

解説

液晶の臨界熱異常

八尾晴彦, 江間健司

(受取日: 2005年10月7日, 受理日: 2005年10月27日)

Critical Anomaly in Heat Capacity of Liquid Crystals

Haruhiko Yao and Kenji Ema

(Received October 7, 2005; Accepted October 27, 2005)

Phase transitions and critical phenomena have been central subjects in condensed-matter physics, where calorimetric investigations play a significant role. In this review, we focus on the study of critical heat anomaly in liquid crystalline phase transitions. Liquid crystals exhibit amazingly wide variety of phases, and therefore provide attractive examples for studying the phase transitions and critical phenomena. First, some of the basic liquid crystalline phases are described, and then elementary ideas of critical phenomena and universality are briefly reviewed. Developments in high-precision calorimetric techniques have greatly contributed to the investigations of critical phenomena in liquid crystal systems. In this review, analyses of critical heat anomalies have been described in detail: necessity of including critical constant term, correction terms, and also data-range shrinking, etc. Finally, examples of recent investigations are shown. The critical heat anomaly observed in antiferroelectric liquid crystals exhibits crossover from 3D XY to tricritical behavior. The results on the de Vries Sm-A - Sm-C phase transition are also displayed.

1. はじめに

相転移は物性物理学における中心主題の一つである。中でも、相転移点(あるいは臨界点)に近づくに伴って圧縮率や誘電率というような感受率が発散するなどのいわゆる臨界現象(critical phenomena)が見られ、その臨界現象の様子を定性的さらには定量的に理解することに多くの研究の焦点が向けられてきた。我々はこれまで、液晶の相転移における臨界現象を熱測定を用いて調べてきた。液晶が示す相は極めて多岐に渡り、今なお新たな相が次々と見出されつつある。このため、液晶は様々な臨界挙動が見出される宝庫であり、相転移と臨界現象についての活発な研究の対象となっている。また、熱測定のもつ特徴として、エントロピーと結合するすべての自由度からの情報が得られ

ること、試料を配向させる必要がないことが挙げられる。とりわけ、大半の液晶相転移は液晶を構成する分子の秩序状態の変化が関係しており、相転移に顕著な熱異常が伴うことが少なくない。もちろん熱測定の役割として、新奇的な相および相転移の検出や、それらの相転移の次数の弁別を含む熱力学的情報を得ることも重要な課題であり、その点でも多くの成果が得られていることは言うまでもないが、本稿ではもっぱら液晶相転移に伴う臨界熱異常の研究に焦点を当てて述べる。なお、相転移に伴う臨界現象一般については多くの文献がある。¹⁾ 特に熱容量に関して解説したものとして本誌では²⁾が、他にも³⁾に詳しい記述がある。また本稿の立場として、可能な限り、以前の解説と相補的になるような観点から述べ、中でも具体的な解析方法がある程度詳細に解説することを目指した。

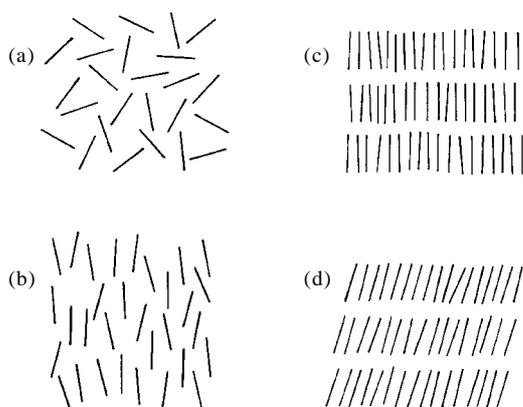


Fig.1 Model structures of the isotropic phase (a), the nematic phase (b), the smectic A phase (c), and the smectic C phase (d).

2. 代表的な液晶相

液晶に比較的なじみの薄い読者のために、ここで液晶の相の中でも代表的なもののいくつかについて簡単に触れておくことにする。⁴⁾ 液晶相を現わす分子は大きく分けて、細長い棒状をしたものと平板状のもの2種類があるが、ここでは棒状分子が形成する液晶相について紹介する。Fig.1(a)に模式的に示した通常の液体相では、分子の方位、重心位置はともに無秩序である。以下の液晶相と区別するためにこの相をアイソトロピック(等方)相と呼び、I相と略記する。Fig.1(b)はネマティック相(N相)と呼ばれる液晶相で、分子の方位が完全には無秩序でなくなり、一定の方向に揃う傾向をもつ。分子が揃う向きを単位ベクトルを配向ベクトル(ディレクタ)と呼ぶ。重心位置は無秩序のままである。Fig.1(c)および(d)はそれぞれスメクティックA(Sm-A)相、スメクティックC(Sm-C)相と呼ばれる液晶相で、方位についての秩序に加え、分子の重心位置の存在確率がある軸に沿って周期的に変化する層状構造をとるようになる。Fig.1(c)のように、ディレクタが層の法線に平行なものがSm-A相、Fig.1(d)のように平行でなく傾いているものがSm-C相である。なおこれらの図では層状構造をやや誇張して表わしてあり、互いの層に属する分子がきれいに分離していわば本棚に入れた本のような形に描かれているが、現実には層状構造はこれほどには明確でなく、本棚の「棚板」の位置に来ている分子もある程度存在することを注意しておく。

今の説明では分子は単なる棒として表わされているが、液晶を構成する分子は一般には棒の両端に関して非対称であり、その点を考慮するならば分子を棒ではなく矢印で表わ

す方が適切となる。このことに対応して、Fig.1に示した各相について、矢印の向きの配向に関する自由度が加わることになる。他にも、分子が電気双極子モーメントをもつ場合や、光学活性がある場合などを考える必要がある。本稿ではこれ以上の詳細は述べないが、実際に存在し得る相の種類が飛躍的に増大することは想像に難くない。

3. 臨界現象, ユニバーサリティ

相転移点(あるいは臨界点)に近づくに伴って感受率が発散するなどの臨界現象が見られる。この臨界現象の様子を定量的に表す目安として臨界指数(critical index)が用いられる。たとえば感受率 κ が転移点に向かって発散する場合、その振舞いが漸近的に

$$\kappa \sim |t|^{-\gamma} \quad (1)$$

の形である時、 γ のことを臨界指数と呼ぶ。ただし

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2)$$

は換算温度(reduced temperature)と呼ばれ相転移温度 T_c からの距離を表す無次元の量である。感受率以外にも問題とする物理量に応じて臨界指数が同様に定義できる。その際に用いる記号は慣用的に定まっており、たとえば熱容量(の異常部分) ΔC_p に対しては α 、秩序変数 η に対しては β 、相関距離 ξ に対しては ν が用いられ、

$$\Delta C_p \sim |t|^{-\alpha}, \quad \eta \sim |t|^\beta, \quad \xi \sim |t|^{-\nu} \quad (3)$$

という形になる。ただし、ここで示した指数発散の形は臨界点に十分近づいた場合の漸近的挙動であり、実際に測定データを解析する場合には漸近的挙動からの外れを考慮した表式を用いる必要がある。このことはとくに熱容量データの解析においては必須であるが、その詳細については後で述べる。

臨界挙動においてユニバーサリティの概念とその検証が顕著な主題として1970年代から活発に研究されてきた。ユニバーサリティについては代表的教科書や、本誌の解説²⁾にも述べられているが、ここでもごく簡単に触れておく。臨界指数の値はその相転移のもつ「おおまかな」特徴が共通であればすべて同じ値となることが理論的に予測される。これが「普遍性」すなわち「ユニバーサリティ(universality)」である。臨界指数の他にも臨界挙動を特徴付けるいくつかの量が同様な普遍性を示し、それらの量はユニバーサルである、と言う。また、共通の臨界的性質を示す系のグループをユニバーサリティクラスと呼ぶ。Table 1にいくつかのユニバーサリティクラスについてのおもな臨界指数の値を示した。⁵⁻⁷⁾

Table 1 Universality classes and exponent values. Here, d stands for the dimensionality of the system, and n stands for that of the order parameter. For α values, 0(log) for 2D Ising means a logarithmic anomaly, while 0(step) for mean-field means a stepwise anomaly.

Universality class	d	n	α	β	γ	ν
2D Ising	2	1	0(log)	1/8	7/4	1
3D Ising	3	1	0.111	0.324	1.241	0.630
3D XY	3	2	-0.0066	0.345	1.316	0.669
3D Heisenberg	3	3	-0.114	0.362	1.386	0.705
Mean-field	-	-	0(step)	1/2	1	1/2
Tricritical	-	-	1/2	1/4	1	1/2

さて、今述べた「おおまかな」特徴には、系の次元性、秩序変数の次元性、および相互作用の到達距離、つまり長距離的であるか短距離的であるかが含まれる。⁸⁾ 系の次元性 d については我々の住んでいる3次元空間では通常は $d = 3$ で良いが、薄膜では2次元となる事もあるし、系の異方性が強い場合には近似的に1次元とみなせる場合も起こり得る。秩序変数の次元性 n について分かりやすい例としてたとえばSm-A - Sm-C相転移の場合、高温側のSm-A相で層法線方向を向いていたディレクタが相転移に伴って傾き始め、層法線と有限の角(ティルト角)をなすようになるが、秩序パラメータはディレクタのティルト角の大きさと傾く方向という二つの自由度をもつので秩序変数の次元性は2である。したがってこの相転移は $d = 3, n = 2$ であり、表にある3次元XYユニバーサリティクラスに属すると考えられる。⁹⁾ 液晶相転移ではこの他に、N - Sm-A相転移も理論的にこの3次元XYユニバーサリティクラスに属することが早くから指摘されていた。¹⁰⁾

さて、1980年代中頃の時点で3次元XY臨界挙動が実験で確認されたのはヘリウムの超流動転移に限られていた。¹¹⁾ なおヘリウムの場合には超流動状態を表わす波動関数が複素数であり、その実部と虚部が秩序変数の2次元の自由度に対応する。一方、液晶における精密な測定が本格的に行なわれ始めた80年代後半になって、ついにGarlandらは8OPCBOBなどのいくつかの液晶のN - Sm-A相転移における臨界熱異常が確かに3次元XYモデルによってよく説明できることを見出した。¹²⁾ また筆者らは1990年代中頃になって上述のSm-A - Sm-C相転移の一種と考えられるSm-A - Sm-C α^* 相転移における臨界熱異常がやはり3次元XYモデルによって記述されることを見出した。¹³⁾ なおSm-C α^* 相は反強誘電性を示す相であるが、詳細は文献を参照されたい。¹⁴⁾

他のユニバーサリティクラスに属する液晶相転移も研究

されてきた。たとえばSm-A₁ - Sm-A₂相転移は3次元Ising系に属すると理論的には予測される。¹⁵⁾ ただしSm-A₁相、Sm-A₂相は、液晶分子の両端が非対称である場合、各層内で分子の向きが無秩序であるものがSm-A₁相、分子の向きが隣り合う層で互いに逆向きに有限の秩序をもつものがSm-A₂相である。一方、DB₅CN + TB4AにおけるSm-A₁ - Sm-A₂相転移についての測定からは臨界指数として $\alpha = -0.124$ が得られたが、この値は相転移温度が混合比などの変数に強く依存している場合に生じる「Fishier 繰り込み¹⁶⁾」を受けた3次元Ising系の値として理解されている。¹⁷⁾ 他にも今後の進展が待たれる話題として、DéfontainesとProst¹⁸⁾はスメクティック液晶の層状構造のもつ異方性による新たなユニバーサリティクラスの出現を論じている。

4. 測定法の概説

すでに述べたように液晶相転移が臨界現象の研究のための宝庫であると期待されつつも、定量的解析に十分な測定精度を実現するための測定手法の開発を待たねばならず、実験分野における本格的な研究が盛んになったのはGarlandらが超低周波交流法を用いた測定を開始した1980年代中頃であった。¹⁹⁾

我々が液晶の相転移における熱容量の臨界異常を検出するために用いてきたのは今述べたGarlandらが用いたのと同様の超低周波交流法熱量計と、それに加えて非断熱走査法熱量計の二つである。

交流法熱量計は試料に交流的に熱を加えたときの試料の温度応答から熱容量を求めると、高い測定精度が得られ、比較的少量の試料で測定できるなどの利点をもっている。したがって臨界点近傍での熱容量の詳細な振る舞いを調べるために大変有用な手法であると言える。交流法一般についての解説として本誌で最近では²⁰⁾がある。我々が液晶についての測定に用いている超低周波交流法熱量計装置の詳細については文献²¹⁾に譲り、ここでごく大まかな概要のみ述べる。液晶試料は直径13 mm、厚さ1 mm程度の金製の容器にヘリウム雰囲気中で封入されており、通常で20 ~ 30 mg、最少で数mgの試料で測定が可能である。液晶のような熱拡散率が小さな物質についての測定を可能とするため、用いる交流熱の周波数を数十mHzの超低周波としている。交流熱の印加により生じる試料温度の振動振幅が熱容量の温度分解能を決定する。我々の装置ではその大きさは通常5 ~ 7 mKである。また、熱容量の値の測定精度は0.01%程度である。通常、転移点近傍では0.03 K h⁻¹程度の温度走査速度を用いている。

一方、非断熱走査法は筆者らが開発したもので²²⁾測定精度においては今述べた交流法に比べて劣るものの、1次転移に伴う潜熱の評価については交流法よりも敏感である

ため、相転移の次数をとくに知りたい場合に役立つ。我々の熱量計では交流法と非断熱走査法とを同一の試料セルについて切り替えて行なうことができるので、二つの測定手法を必要に応じて相補的に使い分けることによって効果的に測定を行なうことができ有利である。

5. 解析方法

5.1 指数発散の式

熱容量の臨界挙動を解析するためには、まず測定された熱容量 C_p^{obs} から、熱容量のうち相転移に関係しない部分、いわゆる正常部分 C_p^{bg} を差し引くことにより、相転移に伴う異常熱容量 ΔC_p を求める必要がある。すなわち

$$\Delta C_p = C_p^{obs} - C_p^{bg} \quad (4)$$

である。このようにして得られた異常熱容量 ΔC_p は多くの場合、次のような標準的な指数発散の式を用いて解析される。

$$\Delta C_p = \frac{A^*}{\alpha} |t|^{-\alpha} (1 + D_1^* |t|^{\theta} + D_2^* |t|) + B_c \quad (5)$$

ただし t は(2)式で定義した換算温度である。また複号 \pm は相転移温度の高温側、低温側にそれぞれ対応する。 D_1^* 、 D_2^* を係数とする項は理論的に導かれる補正項であり、臨界点に十分近付くとき、つまり $|t| \rightarrow 0$ の極限で0に収束する。このとき、(5)式は臨界指数 α の単純な指数発散の形に帰着する。補正項としてさらに高次の項も存在するがその影響は小さいと考えられ、 D_2^* の項についても無視することも多いが、液晶においては1次の補正項の役割は重要であり、無視できないことが知られている。²³⁾ また、 D_1^* 項の指数 θ は、すでに計算が行なわれているいくつかのユニバーサリティクラスにおいていずれも0.5に近い値をとることが知られている。²⁴⁾ 測定データを解析する際、どのユニバーサリティクラスに属するかが明確でないうちは、ひとまず近似的に $\theta = 0.5$ として扱うことが実際的である。

なお、(5)式の中で第1項の係数として α で割った形を用いているが、このようにしておけば $\alpha \rightarrow 0$ の極限として対数発散を自然に導くことができる。⁷⁾ (またTable 1の説明文も見よ)

5.2 正常部分の決定と臨界定数項

さて、(5)式の中で B_c は臨界定数項と呼ばれる量で、相転移に関係する熱容量の異常部分のうち、換算温度の0次の項として現われるものである。⁵⁾ 2次転移の場合には B_c は相転移温度の上下で同じ値を取る事がスケーリング則によって要求される。なお、1次転移の場合にはこの制約はなく、 B_c は相転移温度の上下で異なる値であってよい。

注意すべき点として、臨界定数項は異常部分の一部とし

てつねに存在するもので、熱容量の正常部分とは別に考慮すべきであり、解析の際、必ず含まれるべきである。しかもその大きさは小さいとは限らない。とくにTable 1からもわかるようにいくつかのユニバーサリティクラスでは熱容量の臨界指数が負であることが予想されるが、その場合には B_c は正の大きな値をとり、通常 A^*/α と同程度になる(次項「測定結果の例」も見よ)。こうした事情は熱容量の発散が感受率等の場合より弱く、臨界指数が比較的0に近いことに主に起因するものであり、すでに述べた、指数発散に対する補正項が多くの液晶相転移において無視できないことも、同じ理由によるものであると考えられる。

一方、すでに述べたように、異常熱容量を求めるためには熱容量の正常部分 C_p^{bg} を決定する必要があった。転移エントロピーを知りたい場合などには正常部分をどのように見積もるかは重大な影響を及ぼすことが多いが、ここで考えているように臨界挙動についてだけ知ればよい場合は状況は異なる。すなわち、正常部分の見積りに多少の誤差があっても、臨界温度近傍の比較的狭い温度領域では高々定数の加減程度の影響でしかないので、臨界定数項の値そのものが関係するような詳細な議論を行なう場合以外は通常無視できる。

5.3 データレンジ・シュリンキング (data-range shrinking)

フィットに用いている式が観測されている熱異常を説明する妥当な形であるかを知ることは重要である。その方法の一つとしてデータレンジ・シュリンキング (data-range shrinking) がある。具体的には、フィットに用いるデータ範囲、すなわちデータの換算温度の最大値である $|t|_{max}$ の値を系統的に何種類か変えてフィットを行ない、得られるパラメタの値の示す傾向を調べる。フィットに用いた式が妥当なものであるなら、データ範囲の大小によらず一定の値が得られると期待できる。データレンジ・シュリンキングによる検討が効果を上げた一例を次項「測定結果の例」で紹介する反強誘電性液晶の場合に見ることができる。

5.4 ラウンディング領域の決定

臨界温度のごく近傍では試料内に含まれるごく僅かな不純物や不均一性の影響のために、測定される熱容量が理想的な挙動から外れることが知られている。熱容量を温度に対してプロットした場合、転移に伴う熱容量のピークの頂上付近が丸くなることから、この現象をよくラウンディング (rounding) と呼ぶ。ラウンディングが見られるのは換算温度にして $|t| \sim 10^{-5}$ 程度以内のごく狭い温度領域であることが多いが、(5)式のように臨界温度で熱容量が発散的挙動を示す場合にはその影響は無視できないものとなるので、最小二乗法によるフィッティングを行なう際にラウンディングが起きている温度領域のデータを除去しておく必要がある。一方で、除去する領域を広く取りすぎるとパラ

メタを精度良く求める上で不利となるので、どこまでがラウンディング領域であるかを正確に見定めて、フィットのさい除去するデータの範囲を必要最小限にするのが望ましい。ラウンディング領域を客観的に判断する方法として、我々が現在用いている方法については²⁵⁾に説明されている。

5.5 最小二乗法によるパラメタの決定に関して

臨界温度 T_c を何らかの方法で前もって正確に知ることはほとんどの場合困難であり、最小二乗法の計算で他のパラメタと同様に決定することになる。解析に用いる(5)式は T_c および α に関して非線形であるので、我々は以下のような計算方法を用いている。すなわち、(5)式は T_c 、 α 以外のパラメタについては線形で、残差方程式は直接解くことができる。そこで T_c 、 α を一定の値に固定しながら、固定する値を系統的に変えて、そのような一連の線形最小二乗法の計算を行ない、それぞれに対する平均自乗残差 χ^2 の(T_c 、 α)平面でのマップを作成する。そして T_c 、 α の値はその曲面の最小値を与える条件として決定される。この方法では χ^2 の最小値付近でのパラメタ依存の様子も合わせて知ることができ、便利である。たとえば、 T_c と α の間の相関が強い場合には、 χ^2 曲面がその最小値付近で長い「谷」を形成することがある。そのような場合には χ^2 の値から見たフィット

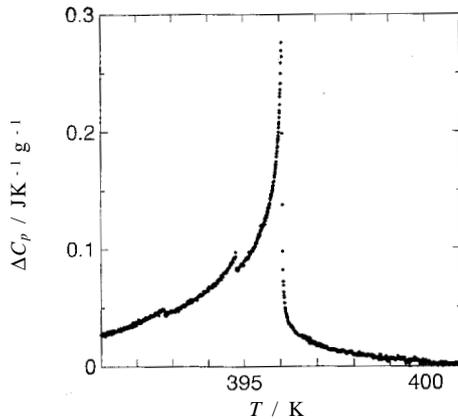


Fig.2 Temperature dependence of the anomalous heat capacity ΔC_p of MHPOBC.²⁷⁾

の良さだけでは臨界指数 α を精度良く決定することはできず、得られるパラメタの物理的妥当性を調べるなどの方法を併用する必要が生じる。

6. 測定結果の例

6.1 反強誘電性液晶

ここでは筆者らがこれまでに測定を行ってきた液晶相転移について二つの例を紹介することにする。まずFig.2は液晶における反強誘電性¹⁴⁾が初めて見出されたMHPOBC²⁶⁾における転移点付近での異常熱容量の測定結果である。²⁷⁾すでに述べた(5)式を用いて解析した結果得られたパラメタの値をいくつかのデータレンジについて比較したものがTable 2である。²⁸⁾ただしこの解析では(5)式の2次の補正項を無視し、 $D_2 = 0$ として計算を行なった。なお、Fig.2で392.7 Kおよび394.8 Kに見られる小さな異常はSm-C相の中の副次相²⁹⁾の間での相転移によるもので、フィッティングに際してはこの副次相転移による熱異常の見られる $391.8 \text{ K} < T < 392.8 \text{ K}$ および $393.8 \text{ K} < T < 394.8 \text{ K}$ の温度範囲のデータを除いて計算を行なった。また、Table 2で示した χ^2 は規格化された平均自乗残差であり、測定値と解析式による計算値がデータのばらつきの範囲内で十分に一致している場合にその値が1になるよう規格化されている。さて、Table 2を見ると、臨界指数 α の値がデータレンジ・シュリンキングに対して安定ではなく、 $|t|_{\max}$ が小さいほどその値は3次元XYモデルにおける理論値 $\alpha = -0.0066$ に近づく一方で、 $|t|_{\max}$ が大きくなると α が目だって増加する傾向が見られる。この事は、ここで観測されている臨界熱異常が(5)式のような単純な臨界挙動では説明できない事を示していると考えられる。より詳細な解析の結果、この臨界熱異常は、転移点近傍では3次元XYモデルによってよく説明できる一方、転移点から離れるにしたがって、臨界指数 $\alpha = 0.5$ をもつ三重臨界 (tricritical) 挙動へと移り変わって行くことが明らかとなった。²⁸⁾このように、温度などの外部変数の変化に伴って異なる種類の臨界挙動の間での「乗り換え」が起きる現象は「クロスオーバー (crossover)」と呼ばれ、臨界現象の研究における一つの興味深い話題となっている。

Table 2 Least-squares values of the adjustable parameters for fitting ΔC_p data of MHPOBC with Eq.(5). The units for A^+ and B_c are $\text{JK}^{-1} \text{g}^{-1}$.

$ t _{\max}$	T_c (K)	α	$10^3 A^+$	A^-/A^+	D_1^+	D_1^-	B_c	χ^2
0.0003	396.069	-0.002	26.046	0.982	-0.123	0.253	12.8315	1.07
0.0005	396.070	0.062	11.552	1.649	2.382	-4.185	-0.2760	1.07
0.001	396.070	0.087	8.913	1.918	3.292	-4.177	-0.1743	0.99
0.003	396.072	0.158	3.1894	3.389	-2.138	-6.415	-0.0244	1.52
0.01	396.072	0.210	1.7171	4.651	-11.89	-6.885	0.0099	2.04

6.2 de Vries型Sm-A - Sm-C相転移

もう一つ、最近の例として、no layer-shrinkage (NLS) 挙動を示すSm-A - Sm-C相転移についての結果を紹介する。基本的な液晶相について説明したFig.1(c), (d)を比較すると、同じ棒状の分子でのSm-A構造とSm-C構造とでは、Sm-Cの方が、ディレクタが傾いた分だけ層の厚さが減少することが予想される。³⁰⁾ このことは実際にSm-A - Sm-C相転移に伴う層厚の変化を測定することにより確認されている。ところが、ある一連の液晶において、Sm-A - Sm-C相転移において層厚がほとんど変化しない、すなわちno layer-shrinkage (NLS) 挙動を示すことが見出された。これらの相転移は“no layer-shrinkage Sm-A - Sm-C相転移”、あるいはこの相転移についてのモデルを提唱したde Vries^{31,32)}の名を取って“de Vries型Sm-A - Sm-C相転移”とも呼ばれている。そのモデルによれば、このグループに属する液晶のSm-A相では分子はFig.1(c)に示したような層に垂直な構造をとるのではなく、すでにFig.1(d)に示すSm-C相におけるように層法線に対して傾いた状態となっている。しかし、通常のSm-C相ではディレクタの傾く方向はマクロ的に揃っているのに対し、de Vries型Sm-A相の場合はその方向が様々に分布することによりマクロ的には無秩序となっている。³³⁾ こうした予測はX線散乱によりディレクタの分布を調べるなどによってかなりの程度確かめられている。³⁴⁾

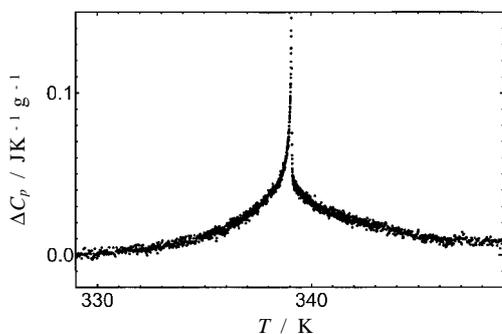


Fig.3 Temperature dependence of the anomalous heat capacity ΔC_p of 8422[2F3].³⁶⁾

そのような液晶の一つである8422[2F3]についての交流法による測定結果をFig.3に示す。^{35,36)} 同じ試料セルについて行なった非断熱走査法での測定で相転移に伴う潜熱が観測され、転移は1次であることがわかった。とはいうものの、潜熱が 10 mJ g^{-1} 程度と小さいこと、Fig.3からもわかるように顕著な臨界的異常が存在することから、1次転移の程度は小さいと考えられる。このことと調和して、転移点近傍での熱異常を(5)式を用いてフィットしたところ、 α の値はおよそ0.5となって、1次転移と2次転移の境界に相当する三重臨界挙動を示していることがわかった。一方、転移点から少し離れた温度領域での振舞いについて調べた結果をTable 3に示す。³⁶⁾ この解析ではまず、転移点近傍での三重臨界挙動が見られる温度領域のデータを除外するため、 $|t| > |t|_{\min}$ であるデータのみを用いてフィットを行なっている。表に示したものは $|t|_{\min} = 0.003$ についての結果である。また、指数 α , θ は3次元XYモデルの理論値に固定して解析を行なった。なお、先ほどと同様、 $D_2 = 0$ としている。表から分かるように χ^2 の値は1に近く、良いフィットが得られている。

注意すべき点として、このde Vries型Sm-A - Sm-C相転移の場合にはオーダーパラメタはティルト角ではないと考えられる。今述べたde Vriesのモデルによれば、Sm-A相でもすでにティルトが生じており、その大きさは相転移点の上下でほとんど変わらないからである。むしろその代わりに、ティルト角の層法線の周囲での傾きの方位角 ϕ の分布関数 $f(\phi)$ をとるのが適当であろう。この分布関数 $f(\phi)$ はSm-A, Sm-C相でそれぞれFig.4(a), (b)に示すような形をとると予想される。すなわち、Sm-A相では傾きの方位角はすべての方向に均一に分布しているので $f(\phi)$ は ϕ によらず一定となるが、Sm-C相ではある特定の方位角方向への偏りが生じ、 $f(\phi)$ はFig.4(b)のようにその方位角の位置にピークを示す形に変調される。したがってオーダーパラメタは $f(\phi)$ のピークの高さと位置という2次元の自由度をもつことになるので、今示したような解析から得られた3次元XY挙動が理論的にも妥当であると結論することができる。³⁶⁾

7. おわりに

相転移に伴う熱容量の臨界挙動に関する実験側からのア

Table 3 Fitting parameters and least-squares values obtained from fittings of the 8422[2F3] ΔC_p data to Eq.(5). The exponents have been fixed at the theoretical 3D XY values, $\alpha = -0.0066$, $\theta = 0.524$. The units are $\text{JK}^{-1} \text{g}^{-1}$ for A^+ and B_c , and K for T_p .

$ t _{\max}$	$ t _{\min}$	T_c	$10^3 A^+$	A^-/A^+	D_1^+	D_1^-	B_c	χ^2
0.02	0.003	338.290	15.847	1.006	-0.004	-0.020	2.351	1.19
0.03	0.003	338.232	18.035	1.006	-0.017	-0.039	2.670	1.22

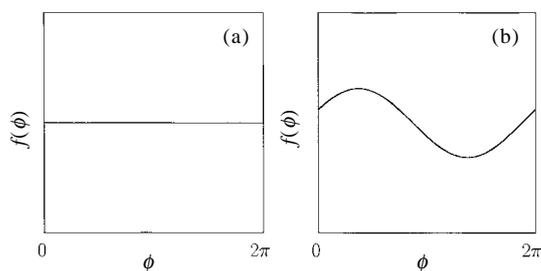


Fig.4 Azimuthal distribution function $f(\phi)$ expected for liquid crystals showing NLS behavior: (a) Sm-A phase, (b) Sm-C phase.

プローチについて、具体的な解析方法を含め、液晶相転移を中心に上げて取り上げた。熱容量の臨界挙動は感受率などに比べてその発散の程度が弱く、解析の際に臨界定数項、補正項を含めるなどの注意が重要となる。熱測定のもつ特徴として、エントロピーと結合するすべての自由度からの情報が得られ、試料を配向させる必要がないことを本稿の冒頭で述べたが、これは裏を返せば熱測定は系の構造に鈍感であることを意味する。X線構造解析を初めとする他の測定手段と相補的に用いる必要があることは言うまでもない。幅広いスペクトルをもつ本誌の読者にとって限られた紙面の中でできるだけ読みやすい解説とすることを目指したこともあって、本稿では述べなかった興味深いテーマが多くある。関心のある読者はすでに引用した文献を手がかりに調べて頂ければ幸いです。

東工大大学院の竹添秀男教授、高西陽一博士、渡辺順次教授には試料の提供や貴重なご議論をして頂きました。この場を借りて感謝いたします。

文 献

- 1) 邦訳で一例を挙げれば、W. ゲブハルト、U. クライ、相転移と臨界現象、吉岡書店 (1992).
- 2) 八田一郎、熱測定 **29**, 163 (2002).
- 3) C. W. Garland, Calorimetric studies in *Liquid Crystals*, S. Kumar, Chapter 7, Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- 4) 和書、洋書ともに多くあるが、代表的なものを挙げれば、洋書ではP. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York (1993), また邦訳では、チャンドラセカール著「液晶の物理学」吉岡書店 (1995).
- 5) C. Bagnuls and C. Bervillier, *Phys. Rev. B* **32**, 7209 (1985).
- 6) C. Bervillier, *Phys. Rev. B* **34**, 8141 (1986).
- 7) C. Bagnuls, C. Bervillier, D. I. Meiron, and B. G. Nickel, *Phys. Rev. B* **35**, 3585 (1987).
- 8) 相互作用の形が特殊な場合にはこのような単純な分類だけでは不十分であることが主に理論的立場から調べられているが本稿では述べない。
- 9) P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **21**, 49 (1973).
- 10) P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* **10**, 753 (1972).
- 11) 熱測定データの解析はC. Bagnuls and C. Bervillier, *Phys. Lett.* **112A**, 9 (1985) に詳しい。
- 12) C. W. Garland, G. Nounesis, and K. J. Stine, *Phys. Rev. A* **39**, 4919 (1989).
- 13) K. Ema, J. Watanabe, A. Takagi, and H. Yao, *Phys. Rev. E* **52**, 1216 (1995).
- 14) 解説としてはたとえばA. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **4**, 997 (1994).
- 15) J. Prost, *J. Phys. (Paris)* **40**, 581 (1979); J. Wang and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. A* **29**, 2210 (1984).
- 16) M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **176**, 257 (1968); P. E. Scesney and M. E. Fisher, *Phys. Rev. A* **2**, 825 (1970).
- 17) P. Das, G. Nounesis, C. W. Garland, G. Sigaud, and N. H. Tinh, *Liq. Cryst.* **7**, 883 (1990), およびそこでの引用文献を見よ。
- 18) A. D. Défontaines and J. Prost, *Phys. Rev. E* **47**, 1184 (1993).
- 19) C. W. Garland, *Thermochim. Acta* **88**, 127 (1985).
- 20) 八尾晴彦, 熱測定 **29**, 5 (2002).
- 21) K. Ema and H. Yao, *Thermochim. Acta* **304/305**, 157 (1997).
- 22) H. Yao, K. Ema, and C. W. Garland, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 172 (1998).
- 23) G. Nounesis, K. I. Blum, M. J. Young, C. W. Garland, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. E* **47**, 1910 (1993); C. W. Garland, G. Nounesis, M. J. Young, and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. E* **47**, 1918 (1993).
- 24) 指数 θ の理論値は3次元Ising, XYの場合についてはそれぞれ0.496, 0.524 である。文献5, 7.
- 25) H. Haga, A. Onodera, Y. Shiozaki, K. Ema, and H. Sakata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 822 (1995).
- 26) A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1265 (1989).
- 27) K. Ema, M. Ogawa, A. Takagi, and H. Yao, *Phys. Rev.* **54**, R25 (1996).
- 28) K. Ema and H. Yao, *Phys. Rev. E* **57**, 6677 (1998).
- 29) 正確にはSm-C相ではなくSm-C*相である。また副次

相についてはここでは述べない。文献14を見よ。

- 30) ティルト角を θ_A とすれば、単純に考えるなら層の厚さは $\cos \theta_A$ 倍になると考えられる。
- 31) A. de Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **41**, 27 (1977).
- 32) A. de Vries, A. Ekachai, and N. Spielberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **49**[L], 143 (1979); A. de Vries, *ibid.* **49**[L], 179 (1979).
- 33) その中で詳細において異なる二つのモデルが提案されている。それぞれ文献31, 32を見よ。
- 34) J. P. F. Lagerwall, F. Giesselmann, and M. D. Radcliffe, *Phys. Rev. E* **66**, 031703 (2002).
- 35) C. C. Huang, S. T. Wang, X. F. Han, A. Cady, W. Caliebe, K. Ema, K. Takekoshi, and H. Yao, *Phys. Rev. E* **69**, 041702 (2004).
- 36) K. Ema, K. Takekoshi, H. Yao, S. T. Wang, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **71**, 031706 (2005).

要 旨

物性物理学の中心主題の一つをなす相転移とそれに伴う臨界現象において、熱測定が果たす役割は大きい。本稿ではその中で、液晶相転移における臨界熱異常の研究に焦点を当てた。液晶が示す相は極めて多岐に渡り、相転移および臨界現象について研究するための格好の舞台を提供する。まず代表的ないくつかの液晶相について述べた後、臨界現象の基本について触れ、中でもユニバーサリティの概念を紹介した。液晶についての精密熱測定の手法が開発されたことがこの分野における臨界現象の研究の進展に大きく寄与している。また本稿では異常熱容量の解析方法について、

実際の注意点を含めてやや詳しく述べた。具体的には、臨界定数項および補正項の必要性、データレンジ・シュリンクなどである。さらに、比較的最近の研究例として、反強誘電性液晶における3次元XY挙動から三重臨界挙動へのクロスオーバーについて、またde Vries型Sm-A - Sm-C相転移についての測定結果を紹介した。



八尾晴彦 Haruhiko Yao
 東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻, Dept. of Condensed-Matter Physics, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, TEL 03-5734-2731, e-mail: hyao@o.cc.titech.ac.jp
 研究テーマ：生体膜、液晶、タンパク質などのソフトマターの物性, ACカロリメトリー



江間健司 Kenji Ema
 東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻, Dept. of Condensed-Matter Physics, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, TEL 03-5734-2705, FAX 03-5734-2705, e-mail kema@phys.titech.ac.jp
 研究テーマ：ソフトマテリアル（主に液晶の熱測定）