

## 液晶の熱力学

筑波大学 齋藤一弥

### 1. 物性科学のための熱力学

熱力学を非平衡状態（実際には非平衡定常状態）へ拡張することに、近年、精力的に取り組んでいる田崎によれば、熱力学は「マクロな系の平衡状態の諸性質、平衡状態のあいだの遷移とそれに伴うエネルギーの流れに関して、普遍的かつ定量的に厳密に成立する法則をまとめた理論体系」<sup>1)</sup>である。ここでは時間も限られるので、液晶を含む物質科学において必要とされる熱力学を復習する。

#### 1.1 ギブズエネルギー

マクロな系は非常に多数の基礎粒子から構成されているにもかかわらず、平衡状態においてはごく少数のパラメータを指定することで性質を記述することができる。熱力学は、こうした記述に必要な量（熱力学量）の関係を表している。

温度  $T$  と圧力  $p$  を独立変数とする日常的な状況では、ギブズエネルギー ( $G$ ) と呼ばれる熱力学量が、特別に重要である。 $G$  はエンタルピー  $H$  とエントロピー  $S$  を用いて  $G = H - TS$  と表すことができる。

$G$  には次の三つの性質がある。

- A.  $T$  と  $p$  を独立変数とした熱力学系のすべての情報をすべてもつ<sup>1)</sup>。
- B.  $T$  と  $p$  を一定に保った条件下における平衡状態では  $G$  が最小となる。
- C.  $T$  と  $p$  が共通の 2 状態の間の変化に必要な、 $pV$  仕事以外の最小仕事である<sup>2)</sup>。

すなわち、ある種の自由エネルギーとしての意味を持つ。

物質科学における熱力学の応用は、多くの場合、平衡条件（上記の B）と関係している。すなわち、与えられた条件の下で  $G$  が最小になる状態を知ろうとするのである。

$G$  は実験的には熱容量測定を通じて決定される。通常の実験では定圧とも定積（定容）とも異なる条件の熱容量が得られるが、それらは大変よい近似で定圧熱容量 ( $C_p$ ) と考えることができる。定圧熱容量を積分することにより  $H$  と  $S$  を得ることができる。

$$H = \int C_p dT$$

$$S = \int \frac{C_p}{T} dT = \int C_p d(\ln T)$$

#### 1.2 相転移の分類

物質の性質が均一の時、その均一な部分を総称して相という。物質の三態（気相、液相、固相）が代表的である。 $G$  が小さい方が安定であるから、ある外部パラメータを境に  $G$  の大小が入れ替わると

---

<sup>1)</sup> このような性質を持つ熱力学関数を「完全な熱力学関数」とか「熱力学特性関数」という。

<sup>2)</sup> 温度が共通の 2 状態間に対しては、ヘルムホルツエネルギー  $F$  が ( $pV$  仕事も含めた) 最小仕事を与える。

き、安定相も入れ替わる。こうして起きる相の変化を相転移という。外部パラメータに対して安定相が何であるかを示す図を相図あるいは相安定図という。相図は実験結果の解釈にとって必須であるが、安定相のみを表示するのが普通である。液晶では準安定相（後述）が現れる場合も多い。注意が必要である。

相転移の分類としてはエーレンフェストによる熱力学的分類が広く使われている。この分類では、ギブズエネルギーの微分の連続性・不連続性に注目し、 $(n-1)$ 回微分までが連続で $n$ 回微分がはじめて不連続になる相転移を $n$ 次相転移という。

$(\partial G/\partial T)_p = -S$  および  $(\partial G/\partial p)_T = V$  であるから、1次相転移ではエントロピーや体積が一般に不連続になる。この不連続な変化量をそれぞれ相転移エントロピー ( $\Delta_{\text{trs}}S$ )、相転移体積 ( $\Delta_{\text{trs}}V$ ) という。相転移エントロピーは相転移エンタルピー（転移熱、 $\Delta_{\text{trs}}H$ ）と  $\Delta_{\text{trs}}S = \Delta_{\text{trs}}H / T_{\text{PT}}$  の関係があるので ( $T_{\text{PT}}$  は相転移温度)、1次相転移はいわゆる潜熱を持つ。1次相転移の圧力依存性に対してはクラペイロンの式

$$\frac{dp_{\text{PT}}}{dT_{\text{PT}}} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{PT}}\Delta_{\text{trs}}V}$$

が成立する。1次相転移は二相のギブズエネルギーが偶然交差した場合と考えることができる。相転移点の「先」にも元の相が存在するので過熱や過冷却が起きる。実験的には、ヒステリシスの確認が1次相転移の最も確実な証拠になる。

後述の通り、相転移の微視的機構の解明のためには、相転移点におけるエンタルピーやエントロピーの変化量より、相転移温度の周辺で生じる過剰な熱容量の寄与も含めてこれらを考えた方がよい。また、実験的に両者を区別するのが困難であるという事情もある。こうした理由から文献には相転移エンタルピー・相転移エントロピーとして潜熱によるものだけでなく、過剰な熱容量による寄与を含めたものが報告されている場合がある。これは、 $\Delta_{\text{trs}}H$  や  $\Delta_{\text{trs}}S$  とは別の量である。注意が必要である。

2次相転移ではエンタルピーや体積は連続であるが、熱容量 ( $C_p$ )、体積熱膨張率 ( $\alpha$ )、等温圧縮率 ( $\kappa_T$ ) が不連続になる。クラペイロンの式の代わりにエーレンフェストの式

$$\frac{dp_{\text{PT}}}{dT_{\text{PT}}} = \frac{\Delta C_p}{T_{\text{PT}}V\Delta\alpha} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T}$$

が成立する。1次相転移と違って、2次相転移はギブズエネルギーの交差と考えることができず、過熱や過冷却は起こり得ない。「ヒステリシス」が観測されたとすると試料中の温度勾配の存在など、実験上の誤りである。

### 1.3 ランダウの相転移論

相転移では2相に違いがあるから、一方の相（以下、高対称相という）で0、他方（低対称相）で有限値となるような量を考えることができる。これをオーダーパラメータ（秩序変数）という。Landauは相転移点の近傍ではオーダーパラメータが小さいことに注目し、高対称相の熱力学ポテンシャル（ここではギブズエネルギー $G_H$ ）をオーダーパラメータ $s$ で展開した。

$$G_H - G_0 = \sum A_i s^i$$

ここで  $A_i$  は展開係数である。平衡状態ではギブズエネルギーが最小であるから、高対称相のギブズエ

エネルギーを最小にするオーダーパラメータは  $s = 0$  でなければならない。一方、低対称相と高対称相の違いがそのオーダーパラメータの大きさだけで区別されるなら、同じギブズエネルギーの最小を与えるオーダーパラメータの値が有限値になったと考えられる。すなわち、図1のようにになっているはずである。

これを表すには、 $A_1 = 0$  が必要であり、さらに転移温度  $T_c$  で  $A_2$  の符号が変わる必要がある。すなわち、 $T > T_c$  で  $A_2 > 0$ 、 $T < T_c$  で  $A_2 < 0$  である。これを満足するように  $A_2$  にのみ温度依存性を仮定すると、オーダーパラメータや熱力学関数諸量の温度依存性を計算することができる。このような相転移の取り扱いをランダウの相転移論とかランダウの（相転移の）現象論という。

ギブズエネルギーのオーダーパラメータによる展開では、高対称相と低対称相の対称性に強い制約がある<sup>2)</sup>。たとえば、単純な強誘電体の相転移（強誘電相転移）では、展開において奇数次の項は許されない。この場合、4次までの展開で十分であれば相転移は2次相転移になる。一方、ネマチック液晶から等方性液体への相転移では3次の項が許されるため、相転移は必ず1次相転移になる。

適当なオーダーパラメータで熱力学ポテンシャルを展開するというランダウ理論の精神は、液晶の連続体理論に繋がり、種々の解析に利用されている。詳しくは教科書<sup>3)</sup>を参照されたい。

#### 1.4 ガラス転移

ギブズエネルギー  $G$  を適当な座標（分子配置など）の関数としてプロットしたとき図2が得られたとする。aやbのように極小となっている状態が平衡状態であり、固体であれば異なる結晶相に対応する。bの方がaよりもギブズエネルギーが大きいので、bはaに対し準安定であるという。

曲線が傾きを持つcのような状態は、ギブズエネルギーが極小でないために自発的に変化が起こるはずで、非平衡状態である。しかし、分子運動が遅くなって観測時間内に系が平衡に到達できなくなると、あたかもcにある状態が“安定”に存在しているように見えてしまう。この“安定”な状態がガラス状態であり、ガラス転移は平衡状態から非平衡状態への移行という特異な現象である。ガラス転移現象の研究では観測時間が極めて重要であり、それが長いほど低いガラス“転移点”が得られることになる。このような挙動は時間（あるいは周波数）に依存した実験によって確認することができる。

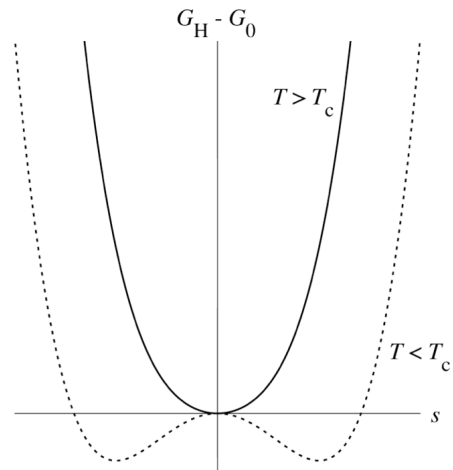


図1. オーダーパラメータ  $s$  の関数としてのギブズエネルギー。  
 $T_c$  は転移温度

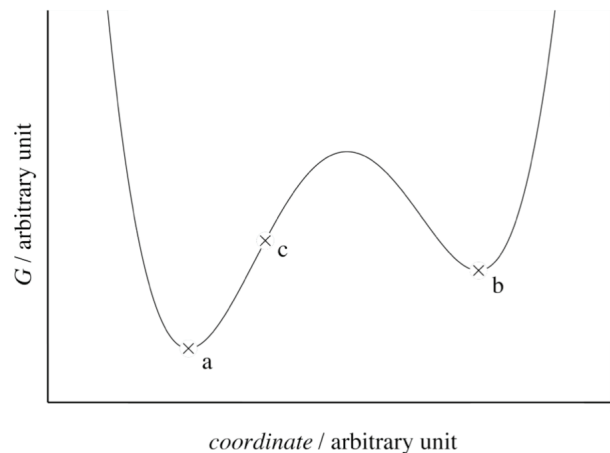


図2. 平衡状態と非平衡状態。

現実の物質は複雑な分子からなるのが普通であり、多数の自由度をもっている。このため、よく知られた液体の急冷で得られるガラス状態（液体急冷ガラス）だけでなく、液晶のガラス状態（ガラス性液晶<sup>4)</sup>、結晶中の分子配向の乱れの凍結によるガラス状態（ガラス性結晶）、分子内運動の凍結によるガラス状態など、様々なものを考えることができる。また、同じ物質が（異なる自由度に関係した）複数のガラス転移を起こす場合もある。

### 1.5 多成分系の取り扱い

複数の成分からなる系（多成分系）においても平衡条件は  $G$  が最小と表現できるから、多成分系の  $G$  を組成の関数として書き表すことができればよい。成分には相互作用が働くので、単位物質質量 (1 mol) あたりの成分  $i$  の  $G$  ( $G_m$ ) を用いて  $G = \sum G_m$  と書くことはできない。ところが、系の  $G$  を物質質量で微分した

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

を導入すると、 $G = \sum \mu_i$  と書くことができる。  $\mu_i$  を成分  $i$  の化学ポテンシャルという。混合物中の成分  $i$  のもつギブズエネルギー（単位物質質量あたり）という意味を持っている。こうした扱いによって、多成分多相系における平衡の条件<sup>3</sup>やギブズの相律<sup>4</sup>、あるいは化学反応が起こる系における化学平衡<sup>5</sup>を論じることができる。

リオトロピック液晶のような多成分系における相転移については次の点に注意する必要がある。一般には同じ組成を持つ二相が共存することは無い。このため、たとえば温度変化による「相転移」では、有限の温度幅の二相共存領域を跨がねばならない。この場合でも相転移の進行途上である二相共存領域の外では相転移の前後で同じ組成の相を考えることができる。したがって、その機構を考える上で、相転移と考えることは有用であろう。

### 1.6 物質科学とエントロピー

熱力学において不可逆性を特徴づける量として導入されたエントロピーは、Boltzmann によって微視的状態数 ( $W$ ) と  $S = k_B \ln W$  と関係していることが明らかにされた。これをボルツマンの式という。この性質を明瞭に示す例として秩序-無秩序転移をあげることができる。二つの状態しかとらないイジング (Ising) スピン系では系の次元や相互作用の符号・大きさを問わず、完全に無秩序な状態（高温）では 1 粒子あたり  $k_B \ln 2$  とい

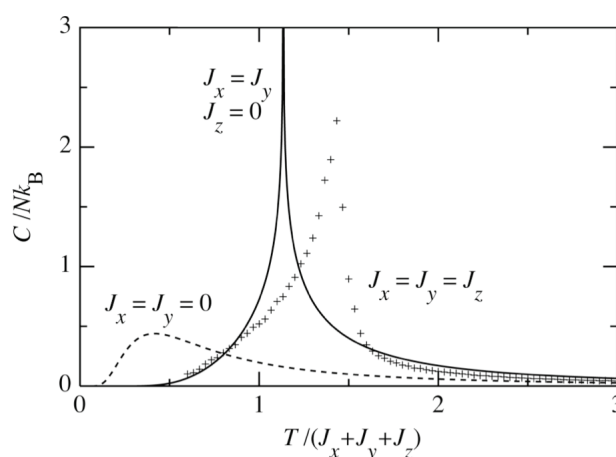


図 3. 単純格子上的異方性イジングモデルの熱容量の温度依存性.

<sup>3</sup> どの相においても化学ポテンシャルが一定であること。

<sup>4</sup> 系の熱力学的自由度  $f$ , 成分の数  $c$ , 相の数  $p$ , 場の変数 (温度, 圧力など) の数  $l$  の関係  $f = c - p + l$ .

<sup>5</sup> 質量作用の法則など。

うエントロピーを持つ。図 3 は単純格子上の、様々な異方性を持つイジングモデルの熱容量である。これほど多様な熱容量曲線のどれもが積分すると同じエントロピーを与えるのは驚くべきことである。

ミクロな立場から扱うには複雑すぎる現実の物質の物性研究において、エントロピーの定量は、巨視的物性量の測定が直ちにミクロな情報を与える、たぐいまれな手段となっている。たとえば、複数の分子の運動が強い相関を持つとき、エントロピーは大きく影響を受ける。このような分子運動の相関は、物性科学における最終手段と言われることさえある核磁気共鳴 (NMR) や中性子散乱をもってしても、定量的に検出するのは容易ではない。

## 2. 液晶と熱力学

### 2.1 分子結晶の融解と液晶

分子結晶は分子から構成されている結晶である。これは結晶中でも分子が個別性を持ち、結晶の構成単位として明確に認識できることを意味している。これは、分子内の化学結合が分子間相互作用に比べてはるかに強いことに基づくのであって、その強さはおよそ 2 桁異なる。

系の構成粒子が原子から分子が変わると、結晶化に際しては分子の重心だけでなく配向の自由度についても考える必要がある。熱力学第三法則によれば 0 K では完全秩序状態が安定であるから、どのような系の結晶でも分子は位置だけでなくその配向についても完全な秩序状態にある。温度の上昇と共に系内の乱れが増し、充分高い温度では位置と配向の無秩序な液体に至ることになる。この様子を図 4 に模式的に示した。ベンゼンなどの簡単な化合物ではこの位置と配向という二種類の融解は同時に起きる。ところが分子の形の異方性の大小によってこれは別々に起きることがあり得る。球形に近い分子は先に配向についての融解が起き柔粘性結晶と呼ばれる配向無秩序相になり、より高温で位置の融解が起きて液体になる。たとえば、フラーレン (C<sub>60</sub>) は室温で柔粘性結晶である。一方、分子の異方性が大きい場合には、分子の配向を保ったまま位置についての融解が起きてしまう場合もある。

この結果生じるのが液晶である。このような分子形状と相挙動の関係は、Pople-Karasz 以来の理論<sup>5,6)</sup>が古くから予想してきたものである。こうした描像が基本的に正しいことは、柔粘性結晶が等方性液体にいたる融解において獲得するエントロピーを通じて確認することができる。

### 2.2 液晶のモデルと熱力学

Pople-Karasz のモデルは柔粘性結晶の発現を念頭に置いたものであり、液晶には現実的ではない。また、剛体棒の集合体が液晶性を示すはずであることを示した Onsager<sup>7)</sup>の結果は現実の物質とはかなり遠い。このため、現実的な液晶

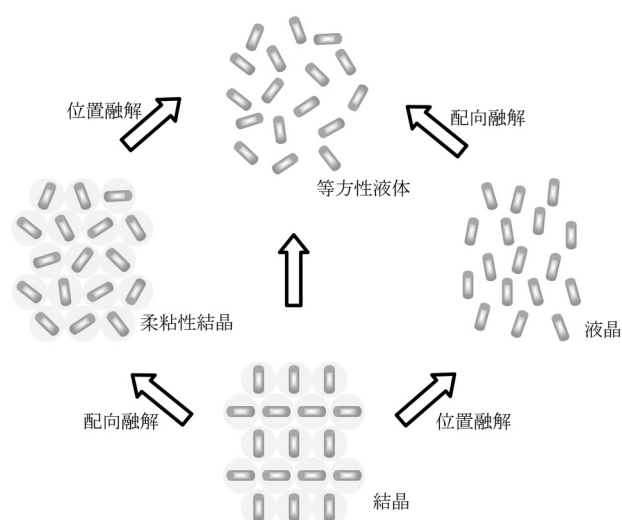


図 4. 分子結晶の融解過程.



の分子モデルとしては Maier-Saupe<sup>8)</sup>のものを考えるのが普通である。

Maier-Saupe のモデルでは、分子間の異方性相互作用  $v(\theta_{12})$  ( $\theta_{12}$ は相互作用する 2 分子の分子長軸の為す角) を平均化して、配向軸からの角度 ( $\theta$ ) の関数としての平均場を構成する。

$$V(\theta) = \frac{\int d\omega_2 v(\theta_{12}) \exp[-\beta V(\theta_2)]}{\int d\omega_2 \exp[-\beta V(\theta_2)]}$$

ネマチック相のディレクターの向きとして正負が同等であることを考慮し、分子間相互作用を

$$v(\theta) = \frac{V_0}{2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

とすると

$$V(\theta) = s \frac{V_0}{2} (3\cos^2 \theta - 1)$$

となる。ここで  $s$  はネマチック液晶の (スカラー) オーダーパラメータ (配向秩序度)

$$s = \frac{\int d\omega \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) \exp[-\beta V(\theta)]}{\int d\omega \exp[-\beta V(\theta)]}$$

である。

このモデルはネマチック相と当方性液体の間の 1 次相転移を予言し、その転移エントロピー (一次相転移に伴うエントロピーの不連続な変化量) は  $3.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。後に、McMillan<sup>9)</sup>はスメクチック相の発現を説明するために棒状分子の長さを表す物質パラメータを導入し、Maier-Saupe のモデルを改良した。McMillan のモデルにおいても、一定のパラメータの範囲内ではネマチック相と等方性液体の間の 1 次相転移が予想され、この範囲で転移エントロピーは一定になる。これらは、液晶相転移においても、先のイジングモデルの場合と類似の状況、すなわち、特定の液晶相には特定の乱れが伴っていることを示唆している。

ネマチック相やスメクチック相のような簡単な液晶相については分子論的モデルが可能であるが、キュービック相などについては、むしろ等方性液体を基点とした結晶化の理論の方が見通しがよい。これはもともと、簡単な (構造をもたない球対称の) 原子・分子からなる液体の結晶化を扱ったもので<sup>10)</sup>、液体のギブズエネルギーを粒子数密度のフーリエ成分  $n_k$  で

$$\begin{aligned} f = & \frac{1}{2} v \sum n_{k_1} n_{k_2} \delta(k_1 + k_2) \\ & - w \sum n_{k_1} n_{k_2} n_{k_3} \delta(k_1 + k_2 + k_3) \\ & + u \sum n_{k_1} n_{k_2} n_{k_3} n_{k_4} \delta(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \end{aligned}$$

と展開する。系を構成する粒子が異方的であることと、凝集構造の形成において分子の長さが太さより重要な役割を果たすことを仮定し、上記のギブズエネルギーをランダウ理論の自由エネルギーと考えれば、図 5 のような凝集構造の発現が予想される<sup>11)</sup>。

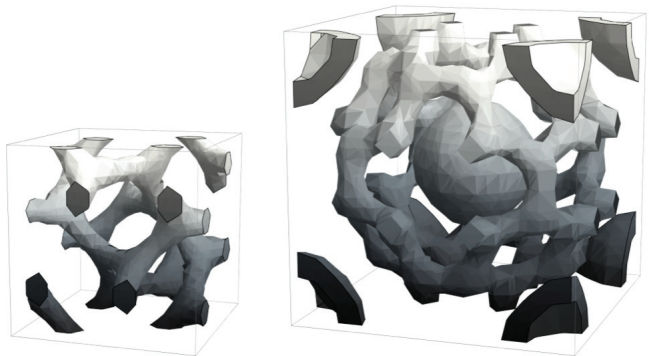


図 5. ランダウ理論が予想するキュービック液晶の構造。それぞれ空間群は  $Ia3d$  (左) と  $Im3m$  (右)。

### 2.3 液晶の転移エントロピー

現実の液晶性化合物の多くは棒状の剛直部分だけでなく、分子の末端に長いアルキル基を持っている。アルキル基は C-C 単結合のまわりに回転の自由度をもっている。アルカンの融解エントロピーはアルキル基に含まれる炭素原子数に直線的に依存し、その傾きは約  $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  である。この大きさは  $R \ln 3$  ( $\approx 9.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) に近い。つまり、融解状態でアルカンは各 C-C 結合のまわりに 3 種の配向異性をとっていることになる。

エントロピーは量性の物理量だから、アルキル基に各相固有の乱れ方が存在するなら、相転移エントロピーはアルキル鎖長に対し図 6 のような依存性を持つことが予想できる<sup>12)</sup>。直線部分の傾きは相間のアルキル基のエントロピー差をメチレン基あたりで表したもので、アルキル基が小さい領域での極限值は、

アルキル基以外の相転移エントロピーへの寄与である。このよ

うな解析の対象は液晶に限らないが、液晶を対象とした解析は特別に重要である。Maier-Saupe モデルのような剛体棒モデルと比較できる棒状の剛体コアによる転移エントロピーを実験的に分離できる可能性があるし、剛体棒モデルで考慮され得ないアルキル基の乱れ具合が定量できるからである。後者の目的には NMR も用いられるが、相転移エントロピーの解析は熱力学に基づくため、その対象となる運動にきわめて遅いもの（相関時間が 1 ms 程度）まで含まれるという特長がある。

同種の液晶性化合物の結晶相から液晶相への転移エントロピーをアルキル基の長さに対してプロットすると、アルカンの場合とほぼ同じ勾配を示す。このことは、Maier-Saupe のモデルの仮定とは全く異なり、液晶相ではアルキル基は“融けている”ことを示している。

結晶と液晶を比較すると上記のように大きな傾きが得られてしまうため解析が難しいが、二種類の液晶相を比較するとわずかな違いが検知できる場合がある。ここではキュービック液晶に関係した実例を挙げる。

ANBC と BABH は古くから知られていたサーモトロピック（温度変化型）キュービック液晶物質である。分子構造を図 7 に示す。以下ではアルキル基の長さ（炭素数）を括弧に入れて示すことにする。現れる液晶相はアルキル鎖長によって変化するが、たとえば ANBC(16) では、室温結晶相→高温結晶相→SmC 相→キュービック相→SmA 相→等方性液体、であるのに対し、BABH(8) では、室温結晶相→高温結晶相→キュービック相→SmC 相→等方性液体、である。ここで注意したいのは、スメクチック相 (SmC 相) が ANBC で

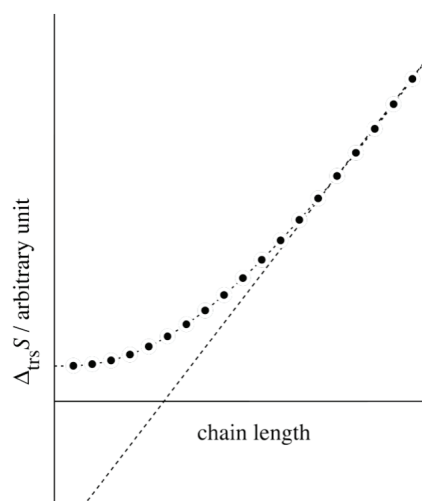


図 6. 転移エントロピーのアルキル鎖長依存性（模式図）。

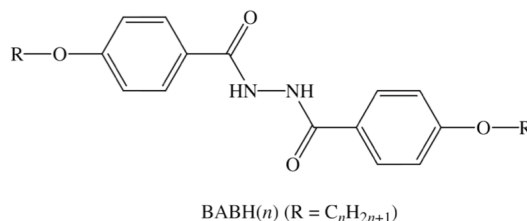
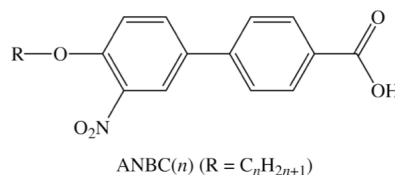


図 7. ANBC と BABH の分子構造。

はキュービック相の低温側に, BABH では高温側に位置することである.

ANBC と BABH における SmC 相-等方性相間の相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性は図 8 のようになる. 図 6 の直線部分に相当するアルキル鎖長依存性が確認できる. しかし, BABH ではアルキル基が大きくなるにつれて相転移エントロピーが減少するの, ANBC では増加する. しかも, その傾きは BABH の方が二倍大きい. BABH の分子構造 (図 6) を考えると, メチレン基あたりにすると同じ (約  $0.5 \text{ J K}^{-1} (\text{mol of CH}_2)^{-1}$ ) である. 相系列が逆転していることを

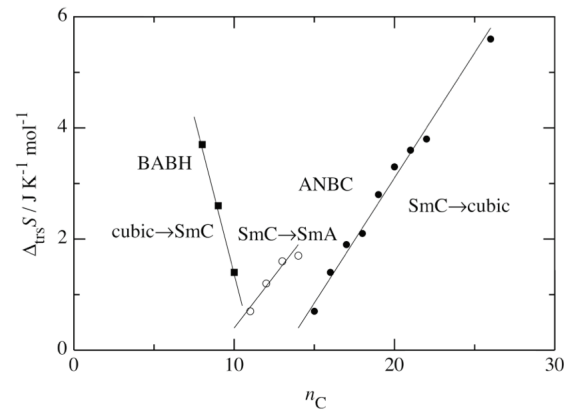


図 8. ANBC と BABH の相転移エントロピーのアルキル鎖長依存性.

考慮すると, ANBC でも BABH でも SmC 相よりキュービック相においてアルキル鎖は余分に乱れていることになる. 傾きが表すエントロピー変化量は SmC 相に比べてキュービック相におけるメチレン基の微視的状態数がわずかに 5% ほど増加したことを意味している.

BABH ではアルキル鎖が長くなるにつれて転移エントロピーが小さくなっている. このことは, 転移エントロピーにアルキル鎖とは逆符号の寄与が存在することを示している. 分子はアルキル鎖と比較的剛直な分子コアから成っているから, 逆符号の寄与は分子コアによると考えるのが自然である. したがって, 分子コアはアルキル鎖とは反対に SmC 相よりもキュービック相において高い秩序を持つことが結論できる. ANBC においては分子コアの負の寄与の直接的証拠は存在しないが, やはり分子コアが負の寄与を持つと考えるのが妥当と考えられる.

ANBC と BABH における相系列の逆転は, アルキル鎖長によってエントロピーをどれだけ保持できるかが引き起こしている (図 9). ここではアルキル基はエントロピーリザーバーとして働いているといえる<sup>13)</sup>. ここで見られるような相転移に際する物質内のエントロピー移動は, 全く別種の化合物でも確認されている<sup>14)</sup>. このようにアルキル基がエントロピーリザーバーとして一旦貯えたエントロピーを相転移において放出するという現象はかなり普遍的と思われる. 物質設計においてはもっぱらスペーサーとして考慮されるアルキル基であるが, BABH と ANBC の場合のように温度変化に対して現れる相系列を逆転させることがあるわけで, 機能性発現温度の制御の観点からも考慮に値すると思われる.

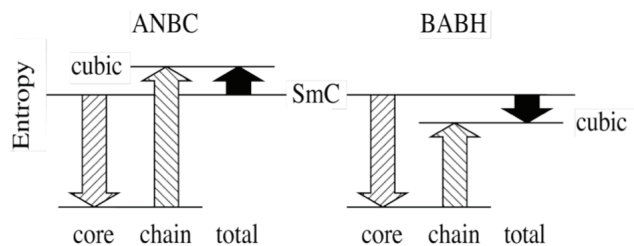


図 9. アルキル基のエントロピーリザーバー効果と相系列の逆転.

## 2.4 液晶混合物の熱力学

液晶の応用において希望する液晶状態が室温付近で出現することが絶対の条件であるが, 液晶性化合物の液晶温度域は室温より高いことが多い. 適当な「不純物」を加えて凝固点降下現象を利用すれ



ば液晶温度域を拡大することができる。液相を理想溶液で近似し、固溶体を作らないと仮定すると、よく知られたように凝固点降下は溶質の種類には依らず(束一的性質), シュレーダーの式で表される。つまり、混合物の液晶温度域は端成分の融点と融解エンタルピーを用いて推定できることになる。実際には混合物液晶を理想溶液で近似することには無理があり、正則溶液近似を用いると混合液晶の相図をよく再現できるという報告がある<sup>15,16)</sup>。正則溶液近似では非理想性を特徴づける溶解度パラメータは蒸発エンタルピーと分子体積から計算することができる。

異なる液晶相間の相転移温度は二相共存領域が現れることを除くと理想溶液近似で比較的よく再現できる。これは、混合液晶が理想溶液で良く近似できるからではなく、両液晶相における非理想性が相殺するためである<sup>15)</sup>。

三成分以上の混合液晶については、二成分系に関する実験的な相図から相互作用パラメータを決め、それらに適切な結合則を仮定することにより相図を予想することができると考えられる<sup>15)</sup>。

#### 参考文献

1. 田崎晴明, 熱測定, **36**, 181 (2009).
2. たとえば, 犬井鉄郎, 田辺行人, 小野寺嘉孝, 「応用群論 増補版」, 裳華房 (1980)
3. たとえば, 折原 宏, 液晶の物理, 内田老鶴圃 (2004).
4. M. Sorai and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2887 (1971).
5. J.A. Pople and F.E. Karasz, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 28 (1961).
6. S. Chandrasekhar, R. Shashidhar and H. Tara, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 245 (1971).
7. L. Onsager, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949).
8. W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch. A*, **13**, 564 (1958).
9. W.L. McMillan, *Phys. Rev. A*, **4**, 1238 (1971).
10. S. Alexander and J. McTague, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 702 (1978).
11. K. Saito, Y. Yamamura and S. Kutsumizu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 093601 (2008).
12. K. Saito, M. Ikeda and M. Sorai, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **70**, 345 (2002).
13. M. Sorai and K. Saito, *Chem. Rec.*, **3**, 29 (2003).
14. S. Ikeuchi, K. Saito, Y. Nakazawa, A. Sato, M. Mitsumi, K. Toriumi and M. Sorai, *Phys. Rev. B*, **66**, 115110 (2002).
15. G.R. Van Hecke, *J. Phys. Chem.*, **83**, 2344 (1979).
16. K. Araya and K. Iwasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **392**, 49 (2002).