# 第3章 物質の構造

統計物理学ではたいてい一様な物質の物性を扱う.そのようなものの代表は気体,液体,固体なので,その特徴を簡単に説明する.他にも一様な物質の様態として非晶質のガラスや液体と固体の間に位置する液晶などがあり,これらについてもごく簡単に触れる.さらにこの枠に入らないものとして,フラクタル構造や関連した物質として鎖状高分子についても簡単に紹介する.

### 3.1 気体と液体

気体と液体はともに並進対称性,回転対称性をもった,巨視的には一様な物質の 状態である.並進対称性は,系が無限に広がっているとしたとき,任意のRに対し 位置rの様子と位置r + Rの様子が区別できないことを意味する.原点のまわりで の回転対称性は, $\mathcal{R}$ を任意の回転操作として,位置rの様子と位置 $\mathcal{R}r$ の様子が区 別できないことを意味する.

[密度と密度の相関関数]

並進対称性があれば物質の密度は

$$\langle \hat{n}(\boldsymbol{r}) \rangle = \langle \hat{n}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}) \rangle$$
 (3.1)

Rは任意だからR = -rととれば $\langle \hat{n}(r) \rangle = \langle \hat{n}(0) \rangle$ , つまり位置rの密度は原点0と同じで, あらゆる点の密度が一定ということになる.密度の相関関数は,R = -rとして

$$C_{nn}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = C_{nn}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}, \boldsymbol{r}' + \boldsymbol{R})$$
  
=  $C_{nn}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}', \boldsymbol{0})$  (3.2)

と相対座標のみの関数となる . (フーリエ変換については 2.2 参照 .) 回転に対しては

$$C_{nn}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') = C_{nn}(\mathcal{R}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'))$$
  
=  $C_{nn}(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)$  (3.3)

であり,結局,相対距離のみの関数である.

[2体分布関数と可逆仕事]

2体分布関数 $g(m{r},m{r}')$ は,

$$\langle \hat{n}(\boldsymbol{r}) \rangle \langle \hat{n}(\boldsymbol{r}') \rangle g(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \langle \sum_{i} \sum_{j \neq i} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{i}) \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_{j}) \rangle$$
$$= N(N-1) \langle \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{1}) \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_{2}) \rangle$$

$$= N(N-1) \frac{\int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \,\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1) \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}_2) e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)}}{\int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \, e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)}}$$
(3.4)

と書けるが,これは2原子を無限遠からゆっくりと運んでくる仕事と関係がある.粒子1に粒子2から働く力の平均は

$$-\langle \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{1}} U \rangle \boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2} \text{ fixed} = \frac{-\int d^{3}\boldsymbol{r}_{3}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_{1}} e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}, \boldsymbol{r}_{3}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}{\int d^{3}\boldsymbol{r}_{3}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}, \boldsymbol{r}_{3}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}}$$

$$= \frac{\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{1}} \int d^{3}\boldsymbol{r}_{3}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}, \boldsymbol{r}_{3}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}{\int d^{3}\boldsymbol{r}_{3}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}, \boldsymbol{r}_{3}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}}{e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}, \boldsymbol{r}_{3}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}}$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{1}} \ln \int d^{3}\boldsymbol{r}_{1}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})} \delta(\boldsymbol{r}_{1}^{\prime} - \boldsymbol{r}_{1}) \delta(\boldsymbol{r}_{2}^{\prime} - \boldsymbol{r}_{2})}{e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}}$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{1}} \ln \left[ N(N-1) \frac{\int d^{3}\boldsymbol{r}_{1}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} \delta(\boldsymbol{r}_{1}^{\prime} - \boldsymbol{r}_{1}) \delta(\boldsymbol{r}_{2}^{\prime} - \boldsymbol{r}_{2}) e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}}{\int d^{3}\boldsymbol{r}_{1}^{\prime} \cdots d^{3}\boldsymbol{r}_{N}^{\prime} e^{-\beta U(\boldsymbol{r}_{1}^{\prime}, \dots, \boldsymbol{r}_{N}^{\prime})}} \right]$$

$$= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{1}} \ln g(\boldsymbol{r}_{1}, \boldsymbol{r}_{2}) \qquad (3.5)$$

と2体相関関数の対数の $r_1$ での微分で表される.上の式の下から2行目は, $g(r_1, r_2)$ の式になるよう $r_1$ によらない定数を勝手に付け加えてある.この関係を積分して,この力のポテンシャル $V_{\text{eff}}$ を求めれば

$$V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = -\int_{\infty}^{\boldsymbol{r}_1} d\boldsymbol{r}_1' \cdot \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1'} \ln g(\boldsymbol{r}_1', \boldsymbol{r}_2)$$
$$= -\frac{1}{\beta} \ln g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$$
(3.6)

つまり  $m{r}=m{r}_1-m{r}_2$ に対し,2体分布関数が液体中での力のポテンシャル  $V_{
m eff}$  で表せる.

$$g(\boldsymbol{r}) \sim e^{-\beta V_{\text{eff}}(\boldsymbol{r})} \tag{3.7}$$

V(r) は他の粒子がないとしたときの粒子間の裸の2体ポテンシャルである.

[分子間相互作用とそのモデル]

液体中での分子間相互作用は2体力で近似できる.ここでは簡単のために球対称 なポテンシャルを考えることにする.系のポテンシャルエネルギーは

$$U(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} V(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|)$$
(3.8)

である.分子間力の最も典型的なよく使われるモデルは,Lennard-Jones ポテンシャルで

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$
(3.9)



図 3.1: Lennard-Jones ポテンシャル.

と表される (図 3.1) . 第1項の斥力ポテンシャルは, Pauli 原理による電子の排他効果によるもので $r \leq \sigma$ での具体的な形はあまり重要ではない.第2項の引力は電子状態の量子ゆらぎで現れる双極子モーメント相関によるエネルギー低下を起源とする van der Waarls 力である. 一方の分子がゆらぎによって双極子モーメントを持ったときに他方の分子にゆらぎによる逆向きのモーメントが生じ, 平均としてエネルギーが低下するという効果である.

全系のエネルギーは

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = N \langle \frac{p^2}{2m} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j(\neq i)} \langle V(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j|) \rangle$$
(3.10)

だが,この第2項は

$$\frac{1}{2}N(N-1)\langle V(|\boldsymbol{r}_{1}-\boldsymbol{r}_{2}|)\rangle = \frac{1}{2}N(N-1)\frac{1}{V}\int d^{3}r \,V(r)g(r) \\
= \frac{1}{2}N(N-1)\frac{1}{V}\int_{0}^{\infty}4\pi r^{2}dr \,V(r)g(r) \quad (3.11)$$

となり,結局

$$\langle \hat{\mathcal{H}} \rangle = \frac{3}{2} N k_{\rm B} T + \frac{1}{2} N n \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \, V(r) g(r) \tag{3.12}$$

が得られる.

[剛体球とその結晶化]

気体のモデルとして最も基本的なものは理想気体である.現実の稀薄な気体は理 想気体に弱い分子間相互作用が入ったものとして記述できる.これに対し,ある意 味で液体の最も基本的なモデルとも呼べるのが剛体球 (hard sphere)系である.剛体 球とは次のポテンシャルを持つものをいう (図 3.2(a)).

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} = \infty & \text{for } r \le r_0 = 2a, \\ = 0 & \text{for } r \ge 0 \end{cases}$$
(3.13)

剛体球系ではエネルギーは運動エネルギーだけであり,温度の違う系も,たとえ ば粒子の速度を平均の速さを尺度に測れば,全く同等である.低温の系は高温の系



図 3.2: (a) 剛体球のポテンシャル (破線は希ガス分子のポテンシャル). (b) 剛体球 系の2体分布関数 (P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, 'Principles of condensed matter physics', (Cambridge, Cambridge, 1995) より).

をスローモーションにしただけのものである. 位相空間で言えば

$$\begin{cases}
Q_i = q_i \\
P_i = \frac{p_i}{\sqrt{2mk_{\rm B}T}}
\end{cases}$$
(3.14)

とすれば, 6N 個の変数  $\{P_i, Q_i\}$  でどの温度の系も同じように記述できる.よって 系を実質的に特徴づける巨視変数は密度だけである.通常,剛体球の占める体積  $V_{\rm hs}$ を全体積で割った体積充填率  $\sigma = V_{\rm hs}/V$  が使われる.図 3.2(b) に示したように,充 填率の変化と共に2体分布関数が変化する.近距離でみられる振動は,ちょうど球 が接触する位置に粒子がきて,殻状の構造ができるからである.

シミュレーションによれば剛体球をランダムにつめた最密充填構造では $\sigma = 0.638$ , これは規則的な最密充填構造であるhcp(hexagonal close packed)やfcc(face-centered cubic)結晶構造の $\sigma = 0.7405$ よりもかなり小さい.つまりランダムにつめていくと, こんな低密度で動きが取れなくなってしまうのである.ところが実際には剛体球系 を圧縮していくと $\sigma = 0.495$ で1次相転移を起こし $\sigma = 0.545$ のfcc結晶になること が分子動力学シミュレーションで発見された.これはAlder 転移と呼ばれ,計算機 シミュレーションによって重要な物理現象が発見された最初の例である.



図 3.3: 理想気体と剛体球の自由エネルギー (a). 右下がりが理想気体,実線が剛体球気体,破線が剛体球固体.(b)2相共存部分の拡大図.



図 3.4: Alder 転移の固液共存状態 (B. J. Alder and T. E. Wainwright, 'Phase transition in elastic disks', Phys. Rev. **127**, 359 (1962)).

Alder 転移はいろいろな意味で当時の常識を覆した.パチンコ球を箱に入れてゆ すればきれいに並ぶから,分かってみれば常識にかなった当然の現象なのだが,当 時は驚きをもって迎えられたようだ.まず,この転移では液相(気相と呼んでもよ い)よりも,固相の方がエントロピーが大きいことに注意しよう.この系のエネル ギーは運動エネルギーだけなので,液相と固相の温度が等しければエネルギーは等 しい.固体になるのは液体より自由エネルギーが低いからであり,それはエントロ ピーが大きいことを意味する.剛体球系には引力がないから,固体は引力によって 最もエネルギーの低い状態になったものだ」というそれまでの素朴な思い込みも打 ち破った.

問題:液相より固相の方がエントロピーが大きいことを微視的な立場から説明せよ.

# 3.2 固体(結晶)

固体の構造や性質,とくに電子状態については「物性」の講義で詳しく学ぶだろうから,ここでは構造についての基本的なことのみを要約しておく.

[結晶の周期性]

日常用語としての「固体」は弾性的で硬いものを指すが,物理ではガラスのよう な非晶質のものは含めず,結晶構造を持つもののみを指す.結晶とは原子や分子が 周期的に並んだ状態で,特定の並進ベクトルに対してのみ並進対称性を持つ.つま り,無限系で,特定の方向と距離だけ系をずらせば元の状態と重なると言うことで ある.

通常の結晶では原子の平均位置は

$$\mathbf{R}_{\{l_i\}} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \tag{3.15}$$

と表せる.ここで  $\{l_i\} = \{l_1, l_2, l_3\}$  は整数の組である.基本格子ベクトル  $\{a_i\}$ の選び方は一意的ではない (図 3.5).

結晶の並進ベクトルは

$$\boldsymbol{T} = \boldsymbol{R}_{\{l_i\}} - \boldsymbol{R}_{\{l'_i\}} \tag{3.16}$$

となる T すべてであり,周期的な並進対称性を持つと言う意味は

$$\langle \hat{n}(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{T}) \rangle = \langle \hat{n}(\boldsymbol{r}) \rangle$$
 (3.17)



図 3.5: 逆格子の基底ベクトルのとりかたは一意的ではない.

ということである.

[逆格子]

結晶の並進ベクトルTに対し,波数空間で

$$e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{T}} = 1 \tag{3.18}$$

となる G は波数空間での格子点をなす.この格子を逆格子 (reciprocal lattice) と呼ぶ.波数空間で逆格子基本ベクトルを

 $\boldsymbol{b}_1 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)}, \quad \boldsymbol{b}_2 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_2 \cdot (\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1)}, \quad \boldsymbol{b}_3 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2}{\boldsymbol{a}_3 \cdot (\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2)} \quad (3.19)$ 

と定める.すると

$$\boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \tag{3.20}$$

だから,任意の $m_1$ , $m_2$ , $m_3$ に対し

$$G = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \tag{3.21}$$

として得られる Gは, R(またはT) との内積が

$$(l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3) \cdot (m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3) = 2\pi(l_1m_1 + l_2m_2 + l_3m_3) \quad (3.22)$$

となるので,確かに(3.21)は逆格子ベクトルである.

結晶中では (3.17) 式の密度をはじめ,いろいろな量の平均値が周期関数になっている.これらの結晶格子の周期を持つ関数 f(r) は逆格子ベクトルの波数のフーリエ級数として表せる.つまり f(r + T) = f(r) ならば

$$f(\boldsymbol{q}) = \int d^{3}r f(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}$$
  
$$= \sum_{\boldsymbol{T}} \int_{\text{unit cell}} d^{3}r f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{T})}$$
  
$$= \sum_{\boldsymbol{T}} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{T}} \int_{\text{unit cell}} d^{3}r f(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{T}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}$$
(3.23)

である.ここで

$$\sum_{\boldsymbol{T}} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{T}} \begin{cases} = N_{\text{cell}} = \frac{V}{V_{\text{cell}}} & \text{for } \boldsymbol{q} = \boldsymbol{G} \\ = 0 & \text{for } \boldsymbol{q} \neq \boldsymbol{G} \end{cases}$$
(3.24)

だから

$$f(\boldsymbol{q}) = V \sum_{\boldsymbol{G}} \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{G}} f_{\boldsymbol{G}} \stackrel{V \to \infty}{\Longrightarrow} (2\pi)^3 \sum_{\boldsymbol{G}} \delta(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{G}) f_{\boldsymbol{G}}$$
(3.25)

となる.ただしここで

$$f\boldsymbol{q} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{unit cell}} d^3 r \, f(\boldsymbol{r}) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}}$$
(3.26)

である.結局, $f(m{r}+m{T})=f(m{r})$ ならば

$$f(\boldsymbol{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} f(\boldsymbol{q}) e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} = \sum_{\boldsymbol{G}} f(\boldsymbol{G}) e^{i\boldsymbol{G}\cdot\boldsymbol{r}}$$
(3.27)

と書ける.とくに密度については

$$\langle \hat{n}(\boldsymbol{r}) \rangle = \sum_{\boldsymbol{G}} \langle \hat{n}(\boldsymbol{G}) \rangle e^{i \boldsymbol{G} \cdot \boldsymbol{r}}$$
(3.28)

である.

[理想的結晶での散乱]

全ての原子が格子点  $\{R_i\}$  に静止しているような理想的な結晶による散乱を考えよう. (2.6) 式から散乱振幅は

$$\langle \boldsymbol{k} | U | \boldsymbol{k}' \rangle = U_{a}(\boldsymbol{q}) \sum_{i} e^{-i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{i}}$$
$$= V \sum_{\boldsymbol{G}} U_{a} \boldsymbol{G} \,\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{G}}.$$
(3.29)

ただしここで $U_{aG} = U_{a}(G)/V_{cell}$ であり,  $\sum_{i} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{i}} = N\delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{G}}$ を使った. 散乱断面積は

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim V^2 \sum_{\boldsymbol{G}} |U_{a\boldsymbol{G}}|^2 \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{G}}$$
(3.30)

であり,散乱ベクトルが逆格子ベクトルに一致したときのみ,体積の2乗に比例した非常に強い散乱が起きることが分かる.これが Bragg 散乱であり,すべての原子からの散乱が干渉によって強めあう.弾性散乱だから  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ なので

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{G}$$

$$\mathbf{k}'|^2 = |\mathbf{k}|^2 + |\mathbf{G}|^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}$$

$$(3.31)$$

である.これより

$$2\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{G} = |\boldsymbol{G}|^2, \tag{3.32}$$

あるいはGに対応する面間隔を $d_{m_1,m_2,m_3}$ と書けば

$$\frac{2}{\lambda}\sin\theta = \frac{1}{d_{m_1,m_2,m_3}}\tag{3.33}$$

というよく知られた Bragg 反射の条件が得られる.

[一般の結晶での散乱]

微分散乱断面積を決める構造因子は

$$S(\boldsymbol{q}) = \frac{1}{V} I(\boldsymbol{q}) = S_{nn}(\boldsymbol{q}) + \frac{1}{V} |\langle \hat{n}(\boldsymbol{q}) \rangle|^{2}$$

$$= S_{nn}(\boldsymbol{q}) + \frac{1}{V} \left| \int d^{3} r e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \langle \hat{n}(\boldsymbol{r}) \rangle \right|^{2}$$

$$= S_{nn}(\boldsymbol{q}) + \frac{1}{V} \left| V \sum_{\boldsymbol{G}} \langle \hat{n}_{\boldsymbol{G}} \rangle \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{G}} \right|^{2}$$

$$= S_{nn}(\boldsymbol{q}) + V \sum_{\boldsymbol{G}} |\langle \hat{n}_{\boldsymbol{G}} \rangle|^{2} \delta_{\boldsymbol{q},\boldsymbol{G}}$$

$$\rightarrow S_{nn}(\boldsymbol{q}) + (2\pi)^{3} \sum_{\boldsymbol{G}} |\langle \hat{n}_{\boldsymbol{G}} \rangle|^{2} \delta(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{G}) \qquad (3.34)$$

となる.散乱は $|\langle \hat{n}_{G} \rangle|^{2}$ に比例する Bragg ピークと密度ゆらぎによる散漫散乱 (diffuse scattering) の和になる.

結局,散乱断面積

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim |U_{\rm a}(\boldsymbol{q})|^2 V S(\boldsymbol{q}) \tag{3.35}$$

の第1因子は一般にqの増大とともに小さくなり, S(q)はq = Gに $\delta$  関数的ピークを持つ.

### 3.3 液晶とガラス

ほとんどの物質は,気体,液体,固体の3状態を持つが,物質によってはこれに 分類できない一様な状態を持つ.

[液晶——異方性を持つ液体]

液体と固体の中間的な性質を持つ一様な物質の状態として液晶 (liquid crystal) が ある.一般に液晶を構成するのは異方性の強い棒状の分子で,液体に近い運動をす る.たとえば MBBA(N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline) と呼ばれる分子は 図 3.6 のような構造を持っている.これらの分子は棒状で,長軸の長さl,短軸の長 さaの回転楕円体をしていると考えてモデル化できる.MBBA分子は回転対称性も 反転対称性も持っていないが,液体状態では熱運動のため平均的にこれらの対称性 を持つと見なせる.回転楕円体の軸方向の単位ベクトル $\hat{n}$ をダイレクター (director) とよぶ. $\hat{n} \ge -\hat{n}$ は同一視してよい.

液晶では,その対称性に応じいろいろな状態が区別されるがその代表的なものを 紹介する.棒状分子は高温の液体状態では,分子の方向は全く任意であるが,温度 が下がると,分子の重心位置は全くランダムでも分子の向きがそろってくる.秩序 変数としては

$$S = \langle (\hat{\boldsymbol{n}} \cdot \hat{\boldsymbol{z}})^2 - \frac{1}{3} \rangle = \langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \rangle$$
(3.36)

$$CH_3O - CH = N - C_4H_9$$

図 3.6: MBBA(N-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン).

を選ぶのがよい. $S \neq 0$ となったものをネマティク (nematic) 液晶と呼ぶ.このとき でも液体と同じく  $\langle n(\mathbf{r}) \rangle = \text{const.}$ で,分子の重心位置についての並進対称性は維持 されている.

スメクティク (smectic) 液晶では分子の配向だけでなく重心位置が周期性を持つ. つまり

$$\langle n(\boldsymbol{r}) \rangle \approx n_0 + 2n \boldsymbol{q}_0 \cos(q_0 z)$$

$$(3.37)$$

のような周期性が現れる.ここで周期は分子の長さと同程度である:  $q_0 \approx 2\pi/l$ .これを反映して構造因子には

$$S(\boldsymbol{q}) \approx |\langle n_{\boldsymbol{q}_0} \rangle|^2 (2\pi)^3 \left( \delta(\boldsymbol{q} - q_0 \hat{\boldsymbol{z}}) + \delta(\boldsymbol{q} + q_0 \hat{\boldsymbol{z}}) \right)$$
(3.38)

といった項が現れ,散乱強度にもピークが見られる.ただし正確に言えば,このような1次元的周期構造は安定ではなく熱ゆらぎのために壊される.その結果,秩序は準長距離秩序(quasi-long-range order)で,ピークはデルタ関数ではなくべき乗で発散する準Braggピーク(quasi Bragg peak)になり,高調波のピークはみられない.このことは密度変化が正弦波的であることを意味している.ネマティク相からスメクティク相への転移は2次転移であり,液体から固体への転移が1次転移であることと対照的である.

#### [ガラス―流れない硬い液体]

絶対零度の剛体球系のひとつの状態として,ランダムに剛体球を詰め込んだ状態 が想像できる.もし非常な急速冷却が可能であれば,結晶状態を達成する余裕もな く液体状態がそのまま固まったものができるだろう.希ガスのような丸い分子では ガラスを作るのは困難だが,SiO<sub>2</sub>(シリカ)のようなものではこのような構造をとり やすい.ガラス状態は空間的な周期性を持たない.またエネルギー的には有利な状 態ではないから準安定であり,非常に長い時間がたつと結晶秩序が局所的には生じ うる.

温度を下げたときにガラス転移と呼ばれる急激な変化によって液体状態からもろく砕けやすいガラス状態に変化する.ガラス転移は通常の熱平衡状態間の相転移ではなく、冷却速度を遅くするとガラス転移の温度 Tg は低下する.ガラス転移は未だによく分かっていない現象の一つだが、この講義ではこれ以上触れない.

# 3.4 一様でない物質---フラクタル, 鎖状高分子---

これまで考えてきたのは,1原子より大きなスケールで見れば一様なものばかり である.しかし,近年,大きな分子や分子の一様でない集合体が物理学の対象とし



図 3.7: フラクタル図形. (a) 拡大と縮小による二つの作り方, (b) Sierpinskiのガス ケット (T. Vicsek, *Fractal Growth Phenomena*, (World Scientific, Singapore, 1992) より), (c) Koch 曲線.

て注目されるようになった.そもそも生体を作る蛋白質は分子量が10万と言った巨 大な分子である.生命を代々つないでいく遺伝子を担うヒトのDNAも,塩基対が 数千万から3億個近くつながった高分子で,細胞の核内に折りたたまれている.ひ とつの細胞内のDNAをつないで,まっすぐ伸ばせば2メートルという巨視的な長 さになる.このような高分子の構造はそれ自体が固体などの集合体に相当する自由 度を持っている.ここでは物質の一様でない集合状態としてフラクタル構造を取り 上げる.

### 3.4.1 フラクタル

[フラクタル構造]

フラクタル (fractal) とは, Mandelbrot によって創始された概念で,自己相似性 (self-similarity)を持つ幾何学的対象をさす.ある幾何学的対象の一部を拡大または 縮小したときに,元とよく似たパターンになるものをこう呼ぶのである.ある簡単 な規則にしたがって生成されるパターンの例を図3.7に示す.図を見れば生成法は 明らかであろう.これらに劣らず重要なのは自然界に現れるランダムでフラクタル 的なパターンで,大河の分岐パターン,多くの樹木の枝ぶりなどがそれである.図 3.8に示したのはイオン化傾向の違いによる金属の析出現象である<sup>1</sup>.薄いセルのな かに硝酸銀溶液と銅板を入れておくと,イオン化傾向の違いから銅が溶解し変わり に銀が析出する.このとき一様には析出せず,いったん析出した物質の先端に凝集 しやすいので,枝分かれしながら,銀樹の森が成長する.巨木も,木の一枝も,森 の下草のような小さな木もよく似た形態を持っている.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>S. Miyashita, Y. Saito and M. Uwaha, J. Cryst. Growth **283**, 533 (2005).



図 3.8: 2次元的銀樹と格子気体からの凝集体左側は硝酸銀水溶液から銅板への銀の 金属葉の析出.溶質濃度は (a) 0.04 mol/ $\ell$ , (b) 0.06 mol/ $\ell$ .右側は格子気体からの固 体の成長のシミュレーション.格子点あたりの気体密度は (c)  $n_g = 0.1$ , (d)  $n_g = 0.15$ . 系の大きさは  $1024 \times 900$ .

[フラクタル次元]

フラクタル構造を特徴づける量にフラクタル次元 (fractal dimension) がある.通 常の幾何学的対象は,1次元であれば,それを物理的に実現する質量*M* は長さ*l*の1 乗に比例し,2次元であれば長さの2乗に,3次元であれば3乗に比例する.つまり

$$M \sim l^{d_{\rm f}} \tag{3.39}$$

であって,指数  $d_f$  が対象となるものの空間次元 d に他ならない.これを少し違うや り方で表現する.あるパターンを大きさ bの単位 (たとえば線分,正方形,立方体な ど) で覆うのに N(b) 個必要だとしよう.この単位となるものの大きさ (さしわたし) を  $\alpha$  倍にすると,必要な単位の数は, $N/\alpha^{d_f}$  個必要である.

$$b \to b' = \alpha b \qquad \Rightarrow \qquad N \to N' = \frac{N}{\alpha^{d_{\rm f}}}$$
(3.40)

この  $d_f$  は,通常の幾何学的図形では,図形の埋め込まれた空間次元で決まっている. しかし図 3.7 に示したような図形は,埋め込まれている空間は紙の表面の 2 次元だが, 図形を覆うのに必要な単位図形の数という意味の次元  $d_f$  は 2 より小さい.図 3.7(a) 図形 (Viscek の雪片)では長さの単位を 1/3 にすると覆うのに必要な数は 5 倍になる. (3.40) 式より  $\alpha^{d_f}$  は

$$\alpha^{d_{\rm f}} = \left(\frac{b'}{b}\right)^{d_{\rm f}} = \frac{N}{N'} \tag{3.41}$$



図 3.9: DLA の成長 . 粒子数がそれぞれ , (a) 約 100 , (b) 約 1000 , (c) 約 10000 の ときのパターン .

であり,フラクタル次元 d<sub>f</sub> は

$$d_{\rm f} = -\frac{\ln(N'/N)}{\ln(b'/b)} = \frac{\ln 5}{\ln 3} = \frac{1.6094}{1.0986} = 1.465$$
(3.42)

となる.これと同じようして,フラクタル次元は,つながり方の上では2次元的な Sierpinski ガスケット (図 3.7(b)) では  $d_{\rm f} = \ln 3/\ln 2 = 1.0986/0.6931 = 1.585$ ,1次 元的な Koch 曲線 (図 3.7(c)) では  $d_{\rm f} = \ln 4/\ln 3 = 1.3863/1.0986 = 1.262$ となっている.

[凝集クラスター]

自然界によくみられるフラクタル的凝集パターンをモデル化した成長モデルに拡 散律速凝集モデル (diffusion-limited aggregation: DLA) がある<sup>2</sup>. DLA は計算機上 の成長モデルで,動かない固体粒子を置いておき,その周りに一つの粒子をランダ ムウォークさせる.この拡散粒子は固体に接触すると固化する.固化したら次の拡 散粒子を,固体の周りにランダムに一つだけ放ち,その固化を待つ.この操作を繰 り返すと,図 3.9 のような枝分かれした固体 (凝集体) ができ上がる.これは図 3.8 のような溶液からの成長を,点状の種の場合に理想化したもので,溶液が低濃度の 極限に相当する.銀樹の森の下草の植生をいろいろな拡大率で観察しても,相関長 より小さいスケールでは様子がかわらないフラクタルの特徴を持っている(図 3.10). DLA クラスターのフラクタル次元は d = 2では  $d_f = 1.71$ であることが知られてい る.この理想化された DLA のフラクタル次元が,図 3.8 の成長速度の溶液濃度依存 性や成長パターンを支配することも分かっている.

### 3.4.2 高分子

[高分子の構造]

鎖状高分子は,単位となるモノマーが鎖のようにつながったもので,ある程度の 大きさを単位としてみれば自由に折れ曲がれるとみなすことができる,これを鎖の ようなものとしてモデル化しよう.少し極端だが,全く自由な鎖と思えば(理想鎖高 分子),図3.11のようなモデルを考えてもよい(図は2次元で格子上にのみ分子が存

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>C.-H. Lam: http://apricot.ap.polyu.edu.hk/~lam/dla/dla.htmlのJAVA アプレットで体験できる.



図 3.10:2次元的銀樹の森の下草の植生.

在するとした).一端を原点に固定すれば,他端の位置は

$$\boldsymbol{R}_N = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{a}_i \tag{3.43}$$

この平均は,異なるセグメントの向きには全く相関がないという条件

$$\langle \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_i \rangle = a^2 \delta_{ij} \tag{3.44}$$

を使って計算すれば

$$\langle \boldsymbol{R}_N \rangle = \boldsymbol{0} \tag{3.45}$$

である.これは対称性から明らかであろう.分子の終端が原点からどのくらいはなれているかというと

$$\langle \boldsymbol{R}_{N}^{2} \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{N} \boldsymbol{a}_{i}\right)^{2} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} \left\langle \boldsymbol{a}_{i} \cdot \boldsymbol{a}_{j} \right\rangle = \sum_{i=1}^{N} a^{2} = Na^{2} \equiv R_{0}^{2}$$
(3.46)

と計算され,この距離 $R_0$ は鎖の長さのルートに比例する: $R_0 = \sqrt{N}a$ .

このモデルでの鎖の端の位置の分布を求めよう.原点に固定された端からn 個目の単位が位置rにくる確率をP(r, n)とすると,隣の単位の位置との関係から

$$P(\mathbf{r},n) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} P(\mathbf{r}-\mathbf{a},n-1)$$
  
= 
$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} \left( P(\mathbf{r},n-1) + \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{\partial P(\mathbf{r},n-1)}{\partial x_{\alpha}} a_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \frac{\partial^{2} P(\mathbf{r},n-1)}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} a_{\alpha} a_{\beta} + \cdots \right)$$
  
= 
$$P(\mathbf{r},n-1) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{3} \sum_{\beta=1}^{3} \frac{\partial^{2} P(\mathbf{r},n-1)}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \frac{1}{3} a^{2} \delta_{\alpha\beta} + \cdots$$
(3.47)

である.ここで  $\langle a_{\alpha} \rangle = 0$  と  $\langle a_{\alpha} a_{\beta} \rangle = (a^2/3) \delta_{\alpha\beta}$ を使った.よって n が大きければ連続変数とみなして

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{r},n)}{\partial n} = \frac{a^2}{6} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P(\boldsymbol{r},n)$$
(3.48)



図 3.11: 正方格子上のランダムウォーク.

という式が得られる.これをひとつの粒子の拡散みて, $P(\mathbf{r},n)$ をその位置 $\mathbf{r}$ での存在確率と考えれば,一歩進むに要する時間が $\Delta t$ ならば, $n = t/\Delta t$ だから (3.48)式は,普通の拡散方程式

$$\frac{\partial P(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 P(\boldsymbol{r},t)$$
(3.49)

となり,拡散係数 D は

$$D \equiv \frac{a^2 \Delta t}{6} \tag{3.50}$$

と表される.(3.48)式の,端が原点にあること

$$P(\boldsymbol{r},0) = \delta(\boldsymbol{0}) \tag{3.51}$$

を境界条件にする解は

$$P(\mathbf{r}, n) = \left(\frac{3}{2\pi n a^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2na^2}\right)$$
(3.52)

の Gauss 分布である.

[問題] (3.52) 式が (3.48) 式の解であることを示せ.

[高分子の自由エネルギー]

次に理想鎖の自由エネルギーを求めよう.格子上で考える.n歩でrまで行く場合の数を $W_n(r)$ とすれば,zを最近接格子点の数として

$$\sum_{\boldsymbol{r}} W_n(\boldsymbol{r}) = z^n \tag{3.53}$$

エントロピーを評価すれば, (3.52) 式を使って

$$S_{n}(\mathbf{r}) = k_{\rm B} \ln W_{n}(\mathbf{r})$$

$$= k_{\rm B} \ln (z^{n} P(\mathbf{r}, n))$$

$$= S_{n}(\mathbf{0}) - k_{\rm B} \frac{3r^{2}}{2na^{2}}$$

$$\equiv S_{n}(\mathbf{0}) - k_{\rm B} \frac{3r^{2}}{2R_{0}^{2}}$$
(3.54)

となる.これから自由エネルギーとして

$$F(\mathbf{r}) = E - TS = F(\mathbf{0}) + \frac{3}{2} \frac{k_{\rm B}T}{R_0^2} r^2$$
(3.55)

が得られる.鎖の端の位置に関して Hook の法則が成り立っていることに注意しよう. 現実の高分子は分子間に短距離斥力が働き,同じ位置に二つの分子がくることはない.これを排除体積効果と呼ぶ.排除体積効果の働く体積を  $\phi$ とし,このことを考慮して高分子鎖の広がりを評価してみよう.高分子が半径 R の領域に一様に広がっているとすると,すべての単位が重ならない配置の割合 p は二つが重ならない確率の積で

$$p \approx \left(1 - \frac{\phi}{R^3}\right)^{N(N-1)/2}$$
$$= \exp\left[\frac{N(N-1)}{2}\ln\left(1 - \frac{\phi}{R^3}\right)\right]$$
$$\approx \exp\left(-\frac{N^2}{2}\frac{\phi}{R^3}\right)$$
(3.56)

となる.場合の数は理想鎖に比べてこの分だけ減少する.つまり排除体積効果によって

$$\Delta S = k_{\rm B} \ln p = -\frac{k_{\rm B}}{2} \frac{N^2 \phi}{R^3}$$
(3.57)

だけエントロピーが減少し,自由エネルギーは

$$F \approx \frac{3}{2} \frac{k_{\rm B}T}{R_0^2} R^2 + \frac{k_{\rm B}T}{2} \frac{N^2 \phi}{R^3} \\ \sim k_{\rm B}T \frac{R^2}{Na^2} + k_{\rm B}T \phi \frac{N^2}{R^3}$$
(3.58)

という形の r 依存性を持つ.自由エネルギーを最小にする大きさは  $R^5 \sim \phi a^2 N^3$  で与えられる.この結果,分子数と広がりの関係として

$$R \propto N^{3/5} \tag{3.59}$$

が得られる (この関係は Flory によって最初に得られた).排除体積の効果によって 指数が 1/2 から 3/5 に増加したのである.この指数は,自己排除的ランダムウォー クのシミュレーションで得られている値,0.588 とよい一致を示す.

[問題] この指数は一般の空間次元 d では 3/d + 2 であることを示せ.

[高分子のフラクタル性]

高分子鎖をランダムウォークの軌跡とみなすと,これは一種のフラクタルである. 理想鎖の場合,p個のモノマーをまとめてひとつの単位とみなすと,この単位の大きさは $a' = \sqrt{p}a$ で,構成要素の単位の数がN' = N/pであるランダムウォークとみなせる.ユニットの大きさを $\alpha = \sqrt{p}$ 倍してユニット数が $\alpha^{d_{\rm f}} = 1/p$ になったのだから,フラクタル次元は空間次元によらず $d_{\rm f} = 2$ である.

高分子のこうした特徴は2体分布関数に現れる.ある分子から半径rの距離以内 にある分子数を N(r) とすれば,規格化していない2体分布関数は

$$g(r) \sim \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN(r)}{dr} \sim \frac{1}{r^2} r^{d_{\rm f}-1} \sim \frac{1}{r^{3-d_{\rm f}}}$$
 (3.60)

となる.2体分布関数はべき乗則  $g(r) \sim r^{-\alpha}$ を満たすなら構造因子は

$$S(q) \sim \int d^d r g(r) e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \sim \int dr \, r^{d-1} \frac{1}{r^{\alpha}} e^{-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}} \sim q^{\alpha-d} \int dx \, x^{d-1-\alpha} e^{-ix} \qquad (3.61)$$

となって,波数の $\alpha - d = -d_{\rm f}$ 乗に比例する.理想鎖ならば $d_{\rm f} = 2$ より

$$S(q) \sim \frac{1}{q^2} \tag{3.62}$$

であり,排除体積効果があれば $d_{\rm f} = 5/3$ なので

$$S(q) \sim \frac{1}{q^{5/3}}$$
 (3.63)

となる.

これらのべき乗則の振舞いは高分子溶液の散乱実験で検証されている.現実には 理想鎖は存在しないが,高分子と溶媒の相互作用を取り入れると実効的な排除体積 が変化し,ある条件の下で理想鎖的な振舞いも観測される.