9 c ダイレクターの欠陥

SmC 液晶では分子長軸が層法線から傾いており、その層面への射影を C ダイレクターと呼ぶ。C ダイレクターは n ダイレクターとは異なり、 $c \neq -c$ である*5。このため、転傾の最低強度は 2π となり、層が基板に平行な SmC セルでは 4 本ブラシの転傾が観察される。この転傾は点欠陥ではなく線欠陥であり、転傾線は Sm 層に垂直な方向に伸びている。

8.9.1 釘表記法

SmC 液晶のダイレクター表記には釘表記が用いられることが多い。釘表記は、2 次元面でダイレクターの紙面に対する方向も示せるやり方である。

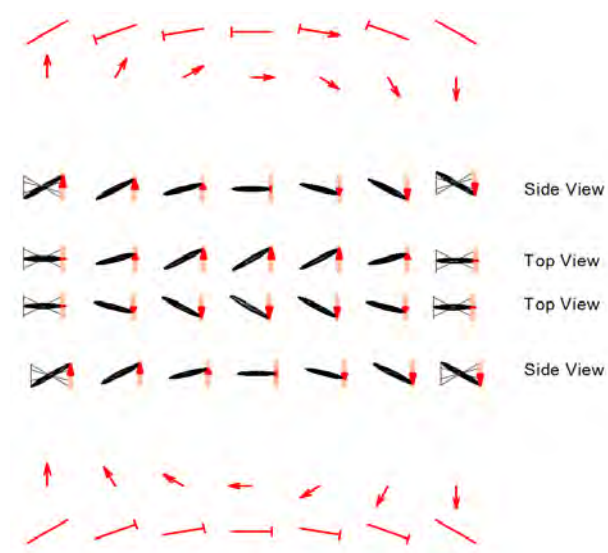


図 8.21: c ダイレクターの釘表記と矢印表記。

図 8.21 に釘表記を矢印表記と併せて示した。図では層は紙面に垂直に存在する。矢印

*5 だからといって c ダイレクターの方向には極性はない。

表記は、その場所での c ダイレクター方向を単純に示すやり方である。釘表記はダイレクター方向を紙面に投影した線として示し、そのままでは、どちら側が手前か分らないので、手前の方に釘の頭を印としてつける表記法である。この図は SmC 相で描いているため、射影した成分の長さは大きくは変化していないが、ネマチック相で同じ表記をすると、分子が紙面に垂直になった場所では釘は点となる。

8.9.2 フォーカルコニックとのカップリング

円と直線のフォーカルコニック構造がある場合の c ダイレクター配置を考えると、中心のマイナス 2π の点欠陥のところで、 c ダイレクターも不整合を起すことが分る。SmC 相ではフォーカルコニック毎に c ダイレクターの転傾が出現する。

8.9.3 転位とのカップリング

8.9.4 ディスプレーション

8.10 シェブロン境界

SmA 液晶の水平配向セル（層がガラス界面に垂直）が何らかの理由により層厚が薄い方向に変化すると、変化前の層数を同じ構造では保てなくなる。層厚の変化に対処するには、層の方向はそのまま層数を増やすか、層数は一定のままで層を傾けて傾く前の層法線方向に対する実質的な層厚を不変に保つ必要がある。

層厚の変化は SmA 相から SmC 相への変化で必然的に生じることであるが、多くの Sm 相では、層の傾きにより実効的な層厚を保つようにしている。この時、層が単純に傾くのなら、どちらかの界面で、層のずれを引き起す必要があるが、それは避けたいと見えて、結果的には、層の組替えはせずに、層をくの字型に曲げて事を済ませている。このような構造は世間的にはシェブロン構造と呼ばれている。

素直な水平配向セルではシェブロンの折れ曲り方向には任意性がある。このため、セルの中で部分的に逆方向に折れ曲る領域が出現し、両方の境界には欠陥が生じる。

シェブロンの頭がぶつかった場所では幅の広い欠陥構造が見られる。この領域では層が斜めに接触しており、逆向きに傾く層の間には刃状転位が存在する必要がある。しかし、バーガーズベクトルが大きくなると、刃状転位のエネルギーは転傾対に比べて高いために、構造が転傾対へと変化し、その結果顕微鏡で容易に確認できるような構造となっていることが考えられる。

シェブロンが逆向きに接する場所でも傾きが逆の層が接触するのだけれども、こちらで刃状転位を伴った境界を作るには、新に層を作り出す必要がある。そのコストが高いため

か、逆向きに接する側では斜めの線に逃げて、幅の広い線を作りたがらない。

シェブロンが横面で接する部位では、層の傾きを繋ぐためには、ラセン転移が必要となる。現在、世間に出ているモデルではらせん転位を考えずに、ブックシェルフ構造で接続するという、提案がされているが、この構造となるためには、層の組替え等、かなりの作業があり、個人的にはあり得ない構造と考えている。

ブックシェルフ構造があり得ないとするもう一つの理由は幅の広い欠陥部分にあるはずのフォーカルコニック構造の終端処理が困難になるからである。前に触れたようにフォーカルコニックには転傾線が走っており、これはループを描くか表面などで終るかしなければならない。幅の広い欠陥の末端で上下に繋がるという図を考えられるかは確認していないが、それよりは、そのまま側面に繋がると思う方が自然である。

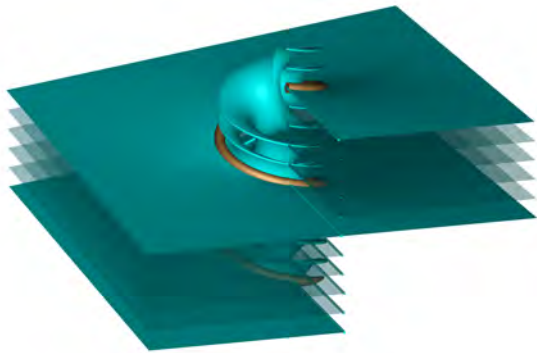


図 8.22: ラセンフォーカルコニック

ただし、幅広い部分が刃状転位ではなく、フォーカルコニック対になっていると主張するならば、らせん転位の部分も転位ではなくフォーカルコニック構造を考えなければならない。そのような構造は一般には認知されていないが図 8.22 のような構造を考えることは可能で、このようなものがジグザグ欠陥の本体であると個人的には考えている。

第 9 章

液晶研究小史

この章では社会学的な面から液晶を眺めることにする。液晶は 2019 年現在では大型平面ディスプレイの主流となっているが、その地位を占めることができた理由と、今後もその地位を確保するのかを考えるためには、どのようにして現在に到達したかを知ることにも意味があるのではないかと思う。そこで、人類が液晶という概念を見いだしてから今日までの変遷を眺めてみることにする。

9.1 液晶発見前後

液晶の入門書の多くには、液晶は 1888 年にオーストリアの植物学者により発見されたと記してある^{*1}。しかし、液晶の最初の報告とされる論文の主内容は、コレステロールの分子式の決定であって、液晶に関連する記述は中心的な課題ではない。

論文の著者であるライニツァーは現在の分類では植物を研究対象とする生化学者で、植物のステロール誘導体（フィトステロール）の研究を行っていた^{*2}。19 世紀末には、質量分析装置も、X 線回折装置も発明されていない。分子式を決めるためには、燃焼法により組成式の決定した上で、分子量を決める必要がある。低分子化合物については、ある質量の物質を気化したときの体積から分子量を求める手法も用いられていた^{*3}。

ライニツァーは植物性ステロール誘導体の研究を行っていたけれども、試料の入手性

^{*1} オーストリアの土産物店にはオーストリアにはカンガルーはいないと書いてある T シャツが売られているらしい。

^{*2} フィトステロールというのは現在の名称で、彼の論文（の英訳）ではヒドロカロテンという用語が使われている。

^{*3} 物理屋さんの書いた原子論の歴史に関する本を読むと、人々が原子の存在を認めたのは 1905 年のアインシュタインのブラウン運動の理論の提唱とペランによる実験での理論の確証によるとされているけれども、化学の分野に目を向けると、メンデレーエフの周期表は 1870 年に発表されているし、ケクレによるベンゼン構造の提唱は 1865 年の事である。とても同じ惑星上の出来事とは思えないほど両者の間に解離がある。

が悪いので、最終目的のための練習もかねて、類似の構造と考えられる動物性ステロール誘導体（コレステロール）の分子式の決定を行う実験を行った。組成式を決めるにしろ、試料の純度は重要である。カラムクロマトグラフィーのない時代の、物質の精製方法は再結晶なのだが、コレステロールは再結晶があまり上手く行かない化合物であるらしい。このような場合には適当な有機物と反応させた誘導体で、再結晶が上手く行く物を見つけ出して、それを再結晶して純度を上げることが行われていた。このような研究の一環として、彼は後に液晶相をとることが分る安息香酸コレステロールや酢酸コレステロールの合成を行ったのである。

彼が用いたコレステロールは胆石由来のものである。コレステロールの原料としては胆石の他に羊の脂肪（ラノリン）も用いられていたが、彼は胆石由来のものの方が純度が高く、分子式決定には適していると主張している。論文ではコレステロールの分子式として $C_{27}H_{46}O$ を提案している。これは、当時に主流だった $C_{26}H_{44}O$ とは異なっているが現在の知識からは正しいものである。また、作成した結晶について結晶面角の記載などもある。面角というと、X 線測定で求めるような気がしてしまうが、これは現在の知見で、当時は結晶の外形から面角を測定していた。それらの記載の一貫として、加熱溶解後の冷却過程での呈色が報告されている。

ライニッツアーからの依頼を受けてレーマンが呈色する状態を過熱下で偏光顕微鏡観察を行っている。当時は、照明はガス灯の時代であり、当時の大きな研究所では直流電源としての電池はもっていたが、レーマンが用いたホットステージの熱源はガスであった。機械的な温度調整機構は不可能ではないけれども、どのようにして温度調整をしていたのかは調べていない。レーマンはライニッツアーの試料が過熱化で複屈折のある流体であることを明らかにして流れる結晶という名称を与えた。

彼らの発見した液晶が純物質で本当のものであるのか、コロイドのように混合物で生じた現象なのかについては議論が続いた。この一つの理由は、原料が生物由来の物質のため、純度に疑問が残ったためである。しかし、その後に合成された化合物でも液晶状態を取る物が見つかるようになり、その存在が確立していった。

1900 年台にフリーデルが顕微鏡観察などを元に、ネマチック、コレステリック、スメクチックという現在でも生き残っている液晶の分類方法を提案した。フリーデルも顕微鏡を使っているけれども、熱源はガスではなく電気になっている。時代の移り変わりが感じられる。フリーデルはスメクチック液晶では分子長軸が層法線方向を向いているとしている。SmC 相が確立したのは随分と後の話になる。

9.2 日本への液晶に関する情報の伝達

液晶の発見は明治 30 年頃の話である。その 15 年から 20 年後に日本で出版された物理化学の教科書には液晶が紹介されている。また訳語としては、「液晶」または「晶液」が用いられているが後者の使用例は少なく、最初から液晶という用語が用いられている^{*4}。物理化学系の教科書の他に、応用物理にも液晶の解説が 3 回に渡り連載されている。

戦前の化学系の本には液晶の記述はみられるが、液晶に関する研究としては玉虫文一氏によるもの程度しか存在しないようである^{*5}。

日本の研究者が液晶に注目するようになったのは 1968 年の RCA の発表が大きな切っ掛けではあるが、それより前に出版された本の中にも液晶の記述があるし、1960 年代にはライオトロピック液晶の論文も存在している。

9.3 RCA 研究所における液晶表示の発見

液晶表示が発明される前夜の RCA 研究所は、カラーテレビの開発成功より得た潤沢な資金により、次世代ディスプレイ研究開発が活発に行われていた^{*6}。液晶ディスプレイを開発したグループの当初の目的は外部電場により液晶の配向秩序を変えて、それによる複屈折変化を用いた光モジュレータの作成であったようである。この実験のために 2 色性色素を混ぜたセルに電場を印加したところ、配向秩序の変化では説明できないような大きな色調変化が生じ、当初の目的は変更され液晶を用いた表示デバイスの研究へと以降した。2 色性色素を混ぜたセルで生じた現象は、現在ではゲスト-ホスト (GH) 方式と呼ばれるものである。棒状の 2 色性色素の分子長軸（多くの場合は吸収主軸）は液晶の配向方向に平行になる。このような色素を混ぜた液晶セルに電場を印加してホメオトロピック配向にすると、セルに垂直に進む光に対する吸収は弱くなる。

この発見の後に RCA は液晶ディスプレイ技術の発表を行うが、その時に発表されたのは GH 方式ではなく DS (ダイナミックスキュアリング) 方式であった。DS 方式は、僅かに不純物を入れたセルに電場を印加すると、イオンの流れにより液晶の配向が局所的に乱れ、その結果として多結晶からのように散乱が生じることを活用したものである。後発の DS 効果が GH 効果のかわりに発表されたのは、2 色性色素に関する問題や、明るさ

^{*4} 1968 年の RCA 発表の後で、日本の新聞で「液体水晶」という言葉が使われたという記述はあるけれども、原文は確認できていない。この話は真偽をきちんと確認していない孫引きで広がっている印象がある。

^{*5} 玉虫文一氏の論文はドイツ語で書かれていて、何が書かれているのか確かめていない。名前の前に Von が付いていたりする。

^{*6} このあたりの記述、「液晶ディスプレイの技術革新史」から拾っている。

(GH でコントラストを上げるのには偏光板が必要で暗くなる) の問題などがあったためではないかと思う。

RCA が液晶ディスプレイを発表した時点では、室温でネマチック液晶となる物質はなく、彼らが作ったセルも触ると火傷をするような“熱い”ものであった。しかし、液晶の応用可能性が示された後は、比較的時間をおかずに室温で液晶となる物質 (MBBA) が開発された*7。

9.4 コレステリック液晶の研究

1960 年代にはネマチック液晶を用いたディスプレイとは別にコレステリック液晶を用いたデバイスの研究が行われていた。コレステリック液晶の選択波長反射が温度依存性を示すことから、赤外の不可視光の照射強度の可視化、表面温度分布の可視化への応用が期待されていた。1969 年の科学雑誌の広告を見ると、コレステリック液晶を用いた可視化デバイスが掲載されている。コレステリック液晶としては、文字通りのコレステロール誘導体とその混合物が中心であった印象がある。コレステロール誘導体混合物のピッチの温度依存性などのデータは 1960 年台には随分と測定されているが、その背景には、応用への期待があったのだろうと思う*8。

9.5 日本での液晶表示の商業化

液晶ディスプレイの発表を行った RCA であるが、その後に液晶ディスプレイの研究開発を中断することになる。その要因は 2 つあり、一つは、液晶を用いたフラットパネルテレビの開発には時間が必要であることがわかり、一方で、時計等の小さなディスプレイは RCA にとって重要な商売とはならない程度の市場しか期待できないし、技術的にもベンチャー企業の参入が可能で、そこで競合を行うことをさけたことがあったようだ。また、背景には RCA の業績の低下が影響している。

それに対して、日本の電気メーカーでは液晶の研究を継続的に行っていた。精工舎やシチズンなどの時計メーカーは、デジタル時計の標示素子としての可能性を考えれば、液晶に着目するのは納得出来ることである。また、シャープやカシオなども、電卓という商品に関しては液晶導入のメリットはあり、これらの会社が着目する理由も十分にある。ところが、日立、東芝、三菱、松下などの重電、弱電を主体とする企業にとっては、液晶はすぐには製品として使えないような材料であったはずで、これらのメーカーが液晶の研究

*7 液晶がホットだったのは、それまでの化学者は液晶性が高い (高温まで液晶となる) 物質に興味を持っていたためらしい。

*8 日本の液晶研究の草分けである小林駿介氏もコレステリックから液晶研究に入ったらしい。

を行ったことは、RCA が撤退したと併せて考えると、不思議に感じられることではある。

液晶紳士録などの記述から推測すると、その当時の日本の電気メーカーには有機物を使った電子デバイスを研究する部署があったようである。有機半導体は 1950 年代に赤松らにより発見されたが、1960 年代には、それらの応用研究が企業において行われていたようである。こうした研究の中には、カルバゾール系の物質を使ったスライド作成システムのように一応は製品化された品物もあるが、ほとんどは開発が行き詰まった状態にあったようで、これらを行っていた研究者が液晶に活路を見いだしたように感じられる^{*9}。つまり、これらの会社の研究マネジメントが、それほどしっかりした物でなかったところに、液晶研究が行われる素地があったようなのである。特に重電メーカーは、原子力発電などの長期的な需要が予定されている製品により、経営の屋台骨はしっかりしており、液晶表示デバイスなど、すぐには大きな収益をもたらさないような研究開発にも寛容であった印象がある。

日本国内で液晶ディスプレイを持ちた製品を初めて販売したのがシャープであり、プロジェクト X などの影響もあり、液晶というとシャープというイメージが強いが、1970 年頃の週刊誌の記事を見ると、諏訪精工舎も実用化に近い段階にあり、決してシャープが突出していたわけではない。それらの会社の中でシャープが最初の製品を出したのは、1968 年に発表された DSM モードから 1970 年に発表された TN モードへの転換を行わなかったためでもある。この 2 つのモードを比較すると、省電力は TN モードが遙かに低く、また寿命も長く優れている。日立製作所に関しては、複数の元研究者から、工場に DSM の生産ラインを作っていたのをやめて TN のラインに作り替えたという話を聞いているし、日本で最初に TN モードの品物を出したのは諏訪精工舎であり、これらのメーカーが最初の商品を出さなかったのは、決して液晶に関する技術が劣っていなかったためではない。シャープも、後に TN モードへと移行するが、それは、これらのメーカーに遅れを取っている。

プロジェクト X の影響で、シャープの最初の液晶モジュールは、新人研究者の失敗から生れたと信じている人もいるようだが、これは、どう考えてもプロジェクト X の創作である。上に記したようにシャープ以外にも DSM モードの開発には成功している。これは、開発には、偶然の発見などが必要ではないことを示唆している。実際、プロジェクト X の鍵となる劣化した試料については、すでに RCA のグループとフランスのグループにより、不純物を混ぜた液晶で交流駆動を行うと寿命が延び、応答も早くなることが示されている。これらの論文は、プロジェクト X で偶然の発見がなされたとされる時期よりも数ヶ

^{*9} 知っている限りで、この時代の製品に「自動スライド作成機「パナコピー KV-1000」がある。これは、学会発表などで使う 35mm スライドを手軽に作成する装置で、使われなくなった現物を見たことはある。これに、有機半導体が使われている。

月は早く日本で入手できるようになっている。プロジェクト X の話が本当なら、むしろ、シャープの情報入手や技術レベルに問題があったという話になってしまう*10。

重電メーカーの中で液晶ディスプレイモジュールの商品化を行ったのは日立製作所である。日立は、その後、一貫して、高い液晶技術を有する会社であった。時分割駆動方式によるドットマトリックス表示への展開など、液晶表示の情報量の増加に重要な技術開発も日立によるものである。日立自体は液晶パネルを用いたことを売りとした家電製品は出していないように思うが、カシオにパネル供給を行っていた。この関係はカシオが 1980 年代初頭に自社でパネルを製造するようになるまで継続していた。

液晶ディスプレイはいくつもの幸運に支えられて成長している。初期の段階で幸運だったのは、ディスプレイを作るのに必要な科学的知見と技術要素が、1960 年代末には完成していたこと。そして、低電圧で低消費電力で回路の主流となった CMOS との相性がよかったことである。その結果として時計や電卓のディスプレイとして広範に使われるようになった。

その後、ドットマトリックスにより漢字の表示が可能なものへと成長していく。このときには、日本語ワードプロセッサなどの表示が用途として存在していた。ドットマトリックス表示では、必要な駆動電圧はセグメント表示より高くなっていく。しかし、並行した半導体技術の向上により高い電圧を出せる半導体も可能となり、液晶を用いたノート PC などが実用化されていく。その一方で、TN 表示方式の閾特性の限界から単純マトリックス駆動での走査電極数の限界が明白になってきて、それを越えるためには、TN ではない表示方式か、各画素にスイッチ素子をつけるアクティブマトリックス駆動の開発が行われていた。

TN ではない表示方式としては、大きな捻れ角のセルを用いたスーパーツイステッドネマチック (STN) 表示方式が導入された。STN は TN と比較して閾特性が急峻で、より大きな走査電極数に対応できる。その一方で、プレチルト含めた配向制御が必要で、TN より高度な液晶制御技術が求められた。また、透過状態での着色が生じるために、白色表示のための補償技術の開発が必要となった。とはいえ、STN により、当時のノートパーソナルコンピュータに必要とされた、640 × 480 ドット程度のディスプレイは実現でき、ノート PC の普及とともに市場を拡大していった。

アクティブマトリックスについては、シリコン薄膜トランジスタを用いた TFT 方式の他にダイオードを用いる mim 方式も研究されていた。この時期に、それまで液晶に手を出していなかった会社の参入が起こっている。その理由の一つは、この時期に液晶ディス

*10 「新人研究者」であった船田さんの書いた物を見ると、プロジェクト X の直後の「大失敗」的な表現から、時間が経つにつれて、狙っていた失敗的な表現へと変遷するのが見て取れる。また、同社にいた Kawamoto 氏の PROCEEDINGS OF THE IEEE, VOL. 90, NO. 4, APRIL 2002 には、失敗の話は一切なく、4 級アミンが添加物として安定性があることが発見されたなどの記述がある。

プレイが電気メーカーにとっても参入する価値のある市場と判断されるようになったことであろう。もう一つの理由は TN は既に枯れた技術となっており、TFT の開発が鍵となるために、それまで液晶産業に参入していなくても不利にはならないという読みがあったのだらうと思う。

TFT ディスプレイについては小型のものは 1980 年台には市販品があるが、そこそこの大きさのもので最初のものは、1991 年 10 月発表の PowerBook170 に搭載された 10 インチ 640 × 400 モノクロ TFT 液晶との指摘もある。このパネルを供給したのはホシデンで、ホシデンは、この前にボーイング社にコックピットで用いる TFT ディスプレイを供給している。

TFT ディスプレイでは、膨大な数のトランジスタが基板上に作成される。開発当初は歩留まりは悪く、大型ディスプレイの開発は不可能ではないかとの見方もあった。しかし、結果的には TFT は素性のよい技術で、多くのメーカーが TFT パネルの製造ライン立ち上げに成功した。その結果として、液晶パネルの企業間競争は技術よりも、投資に耐える体力と経営戦略に依存するようになった。実際、ホシデンも TFT 液晶パネルに関してフィリップス社との合併を行った後、1997 年に事業譲渡を行っている^{*11}。

1990 年台初期のノートパソコンの画面解像度は 640 × 400(NEC) または、640 × 400 (IBM-PC 系) 程度で、CRT ディスプレイもモノクロの低解像度の物も普通にあった。デスクトップ PC のディスプレイは CRT が標準であったが、ノート PC については、高価で CRT より表示品質が悪かったとしても、軽量で薄型である必要があり、液晶が市場を確保する原動力は存在していた。そして、1991 年に Windows3.1 が発表され、普及し始めると、画面解像度に対する要求が上がるようになる。当初は、歩留まりに苦しんだ TFT 工程だが、歩留まりの向上とともに、基板の大型化が進んでいく。ただし、基板サイズは単純に大きくなればよいというものではなく、その時の主流となっている大きさのパネルを、いかに効率良く製造できるかが重要なポイントでもあった^{*12}。

1990 年台初等には TFT の歩留まりが向上するかについては悲観的な見方もあった。その中で、アモルファスシリコンを用いた TFT アクティブマトリックスカラー液晶ディスプレイが主流となるとの見通しを述べ続けていたのが日経 BP の林裕久氏である。彼はディスプレイの他に太陽電池も担当しており、サンシャイン計画により、国費を使っでの進展していた太陽電池向けアモルファスシリコン薄膜の研究成果が、液晶駆動用の薄膜 TFT に転用できることを認識していた。また、TFT 研究をおこなっていた、東工大の

^{*11} ホシデンの TFT 事業からの撤退については、阪神・淡路大震災による工場被災から立ち直れなかったという話を聞いたことがあるのだが、地震の年の 12 月に工場の拡張に投資をしており、その時点では、震災からは立ち直っているようにも見える。そうすると、会社規模から投資に限界があったためという方が信頼性が高い気がする。

^{*12} 山村信幸 [2001]「基板とパネルの寸法に見る TFT 液晶の発展史」(『日経マイクロデバイス』2001 年 10 月号、日経 BP 社)

松村正清教授の実験室の汚さから、薄膜 TFT が容易な技術であろうとの認識を有していた。その上で、東北大の内田氏によるバックライトカラーフィルター式のカラー表示との組み合わせが技術的に可能との判断をされたようだ。

そして、2000 年台に入ると、ノート PC だけではなく、デスクトップ PC のディスプレイとしても地位を確保していくようになる。Windows や Mac などの GUI を使う OS ではより高い画面解像度が求められ、ディスプレイサイズも、それまで以上に大きくなる。高精細の CRT は奥行きが長くなるために、薄型のディスプレイが必要となる。プラズマディスプレイは大型化はできても、高精細化が困難であったために、この領域に対応できるのは液晶ディスプレイのみだった。

この当時の TN 型の液晶ディスプレイの視野角特性はお世辞にも良いとはいえないもので、見る方向によっては、色が反転したり、コントラストが著しく低下するものであった。しかし、コンピュータディスプレイは基本的に 1 人が正面から見るものなので、視野角特性は大きな問題とはならなかった。もちろん、液晶ディスプレイの視野角特性改善の研究は続けられており、位相差フィルムの使用や、TN 以外の様々な表示方式が開発され、だんだんと実用的に問題のなりレベルへと変化した。

2000 年台にはシャープが液晶テレビに主軸を移したものの、ソニーやパナソニックはブラウン管テレビが主力商品であった。状況を一変させたのは、2003 年に始まり、2011 年に一部を除き完了したアナログ放送から地上デジタル放送への移行である。地上デジタル放送はそれまでのアナログ放送に比べて、高精細であり迫力ある大画面ということで、テレビの大型化が推し進められた。そうすると、CRT テレビでは重量も奥行きも一般家庭にはそぐわないものとなり、薄型テレビが求められるようになる。テレビは一度購入すると 10 年程度は寿命のある商品であり、本来は急激な置き換えが起こるようなものではない。しかし、地上デジタル化は、テレビの買い換え需要を作り出し、その時点で存在していたテレビに大きな市場を作り出した。その時点での薄型テレビ技術としてはプラズマディスプレイと液晶があり、大型はプラズマ、小型が液晶との棲み分けも画策されていたが、結果的に液晶が主流を占めることとなった。その大きな理由は（想像だけでも）液晶の方が安かったことにあるかと思う。

9.6 競合技術との優劣

液晶ディスプレイの中の液晶パネルは一つの部品でしかなく、それ以外に、光源・導光系、ガラス基板、偏光子、位相差フィルムなど、多くのぶざいとの組み合わせでデバイスが構築されている。ここの部材の改良は液晶ディスプレイ全体の性能向上をもたらすわけで、そういう意味では、液晶ディスプレイの進歩は周囲の部材の改良にも大きく支えられている。

光源に関しては、かつては冷陰極管だったものが LED になり長寿命かがはかられた。導光系についても、様々な進展により薄化され、ガラス基板の薄化と合わせて、全体の薄化をもたらした。偏光子と位相差フィルムの改良により視野角やコントラストの向上が果たされている。

・液晶の耐久性の原因・現在のセルにしめるコスト・液晶以外の平面ディスプレイとの比較