〔総合報告〕

液 晶 の 構 造

関西学院大理 寺 内 暉

Hikaru TERAUCHI: Structural Aspects of Liquid Crystals

In a recent decade, experimental and theoretical studies on the structures of liquid crystals have been rapidly developed. Here the structures and diffraction patterns of several phases in liquid crystals are reviewed. They are not so simple as we thought and the molecular interactions are fairly complicated. The phase transitions in liquid crystals are discussed in comparing with the superfluid phase transition which is only one case of the phase transition observed in liquids. Ferroelectric, lyotropic, and discotic liquid crystals are briefly reviewed. The dynamical properties of liquid crystals are also discussed. [J. Cryst. Soc. Japan 23.1 (1981)].

1. はじめに

液晶の発見は古くて前世紀である。1930年代にかなり積極的に研究されたが、その後注目されず、基礎研究、応用研究がともに盛んになったのは1970年代になってからである。その頃、小林謙二氏が「液晶の分子論的考察は今始まったばかりである。」と云われた。確かに昨夏開かれた第8回国際液晶会議ではその成果が伺えたが、液晶の分子論的解明はまだ程遠いと云える。

液晶は文字通り等方的液体と3次元結晶との中間に存在する相であり、液体の秩序相であり、固体の無秩序相とも考えられる。従って、分子間の相互作用の研究には好都合の材料である。しかし、液晶の対称性は低く、次節で述べるような回折パターンから液晶の構造、さらに、分子間相互作用の性質を知することは固体の場合に比べてかなり困難で、液晶の構造的な研究が遅れた。

ここでは液晶の構造を中心に、液晶の相転移、ダイナミックスなどについてその問題点を述べる。なな、液晶の一般的な性質については優れた教科書^{1,2,3,4)}、ハンドブック⁵⁾があるので参照されたい。

2. X線回折パターン

液晶は従来その1次元的な棒状分子の配列から3種類の相に分類されている。即ち、ネマティック相、コレステリック相、スメクティック相である。ここではこれらの各相のX線回折パターンについておおざっぱに述べる。

ネマティック相では第1図(a)に示したように分子の重心の位置は無秩序であるが、その配向方向は揃っている。典型的な例はパラアゾキシアニソール(略称PAA),

で $121^{\circ}\text{C} \sim 133^{\circ}\text{C}$ の温度領域でネマティック液晶である。

その回折パターンは所謂ハロー散乱のみである。しかし、等方的液体の場合のハロー散乱(第1図(b)参照)とは異なり、分子の長軸方向には回折強度を与えない。なお液晶分子には反磁性楕円体とみなされるものが多く、長軸方向の帯磁率はそれと垂直方向の帯磁率より大きいのが普通で、磁場 H 方向に分子の長軸が揃う。従って、X線回折実験は磁場下で行うのが常道である。

コレステリック相はネマティック相の一種と考えられ、配向方向がラセン的な配置をとる。そのピッチは Z 軸と垂直方向に2000分子位、分子の短軸の直径を $3\text{\AA}$ とすれば約 $6000\text{\AA}$ なので、X線回折パターンはネマティック相の場合とほとんど同じである。

スメクティック相は第2図に示したように、配向秩序のほか、1次元的な並進秩序をもつ層状構造である。層内の分子配列の様相によりスメクティック相は8種類ほどあってスメクティックA相、スメクティックB相……、スメクティックH相と名付けられている。そのうち最も簡単なものは第2図(a)に示したスメクティックA相で、分子の長軸は層面に垂直(Z 方向)に配向している。各層内の重心の位置は無秩序で2次元の液体と考えられ

第1図 (a)ネマティック相の分子配列と、そのX線回折パターン。(b)等方的液体の分子配列とその回折パターン。回折パターンは紙面に垂直にX線が入射した場合を示す

第2図 (a)スメクティックA相の分子配列とそのX線回折パターン。(b)スメクティックC相の分子配列とその回折パターン。入射X線の方法は紙面に垂直

る。この相の回折パターンには層間隔に対応したブラッグ反射が現われる($q_0=2\pi/d$)。勿論、層内の分子間距離に由来したハロー散乱がブラッグ反射と垂直方向に観測される。各層内で分子がZ方向に配向し、かつ、六方最密構造をとる場合がありスメクティックB相と呼ばれている。また第2図(b)にはスメクティックC相の分子配向とX線回折パターンを示したが、この相では分子の長軸はZ方向に一致せず ϕ だけ傾いているので、ブラッグ反射の方向とハロー散乱の方向は直角ではない。スメクティックC相では層内の並進対称性はないが、分子の長軸がZ軸から傾いたまま層内で分子が六方最密構造をとる場合がありスメクティックH相と呼ばれている。その他のスメクティック相については不確定な点も多いので省略するが、必要ならばレビュー⁹⁾もあるので参照されたい。

以上簡単に液晶相のX線回折パターンを紹介したが、実際は同じ相と云われていても物質によって回折パターンはかなり異なる。例えば、ネマティック相でもかなり強い長軸方向のハロー散乱が低角で見つかる物質もある⁹⁾。また、スメクティック相のブラッグ散乱もその高調波成分が見つかる物質もある⁷⁾。なお、一般的に云って液晶はドメインを造りやすく、例えばスメクティックC相はその構造から強い磁場のもとでも単一ドメインでは存在せず、複雑な回折パターンを示す⁹⁾。

3. スメクティック相のブラッグ散乱の正体は

前節では簡単にスメクティック相ではブラッグ散乱が観測されると述べたが、結晶による通常のブラッグ散乱とは全く異ったものである。例えば、典型的なスメクティックA相をもつオクチルオキシシアノビフェニル(略称8 OCB)のX線散乱強度分布を第3図に示した⁹⁾。 $q_{||}$ とはブラッグピーク点を(0, 0, $q_0=2\pi/d$)、 d は層間距離、としたときのZ方向の波動ベクトルの成分で、実際にはブラッグ点を $2\theta-\omega$ スキャンして測定する。Geの単色器、及び、Geの検波器を用いて分解能を半値幅で $4.3 \times 10^{-4} \text{\AA}^{-1}$ まであげて測定した結果である。バックグラウンドは等方的液体の散乱強度である。実線は散漫散乱を含む通常の結晶のブラッグ散乱強度分布であるが、スメクティック相のブラッグ散乱の方がはるかに幅が広いことが分る。(縦軸は対数目盛であることに注意) 詳しくこのプロファイルを解析してみると、 $|q_{||}|$

第3図 スメクティックA相のX線回折プロファイル($q_{||}/Z$)⁹⁾. 縦軸は対数目盛. 実線は3次元結晶のブラッグ散乱(熱散漫散乱を含む)のプロファイル

$q_0 > 0.001$ の範囲で

$$I(0, 0, q_{||}) \propto (q_{||} - q_0)^{-2} \quad (1)$$

で実測値を再現できることが分った。またブラッグ点を $q_{||}$ と垂直方向 $q_{\perp}$ にスキャンしてみると、 $|q_{\perp}| > 0.001$ の範囲で

$$I(q_{\perp}, 0, q_0) \propto q_{\perp}^{-4} \quad (2)$$

で記述できる強度分布になる。このことはブラッグ点 $(0, 0, q_0)$ が特異点となって強度が発散していることを意味する。

昔、パイエルス¹⁰⁾とランダウ¹¹⁾は1次元の密度波やスピン系では有限温度で秩序相は実現せず、揺ぎの2乗振幅は系のサイズが大きくなれば対数発散することを指摘した。スメクティックA相はこのランダウ-パイエルス系の出現とは見なせないか。ランダウによれば、密度関数が

$$\begin{aligned} \rho &= \rho(z) \\ &= \text{一定 (x, y 方向)} \end{aligned} \quad (3)$$

で表わされる液体を考えると、 z 方向の変位場は

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} U(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (4)$$

で与えられ、調和近似の範囲で励起モード $U(\mathbf{q})$ による自由エネルギーの変化は

$$\Delta F = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} |U(\mathbf{q})|^2 [B(q_{||} - q_0)^2 + K(q_{\perp}^2)^2] \quad (5)$$

となる。従って、エネルギーの等分配則をもちいて、揺ぎの2乗平均は

$$\langle |U(\mathbf{q})|^2 \rangle = k_B T / [B(q_{||} - q_0)^2 + K(q_{\perp}^2)^2] \quad (6)$$

となり、 $(0, 0, q_0)$ で特異点を持ち、積分 $\int \langle |U(\mathbf{q})|^2 \rangle d q_{||} d(q_{\perp}^2)$ は $\mathbf{q} \rightarrow (0, 0, q_0)$ で対数発散することになる。(6)式はスメクティックA相の散乱強度の実験式(1), (2)に一致する。即ち、スメクティック相のブラッグ散乱は通常の長距離秩序によるのではなく、ランダウ-パイエルス系の揺ぎが発散した状態によるものと考えられる。しかし、スメクティック相は有限温度で、かなりの温度領域で実現し、次節で述べるように、 $(0, 0, q_0)$ の強度の温度変化は秩序パラメーターの役割をすることから、ランダウ-パイエルス系としてスメクティック相を考えるのは早合点であり、さらに詳細な実験的、理論的研究が要請される。

4. 液晶の構造相転移

2節で述べた液晶の各相は1つの液晶物質で出現する場合が多く、普通ネマティック相が高温で、次にスメクティック相が現われる。ここではネマティック-スメクティック相転移を中心にその機構について述べる。

液晶の分子配列から分るように、ネマティック相では分子の配向秩序が、スメクティック相では並進秩序が各相の秩序変数である。第4図に秩序変数の温度依存性を示す¹²⁾。液晶分子間に異方的な4重極-4重極相互作用が働くとして、計算されたもので、よく実験事実を説明することができる。並進秩序がネマティックス

第4図 配向、及び並進秩序変数の温度変化¹²⁾

メクティック相転移温度 T_2 で連続的に現われているのは近似のためで、1次転移もある。並進秩序変数の温度変化はスメクティック相におけるX線のブラッグ散乱の強度変化から実験的に得られ、先に述べた8 OCBでも図ようになる。配向秩序度の方はX線よりむしろ、屈折率、NMR の方が有効である。

ところで、ネマティック相でスメクティック相の秩序変数はゼロであるが、その揺ぎの2乗振幅は観測される。例えば、オクチルオキシベンジリデントリジン (略称 OBT) は

結晶 $\xrightarrow{69.8^\circ\text{C}}$ スメクティック A $\xrightarrow{70.1^\circ\text{C}}$ ネマティック $\xrightarrow{77.6^\circ\text{C}}$ 等方的液体

の相転移をひきおこすが、ネマティック相で、第5図に示すようにスメクティック相のブラッグ反射が観測される点 $(0, 0, q_0)$ 近傍で比較強いX線散漫散乱が見える¹³⁾。散漫散乱強度は温度上昇とともに減少し、これは典型的な臨界現象として整理でき、

$$I(0, 0, q_{\parallel}) \propto T/[(T - T_2) + B(q_{\parallel} - q_0)^2] \quad (7)$$

で実測値をほぼ再現できる。このような臨界散乱は他のスメクティック-ネマティック相転移でも観測されており^{14, 15)}、臨界指数が T_2 直上で超流動 He の指数と一致すると云う議論¹⁶⁾もあるが、(7)式でほぼ説明できる。

第5図 ネマティック相におけるスメクティック秩序変数の揺ぎによるX線散漫散乱強度分布 ($q_{\parallel}/Z$)¹³⁾

5. 液晶相転移は超流動相転移と似ているか

液体の相転移として知られているのは量子液体 ^4He の超流動2次相転移だけである。もし液晶の構造相転移を液体の相転移とみなすならば、液晶相転移は全く新しい現象である。周知の如く、 ^4He に ^3He を加えていくとある特定の ^3He の濃度で2次相転移が1次相転移に変る所謂三重臨界点 (トリクリティカルポイント) がある。ここではこの三重臨界点が液晶相転移にもあることを紹介する¹⁷⁾。

ネマティックスメクティック A 相転移をひきおこす $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (略称 nS5), $n=7\sim 12$, の一連の液晶のうち、 $n=8, 9, 10$ の比熱測定の結果を第6図¹⁷⁾に示した。n が大きくなるとネマティックスメクティック A 転移温度 T_2 が上るとともにピーク値が大きくなる。なお、低温側に弱い転移が見えるがスメクティック A

第6図 nS5 の比熱¹⁷⁾。大きいピークがネマティックスメクティック A 転移

一スメクティックC転移で、ここでは触れない。第6図からも分るように、 $n \leq 8$ では2次相転移、 $n \geq 10$ では1次相転移であることがはっきりしており、 $n \cong 9$ が三重臨界点であろうと考えられる。これは $^4\text{He}-^3\text{He}$ 三重臨界点が温度- ^3He の濃度平面で存在するように、液晶では温度- n 平面で存在すると考えてもよい。

第3図ではネマティックスメクティック相転移は2次相転移になっているが、配向秩序変数と並進秩序変数のカップリングの強さによって1次相転移とすることができる。即ち、自由エネルギーを次のように与える。

$$\Delta F = A_0(T - T_2)|u|^2 + \frac{1}{2}B_0|u|^4 - C|u|^2\Delta S + (1/2\chi)\Delta S^2 \quad (8)$$

ここで u はスメクティック並進秩序変数、 $S = \langle \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \rangle$ はネマティック配向秩序変数、 θ は分子の長軸と配向方向(第1図のZ方向)のなす角、である。 $\Delta S = S - S_0$ で、 S_0 は並進秩序がないときの S の値である。 $B, C, \chi > 0$ として $\partial\Delta F/\partial\Delta S = 0$ を計算すると、 $\Delta S = C\chi|u|^2$ となり、結局、

$$\Delta F = A_0(T - T_2)|u|^2 + \frac{1}{2}B|u|^4, \quad B = B_0 - \frac{1}{2}C^2\chi \quad (9)$$

を得る。 χ はネマティック感受率で、配向秩序の度合の関数で、ネマティック相の温度領域が広いと $\chi(T_2)$ は小さく、4次の係数 $B > 0$ で2次相転移となる。逆にネマティック相の温度領域が狭いと $\chi(T_2)$ は大きく、 $B < 0$ となる場合があり1次相転移が期待される。三重臨界点は $B = 0$ 、即ち $\chi(T_2) = 2B_0/C^2$ のときおこる。カップリング定数 C の強弱でも三重臨界点を議論することができるが、nS5系では実際に n が大きくなるにつれてネマティック相の温度領域が狭くなっている、ネマティック-等方的液体転移点は n にほとんどよらないので感受率 χ の大きさが三重臨界点を生むと考えられる。

液晶の相図において、普通は高温相がネマティックで、低温相がスメクティックであるが、2種の液晶の混晶の場合、例えば8OCBと6OCBの場合、ネマティックスメクティック相温度が6OCBの濃度とともに降下していくだけでなく、ある濃度で再びネマティック相転移が出現する場合があり、リエントラントネマティック相と呼ばれている¹⁸⁾。また、単一の液晶でも、高圧下でリエントラントネマティック相が出現する¹⁹⁾ことを付け加えておく。

6. 強誘電液晶の構造

液晶が強誘電性を示さないかと多くの研究がなされた。低次元磁性体と同じく、低次元誘電体の研究には格好のサンプルである。ここでは最も多くの報告があるDOBAMBCと呼ばれるカイラル分子の液晶

の強誘電性について述べる。分子構造からも分るように $\text{C}=\text{O}$ などが双極子モーメントをも

ち、分子の長軸と垂直方向の分極が現れる。従ってこの分子が長軸のまわりに回転してスメクティックA相の構造をとる場合は自発分極は現れない。DOBAMBC(+)の相転移は

で、スメクティックC*、及びH相が強誘電相である。ここで注意しなくてはならぬことは、固体の強誘電相とはかなり違うことである。即ち、第7図にスメクティックC*相の各層が外部電場によってどのように変化するかを示したが、電場がかかっていない場合、層内で分子の長軸がZ方向にヘリカル構造をとり、その周期は数千分子といわれている^{20,21)}。電場 E をx方向(紙面に垂直方向)にかけていくと、ヘリカル構造はくずれて E 方向に分極をもつ分子の数が増え、さらに強い電場をかけると普通のスメクティックC相になり、分極はすべて E 方向に揃う。この場合の自発分極の大きさは約10 nC/cm²である²²⁾。勿論、磁場をかけて分子の配向を揃え、自発分極を出すこともできる²³⁾。

以上のことから分るように、強誘電性はスメクティックC相の分子配向にひきずられて生じる。従って自由エネルギーは

$$\Delta F = \frac{1}{2} \chi^{-1} P^2 + a P \Phi + \frac{1}{2} b (T - T_0) \Phi^2 + \frac{1}{4} c \Phi^4 \quad (10)$$

と書いてよい。ここで、 χ は感受率、 P は分極、 Φ はスメクティックC相の傾き角、 a は一種のピエゾ定数である。安定条件から

$$P = -a \chi \Phi \quad (11)$$

$$\Phi = \{B(T_c - T)\}^{1/2} \quad (12)$$

が得られる。但し、 $B = b/c$ 、 $T_c = T_0 + a^2 \chi / b$ である。これから、 P と Φ が比例関係にあることが分るが、実験²⁴⁾も第8図に示した様に(9)式を裏付けている。

なお、ラセミ体DOBAMBC(±)では強誘電性はなく、スメクティックA—スメクティックC転移は1次転移の様相を示し、先に述べたように4次の係数の符号の反転が期待され、DOBAMBC(±)ではラセミ体を作る何らかの秩序パラメータと傾き角のカップリングによると考えられる²⁴⁾。

7. 液晶の動的構造

今までの話はすべて液晶の静的な性質についてであったが、ここでは動的性質について触れてみる。例として一番最初にあげたネマティック液晶PAAの中性子散乱の結果を紹介する。

第7図 電場によるヘリックスの応答。電場の反転によって分極方向(紙面に垂直)も反転する

第8図 強誘電液晶の傾角 Φ 、分極 P の温度変化²⁴⁾

最も素朴な関心は液晶に集団励起があるかどうかである。最初完全に重水素化した PAA の中性子非弾性散乱によって、有限の波数ベクトル（方向は分子の長軸と垂直）で極小値をもつフォノンのような分散関係が見つかり話題になったが²⁵⁾、その後の詳細な実験ではフォノンのような集団励起はなく、固体の相転移で観測されるようなソフトフォノンは存在しないとされている²⁶⁾。

第9図 (a)ネマティック液晶におけるハロー散乱強度の時間相関²⁶⁾。
(b)そのフーリエ変換 $P(\omega)$ ((13)式)²⁶⁾

一方、ネマティック液晶に温度勾配をつけると対流や乱流が生じることが知られている²⁷⁾。しかも、乱流が起り始める臨界温度勾配 ΔT_c が存在し、一種の相転移とみなすことができる。この相転移の研究は最近中性子散乱の実時間測定によって急速に進展した。PAA に温度勾配を $\Delta T = 0.450^\circ\text{C}$ だけつけてハロー散乱のピーク強度の時間相関 $\langle I(0)I(t) \rangle$ を測定した結果を第9図(a)に示す²⁸⁾。ハロー散乱の時間変化 $I(t)$ だけを見ればたいした変化は見られないが、分子の配向と分子の流れにカップリングがあるため強度の時間相関には時間的なある周期構造が見られる。従って、そのフーリエ変換、即ち、スペクトル強度

$$P(\omega) = \int \langle I(0)I(t) \rangle \exp[i\omega t] dt \quad (13)$$

は第9図(b)のように、 $\omega_0 = 0.062\text{Hz}$ でピークをもつ。まわりのピークは多重線で ω_0 の周波数変調 $\cos[\omega_0 t + a \sin(\omega t)]$ からきている。なお n 番目の多重線の振幅はベッセル関数の2乗 $J_n^2(a)$ で与えられる。いろいろな温度勾配 ΔT で中性子散乱強度の時間相関を測定し、 ω_0 を ΔT の関数としてプロットすると第10図のようになり²⁸⁾、

$$\omega_0 = 0.039\epsilon^{1/2}, \quad \epsilon = \Delta T - \Delta T_c. \quad (14)$$

で整理できる。 $\Delta T_c = 0.0024^\circ\text{C}$ である。この結果はレーリー・ベナール転移²⁹⁾の非線型ソフトモードとして整理され、非平衡定常状態の散逸構造、渦構造の研究として興味をもたれている。

また、ネマティック液晶に電場を印加すると液晶分子がどのような効果をうけ、液晶構

第10図 振動数 ω_0 の温度差 ($\epsilon = \Delta T - \Delta T_c$) プロット²⁸⁾

造が時間とともにどのように変化するかを TOF 中性子線回折で調べた実験がある³⁰⁾。これによると、PAA のネマティック相で、電場印加後約 12 msec で第 1 ハロー散乱強度が極大値をもつこと、第 2 ハローの強度分布の幅が狭くなり、等方的液体の第 2 ハロー散乱パターンと似てくることが分った。これは電場印加により分子配向相関がなくなったことを意味し、ネマティック液晶に電場をかけると光の透過率が下ると云う巨視的現象の微視的解釈と云える。

8. 生体液晶の構造

DNA 溶液が液晶構造であることは周知のことであり、液晶の存在が植物学者によって発見された³¹⁾ことから分るように、生物と液晶は深いかわりあいをもつ。即ち、液晶は液体のように振舞い、かつ、熱、電磁場などの外場に敏感に応答し、物質代謝、情報伝達的一端をになっている。生体の各組織の液晶の役割についてはすぐれた教科書^{1,32)}を参照されたい。ここでは、生体液晶の最も簡単な構造であり、人工的にも造られる脂質の構造に触れておく。脂質のような有機化合物の溶液はその分子配列から光学的異方性を示し、リोटロピック液晶と呼ばれている。なお、前節までの液晶はすべて加熱熔融によって出現した液晶で、サーモトロピック液晶と呼び区別されている。

周知の如く、脂質分子は親水性の極性部分と疎水性の無極性炭化水素鎖からなる。従って、水溶液中では親水基が水と接触するように脂質分子の配向が定まり液晶構造をとる。例えば、パルミチン酸カリの水溶液、所謂、石鹼水、ではある濃度、ある温度で第 11 図に示したような液晶構造をとる。黒丸は親水基を示し、黒丸から出ている折れ曲った尾は疎水基の炭化水素鎖を示す。(a) 図はニート相と呼ばれ、脂質相と水の相が交互に配列したラメラ構造でスメクティック相に似ている。(b) 図はミドル相と呼ばれ、脂質分子

第11図 パルミチン酸カリと水の系における液晶構造
(a)ニート相。(b)ミドル相

は柱状に集り、六方格子(2次元)を組む。いずれの場合も親水基は水との境界に存在している。これらの液晶相は濃度や温度に依存し、ニート相とミドル相の中間体も存在する。

なお、脂質の相転移が生体膜で見つかりかなりミクロな分子構造の解釈がなされている³³⁾。また、自己増殖能力をもつ大きさが $1000\text{\AA}$ 程度の微生物がいて、細胞内は DNA、リボ核酸、リボソーム、蛋白質などが入っているが、その表面には細胞壁がなく、蛋白質と脂質とからなる細胞膜で外界と接している。このため生体膜の研究には恰好の生物で、その液晶の構造相転移は「生きている状態」と深い関係にあると云われている³⁴⁾。

9. 円盤状分子の液晶構造

前節までの液晶分子はすべて棒状分子(1次元的)であるが、最近円盤状分子(2次元的)の液晶相が見つかり^{35,36,37,38)}、ディスコティック液晶と呼ばれている。例えば、トリフェニ

レン核のエステル

では $n=7$ の場合 $66^\circ\text{C} \sim 126^\circ\text{C}$ でディスコティック相が現れる．分子の対称性は3回対称であるが，ほぼ円盤とみなすことができる．この円盤が積み重なって円筒をなし，円筒が先に述べたミドル相のように六方格子（2次元）を組む．なお，円盤の法線方向に関する秩序があつて重心の位置がランダムなネマティック状のディスコティック相も見つかっている³⁹⁾．なおディスコティック液晶については最近詳しい解説がでたので参照されたい⁴⁰⁾．

10. おわりに

液晶の静的，動的構造を主にX線を用いて調べた結果について述べてみたが，まだまだ不確定なところが多すぎる．特に，スメクティック相の各相については現在整理段階である⁴¹⁾．まして液晶の分子論的考察は始ったばかりと云うべきであろう．

編集委員から原稿依頼を受けたときには第2節のみを詳しく書くつもりでいたが，不確定な事が多すぎ，液晶の最近の話題を拾った報告になり，与えられた表題がかなり拡張されたこと，また各節が問題提起で終ったことをお詫びする．最後に，多くの有益な助言を頂いた中津和三，吉光浩二，丸山信義各氏に厚く感謝します．

参考文献

- 1) 立花，小林，舛林，鈴木，本多，鋤柄，「液晶」共立出版（1972）．
- 2) P. G. de Gennes : *The Physics of Liquid Crystal*, Clarendon Press (1974).
- 3) G. H. Brown ed. : *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press, **1** (1975), **2** (1976), **3** (1978), **4** (1979).
- 4) S. Chandrasekhar : *Liquid Crystals*, Cambridge Univ. Press (1977).
- 5) H. Kelker and R. Hatz : *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie (1979).
- 6) L. V. Azaroff : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 73 (1980).
- 7) J. Stamatoff, P. E. Cladis, D. Guillon, M. C. Cross, T. Bilash and P. Finn : *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1509 (1980).
- 8) C. R. Safinya, M. Kaplan, J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, D. Davidov and J. D. Litster : *Phys. Rev.* **A21**, 4149 (1980).
- 9) J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, J. D. Litster and C. R. Safinya : *Phys. Rev. Lett.* **26**, 1668 (1977).
- 10) R. E. Peierls : *Helv. Phys. Acta* **7** Suppl. 1181 (1934).
- 11) D. Ter Haar ed. : *Collected Papers of L. D Landau*, Gordon and Breach (1965).
- 12) K. K. Kobayashi : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 137 (1971).
- 13) W. L. McMillan : *Phys. Rev.* **A7**, 1673 (1973).

- 14) W. L. McMillan : Phys. Rev. **A7**, 1419 (1973).
- 15) H. Terauchi and R. Ohnishi : J. Phys. Soc. Japan **42**, 929 (1977) ; H. Terauchi : J. Phys. (Paris) **40**, C3-401 (1979).
- 16) J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, M. Kaplan, J. D. Litster and R. Sofinya : Phys. Rev. Lett. **39**, 352 (1977) ; J. D. Litster, J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, S. S. Dana, D. Davidov, F. Garcia-Golding, M. Kaplan, C. R. Safinya and R. Schaetzing : J. Phys. (Paris) **40**, C3-339 (1979).
- 17) D. L. Johnson, C. Maze, E. Oppenheim and R. Reynolds : Phys. Rev. Lett. **34**, 1143 (1975) ; D. Brisbin, R. DeHoff, T. E. Lockhart and D. L. Johnson : Phys. Rev. Lett. **43**, 1171 (1979).
- 18) J. D. Litster, C. W. Garland, K. J. Lushington and R. Schaetzig, Paper presented at 8th International Conference on Liquid Crystals, Kyoto (1980) ; to be published in Mol. Cryst. Liq. Cryst.
- 19) P. Cladis, R. K. Bogardus, W. B. Daniels and G. N Taylor : Phys. Rev. Lett. **39**, 720 (1977).
- 20) R. B. Meyer : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **40**, 33 (1977).
- 21) R. Blinc and B. Zeks : Phys. Rev. **A18**, 740 (1978).
- 22) J. Hoffman, W. Kuczynski and J. Malecki : Mol. Cryst Liq. Cryst. **44**, 287 (1978).
- 23) A. Michelson : Phys. Rev. Lett. **39**, 464 (1977).
- 24) H. Terauchi, T. Kohigashi and N. Maruyama : Solid State Commun. **31**, 241 (1979) ; H. Terauchi : Paper presented at 8th International Conference on Liquid Crystals, Kyoto (1980) ; to be published in Mol. Cryst. Liq. Cryst.
- 25) H. M. Conrad, H. H. Stiller and R. Stockmeyer : Phys. Rev. Lett. **36**, 264 (1976).
- 26) N. Niimura, H. B. Møller and T. Riste : Phys. Scripta **18**, 157 (1978).
- 27) H. B. Møller and T. Riste : Phys. Rev. Lett. **34**, 996 (1975).
- 28) K. Otnes and T. Riste : Phys. Rev. Lett. **44**, 1490 (1980) ; A. M. Pedersen and T. Riste : Z. Phys. **B37**, 171 (1980).
- 29) I. Prigogin : *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Process*, John Wiley (1967) ; E. Palm : Annu. Rev. Fluid Mech. **7**, 39 (1975).
- 30) N. Niimura : J. Phys. Soc. Japan **47**, 2039 (1979).
- 31) F. Reintzer : Monatshefte für Chemie **9**, 421 (1889).
- 32) G. H. Brown and J. J. Wolken : *Liquid Crystals and Biological Structures*, Academic Press (1979).
- 33) K. Furuya and T. Mitsui : J. Phys. Soc. Japan **46**, 611 (1979) ; H. Kimura and H. Nakano : J. Phys. Soc. Japan **46**, 1695 (1979).
- 34) 岩柳, 杉浦 : 応用物理 **40**, 539 (1971).
- 35) C. Destrade, M. C. Mondon, J. Malthete : J. Phys. (Paris) **40**, C3-17 (1979).
- 36) C. Destrade, M. C. Mondon and N. H. Tinh : Mol. Cryst. Liq. Cryst. **49**, L-169 (1979).
- 37) S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiba, K. A. Suresh, N. V. Madhusudana, S. Kumar, R. Shashidhar and G. Venkatesh. J. Phys. (Paris) **40**, C3-120 (1979).
- 38) A. M. Levelut : J. Phys. (Paris) **40**, L-81 (1979).
- 39) N. H. Tinh, C. Destrade and H. Gasparoux : Phys. Lett. **72A**, 251 (1979).
- 40) 徂徠 : 化学 **35**, 526(1980).
- 41) A. de Vries : Paper presented at 8th International Conference on Liquid Crystals, Kyoto. (1980) ; to be published in Mol. Cryst. Liq. Cryst.