

博士論文

層状液晶の欠陥構造の理論

小川 洋人

平成20年

概要

本研究では層状秩序と螺旋秩序の競合によって生じる液晶の欠陥構造を、Ginzburg-Landau タイプのモデルで解析した。解析した欠陥構造は、有限の長さの層状部分からなる結晶粒が、粒界面で一定角度だけ捻れるツイストグレインバウンダリー (TGB) 相と言う構造である。数ある液晶の欠陥相の中でも一軸的な最も単純な構造で、これまで多数の研究が精力的になされてきた。粒界面の構造は、理論による TGB 相の予言以来 20 年以上の長い年月に渡って螺旋転位列からなる、粒界面内の 2 次元構造と考えられ、一部の実験でも実証された。しかし近年、実験によって、粒界面内で層状秩序が一樣に溶けている捻れ軸方向の 1 次元構造である、メルテッドグレインバウンダリー (MGB) 構造が提唱され、本当はどちらの欠陥構造であるのかが問題になっている。そこで、本研究ではどちらの構造が安定になるのかを明らかにするべく現象論的な自由エネルギーを用いて解析し、その結果以下のことが分かった。

TGB 構造について

TGB 構造は、層状秩序を持つスメクチック相と螺旋秩序を持つコレステリック相の中間構造である。層状秩序と螺旋秩序が競合により形成されるこの構造を解析するために、層状秩序を担っている秩序変数 (密度場) の相関長と、螺旋秩序を担っているベクトル (配向場) の相関長を基準にして空間を幾つかのドメインに分けた。各ドメインで主要な自由エネルギー成分のみを考慮することで、解析的アプローチにより構造を求めることが出来た。過去の理論的研究と違って、層状秩序変数の空間変化を取り入れて、粒界のエネルギーを正しく評価できたところが本研究の新しいところである。また、粒界での捻れ角の大小によって粒界以外の層構造が大きく変化することが本研究によって分かり、その角度の閾値を具体的に求めた。

閾値よりも捻れ角が小さい場合では、層状秩序からなるスメクチック相との相転移点を求めた。TGB 構造の欠陥間の相互作用と層状秩序の空間変化を取り入れたために TGB 構造の安定領域が従来の理論よりも広がった。一方、閾値よりも捻れ角が大きい場合には、捻れ角が小さい場合よりも欠陥コアの領域が大きくなることを示した。この欠陥コアは層状秩序が弱いので実験で確認できる可能性がある。また、捻れ角の大小にかかわらず TGB 構造は、2 つの無次元パラメータのみによって決まることも分かった。

MGB 構造について

MGB 構造も TGB 構造と同様に空間をドメインに分けて解析した。TGB 構造と同様に捻れ角によって層構造が大きく変化することが分かり、その角度の閾値を求めた。また、捻れ角の大小に関係なく、MGB 構造は 2 つの無次元パラメータのみによって決まることも分かった。更に TGB 構造と自由エネルギーの比較をして、TGB 構造と MGB 構造の安定性の境界を求めた。TGB 構造と MGB 構造の解析結果をまとめると、安定状態は温度を上げるとともに、スメクチック相、TGB 構造、MGB 構造、コレステリック相と変化することが分かり、相図を求めた。TGB 構造と MGB 構造の安定性境界及び相図を求めた研究は、本研究が初めてである。スメクチック相と TGB 構造は、相図上で隣り合うだけでなく幾何学的にも共通の対称性を持つ。コレステリック相と MGB 構造にも同様の関係がある。従って、層状秩序と螺旋秩序の競合により

形成される欠陥構造は，対称性を共有し欠陥を含まない他の相の近くで生じる，と結論づけることができる。

本研究で扱う TGB/MGB 構造は，液晶という個々の物質を離れて複数の秩序の競合によって出来た一般的な欠陥構造の一種と考えることができる。秩序変数の自由度などから，同じクラスには超伝導体や超流動現象を見せる液体ヘリウムが入る。特に，超伝導体の渦糸格子相は TGB 構造が提唱されるきっかけとなった相でありアナロジーがある。渦糸格子相では一般的に渦糸が 2 次元格子状に並ぶが，TGB 構造では螺旋秩序による特別な方向が存在するため欠陥は 1 列に並ぶ。従って，本研究で得られた結果は，渦糸が鎖状に 1 列に並ぶ非等方的な超伝導体にも応用できる可能性がある。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 液晶の基本的な相と欠陥	2
1.1.1 等方相, ネマチック相, コレステリック相	2
1.1.2 スメクチック相	6
1.2 欠陥の一般論	8
1.2.1 一般の欠陥の例	8
1.2.2 欠陥の分類	13
1.3 層状液晶の欠陥相	13
1.3.1 層状液晶の分類	13
1.3.2 TGB 相の性質	15
1.4 問題点と本研究の目的	19
1.4.1 TGB 相の欠陥構造の問題点	19
1.4.2 研究の目的	21
第 2 章 スメクチック A 相及びスメクチック C 相の有効層弾性論	23
2.1 LdG モデルのカップリングエネルギーと SmA 相の有効層弾性	24
2.2 Chen-Lubensky モデルと SmC 相の有効層弾性	27
第 3 章 秩序変数 Ψ の空間変化を考慮した TGBA 構造の解析	31
3.1 特徴的な長さ・角度	32
3.2 これまでの TGBA 構造の研究・問題点	34
3.2.1 これまでの研究 (捻れ角 α が小さいとき)	34
3.2.2 これまでの研究 (捻れ角 α が大きいとき)	36
3.2.3 問題点・本章の目的	37
3.3 単一螺旋欠陥の解析	39
3.3.1 空間ドメインの分け方	39
3.3.2 計算・議論	40
3.4 TGBA 構造の解析：粒界コアの局所構造	45
3.5 TGBA 構造の解析：大域的構造	48
3.5.1 捻れ角 α の大小の閾値 α_c	49
3.5.2 空間ドメインの分け方	51
3.5.3 $\alpha < \alpha_c$ の場合	55
3.5.4 $\alpha > \alpha_c$ の場合	63
3.6 議論	71
3.7 結論	77

第4章 MGBA 構造の解析	79
4.1 これまでの研究の問題点・本章の目的	80
4.1.1 これまでの研究	80
4.1.2 問題点と本章の目的	83
4.2 MGBA 構造の解析	84
4.2.1 TGBA 構造との共通点・相違点	84
4.2.2 $\alpha < \alpha_c$ の場合	85
4.2.3 $\alpha > \alpha_c$ の場合	86
4.3 議論	87
4.4 結論	92
第5章 本研究の結論	95
補遺 A 第3章の補遺	101
A.1 TGBA 粒界の層状秩序の解析解 (式 (3.28) の解)	101
A.2 ドメイン [I]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$) の補足	102
A.3 ドメイン [II]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$) の補足	103
A.4 ドメイン [II]-(ii) の層状秩序 ψ (式 (3.64) の解)	103
補遺 B 第4章の補遺	105
B.1 擦れ角 $\alpha < \alpha_c$ における TGBA, MGBA 構造の自由エネルギー密度の極値問題	105
参考文献	107

第1章 序論

自然界には周期性や配向など様々な秩序が存在する。欠陥とはこれらの秩序の特異点である。液晶は、固体と流体の両方の性質を併せ持ち、分子密度と分子配向の複数の自由度を持つことから、多種多様な欠陥構造を作る。特に、分子の重心による層状秩序と分子配向による螺旋秩序の2秩序の競合によって作られる欠陥構造は、幅広い性質 次元性やスケールなど を持ち、それらのがどのような条件下で選択されるか？という問題は理学的に重要である。また、工学でも液晶の欠陥構造を光学デバイス等に応用する研究が進められている。近年、層状秩序と配向秩序の競合が作る欠陥構造で、1次元的と2次元的の両方の可能性を持つものが実験で提唱された。しかしどちらかを断定するには実験の分解能では限界がある。そこで、本研究では解析的なアプローチによりどちら寄りの構造なのかを明らかにし、更にこれらの欠陥構造の選択要因について考察する。

本章では最初に液晶の基本的な相と、それぞれの相で現れうる欠陥について述べる。次に、これら液晶の欠陥の位置づけを、他の物質の欠陥も含めた一般論で捉え直す。更に、液晶の欠陥構造の中でも層状秩序と螺旋秩序の競合によって生じるツイストグレインバウンダリー相に着目する。この相の欠陥構造について近年提示された問題を踏まえ、最後に本研究の目的を述べる。

1.1 液晶の基本的な相と欠陥

液晶は固体と液体の中間の性質を持ち、様々なクラスの欠陥を示す。ここでは幾つか基本的な相と関連する欠陥を挙げる。

液晶がその名の通り液体と固体の間であると言われる理由は、ある方向には結晶的な周期的秩序を持ち別の方向には流体的で周期的な秩序が無いからである [1]。それゆえ具体的な相は、固体的な次元数と流体的な次元数によって大別できる (表 1.1)。また、分子構造に鏡像対称性を破る性質 (キラリティ) がある場合には、隣り合った分子同士は互いに擦れる配置を好む。この局所的相互作用は大域的構造にも影響を及ぼす (図 1.1(a))。秩序構造の次元性とキラリティの 2 つによって基本的な液晶相は分類できる。ここで念頭に置く物質クラスは代表的な長さ数 nm の棒状低分子液晶で、主に温度変化によって相挙動が変化するサーモトロピックタイプである。ディスプレイに使われている液晶もこのタイプに属する。棒状の分子なので、秩序は分子の重心位置と分子配向の 2 つで特徴付けられる。

最初に層状秩序を持たない、等方相、ネマチック相、コレステリック相について述べ、次に層状秩序を持つスメクチック相について述べる。

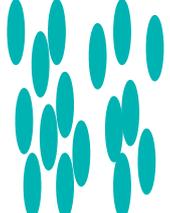
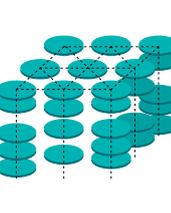
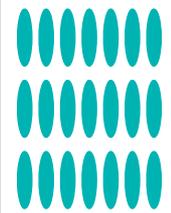
固体的な次元数	0	1	2	3	
液体的な次元数	3	2	1	0	
相	等方	ネマチック	スメクチック	コラムナー	結晶
略表記	Iso	N	Sm	D	Cr
構造					

表 1.1: 液晶の相構造。結晶的な次元数と流体的な次元数で分類される。高温ほど左側、低温ほど右側になる。

1.1.1 等方相、ネマチック相、コレステリック相

十分高温では液晶は全ての方向について流体的になる。この相は等方 (アイソトロピック, Iso) 相と呼ばれ分子の重心位置と配向は共に空間的な長距離相関を持たない。分子の配向が出鱈目に決まるからキラリティの効果は平衡構造には表れない。温度を下げていくと分子配向が揃う。棒状の分子であるから同じ方向に揃った方が動きやすく重心の並進エントロピーを稼ぎやすいからである。マッチ棒の集団を箱に詰めて振ると同じ方向に揃いやすいのと同じである。このように配向秩序が揃い且つ分子の重心位置が秩序を持たない相をネマチック (N) 相と言う。この相では、もしキラリティがあると分子は互いに擦れ合った螺旋秩序を持つ (図 1.1(b))。これをコレステリック (N*) 相と言い典型的な螺旋のピッチは数百 ~ 数千 nm である。N*相のように螺旋秩序を持った相には一般的にアスタリス

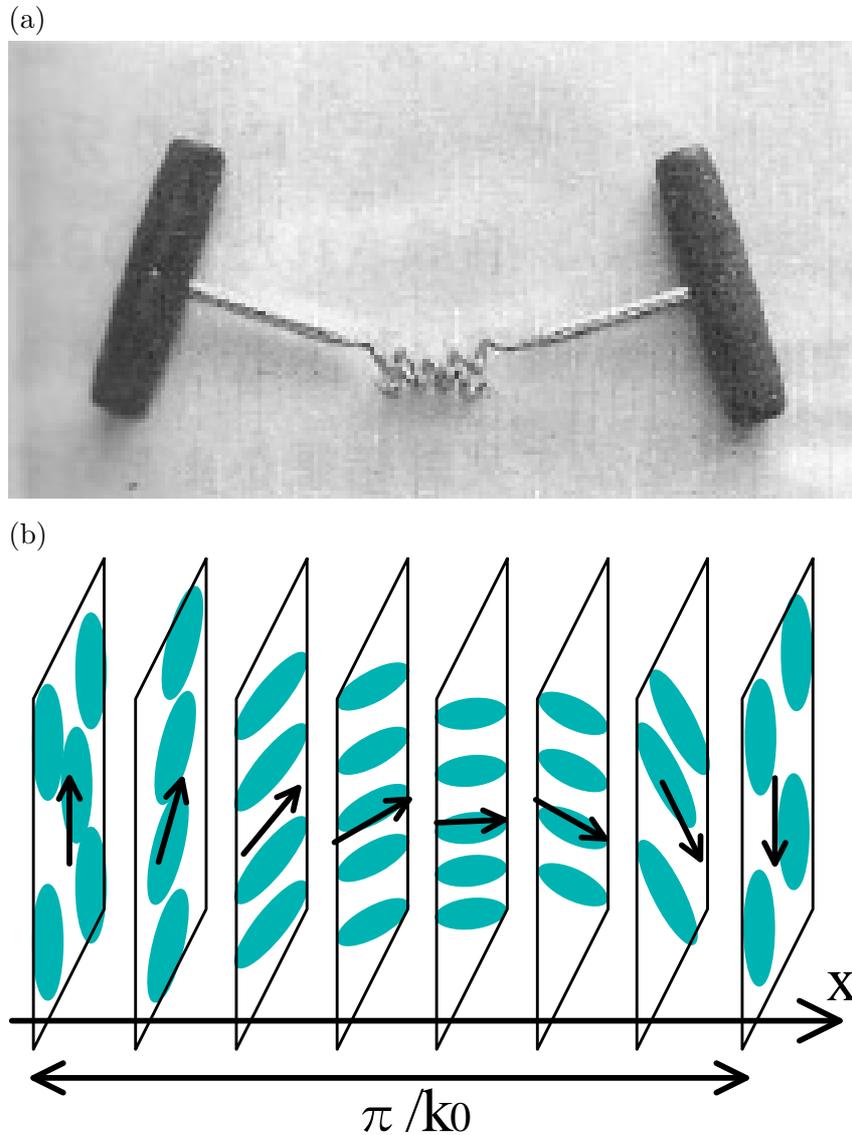


図 1.1: 分子にキラリティがあると捻れた構造 (コレステリック相) が現れる。(a) キラリティによる捻れの相互作用の起源。鏡像異性体を持つ分子は互いに捻れたがる相互作用をする。ワインオープナーを 2 つ重ねようとするとき、互いに平行になるよりはネジ山のために少し傾いた方が安定である [2]。これはネジの部分で鏡像対称性を破っているからである。(b) コレステリック (N^*) 相。(a) のように分子間に捻れ合う力が働くので、マクロに捻れた構造が安定になりうる。ディレクターの螺旋周期の波数を k_0 とすると、液晶分子の多くは前後対称であることから n と $-n$ を同一と見なせるので、螺旋構造のピッチは π/k_0 となる。

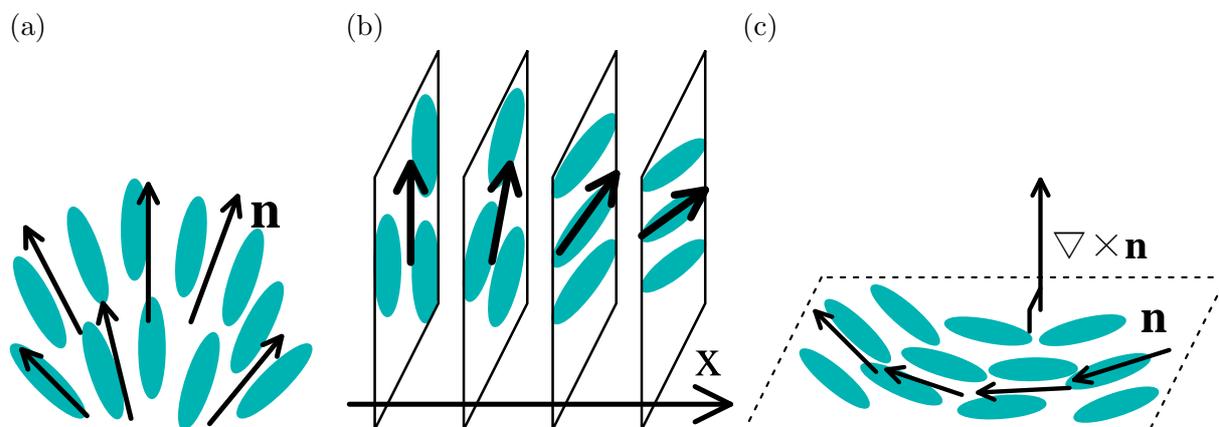


図 1.2: Frank 弾性エネルギーに含まれる 3 種類のディレクターの変形。(a) 広がり (splay) の変形。湧き出し $\nabla \cdot \mathbf{n}$ が値を持つ。(b) 捻れ (twist) 変形。分子にキラリティがあると自発的に捻れる。(c) 曲がり (bend) 変形。例えば渦の周りで起こる。

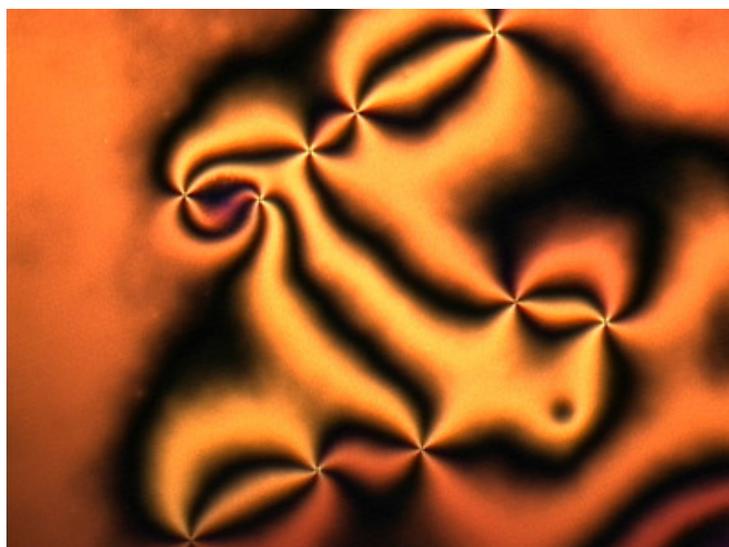


図 1.3: 液晶の代表的な巨視的パターンである Schlieren 模様 [3]。偏光顕微鏡で見られる。濃淡は棒状である液晶分子の配向 (偏光面に対してなす角度) に対応する。明部と暗部が急激に変化している点ではディレクター場が特異点を持つ。

クを付ける。この N, N^* 相の配向秩序は分子配向を局所平均により粗視化して単位ベクトル $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ で表す。 \mathbf{n} はディレクターと呼ばれる。自由エネルギーは Frank の弾性エネルギー

$$F = \int d\mathbf{r} [K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} - k_0)^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (1.1)$$

で与えられる [4]。積分内の第 1, 2, 3 項はそれぞれ広がり (splay), 捻れ (twist), 曲がり (bend) を表す (図 1.2)。 K_i ($i = 1, 2, 3$) はそれぞれ対応する Frank の弾性係数であり, 3 つの弾性係数の違いは棒状液晶の異方性に由来する。 k_0 は図 1.1(b) のような螺旋構造の平衡ピッチの波数である。 \mathbf{n} は 3 次元ベクトルでヘッジホッグ型の欠陥を作りうる。これは液晶のマトリックスに球状の水滴やコロイドを注入したときに見られる (図 1.14 参照) [5-7]。あるいは自由度を拘束して 2 次元ベクトルに制限することもできる。実験で液晶を入れるセルの壁を加工してディレクターを 2 次元ベクトル・空間を 3 次元にすれば, 欠陥は回位線を持つ (図 1.12 参照)。あるいは, ガラス板で上下から挟んで隙間を狭くしたり液晶薄膜を観察すれば空間次元もディレクターの次元も擬 2 次元となり, 渦状の点欠陥が見られる (図 1.3)。

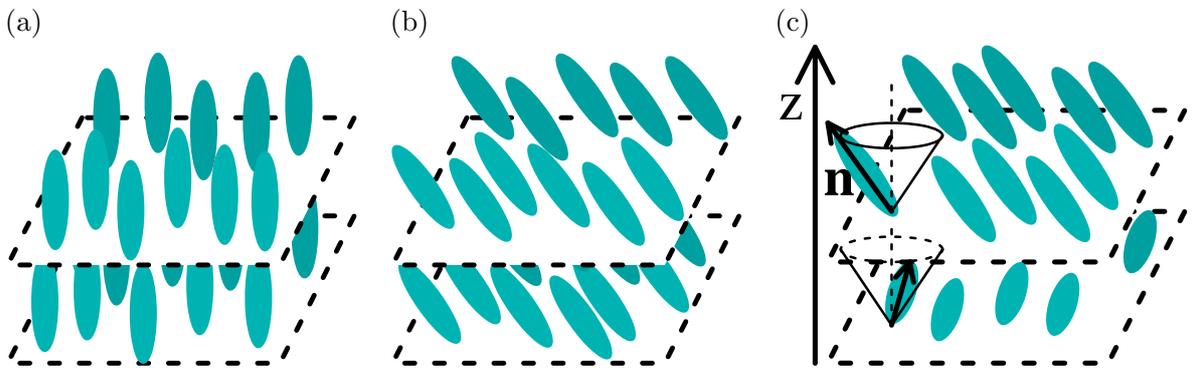


図 1.4: スメクチック相の分類。層法線 m とディレクター n の傾きによって決められる。層法線とディレクターが, (a) 平行なスメクチック A (SmA) 相。(b) 一定角度傾いていて傾く方向が一樣なスメクチック C (SmC) 相。(c) 一定角度傾いていて傾きの方向が面毎に違うスメクチック C* (SmC*) 相。層法線 m の方向 (z 軸) を捻れ軸とした螺旋秩序が見られる。

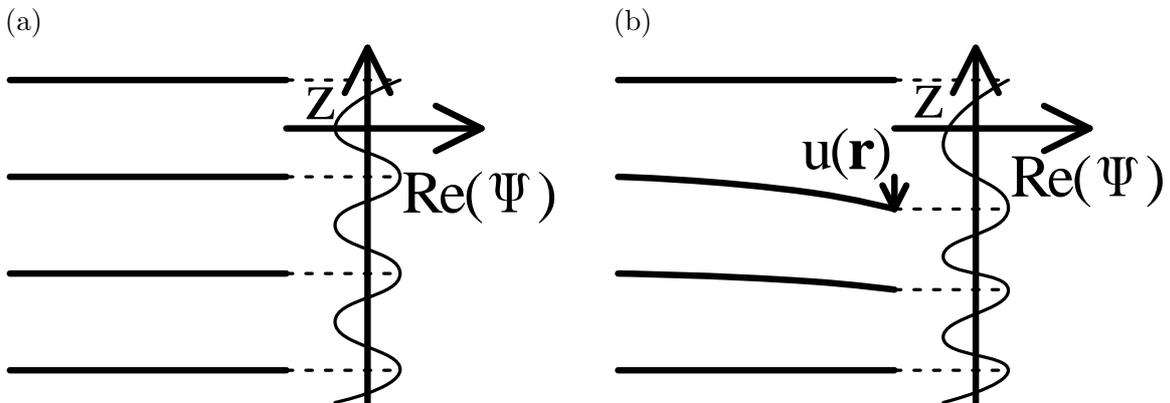


図 1.5: 層構造と秩序変数の関係。(a) 平衡状態の層構造 ($\Psi = \psi \exp(iq_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r})$ ($\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$)) の場合。このように振幅の他に層の位相も秩序変数に取り入れることで, (b) の乱れた層構造 ($\Psi = \psi \exp(iq_0(z - u))$) のように, 変位した層構造も秩序変数 Ψ で記述することが出来る [1]。

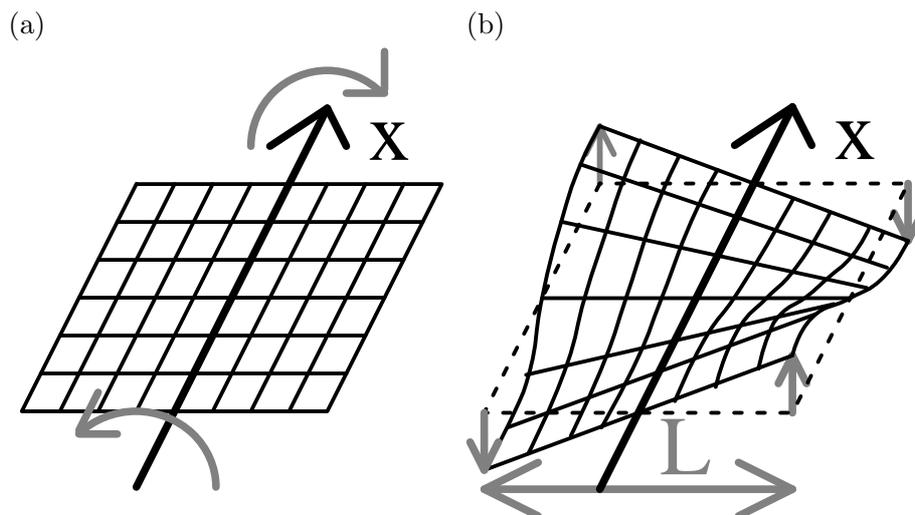


図 1.6: 層状秩序と捻れは両立しない。(a) のように平らな層を (b) のように捻ると、捻れ軸 (x 軸) からの距離に比例して層変位は増える。無限に広い層では捻れにより変位も無限大になり並進対称性が破れるためマクロな相を構成することは出来ない。

1.1.2 スメクチック相

前小節のネマチック相から更に温度を下げていくと、分子の重心位置も揃い図 1.4 のように平面状に並び層状構造を作る。各層の面内では分子の重心が流体的に動くことができエントロピーを稼ぐことができる。このような相をスメクチック (S_m) 相と言う。比較的高温ならディレクターは層法線と平行になる。分子は面内でのエントロピーを稼ぐため、層面に射影した面積を出来るだけ小さくしようとするからである。こうすれば各々の分子が自由に動き回れる面積が増える [2]。このように平衡状態でディレクターと層法線が一致する層をスメクチック A (S_mA) 相と言う (図 1.4(a))。 S_mA 相を記述するにはディレクター n の他に層状秩序を記述する秩序変数が必要である。分子密度場の振幅を表す実数の秩序変数を $\tilde{\Psi}$ とおく。 Ψ が大きいときは分子は層状に整列し、小さいときには整列が乱れる (図 1.7)。

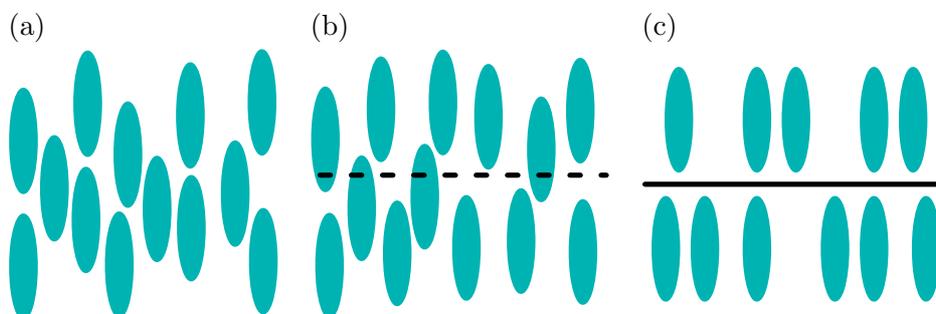


図 1.7: 層状秩序変数 $\tilde{\Psi}$ の大小と実際の液晶配置の関係。(a)(b)(c) と右側ほど $\tilde{\Psi}$ の絶対値が大きい。逆に左側ほど $\tilde{\Psi}$ は 0 に近い。

層状秩序を表す自由エネルギーは最低次の Ginzburg-Landau 展開で、

$$F_{\text{sm}} = \int dr \left[\tau \tilde{\Psi}^2 + \frac{g}{2} \tilde{\Psi}^4 + B (\nabla \tilde{\Psi})^2 \right] \quad (1.2)$$

となる。 τ は N-SmA 相転移点からの温度差 ($T - T_{\text{NA}}$) に比例し、正のとき N 相 ($\tilde{\Psi} = 0$) が、負のとき SmA 相 ($\tilde{\Psi} = \sqrt{|\tau|/g}$) が安定となる。 B は層圧縮弾性係数と呼ばれ $\tilde{\Psi}$ の相関距離 $\xi = \sqrt{B/|\tau|}$ を決める。 g は安定性から正でなければならない。この自由エネルギーには問題が2つある [1]。一つは、 $\tilde{\Psi}$ を複素秩序変数に拡張しなければいけないことである。実験により N-SmA 転移の臨界指数が液体ヘリウムの臨界指数と同じことが分かっている液体ヘリウムは複素オーダーパラメーターで記述されるからである。もう一つの理由は、層の記述には振幅だけでなく層変位も必要なことである。層の欠陥は層変位によって記述される。これら2つの問題は、層状秩序を示す密度波を表す複素秩序変数 Ψ を導入することで解決できる [1] (図 1.5(a))。SmA 構造のエネルギー表式を求めるために、密度波の変化方向とディレクターが一致したプロファイル $\Psi = \tilde{\Psi} \exp(iq_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r})$ を仮定する。ここで、 $q_0 = 2\pi/d$ は層の (平衡) 周期 d に対応する波数である。また、 \mathbf{n} の空間変化によるエネルギーペナルティは Frank 弾性エネルギー (1.1) で評価されているから、エネルギー表式を求めるときには \mathbf{n} を空間一様と仮定する。 $\Psi = \tilde{\Psi} \exp(iq_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r})$ を式 (1.2) へ代入すると、

$$F_{\text{sm}} = \int dr \left[\tau |\Psi|^2 + \frac{g}{2} |\Psi|^4 + B |\nabla - iq_0 \mathbf{n} \Psi|^2 \right] \quad (1.3)$$

となり、複素秩序変数 Ψ についての自由エネルギーを得ることが出来た。このエネルギーを空間変化する一般の \mathbf{n} にも使う。層変位もこの Ψ によって表すことが出来る。図 1.5(a) のように z 軸に法線を持つ層構造は $\Psi = \tilde{\Psi} \exp(iq_0 z)$ と書ける。このとき、図 1.5(b) のように層変位 $u(\mathbf{r})$ を持つ構造は $\Psi = \tilde{\Psi} \exp(iq_0(z - u))$ と書ける。全体の自由エネルギーは層状秩序のエネルギー (1.3) と配向秩序のエネルギー (1.1) の和で与えられる。

$$F = \int dr \left[\tau |\Psi|^2 + \frac{g}{2} |\Psi|^4 + B |\nabla - iq_0 \mathbf{n} \Psi|^2 \right] + \int dr [K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} - k_0)^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (1.4)$$

これが SmA 相のモデルで Landau-de Gennes (LdG) モデルと言われる [1]。もしキラリティ k_0 が層状秩序に対して弱ければ平らな層状構造が安定となる。層状秩序と螺旋秩序を両立する構造 (図 1.6) はマクロな並進対称性を破っており、並進エントロピーによるペナルティのために平衡構造にならない。このように層状秩序と螺旋秩序は相容れない。

SmA 相から更に温度を下げていくとディレクターは層法線から傾く。傾く理由には未だ諸説があり決着はついていない。しかし一つの説明としては、エントロピーを稼ぐ効果よりも分子間引力の効果が高くなって、なるべく分子がお互いに近づくというものがある [2]。傾けば層間隔は減るので系全体の分子密度を増やすことが出来る。このように層法線とディレクターが傾いている相をスメクチック C (SmC) 相と言う (図 1.4(b))。もしキラリティが強いと分子は層法線を軸とした螺旋秩序をとる。これをスメクチック C* (SmC*) 相と言う (図 1.4(c))。更に温度を下げると、層面内の分子配列も周期的になり結晶 (Cr) 相になる。

Sm 相は層状構造なので図 1.8 のような刃状転位や螺旋転位が現れうる。刃状転位を作ることによって層の個数または層間隔の異なる2つの層状部分を繋ぐことが出来る (図 1.8(a))。一方、螺旋転位を作ることによって傾きの異なる2つの層状部分を繋ぐことが出来る (図 1.8(b))。両方の欠陥の中心では共に層が途切れる。従って欠陥中心で $\Psi = 0$ となる。

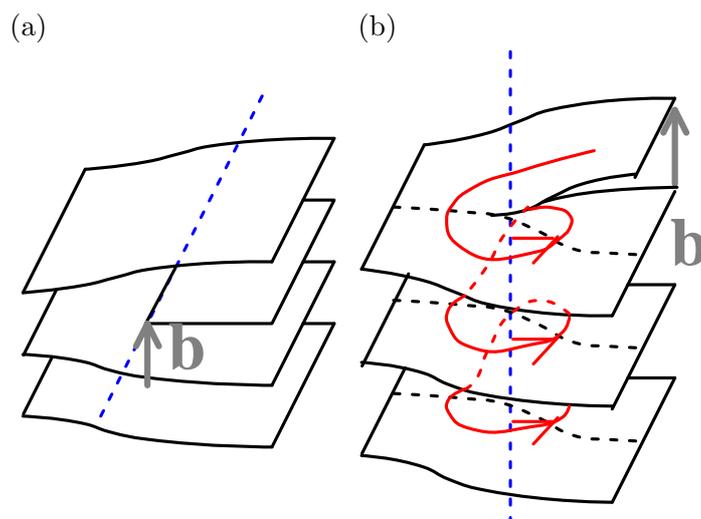


図 1.8: 液晶の層構造が作る欠陥の例。欠陥によって生み出される層の変位を方向も含めてバーガーズベクトル b で表す。線欠陥の方向と b が垂直のものが刃状転位, 平行なものが螺旋転位である。(a)(b) で $|b|$ は層間隔に等しい。(a) 層状液晶の刃状転位。転位は枚数の異なる層構造を繋げる。欠陥の線上では層が消えるので $\Psi = 0$ である。(b) 層状液晶の螺旋転位。螺旋階段の中心で階段面が途切れるのと同様に, 螺旋欠陥も中心で層状秩序が消える。即ち $\Psi = 0$ となる。螺旋転位では図の手前と奥のように互いに傾いた層構造を繋ぐことができる。

1.2 欠陥の一般論

前節では液晶のとりうる相を対称性から考察してそれぞれの相の欠陥を概観した。本節ではより一般的な立場から凝縮系物質における種々の欠陥の例と, その分類について述べる。

1.2.1 一般の欠陥の例

液晶だけでなく他の物質の例も見ていこう。代表的なのは結晶の格子欠陥である [4]。例としては図 1.9 のような空孔・格子間原子や図 1.10(a) のような刃状転位や図 1.10(b) のような螺旋転位がある。結晶軸の異なる 2 つの結晶粒が接している結晶粒界 (図 1.11) も欠陥である。これらはいずれも結晶の変位が乱れている。一方スピンも欠陥を作る。2 次元結晶では図 1.12(a) のような渦を作り, 3 次元結晶ではその渦が積み重なって図 1.12(b) のようになる。これらは回位と呼ばれ, 渦の中心はベクトルの方向が定義できないので特異点である。流体では, 超流動における渦も静的な欠陥の例と考えることができる (図 1.13)。液晶では, 棒状分子がある点を中心に放射状に配向したヘッジホッグ型の欠陥が見られる (図 1.14)。一方, 静的な現象だけでなく動的な現象にも欠陥は存在する。海では渦潮が生まれては消えている (図 1.15)。中心には速度場について特異的な狭い領域が現れる。

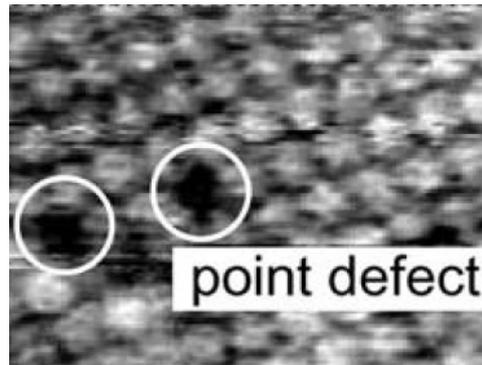


図 1.9: 非接触原子間力顕微鏡 (NCAFM) による $\text{CeO}_2(111)$ の写真 [8]。白は酸素原子を表す。格子点の欠落による空孔が見られる。写真内には無いが、逆に格子点の余剰によって見られる格子間原子も欠陥である。

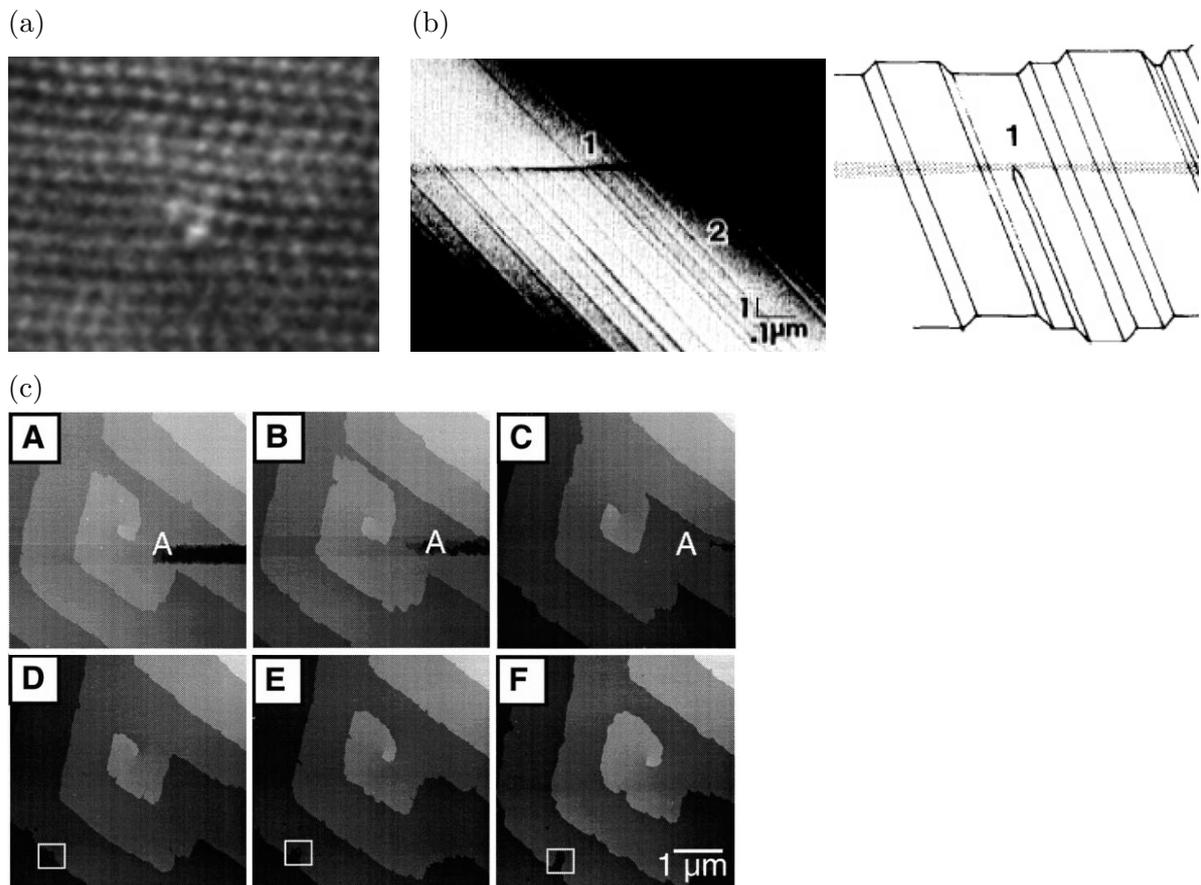


図 1.10: 刃状欠陥と螺旋欠陥の例。(a) 半導体で使われる単層 SiC の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真 [9]。写真中央部から左半分には層が余計に 1 つ入っている。写真の横の長さが約 3nm に対応する。(b) GaAs(111) 表面の反射電子顕微鏡 (REM) [10]。写真中央部には右のイラストの 1 のように結晶層の切れ目がある。(c) タッピングモード原子間力顕微鏡 (TMAFM) による $\text{Lys}^{\text{B28}}\text{Pro}^{\text{B29}}$ インスリンの結晶成長の様子 [11]。A から F までの約 11 時間で欠陥周りの結晶面が螺旋状に成長する。

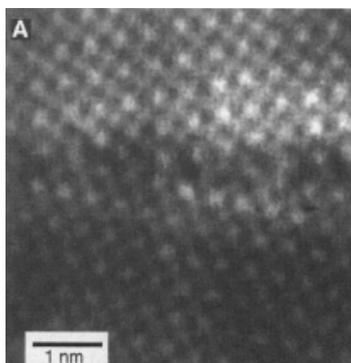


図 1.11: 走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による SrTiO₃ の結晶粒界 [12]。写真の上半分と下半分で対称な双晶粒界が見られる。

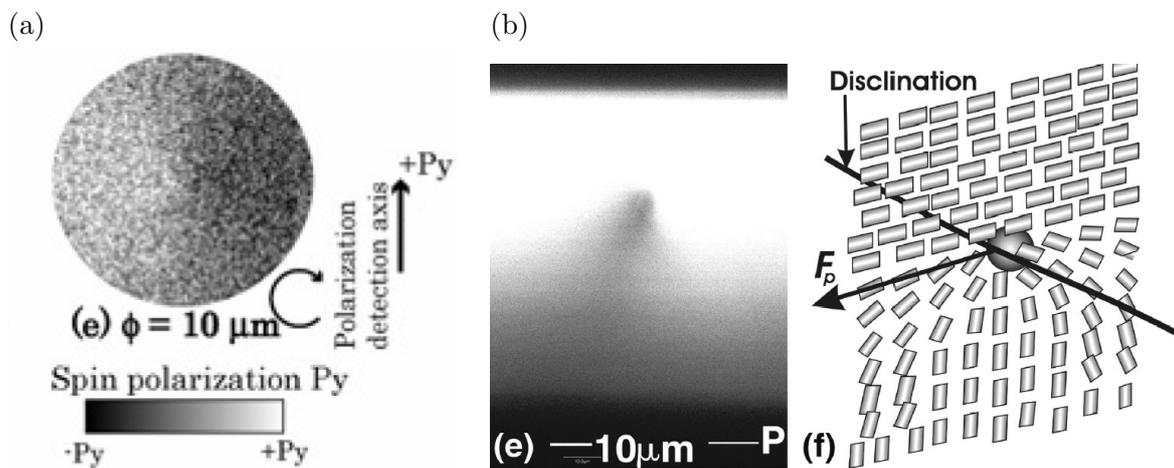


図 1.12: 合金薄膜と液晶での渦状欠陥の例。(a) パーマロイ (合金の一種) 薄膜での磁化渦の様子 [13, 14]。スピン偏極走査型電子顕微鏡 (SP-SEM) による。欠陥周りでスピンの渦状に変化する。(b) 蛍光共焦点偏極顕微鏡 (FCPM) による液晶の渦構造 [15]。グレースケールは棒状の液晶分子の配向角度に対応する。渦構造が紙面垂直方向に続いていく。

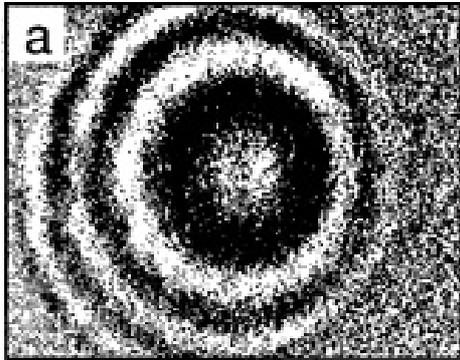


図 1.13: 超流動状態における He^3 の渦の可視画像 [16]。干渉縞は液面と底面からの反射光によるもので、液体が回転することにより渦中心で液面がへこんでいる。干渉縞のスケールは 1mm のオーダーである。

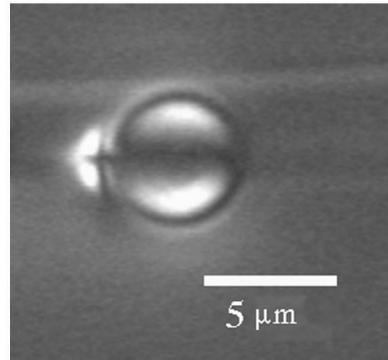


図 1.14: 水滴周りの液晶の偏光顕微鏡による観測画像 [5]。グレーの濃淡は液晶の配向に対応する。中心付近で水平方向に黒、垂直方向に白みを帯びたリング模様が見られる。水滴を中心に液晶分子が放射状に配向している。



図 1.15: 鳴門海峡での渦潮の様子 [17]。持続時間は 30 秒ほど、直径は最大級のもので 30m に上る。

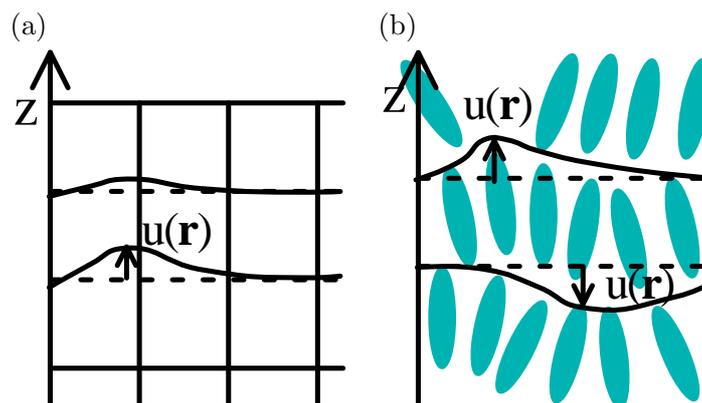


図 1.16: 結晶の 1 方向への変位や、層構造の変位はスカラーで表される。空間一様に格子間隔または層間隔だけ変位すれば元の構造に戻るという意味でスカラー変数は周期的である。

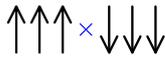
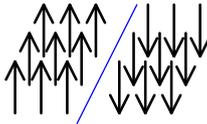
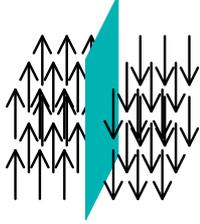
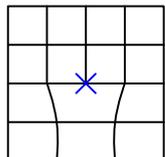
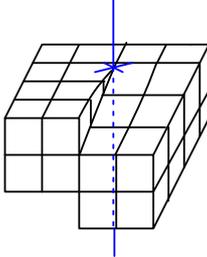
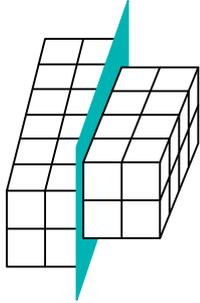
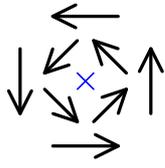
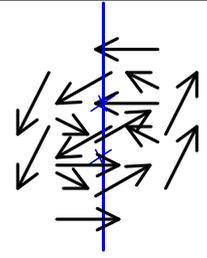
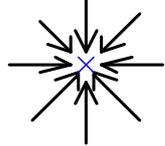
乱れる変数 (記述される秩序)	具体例	欠陥領域の次元		
		0次元 (点欠陥)	1次元 (線欠陥)	2次元 (面欠陥)
非周期的な スカラー (一様性)	イジングスピンの磁化, 2成分流体の密度差	 (空間 1 次元)	 (空間 2 次元)	 (空間 3 次元)
		ドメインウォール		
周期的な スカラー (周期性)	結晶や層の変位 (ただし結晶における 変位ベクトルは 1成分にのみ着目)	 (空間 2 次元)	 (空間 3 次元)	 (空間 3 次元)
		刃状転位	螺旋転位	結晶粒界
2次元ベクトル (配向秩序)	XY モデルのスピンの	 (空間 2 次元)	 (空間 3 次元)	なし
		回位		
3次元ベクトル (配向秩序)	ハイゼンベルグモデル のスピンの	 (空間 3 次元)	なし	なし
		ヘッジホッグ		

表 1.2: 代表的な欠陥の例。乱れる変数と乱れる領域で分類した。「なし」と書いてあるものは、ベクトルの連続的な回転により欠陥が消滅するため安定な欠陥が存在しないことを意味する [4]。

1.2.2 欠陥の分類

これらの欠陥をより基本的な観点から分類したい。自然で見られる全ての欠陥は、ある領域におけるある乱れた秩序の特異点である。乱れる秩序には周期性、分子配向、(ある相の空間的)一様性などがあり、密度や結晶の1方向への変位(共にスカラー)やスピンを表すベクトル(モデルにより1~3次元を取りうる)などの変数で表される。また、乱れている欠陥領域が0次元的な欠陥は点欠陥、1次元・2次元的な欠陥はそれぞれ線欠陥・面欠陥である。これらの欠陥は変数の種類と欠陥領域の次元で欠陥をカテゴライズできる(表 1.2)。1次元的なスカラー場は非周期的なものと周期的なものに分けられる。前者はイジングスピンの磁化や二成分流体の密度差などを表し、代表的な欠陥はドメインウォールである。空間1, 2, 3次元でそれぞれ点, 線, 面欠陥となる。一方周期的なスカラー場は結晶や層構造の平衡からの変位を表す(図 1.16)。代表的な欠陥には線欠陥である転位がある。転位はスカラー場の増加方向(バーガーズベクトル)と線欠陥の線の方向の関係でさらに分類される。垂直なものを刃状転位, 平行なものを螺旋転位, 2つの中間を混合転位という。2次元ベクトルを変数に持つものにはXYモデルがあり、代表的な欠陥は2次元系における点欠陥である。3次元空間では渦が堆積した線欠陥で回位線である。3次元ベクトルを変数に持つものには3次元ハイゼンベルグ模型がある。ヤマアラシの形をしたヘッジホッグ型の点欠陥が知られている。

このように、欠陥の構造は個々の系の細かい性質より寧ろ次元性や変数のタイプにより幾つかの種類に分類可能な普遍的なものである。また、欠陥は種類だけでなく量的にも自然の中に多く存在する。例えば、典型的な固体の降伏応力は同じ物質で欠陥が全くない単結晶のものより 10^{-2} から 10^{-4} くらい小さい[4]。これは、典型的な物質には大抵多くの欠陥が含まれていて、格子点全体を動かすエネルギーより欠陥を動かすエネルギーの方がずっと小さくなっているからである。

1.3 層状液晶の欠陥相

前々節で液晶について、秩序構造の次元性やキラリティで分類される多様な相が存在すること、前節では欠陥について、様々な物質で普遍的に存在することを述べた。液晶には、欠陥構造を熱力学的な相として持つものがある。その中でも、本節では層状秩序と液晶分子のキラリティの競合によって生み出されるツイストグレインバウンダリー(TGB)相の欠陥構造について考察する。最初に層状液晶の分類と超伝導体とのアナロジーについて述べて、その後TGB相を説明する。

1.3.1 層状液晶の分類

層状液晶のLdGエネルギー(1.4)は超伝導体のGinzburg-Landau(GL)自由エネルギーと類似点が多い。超伝導体のGL自由エネルギーは Ψ を超伝導電子対の波動関数として、

$$F = \int d\mathbf{r} \frac{\hbar^2}{4m} \left| \left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + \int d\mathbf{r} \left[a |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 \right] + \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2\mu} (\nabla \times \mathbf{A})^2 - \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \right] \quad (1.5)$$

と表せる。左から順にそれぞれ超伝導電子対の運動エネルギー，現象論的ポテンシャル，磁場のエネルギーである。LdG エネルギー (1.4) で，

$$\begin{aligned}
 B \text{ (層圧縮弾性係数)} &\rightarrow \frac{\hbar^2}{4m} \text{ (運動エネルギー係数)} \\
 q_0 \text{ (層状構造の波数)} &\rightarrow \frac{2e}{\hbar} \text{ (電子対の電荷)} \\
 n \text{ (配向ベクトル場)} &\rightarrow \mathbf{A} \text{ (ベクトルポテンシャル)} \\
 K_2 = K_3 \text{ (Frank 弾性係数)} &\rightarrow \frac{1}{\mu_0} \text{ (真空の透磁率)} \\
 \tau, g \text{ (GL 係数)} &\rightarrow a, b \text{ (GL 係数)}
 \end{aligned}$$

と置き換えると，

$$\begin{aligned}
 F = \int d\mathbf{r} &\left[\frac{\hbar^2}{4m} |(\nabla - iq_0 \mathbf{A}) \Psi|^2 \right] + \int d\mathbf{r} \left[a |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 \right] \\
 &+ \int d\mathbf{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \mathbf{A})^2 + \frac{1}{2\mu} (\nabla \times \mathbf{A})^2 - \frac{k_0}{\mu} \mathbf{A} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \right] \quad (1.6)
 \end{aligned}$$

となる。GL 自由エネルギー (式 (1.5)) と比べると，クーロンゲージの固定項 $(K_1/2) (\nabla \cdot \mathbf{A})^2$ があること，最後の項が多少形が違ふこと，規格化条件 $|\mathbf{A}|^2 = 1$ があること，の3つを除けば，両者の自由エネルギーの形はほぼ一致すると言って良い。その物理的帰結も定性的にほぼ一致すると期待される。実現される相も表 1.3 の通りきれいに対応している。また，超伝導体の場合と同じように液晶でも侵入長 (n の相関長) λ と Ψ の相関長 ξ が

$$\begin{aligned}
 \lambda &= \sqrt{gK/(B|\tau|)}/q_0 \\
 \xi &= \sqrt{B/(2|\tau|)} \quad (1.7)
 \end{aligned}$$

と決まる。対応して，層状秩序に対すると配向秩序の強さを表す Ginzburg パラメータも

$$\kappa = \lambda/\xi = \sqrt{2gK}/(q_0 B) \quad (1.8)$$

で与えられ， $\kappa < 1/\sqrt{2}$ の液晶を第1種， $\kappa > 1/\sqrt{2}$ の液晶を第2種と呼ぶ。典型的な超伝導体の相図は平均場近似の範囲で図 1.17 のようになり，第2種超伝導体では渦糸格子相 (図 1.18) が平衡状態で存在する。この相では，超伝導領域にマイスナー効果を上回る強い磁場を印加することで，磁束が局所的に超伝導秩序を突き破って渦糸を形成する。渦糸の中心は超伝導秩序が壊れて常伝導となり，渦糸の周りを1周すると波動関数の位相が 2π の整数倍だけ変化する。このような構造が可能なのは，磁場によって超伝導秩序が壊れやすい場合，つまり $\xi \lesssim \lambda$ が成り立つときである。このメカニズムと同様のことが第2種の層状液晶で起こってもおかしくない。即ち液晶にも渦糸格子相に対応する相が SmA 相と N* 相の間に存在することが十分に予想される。その相が次小節で述べるツイストグレインバウンダリー相である。

温度 \ 物質	液晶		超伝導体	
高温 ($\tau > 0$)	N*相	$\begin{cases} \Psi = 0 \\ \nabla \times \mathbf{n} = k_0 \mathbf{n} \neq 0 \end{cases}$	常伝導相	$\begin{cases} \Psi = 0 \\ \nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \neq 0 \end{cases}$
低温 ($\tau < 0$)	SmA相	$\begin{cases} \Psi = \sqrt{ \tau /g} \neq 0 \\ \nabla \times \mathbf{n} = 0 \end{cases}$	超伝導相	$\begin{cases} \Psi = \sqrt{ a /b} \neq 0 \\ \nabla \times \mathbf{A} = 0 \end{cases}$

表 1.3: 液晶と超伝導体のアナロジー。高温ではそれぞれ N*相と常伝導相が、低温ではそれぞれ SmA 相と超伝導相が現れる。それぞれの相では変数 (Ψ は共通, $\mathbf{n} \leftrightarrow \mathbf{A}$) も対応している。

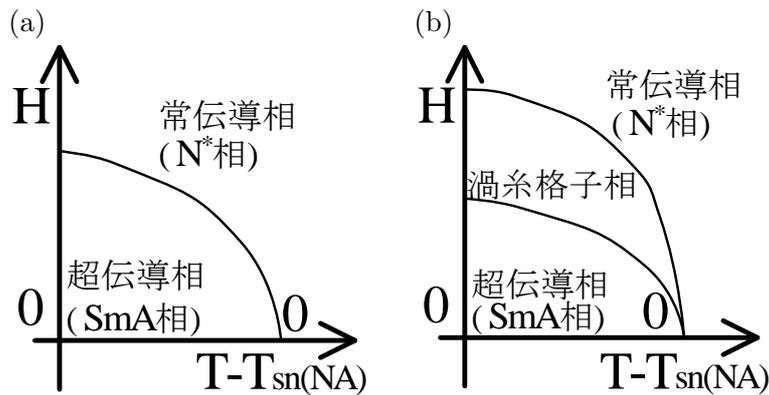


図 1.17: 平均場近似における第 1 種 ($\sqrt{2}\lambda < \xi$) と第 2 種 ($\sqrt{2}\lambda > \xi$) の超伝導体の相図。第 2 種では安定な欠陥相である渦糸格子相が現れる。() 内は対応する液晶相を示す。

1.3.2 TGB 相の性質

液晶で渦糸格子相に対応する相があるとしたらどのような空間構造を持つだろうか？ 相図 1.17 の位置関係からナイーブに考えると SmA 相と N*相の構造の融合物であろう。層状秩序と螺旋秩序が互いに相容れない事実 (図 1.6) は超伝導体のマイスナー効果に対応する。高キラリティで擦れが強くなると平面的な層状構造は次第に耐えきれなくなって局所的に擦れる。従って構造は図 1.19 のようになると言われ [18], 実験でも確認された [19]。これがツイストグレインバウンダリー (TGB) 相である。即ち, 有限長さの平坦な層状部分が結晶粒¹となり, 螺旋秩序を取り入れるために擦れ軸 (x 軸) 方向に沿って結晶粒の法線は一定角度 α ずつ変化していく。結晶粒界は何らかの欠陥で構成されている。結晶粒の長さ l_b と擦れ角 α は温度とキラリティによって一意的に決まることが理論 [20]・実験 [19, 21–23] で分かっている。

TGB 相は層状部分の分子配向によって 3 つの相に細分化される。層状部分で, ディレクターと層法線が平行な相を SmA 相の名前から引き継いで TGBA 相と言う。同様に, ディレクターと層法線が傾

¹ 「結晶」粒とは言うが全ての方向に結晶的な Cr 相を指しているのではない (表 1.1)。層法線の方向に結晶的な周期性を持つスメクチック構造を指している。

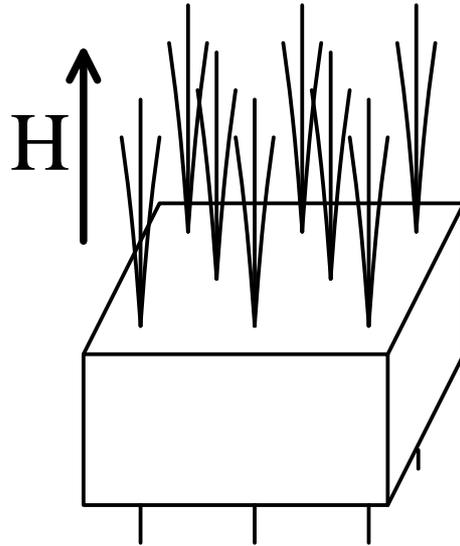


図 1.18: 渦糸格子相の概念図。欠陥を作って局所的に常伝導相が出来ることにより磁束が貫通する。

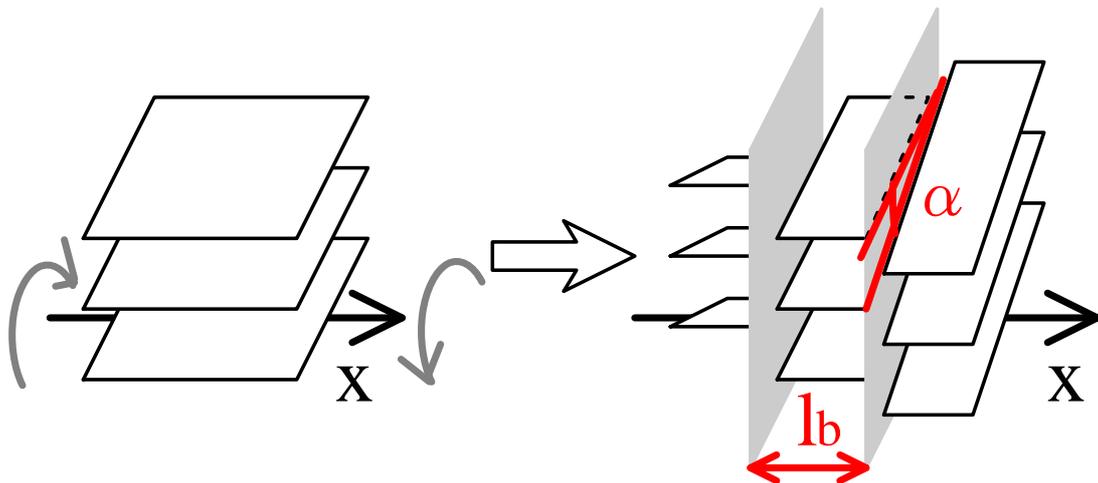
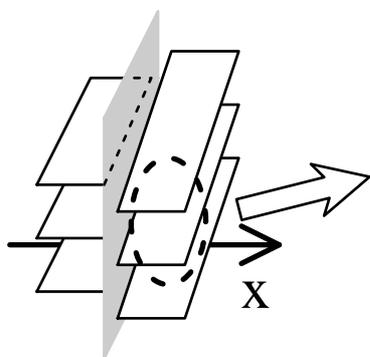


図 1.19: 液晶の TGB 相の空間構造。キラリティによって層にかかるトルクが大きくなると、層が耐えられなくなり切れ目が出来て捩れのエネルギーを解放する。これが結晶粒界 (グレインバウンダリー) として現れる。層状部分の長さを l_b , 隣り合った層状部分のなす角度を α とする。



相 \ 構造	層状部分での層法線とディレクターの関係
TGBA 相	平行 (図 1.4(a))
TGBC 相	一定角度傾いていて傾く方向が一樣 (図 1.4(b))
TGBC* 相	一定角度傾いていて傾きの方向が面毎に違う。 層法線を軸とした螺旋秩序が見られる (図 1.4(c))。

図 1.20: TGB 相は層状部分の分子配向によってさらに 3 つに分かれる。分類の仕方は Sm 相の場合と同じである。

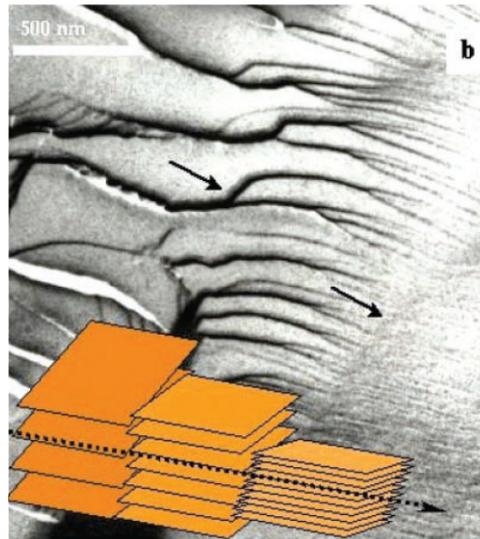


図 1.21: 界面活性剤の液晶領域における TGB 相の写真 [30]。凍結切断透過電子顕微鏡 (FFTEM) による。左上のスケールバーは 500nm を表す。

いている相は，ディレクターが層法線を軸として螺旋秩序を持っているか否かで TGBC 相，TGBC* 相に分けられる (図 1.20)。

この TGB 相は普遍性と単純性を持つことから注目されてきた。普遍性とは超伝導体とのアナロジーである。液晶の場合には，大域的な層構造が TEM(透過電子顕微鏡) で観測することが出来るので，欠陥周辺の層構造にまで迫りやすい利点がある (図 1.21)。従って，理論的な欠陥構造の研究も実験との比較が可能である。また，TGB 相に付随して超伝導体の渦糸液体相と対応する液晶相も提案されている [24]。この相は欠陥構造の熱揺らぎによって安定化しキラルライン (NL*) 相と言われる [24]。一方，TGB 相の単純性とは他の欠陥構造を持つ液晶相と比較して最も単純な構造を持つ点である。他の相は 3 次元的な欠陥秩序を持っていたり熱揺らぎが加わらないと安定化しない。3 次元的な欠陥相のクラスはスメクチックブルー (SmBP) 相と言われる (図 1.22, 図 1.23) [25–27]。空間を走る欠陥のネットワークが格子を組んでいる。現在，実験では立方対称性を持つものと六方対称性を持つものが報告されている。しかし，具体的な空間構造はまだ明らかになっていない。図 1.23 は幾つかある立方対称構造の 1 つの候補で，SmA 相よりエネルギーが低くなりうることが理論で示されている [27]。別の候補の構造には TGB 相の捩れ軸が螺旋をなしている構造も提案されている [28]。実験から空間的な対称性が決まったときに，具体的にどのような欠陥の空間構造が実現されるのかという問題をエネルギー最小化によって理論的に解く必要がある。また，欠陥が可視光スケールの単位格子を持つ 3 次元の周期構造を含むことから，光デバイスとしての応用も研究されている [29]。これらのスメクチックブルー相あるいは NL* 相に対し，TGB 相は捩れ軸についての一軸性構造で，欠陥構造の熱揺らぎを考慮しなくても平均場近似の範囲で安定になる。最も単純な TGB 相の欠陥構造を理解することで，更に高次元の他の相の欠陥構造の理解にも繋がると考えられる。普遍性と単純性のどちらをとっても，TGB 相の欠陥構造を研究することには意味がある。

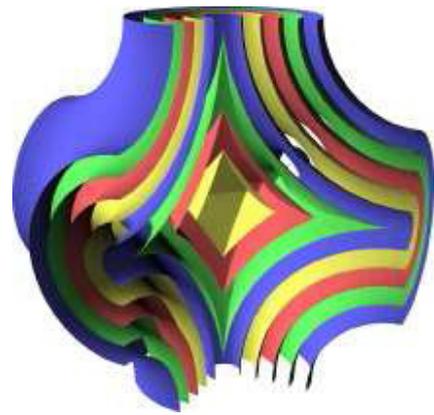
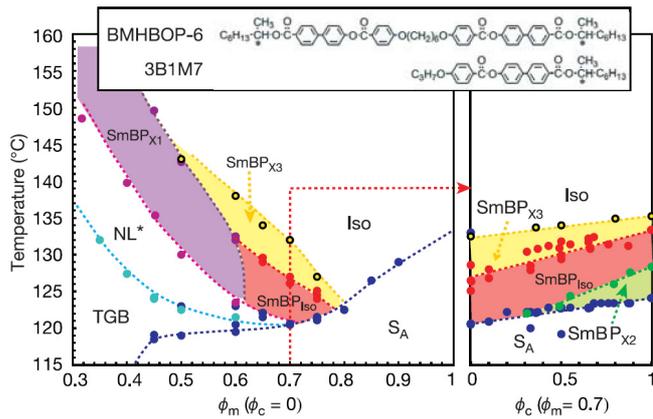
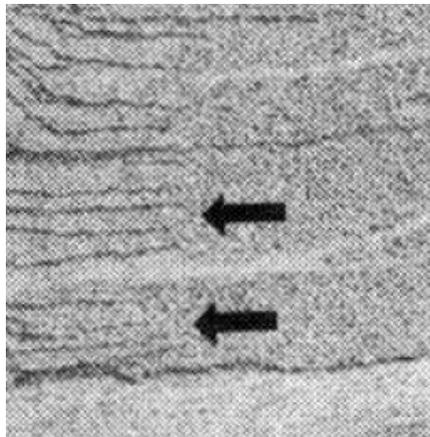


図 1.22: スメクチックブルー相, NL*相を含む相図 [26]。液晶には単量体と長さが 2 倍の二量体を用いた。上部の図は二量体と単量体の分子式である。左の相図の横軸は単量体の体積分率。右の相図の横軸は二量体中の光学異性体の割合。縦軸は共通して温度である。TGB 相と等方 (Iso) 相の間に NL* 相, ブルー相が現れる。S_A は SmA である。

図 1.23: 実験の相図 (図 1.22) 中の SmBP_{x1} 相に対応すると理論で考えられている層構造 [27]。スメクチックの層が丸まりタマネギ状の形をなして立方格子状に並ぶ。中心には欠陥があると考えられている。

(a)



(b)

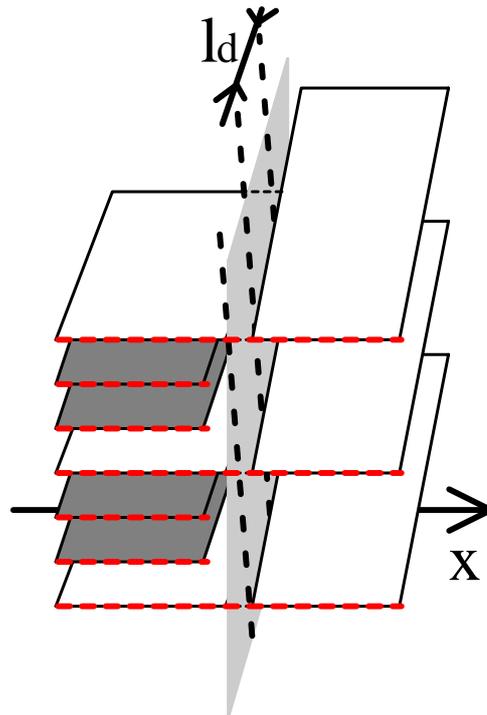


図 1.24: TGB 相の螺旋欠陥の (a)FFTEM 写真 [21] と (b) 対応する概念図。破線は螺旋転位を表し、捩れ軸は水平方向にとってある。螺旋転位の場合, (b) のように粒界を跨いで残る層 (白) と残らない層 (灰色) が存在する。残らない層は粒界面で消える。手前の層の切り口を赤点線で表した。(a) の写真では左右の 2 つの層状部分を結晶粒界が中央で分けていて, 粒界を跨いで残る層と残らない層がある。層の切り口が黒い影で見える。これが (b) の赤点線に対応する。残らない層は全て粒界面で消える。これは螺旋転位を示す。写真の横の長さは約 200nm である。

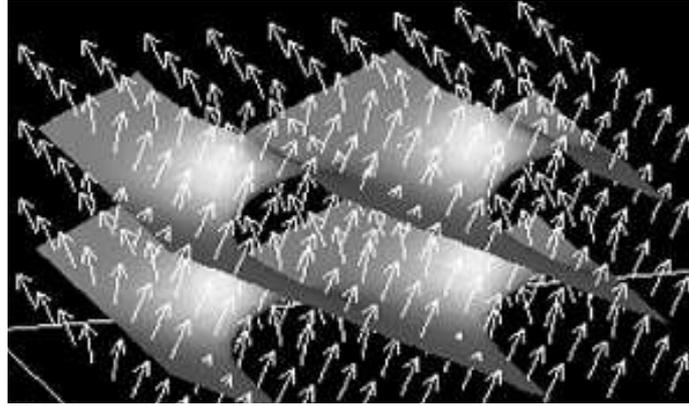


図 1.25: 修士論文で数値計算した TGB 相のスナップショット [31]。曲面は層構造を、矢印はディレクターを表す。捩れ軸は紙面に対して垂直である。計算したパラメータ領域において螺旋転位を伴った結晶粒界が確認できる。

$$\text{粒界構造} \left\{ \begin{array}{l} \Psi = \text{一様} \left\{ \begin{array}{l} \text{Iso} \longrightarrow \times \quad (\text{液晶分子の配向エネルギーが損}) \\ \text{N} \longrightarrow \times \quad (n \text{ のキラリティのエネルギーが損}) \\ \text{N}^* \longrightarrow \quad (n \text{ のキラリティのエネルギーが得}) \end{array} \right. \\ \Psi = \text{非一様} \longrightarrow \text{必ず } \Psi \neq 0 \text{ の領域存在} \longrightarrow \text{螺旋転位列 (詳細は本文および図 1.27)} \longrightarrow \\ \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{曲線列} \longrightarrow \times \quad (n \text{ の Frank 弾性エネルギーが損}) \\ \text{直線列} \longrightarrow \quad (n \text{ の Frank 弾性エネルギーが得}) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

図 1.26: TGB 相における粒界構造の全ての可能性。最終的には粒界面内で一様に N* 相になるか、平行な螺旋転位列をとるかのどちらかに絞られる。

1.4 問題点と本研究の目的

前節の通り TGB 相の欠陥構造の研究は、普遍性、単純性の面から意味がある。TGB 相の欠陥構造とは即ち粒界の構造である。最初に粒界構造を考察し、次にそれに関わる最近提示された問題を説明する。

1.4.1 TGB 相の欠陥構造の問題点

それでは TGB 相の結晶粒界はどのような構造なのか？ 従来は渦糸格子相からの類似により粒界内部に平行な螺旋転位が一定間隔 l_d をなして走っていると考えられていた。これは、一部のパラメータ領域において実験でも実証され、数値計算でも確認された (図 1.24 [21], 図 1.25 [31])。しかしながら、ここではあらゆる可能性を排除せずにもう一度トップダウン的に考えたい (図 1.26)。というのも、平行な螺旋転位以外の可能性が近年の実験で示唆されたからである [32]。

結晶粒界がどのようなものであれ、粒界面内に渡って秩序は一様か非一様かのどちらかである。秩序が一様の場合は捩れ軸方向についての1次元構造であり、非一様ならば粒界面内で Ψ が変化する2次元構造である。もし一様ならば必ず $\Psi = 0$ となり層状秩序は消える。仮に粒界面内で一様に層状秩序が残っているとディレクターは螺旋秩序をとれないからである(図1.6)。従って粒界面内では一様にIso相かN相かN*相の構造を局所的にとる。ここで、TGB相の実験では多くの場合においてN-Iso相転移点より十分低温なので[23,32]、液晶分子の配向は粒界面内で揃う方が自由エネルギーを小さくできる。従ってIso相の可能性は排除して良いだろう。また、螺旋秩序を含んだ方がキラリティによるエネルギーを最小化できる。従ってN*相が選ばれる。(ただし、粒界面の厚さが十分に薄ければ捩れ軸方向にディレクターはそれほど回転しない。それゆえ、ディレクターの変化が問題になることは少なく層状秩序が消えるか否かが問題になることが多い。従って粒界面内でN相とN*相の違いはあまり問題にならない。この意味で近似的にN相とする論文もある[32]。)まとめると、もし粒界面内に Ψ が一様ならばN*相(\approx N相)をとることになる。

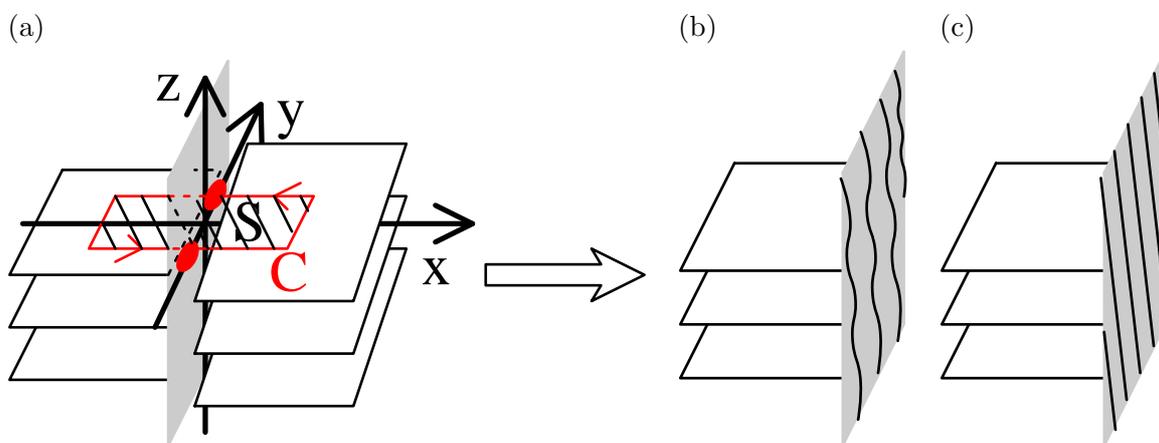


図 1.27: 層状秩序が粒界面内で一様でないときの欠陥構造。(a) 層状構造は y 軸方向に周期的である。従って、もし粒界面上で $\Psi \neq 0$ の領域(赤丸)があれば $\Psi \neq 0$ の領域は y 軸方向に周期的に存在する。それらの領域を通る閉経路 C に沿うと層変位は層間隔の整数倍だけ変化するので螺旋転位が存在する。螺旋転位は、(b) のように曲がると弾性エネルギーが損になる。従って (c) のようなほぼ直線な螺旋転位列をとる。

次に Ψ が粒界面内に非一様な場合を考える。この場合は粒界面内で必ず $\Psi \neq 0$ の領域が存在する。従って局所的に層状秩序が存在し粒界面外の層と繋がっている。粒界面外の層構造は yz 平面方向に周期的なので、この層状秩序が残っている領域も周期的に存在する。この領域を隣接する層状領域を繋ぐと図1.27の C のような閉経路を作ることが出来る。閉経路 C 上では層は存在するので層変位 u を定義できる。粒界面外の2つの層状部分は粒界を隔てて一定角 α ずれているので、経路を1周すると層変位の変化 $\oint_C dS \cdot \nabla u$ は0でない有限の値を持つ。これは、経路内に螺旋転位が存在することを意味する。そして、粒界面外の層構造は yz 平面方向に周期的なので、螺旋転位はある一定の間隔 l_d の列をなす。層状秩序 Ψ は、螺旋転位の中心で $\Psi = 0$ となり中心から Ψ の相関長 ξ の範囲で小さな値をとる。また、捩れ角 α が大きくなるほど粒界を挟んだ層構造のミスマッチが大きくなる(図1.28)。1つの螺旋転位によって解消できるミスマッチは1層分なので(図1.8(b))、 α が大きくなるほど転位の密度は増える。それでは螺旋転位列は直線か曲線のどちらだろうか？ この場合は直線の可能性のみが残る。理由は螺旋転位が曲がりうるスケールにある。螺旋転位が曲がるには層状秩序とディレクターの方向変化の両方を伴うので、螺旋転位の方向相関長は $\max(\xi, \lambda)$ となる。粒界の典型的な構造は粒

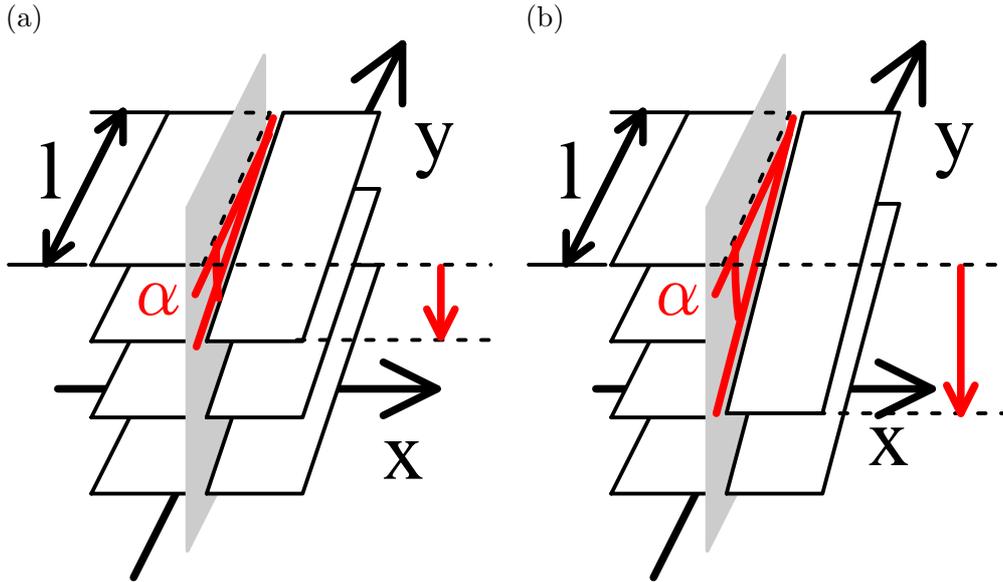


図 1.28: 捩れ角 α の変化による層構造の変化。一定区間 l での層のずれを赤の矢印で表した。 α が (a) 小さいときより (b) 大きいときの方が粒界を挟んだ層のずれが大きい。

界の厚さ ξ 若しくは層の周期 d で特徴付けられる。典型的な実験の値では $d, \xi \ll \lambda$ なので [23, 32], 螺旋転位は近似的に直線状である。まとめると、もし粒界面内で Ψ が非一様ならば粒界の構造は平行螺旋転位の列に限られる。

以上より、結晶粒界の構造は、面内での局所的な $N^*(\simeq N)$ 相か、超伝導とのアナロジーから提唱された平行な螺旋転位列、の 2 つの可能性に絞られる。

1.4.2 研究の目的

前小節で粒界の構造には 2 つの可能性があったことが分かった。第 1 の平行な螺旋欠陥列は TGB 相が提唱されると共に理論で予言され実験で確認された [18, 21]。実験で確認できた理由は、捩れ角 α が小さいと螺旋転位の密度が小さくなるので、螺旋転位間隔 l_d が実験の分解能を上回っていたからである。一方、第 2 の粒界面内で完全に層状秩序が溶ける構造は、実験で明示的に報告されたことはない。ただし近年、TGBA 相においてその第 2 の可能性も許容する実験結果が報告され、対応するモデルが提唱された。これを MGB(メルテッドグレインバウンダリー) 相と言う [32–34]。従来の実験 [19, 21–23] と違って捩れ角が $\alpha = 60^\circ, 90^\circ$ と大きいため 2 つの粒界構造のどちらが実現されるのかを判断するのが困難になる：もし、螺旋転位列ならば転位間の距離が短くなり実験での分解能以下になるため転位を観測することが不可能になる。大きな捩れ角では隣接する結晶粒の層構造のミスマッチが大きいので、大きな層変位のずれを埋めるために転位の密度が高くなるからである。また、面内で完全に層が溶ける可能性も高い。転位間の距離が層状秩序の相関距離 ξ 以下になることで、隣り合う転位のコア (Ψ が小さくなる領域) が重なり、完全に溶けた状態に連続転移しうるからである。実験では分解能のために 2 つの可能性をこれ以上直接観察によって絞り込むことは出来ない。

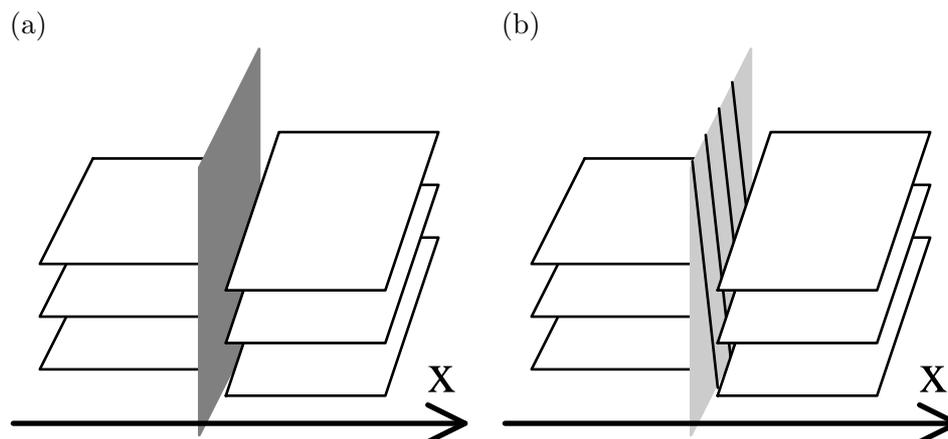


図 1.29: 粒界構造の 2 つの可能性。(a) 面内で層状秩序が溶けた構造 (MGBA 構造) と (b) 平行な螺旋転位列 (TGBA 構造) がある。実際の TGB 相の結晶粒界構造は (a)(b) の 2 つの間であると考えられる。どちら寄りの構造が選択されるのかを本研究で明らかにする。(a) は抜け軸方向についての 1 次元構造, (b) は面内での 2 次元構造をとる。

そこで、本研究では TGBA 相の 2 つの粒界構造のどちらがどのような条件下 (温度, キラリティ) で安定になるのかを理論的に解析する。2 つの構造は連続的に転移しうる。螺旋転位列の間隔 Ψ の相関長 ξ より小さくなると、粒界面内全域にわたって $\Psi \rightarrow 0$ に収束するからである。従って、実際に実現されるのは 2 つの中間状態である。ここでは解析の簡略化のために 2 つの極限的な場合について安定性を議論した。一つは粒界面内で完全に層状秩序が消滅する極限 (1 次元的な欠陥), もう一つは平行な螺旋転位が粒界内に存在する極限 (2 次元的な欠陥) である。この極限では 1 つ 1 つの螺旋転位による層変位の線形重ね合わせから、粒界による層変位が全ての空間での一意に決まる、と仮定する。本研究ではそれぞれの構造の極限を MGBA 構造, TGBA 構造と改めて定義する (図 1.29)。以後はこの表記に従う。

TGBA 相の空間構造の 2 つの候補である TGBA 構造と MGBA 構造の解析をして、どちらが選択されるかを明らかにするために以下のアプローチをとる。最初に、液晶の欠陥を形成する要因が層状秩序変数 $\Psi = \psi \exp(i\phi)$ と配向秩序を表すディレクター n であることから、各々について重要な要素が何であるのかを明らかにする。このうち層状秩序は、振幅を表す絶対値 ψ と層変位を記述する位相 ϕ に分けられる。配向秩序の弾性と層変位の弾性は、配向秩序の自由度を断熱消去した有効層弾性にまとめて現れる。そこで第 2 章ではこの有効層弾性について欠陥を含まない SmA, SmC 相で詳しく考察する。第 3 章では第 2 章の結果を踏まえて TGBA 構造について解析し、液晶以外の系における 1 次元的・2 次元的両方の欠陥構造と比較をする。ここでは層状秩序変数 Ψ の空間変化をきちんと取り入れた部分が過去の研究とは本質的に異なる。この点は MGBA 構造と比較するために不可欠である。第 4 章では TGBA 構造と MGBA 構造の自由エネルギーを比較してそれぞれが安定になる条件を明らかにし、相図を求めた。また、実験で TGBA 構造寄りか MGBA 構造寄りかを判別する方法を提案する。最後の第 5 章では、全体の総括と今後の研究の方向性を示して結びにする。

第2章 スメクチック A 相及びスメクチック C 相の 有効層弾性論

前章では層状液晶の構造を記述する現象論的な LdG 自由エネルギーを導入した。本章ではこのモデルを用いて、過去の私の SmA 相と SmC 相の有効層弾性の研究 [35] から、後の TGBA 構造、MGBA 構造の解析に必要な事柄を中心に説明する。液晶は分子の重心と分子の方向の 2 つの自由度を持っていることから 2 つの変数 Ψ , n を持ち、これら 2 つの自由度の相互作用が他の高分子系やコロイド系などには無い特徴を示す。最初に Ψ と n の相互作用を担う LdG モデルのエネルギー成分の物理的意味を述べる。このカップリングエネルギーに起因する弾性効果を、層法線とディレクターが平衡状態で一致する SmA 相の場合について述べる。次に、平衡状態でディレクターが層法線から一定角度だけ傾く SmC 相について同様の弾性効果を簡単に説明する。

2.1 LdG モデルのカップリングエネルギーと SmA 相の有効層弾性

LdG 自由エネルギー (1.4)

$$F = \int dr \left[\tau |\Psi|^2 + \frac{g}{2} |\Psi|^4 + B |(\nabla - iq_0 \mathbf{n}) \Psi|^2 \right] + \int dr [K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} - k_0)^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2] \quad (2.1)$$

は, 第1行第1, 2項の Ψ によるスメクチックエネルギー, 第2行の \mathbf{n} による Frank 弾性エネルギー, 第1行第3項の Ψ と \mathbf{n} のカップリングエネルギーの3成分からなる。ただし定数項は無視した。このうちカップリングエネルギーは空間を一様に回転させる変換に対して対称である。これは超伝導体の Ginzburg-Landau モデルの運動エネルギー項が大域的ゲージ対称性を満たすことと同じである。このようにカップリングエネルギーの形はマクロな対称性から説明することができるが, ここでは微視的な物理的意味を述べる。次にカップリングエネルギーの効果の例として SmA 相の層の弾性を述べる。

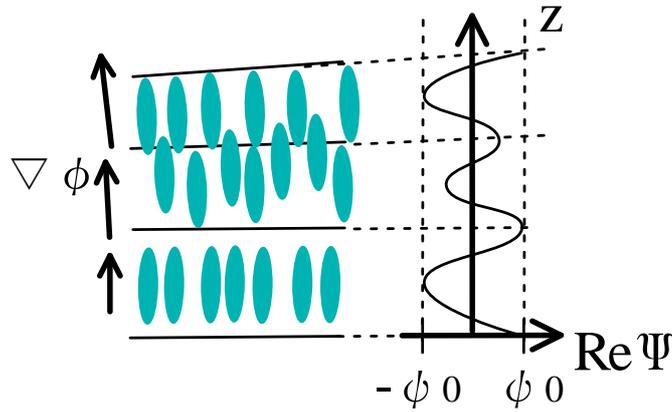


図 2.1: 複素オーダーパラメータ $\Psi = \psi \exp(i\phi)$ の振幅 ψ と位相 ϕ の意味。 ψ が大きいと分子の重心位置は各層の中心面上に揃うが, ψ が小さいと揃い方が乱れる。 ϕ の変化する方向 $\nabla\phi$ は層法線方向を表す。大きさ $|\nabla\phi|$ は位相の変化率なので層間隔が広いほど $|\nabla\phi|$ は小さくなり, 層間隔が狭いほど $|\nabla\phi|$ は大きくなる。

最初にカップリングエネルギーの物理的意味を考える。層状秩序は複素秩序変数 Ψ で表せるが, 絶対値と位相に分けて $\Psi = \psi \exp(i\phi)$ と書く。 ψ は層状秩序の強さを表し ϕ は層の周期性を表す。 ϕ の変化する方向が層の繰り返す方向なので, 単位ベクトルである層法線 \mathbf{m} は $\mathbf{m} = \nabla\phi / |\nabla\phi|$ と表せる。また, ϕ の変化の大きさは層の周期に対応するので局所的な層周期は $2\pi / |\nabla\phi(\mathbf{r})|$ と表せる。図示すると図 2.1 のようになる。これらの定義から LdG モデル (1.4) のカップリングエネルギーは,

$$|(\nabla - iq_0 \mathbf{n}) \Psi|^2 = \left| \nabla\psi - i\psi (|\nabla\phi| - q_0) \mathbf{n} + i\psi |\nabla\phi| (\mathbf{m} - \mathbf{n}) \right|^2 \quad (2.2)$$

と書き直せる。右辺の絶対値記号内第1項は層状秩序の強さ ψ の空間変化を抑える効果がある。これは層状秩序を均一にすることで並進エントロピーを稼ごうとする効果であり, グラジエント項と言うことにする。第2項は, 層状秩序が層間隔を平衡値 $d = 2\pi/q_0$ に合わせる効果であり層圧縮項と呼ば

れ、 d はほぼ液晶分子の長さに対応する。また ψ が $(|\nabla\phi| - q_0)$ の係数であることは、層状秩序が強いほど層間隔を平衡値 d に揃える効果が強いことを意味する。第 3 項は、ディレクター \mathbf{n} と層法線 \mathbf{m} を一致させる効果を持ち、 $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ で安定になる SmA 相の性質を反映したものである。 $\mathbf{n} \parallel \mathbf{m}$ で安定になる微視的な理由は、層面内での分子の並進エントロピーを稼ぐために層面に射影した分子の面積が最小になるからである。この第 3 項をロッキング項とすることにする。このロッキング項も層圧縮項と同様に $(\mathbf{m} - \mathbf{n})$ の係数に ψ が入る。これは、層状秩序が強いほどロッキングの効果が強いことを意味する。逆に、もし何らかの理由で $\mathbf{m} \neq \mathbf{n}$ とならざるを得ない場合には、ロッキングの項全体としてエネルギーを下げるために ψ は小さくなる。つまり、安定な SmA 相の層状秩序は \mathbf{m} と \mathbf{n} の乖離が大きくなると弱くなる。

液晶が、高分子やコロイド系などのソフトマテリアルの中でも特徴的なのは、分子の重心の他に分子配向という自由度があることである。それゆえにマクロな構造を記述する変数も、層法線を決める層状秩序 Ψ とディレクター \mathbf{n} の 2 種類ある。ロッキング項は層状秩序とディレクターの相互作用を記述する重要な項である。例えば本章の SmA 相や SmC 相の層弾性では層構造の変形をディレクターの変形に伝え、第 3 章の TGBA 構造や第 4 章の MGBA 構造の解析では構造を決めるキーとなる。

このロッキング項の効果を見るために SmA 相の層構造の弾性を求める。基準となる平衡状態での層法線と平行に z 軸をとる (図 1.5(a))。また、層構造の歪みは層変位 u で記述されるので (図 1.5(b))、目的は LdG モデル (1.4) を u のみの自由エネルギーで表すことである。今、ネマチック-スメクチック A 転移点より十分低温で SmA 相を考えると、層状秩序は十分に強く ψ は平衡値 ψ_0 をとるとして良い。従って複素秩序変数は $\Psi = \psi_0 \exp[iq_0(z - u)]$ と表せる。層変位 u を摂動とすると、ディレクターは層変位に伴う変形 $\delta\mathbf{n}$ も摂動として $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z + \delta\mathbf{n}$ と表せる。 \mathbf{n} の規格化条件より $\delta\mathbf{n}$ の z 成分は 0 となる。これらより LdG 自由エネルギー (1.4) は、

$$F = \int d\mathbf{r} \left[B\psi_0^2 |\nabla u + \delta\mathbf{n}|^2 + K \sum_{i,j=x,y,z} (\partial_i \delta n_j)^2 \right] \quad (2.3)$$

となる。第 1 項はカップリングエネルギーで、第 2 項は Frank 弾性エネルギーであり簡単のために $K = K_1 = K_2 = K_3$ とした。次に、この自由エネルギーを $\delta\mathbf{n}$ について変分をとって最小化する。最小化した自由エネルギーを Fourier 空間で表すと、

$$F = B\psi_0^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \left[q_z^2 + \gamma(q)q_\perp^4 + \gamma(q)q_\perp^2 q_z^2 \right] |u(\mathbf{q})|^2 \quad (2.4)$$

$$\gamma(q) = \frac{\lambda^2}{1 + \lambda^2 q^2} \quad (2.5)$$

となる。 \perp は層法線に直交する方向である x, y 軸を表す。第 1 項の $q_z^2 |u(\mathbf{r})|^2$ は実空間に直すと $(\partial_z u)^2$ となってこれは層間隔をずらす変形に対して値を持つので、層圧縮弾性に対応する (図 2.2(a))。一方、第 2 項の $q_\perp^4 |u(\mathbf{r})|^2$ は実空間では $(\nabla_\perp^2 u)^2$ となり、層構造を曲げる変形に対して値を持つので、層曲げ弾性を表す (図 2.2(b))。層圧縮弾性率は $B\psi_0^2$ で一定だが、層曲げ弾性率 $B\psi_0^2 \gamma(q)$ は変形のスケールに依存し $\sim \lambda$ で減衰する。これは層曲げ弾性がディレクターの弾性によることが原因である。もしロッキング項が支配的だとすると $\delta\mathbf{n} \simeq -\nabla_\perp u$ なので、式 (2.3) の Frank 弾性エネルギーに含まれる広がり (splay) 項は、

$$K \int d\mathbf{r} (\nabla \cdot \delta\mathbf{n})^2 = K \int d\mathbf{r} (\nabla_\perp^2 u)^2 \quad (2.6)$$

となる。これはディレクターの Frank 弾性エネルギーが、ロッキング項を通して層曲げ弾性エネルギーに寄与していることが分かる。ディレクターは相関長 λ より長いスケールでは変化できるが、 λ 以下のスケールでは自由エネルギーのペナルティが大きくなり変化できない。従って波数 $q \ll \lambda^{-1}$ の長いスケールで層変位が変化するには、ディレクターは層変位の変形に追随することが出来る。従って Frank 弾性エネルギーが効くので層曲げ弾性も発生する (図 2.3(a))。しかし波数 $q \gtrsim \lambda^{-1}$ の短いスケールで層変位が変化するには、ディレクターは層変位の変形に追随することが出来ない。従って Frank 弾性エネルギーが効かないので層曲げ弾性は小さくなる (図 2.3(b))。

このように層状秩序とディレクターのカップリングエネルギー、その中でも特にロッキング項は層の弾性に大きな影響を及ぼす。

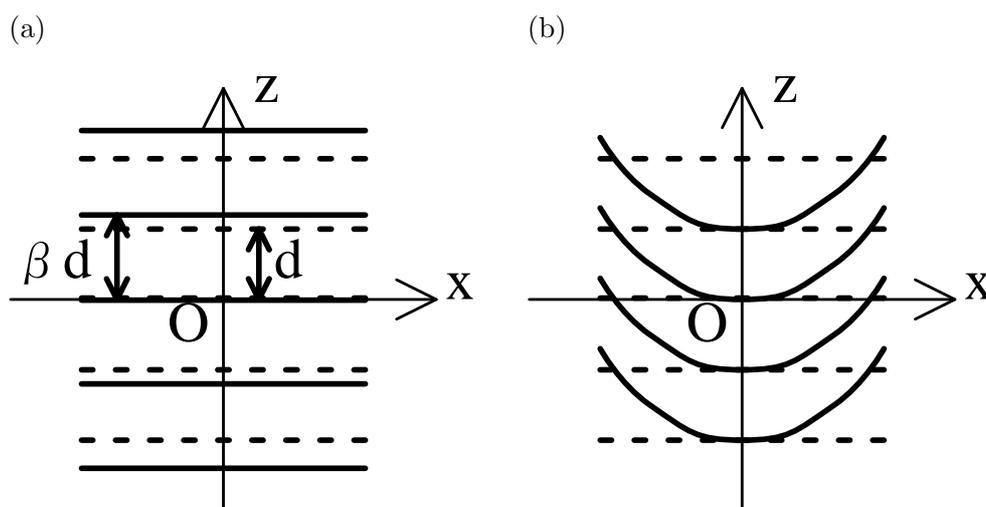


図 2.2: 層変位の変形による弾性の種類。変形前の層構造を破線, 変形後の層構造を実線で表した。(a) 層圧縮 ($u = (\beta - 1)z$)。 $\partial_z u = \beta - 1$, $\nabla_{\perp}^2 u = 0$ の層変形。層間隔が β 倍されている。(b) 層曲げ変形。 $\partial_z u = 0$ を満たし, 曲率が $\nabla_{\perp}^2 u \neq 0$ となる。

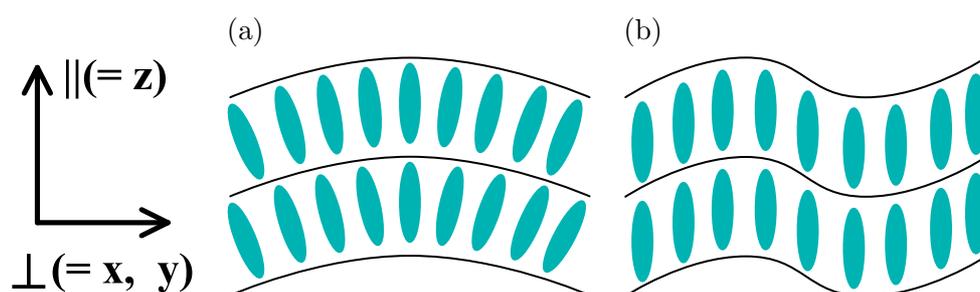


図 2.3: SmA 相における層の曲げ変形。曲げのスケール別に (a) $q \ll \lambda^{-1}$, (b) $q \gtrsim \lambda^{-1}$ の場合に分けた。

2.2 Chen-Lubensky モデルと SmC 相の有効層弾性

SmC 相や SmC* 相など、ディレクターが層法線から傾いた安定構造を記述するには LdG モデル (1.4) を拡張する必要がある。数々の SmC 相や SmC* 相を含む相転移や臨界現象の実験から、最も支持されている現象論的モデルが Chen-Lubensky モデルである [36]。層法線とディレクターのずれを表す微分演算子 $D = \nabla - iq_0 n$ と、ディレクターの垂直成分を取り出す射影演算子 $\delta_\perp = 1 - nn$ を用いると Chen-Lubensky モデルは、

$$\begin{aligned}
F = & \int dr \left[\frac{g}{2} (\psi^2 - \psi_0^2)^2 + C_\parallel nn : (D\Psi)(D\Psi)^* + C_\perp \delta_\perp : (D\Psi)(D\Psi)^* \right] \\
& + \int dr \left[D_\parallel |nn : DD\Psi|^2 + D_\perp |\delta_\perp : DD\Psi|^2 + 2D_{\parallel\perp} \Re((nn : DD\Psi)(\delta_\perp : DD\Psi)^*) \right] \\
& + K \int dr \sum_{i,j=x,y,z} (\partial_i n_j)^2
\end{aligned} \tag{2.7}$$

である。 $\Re(\dots)$ は (\dots) の実部を表し、 $A : B$ は $A : B = \sum_{i,j} A_{ij} B_{ij}$ を表す。LdG モデルからの変更点は、1 行目の第 2 項と第 3 項のように分子の異方性を反映させてディレクターの平行方向と垂直方向にカップリングエネルギーを分けてそれぞれの層圧縮弾性係数を C_\parallel, C_\perp としたことと、第 2 行に 4 次のカップリングエネルギーを加えたことである。 $D_\parallel, D_\perp, D_{\parallel\perp}$ はそれぞれディレクターについての平行成分、垂直成分、およびそれらのクロスタームについての 4 次の層圧縮弾性係数である。ディレクターは層法線から μ だけ傾いて安定化するとする。この μ をチルト角と言うことにする。層状秩序を SmA 相の場合と同じように $\Psi = \psi_0 \exp(i\phi)$ 、層法線を $m = \nabla\phi/|\nabla\phi|$ と表す。微分演算子 D を Ψ に作用させると $D\Psi = i\tilde{c}|\nabla\phi|\Psi$ となる。ここで \tilde{c} は層法線のうちディレクターに垂直な成分である (図 2.4)。この \tilde{c} ベクトルが 0 だと SmA 相、0 でなければ SmC 相になる。従って式 (2.7) において、 $C_\perp < 0, D_\perp > 0$ なら SmC 相が安定になる。係数が C_\parallel や D_\parallel などのディレクターに平行なカップリングエネルギーの成分は、平坦な層構造の場合 $n \cdot D\Psi = 0$ となるので自由エネルギーに寄与しない。以上より Chen-Lubensky モデル (2.7) が確かに SmC 相を記述することが分かった。

次にこの SmC 相の層に曲げ変形を加えることを考える。層変位の変形をサイン波 $\propto \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ とし、波数 \mathbf{q} は変形前の層面と平行とする。また、 \tilde{c} ベクトルの代わりにディレクターを層面に射影した c ベクトルを用いてディレクターの傾きを表すことにする。 c ベクトルと \mathbf{q} のなす角度を θ とした (図 2.5)。層を曲げやすい方向 \mathbf{q} は自由エネルギー (2.7) により決まり、4 次の層圧縮弾性係数 $D_\perp, D_{\parallel\perp}, D_\parallel$ に大きく依存する (図 2.6)。 θ が $0^\circ, 0 \sim 90^\circ, 90^\circ$ の 3 つの領域に分かれ、 D_\parallel を大きくすると $\theta = 0^\circ$ から $0 \sim 90^\circ$ となり、 D_\perp を大きくすると $\theta = 90^\circ$ から $0 \sim 90^\circ$ を経て 0° となる。つまり D_\parallel を大きくするほど θ は大きくなり D_\perp を大きくするほど θ は小さくなる。これらの理由を説明する。摂動を加えた層構造では Chen-Lubensky モデル (2.7) の微分演算子 D には \tilde{c} ベクトルの他に層変位が変化する方向 ∇u 、即ち \mathbf{q} が含まれている。例えば、(2.7) の D_\parallel に比例する項 $D_\parallel |nn : DD\Psi|^2$ の DD には qq が含まれ、 nn には cc が含まれる。従ってこの項は $c \parallel q$ の層変形に対してエネルギーペナルティを持つので、 $\theta = 90^\circ$ を好む。同様にして (2.7) の D_\perp に比例する項 $D_\perp |\delta_\perp : DD\Psi|^2$ は $\theta = 0^\circ$ を好む。以上により図 2.6 の定性的傾向が説明される。これは、外部からの層変形という力学的な摂動が液晶分子の配向という内的な自由度を制御できることを意味する。そして分子配向は液晶の光学的異方性を決める。従って、これらの性質を組み合わせれば、力学的摂動を光学的応答で返すセンサーなどに応用することが出来ると考えられる [37–40]。

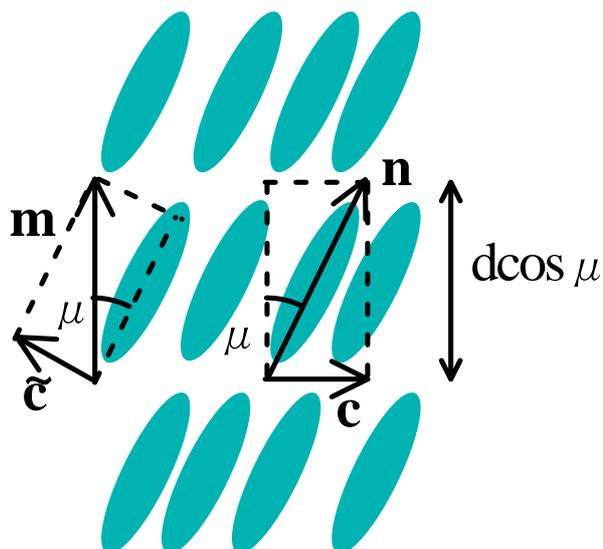


図 2.4: 層法線に対して傾いているディレクターの表し方。傾きの角度をチルト角 μ で表した。棒状分子の長軸方向の周期を d とすると層間隔は $d \cos \mu$ となる。傾きの方向は \bar{c} または c ベクトルのいずれかで表され、どちらを用いても良い。層法線のディレクターに垂直な成分を表したものが \bar{c} 、ディレクターの層法線に垂直な成分を表したものが c である。

以上のように層変位とディレクターの振る舞いには、カップリングエネルギーが大きく関わっていることが分かった。

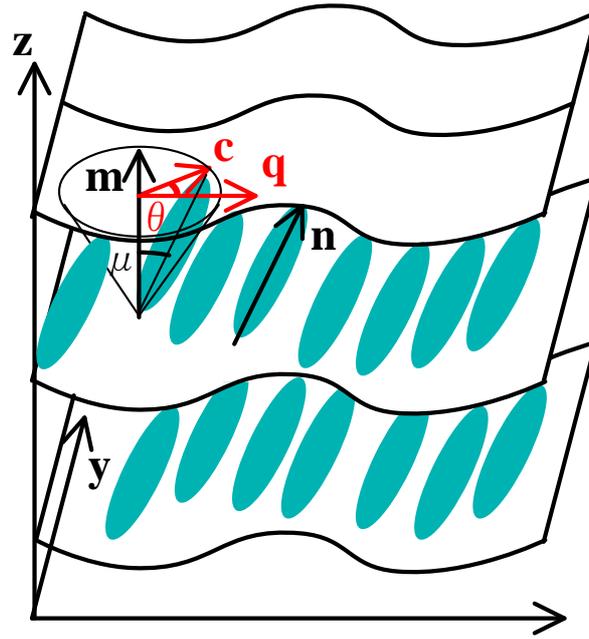


図 2.5: ディレクターの傾きを表す c ベクトルと層変形を表す波数ベクトル q の関係。2 つのなす角を θ とした。

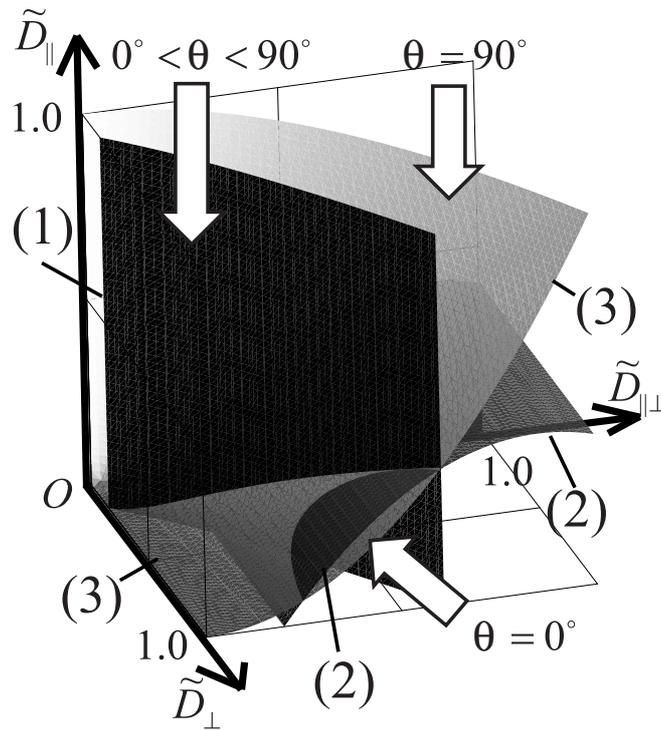


図 2.6: 4 次の層圧縮弾性係数 $D_{\perp}, D_{\parallel}, D_{\parallel\perp}$ を変えたときの、層変形しやすい q の c ベクトルとなす角度 θ の様子 [35]。面 (3) より奥では層構造が安定とならない。 $D_{\perp}, D_{\parallel}, D_{\parallel\perp}$ は無次元化している。チルト角は $\mu = 50^\circ$ 、曲げの波数は $q = 2 \times 10^8 \text{m}^{-1}$ とナノスケールの層変位を加えている。層圧縮弾性係数は典型的な値 $C_{\parallel}\psi_0^2, C_{\perp}\psi_0^2 \sim 10^{-10} \text{dyn}$ としている。

第3章 秩序変数 $|\Psi|$ の空間変化を考慮した TGBA 構造の解析

前章の解析により, LdG エネルギーのうちスメクチックのエネルギーと Frank 弾性エネルギーの他に層法線とディレクターのロッキング項が層弾性においてとても重要な役割を持っていることが分かった。本章ではこのことを踏まえて更に層状秩序の強さの空間変化を考えて TGBA 構造の欠陥構造を解析する。これにより MGBA 構造との比較が初めて可能となる。TGBA 構造では螺旋転位が消えずに残っているために全空間での層変位が螺旋転位列によって決まる。捻れ角 α は螺旋転位列の間隔を決めるので, TGBA の層構造は α の大小によって性質が大きく異なる。 α が小さい場合では, SmA 相との相転移点および粒界における螺旋転位 1 つ当たりのエネルギーを求める。 α が大きい場合では, N*相との相転移点を求める。解析では, 幾何学的拘束から層法線とディレクターのなす角度が大きくなるので, LdG 自由エネルギーのカップリング項の働きに着目する。

本章では, まず TGBA 構造に重要ないくつかの特徴的長さ・角度を定義してその性質を述べる。これを踏まえて今までの TGBA 構造の研究をレビューする。それらの問題点を明らかにした上で $|\Psi|$ の変化を取り入れた本章の解析の目的を述べる。最初に単一の螺旋転位の構造を解析する。次にその平行列である粒界コアの局所構造を明らかにして, TGBA 構造の層状部分も含めた大域的構造を解析する。最後にこれらの解析結果について議論する。

3.1 特徴的な長さ・角度

TGBA 構造には数多くのパラメータが含まれる。図 1.19 の幾何学的なパラメータだけでなく、LdG 自由エネルギー (1.4) にも多くのパラメータがある。最初に各パラメータの意味を説明して 4 つのグループ

- [A] 相図の座標軸となるパラメータ
- [B] [A] に依存せずに決まるパラメータ
- [C] [A] によって決まるパラメータ
- [D] 自由エネルギー最小化によって初めて決まるパラメータ

(3.1)

に分ける。

[A] の相図の座標軸となるパラメータは、温度 τ とキラリティ k_0 である。 τ は無次元温度であり $\tau = (T - T_{NA})/T_{NA}$ である。 T_{NA} はキラリティが無い場合に SmA の層状秩序が消えて N 相になる転移温度である。従って TGB 相では常に $\tau < 0$ となる。 k_0 は逆に層状秩序が無いと仮定したときの N*相の螺旋ピッチの波数である。 T_{NA} も k_0 もそれぞれキラリティ無し・層状秩序無しの仮定が入るので実験で測定することは難しい。特に、 k_0 を定量的に液晶の実験と対応させるのは LdG モデルでは不可能である。 k_0 は分子構造 (炭化水素基の個数など) で決まるため連続的に調節できないうえ、温度によって大きく変わることが実験で分かっている [41, 42] からである。しかし、TGB 相は N*相と平均場近似の範囲内では連続転移するので [18]、N*相との転移点近傍でのみ N*相で測った螺旋ピッチを k_0 に用いることが出来る。TGB 相が安定になる温度の幅は 1 – 30K [26, 43, 44]、螺旋ピッチ $2\pi/k_0$ は 100 – 1000nm のオーダーである [19, 21–23, 32]。

次に層構造の幾何学的なパラメータを述べる (図 3.1)。層間隔 d 、捻れ角 α 、層状部分の長さ l_b 、粒界内の転位の間隔 l_d である。 d は液晶分子の長さ程度である。それぞれの典型的な長さスケールは $d \sim 1\text{nm}$ 、 $l_b \sim 10\text{--}1000\text{nm}$ 、 $l_d \sim 10\text{nm}$ であり、 α は $0 \sim \pi/2$ の全ての範囲をとり得る [19, 21–23, 32]。図 3.1(b) から分かる通り

$$l_d = \frac{d}{2 \sin(\alpha/2)} \quad (3.2)$$

が成り立つ。[B] の定数の物質パラメータは d のみである。それ以外の α 、 l_b 、 l_d は、物質パラメータではなく [D] の自由エネルギーの最小化によって決まる量である。自由エネルギー (1.4) は式 (1.7) より SmA 相を基準にして、

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= F/B \\ &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2\psi_0^2 \xi^2} (|\Psi|^2 - \psi_0^2)^2 + |(\nabla - iq_0 \mathbf{n})\Psi|^2 \right. \\ &\quad \left. + q_0^2 \psi_0^2 \lambda^2 \sum_{i,j=x,y} (\partial_i \delta n_j)^2 - 2q_0^2 \psi_0^2 \lambda^2 k_0 \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} \right] \end{aligned} \quad (3.3)$$

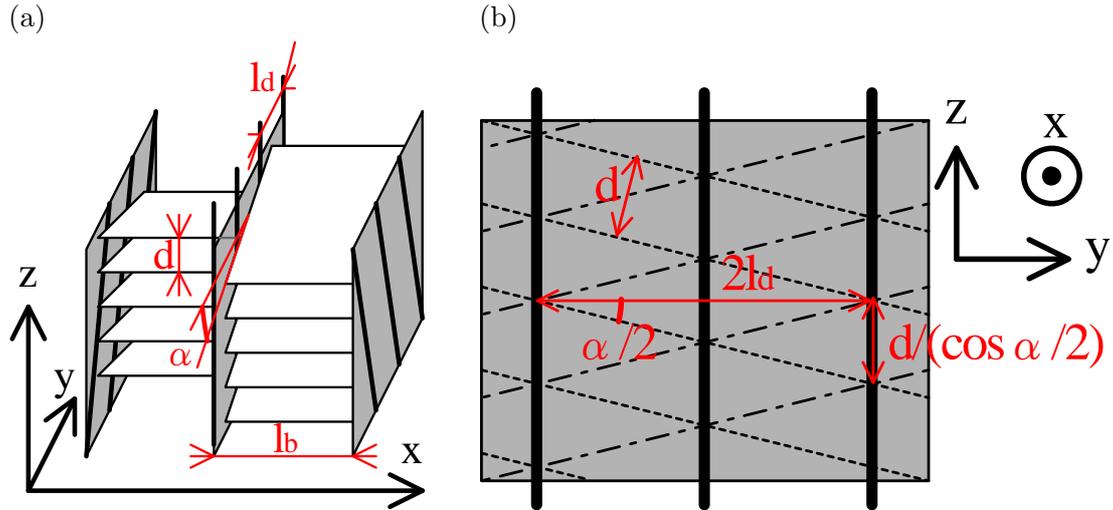


図 3.1: TGBA 構造の幾何学的パラメータ。座標軸は真ん中の粒界構造に合うようにとってある。(a) 層状部分の構造とパラメータ。(b) 捩れ軸方向から見た結晶粒界の構造とパラメータ。 d, l_d, α には $l_d = d/(2 \sin(\alpha/2))$ の関係がある。粒界部分内部の層間隔は $d/\cos(\alpha/2)$ となる。太線が螺旋転位である。

と書ける。ただし q_0, ψ_0, ξ はそれぞれ層状構造の密度波の波数, 層状秩序の平衡値, Ψ の相関長で, $q_0 = 2\pi/d, \psi_0^2 = -\tau/g, \xi = \sqrt{-B/\tau}$ である。Frank 弾性係数 (式 (1.1) 参照) は簡単のために全て同じ値 $K \equiv K_i$ ($i = 1, 2, 3$) とおいて侵入長 $\lambda = \sqrt{gK/(-B\tau)}/q_0$ とした。ここでは Frank 弾性係数の比の違いによる欠陥の構造を知りたいのではなく, $|\Psi|$ の変化を取り入れたときの欠陥の構造を知りたいからである。以上より ψ_0, ξ, λ は [C] の温度によって決まる量である。 ψ_0 は層状秩序の強さのみを表すのでスケールはこちらで任意に決めることができる。従って ψ_0 に典型的なオーダーは存在しない。一方 $\xi \sim 1 - 10\text{nm}$, $\lambda \sim 10 - 1000\text{nm}$ である [19, 21–23, 32]。その他の弾性定数 B, K は物質によるパラメータで典型的なオーダーで $B \sim 10^6 \text{dyn/cm}^2, K \sim 10^{-6} \text{dyn}$ である [1]。以後よく使うパラメータを表 3.1 にまとめる。2 つの無次元量である Ginzburg パラメータ $\kappa = \lambda/\xi \sim 100$ と $q_0\xi \sim 30$ もよく用いる。 $1 \ll q_0\xi < \kappa$ が仮定できる [32]。また, 層状秩序の相関長 ξ よりディレクターの相関長 λ が長い London 極限 ($\kappa \rightarrow \infty$) [20] では $1 \ll q_0\xi \ll \kappa$ が成り立つ。

パラメータ名	パラメータ	分類 ((3.1) 参照)	典型的なオーダー
Ψ の相関長	ξ	[C] 温度によって決まる	1 – 10nm
n の相関長	λ	[C] 温度によって決まる	10 – 1000nm
層の波数	q_0	[B] 温度・キラリティに依存しない	10nm^{-1}
捩れ角	α	[D] 自由エネルギー最小化で決まる	$0 - \pi/2$
層状部分の長さ	l_b	[D] 自由エネルギー最小化で決まる	10–1000nm
粒界内の螺旋転位列の間隔	l_d	[D] 自由エネルギー最小化で決まる	10nm
Ginzburg パラメータ	κ	[B] 温度・キラリティに依存しない	100
無次元パラメータ	$q_0\xi$	[C] 温度によって決まる	30

表 3.1: 以降でよく使うパラメータの表 [19, 21–23, 32]。 $1 \ll q_0\xi < \kappa$ を仮定できる。

式 (3.3) の項は左上から順に、スメクチックエネルギー、カップリングエネルギー、Frank 弾性エネルギー、キラリティのエネルギーである。以後、エネルギー成分にはこの定義を使い、自由エネルギーには B で規格化した自由エネルギー \tilde{F} を用いる。

3.2 これまでの TGBA 構造の研究・問題点

TGB 相の構造は捻れ角 α によって大別される。 α は前節の通り物質パラメータではないが、散乱実験などで観測しやすい。それだけでなく、後述するように TGB 相の構造を大きく変える。これを反映して理論の適応範囲も α の大きさによって変わってくる。従って本節でも従来の研究を α の大小別に概観し問題点を取り上げる。その問題点を踏まえて本研究の TGBA 構造の解析で注目する事柄を述べる。

3.2.1 これまでの研究 (捻れ角 α が小さいとき)

TGB 相を初めて提唱したのは Renn と Lubensky による理論の論文 [18] である。彼らは Abrikosov による超伝導体の渦系格子相の解析 [45] を液晶に応用し、低温相である SmA 相と TGB 相の境界 (下部臨界キラリティ k_{c1}) と高温相である N*相と TGB 相の境界 (上部臨界キラリティ k_{c2}) を計算した。この解析は α が小さい場合のみ有効である。液晶と超伝導体の違いは次元性である。超伝導体の渦系格子相は 2 次元的であり磁場の方向には一様と見なせる (図 1.18)。しかし、液晶の TGB 相は 3 次元構造でどの方向にも一様でない。即ち、液晶の TGB 相を超伝導体の渦系格子相と平行に議論できるのは、TGB 相の 3 次元構造が近似的に 2 次元構造と見なせるとき、即ち α が小さいときのみである。 α が大きい場合には、層構造の捻れを取り入れるために LdG エネルギー (1.4) の座標は曲線座標に変換されるので数学的扱いが煩雑になる。この為、ほとんどの理論的研究は α が小さい場合の解析である。

下部臨界キラリティ k_{c1} は SmA 相と TGBA 構造の自由エネルギーの比較で求まる。SmA 相では平たい層構造のためにスメクチックエネルギー・カップリングエネルギー・Frank 弾性エネルギーで得をするが、ディレクターが捻れないのでキラリティのエネルギーでは損をする。逆に TGBA 構造では螺旋転位によって層とディレクターが乱れるのでスメクチックエネルギー・カップリングエネルギー・Frank 弾性エネルギーで損をして、キラリティのエネルギーで得をする。螺旋転位によって層を捻ることが出来るからである (図 1.8)。SmA 相のエネルギーは式 (3.3) から 0 である。一方、TGB 相の 1 つの螺旋転位のエネルギー損は、転位線の単位長さあたり、

$$\pi\psi_0^2 \ln((\lambda/a)^2 + 1) \simeq 2\pi\psi_0^2 \ln(\lambda/a) \quad (\lambda \gg a \text{ のとき}) \quad (3.4)$$

である [18]。 a は転位コアで $\Psi \simeq 0$ となる半径で通常は $a \sim \xi$ とされる。粒界で考えると単位体積あたり $(2\pi\psi_0^2 \ln \kappa)/(l_d l_b)$ のエネルギー損となる。一方、キラリティのエネルギー得は式 (3.3) より単位体積あたり $2\psi_0^2 \lambda^2 k_0 \alpha / l_b$ である。SmA 相と TGBA 構造の転移点で $k_0 = k_{c1}$ となることから、

$k_{c1} = \ln \kappa / (2q_0 \lambda^2)$ を得る。ただし α は小さいとして式 (3.2) を用いた。この k_{c1} の形は超伝導体の下部臨界磁場の形 $H_{c1} \sim \ln \kappa / \lambda_2^2$ と同じである [45]。この解析では転位コアにおける $|\Psi|$ の変化が考慮されていない。従って $|\Psi|$ の変化を取り入れることで下部臨界キラリティ (超伝導体では磁場) が変化する可能性がある。また、欠陥による秩序変数の変化は一般的に距離の冪的な関数になり欠陥同士は長距離の相互作用をする [46]。従って転位 1 つのみに着目した議論の結果と粒界の全ての転位に着目した議論の結果は異なる可能性がある。

上部臨界キラリティ k_{c2} も超伝導体の上部臨界磁場 H_{c2} と同様に求まる。渦糸格子相と常伝導相の転移点 $H = H_{c2}$ では渦糸のコア半径 $\xi (\propto |\tau|^{-1/2})$ が渦糸間の距離と同程度になり全空間領域で磁束が侵入し超伝導秩序変数は $\Psi \simeq 0$ となる。従って、1 つの渦糸を貫く磁束を Φ_0 として $H_{c2} \sim \Phi_0 / \xi^2$ となる [47]。ここで $\Phi_0 \sim \hbar / e$ である。これは面積 $\sim \xi^2$ の単位胞で $\Phi_0 \sim |A| \xi$ となり、常伝導相に十分近いことから式 (1.5) の $|\Psi|^2$ の項の比較で $|A| \sim \hbar / (e \xi)$ となるからである。TGB 相でもこれと平行に議論する。転位コアの半径 ξ は層状部分の長さ l_b と同程度になるから、全空間領域で $\Psi \simeq 0$ となる。従ってディレクターも殆ど N* 相と同じになり捩れ軸方向に一樣に回転するから、1 つの層状部分で $k_{c2} \xi \sim \alpha$ となる。ディレクターの典型的な値は $n \sim (0, \sin(\alpha/2), \cos(\alpha/2)) \sim (0, \alpha/2, 1)$ だから、式 (3.3) の $|\Psi|^2$ 項の比較から $\alpha \sim 1 / (q_0 \xi)$ となる。上部臨界キラリティの計算では欠陥コア内部の $|\Psi|$ の空間変化は考慮されている。

以上のように Renn と Lubensky の理論では、下部臨界キラリティを考えるときに $|\Psi|$ の空間変化が入っていないことと欠陥の相互作用を無視していることが問題点である。また、任意の温度・キラリティに対する自由エネルギーの振る舞いは分からない。

もう一つの主な理論的研究は、Bluestein-Kamien-Lubensky による研究である [20]。彼らは l_b と l_d を求めるために、同一粒界内と粒界間の螺旋転位の相互作用を全て考えて、 α が十分小さい条件下で自由エネルギーを計算した。単位体積あたりの自由エネルギーは、

$$\tilde{F} = \frac{1}{l_d l_b} \left[\frac{1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{K}_0 \left(\frac{l_d n}{\lambda} \right) + \frac{\lambda}{l_d} \sum_{m=1}^{\infty} \exp(-l_b m / \lambda) \right] + \frac{2\pi}{l_d l_b} \left[\ln \kappa - q_0 \lambda^2 k_0 \frac{\alpha/2}{\sin(\alpha/2)} \right] \quad (3.5)$$

と求めた。 $\mathcal{K}_0(x)$ は 0 次の第 2 種変形 Bessel 関数である。第 1 項は同一粒界内の転位の相互作用。第 2 項は異なる粒界間の転位の相互作用。第 3 項は転位コアの生成エネルギーで、最後の項はキラリティのエネルギーである。最初の 2 項を無視して計算したのが Renn と Lubensky の計算である [18]。Bluestein-Kamien-Lubensky はこの自由エネルギーを数値最小化して l_b / l_d を求め、条件によらず $l_b / l_d \simeq 1$ であることを示した。 l_b および l_d は λ の数倍の長さになる。後述するように実験では l_b や l_d は λ よりも 1 桁ほど小さい [48, 49]。これは転位のエネルギーを実際より高く評価しているために、生成される転位の数密度が減った結果、 l_b, l_d が高く評価されてしまったと考えられる。また、転位間の相互作用を考慮した自由エネルギー (3.5) を使っても k_{c1} は Renn と Lubensky のものと同じである。理由は、第 1, 2 項が常に正で $l_b, l_d \rightarrow \infty$ でのみ 0 に収束するからである。また、式 (3.5) から転位間は常に斥力であることが分かる。この斥力を生み出しているのが、転位周りで歪められた層変位とディレクターである。しかし、 $|\Psi|$ の変化は取り入れられてない。 $\xi \ll \lambda$ の為に $|\Psi|$ が変化する領域は無視できるというのを理由にしているが、大きさ ξ の領域は他の特徴的な長さ d, l_d, l_b との大小でエネルギーに大きく寄与しうる。従って、 $|\Psi|$ の空間変化を取り入れると自由エネルギーが定性的に変化する可能性がある。また、同一粒界内の転位の相互作用ポテンシャルは式 (3.5) から $\sim l_d^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \mathcal{K}_0(l_d n / \lambda)$ となる。後述するように多くの実験で $l_d \ll \lambda$ が成り立ち $\mathcal{K}_0(x \ll 1) \simeq \ln(2/x)$ であることから、同一粒界内の螺旋転位は強い長距離相互作用をする。従って、同一粒界内での $|\Psi|$ の変化を考える本研

究は Bluestein-Kamien-Lubensky の結果を定性的に変える可能性がある。

これまでになされてきた実験の大半で α は小さい。[21] の FFTEM 観察による測定では $\alpha = 15^\circ$, $l_b = 24\text{--}28\text{nm}$, $l_d = 14\text{--}15\text{nm}$ より, $l_b/l_d = 2.0\text{--}1.6$ となって理論と若干異なる。液晶試料には +14P1M7 を用いた。 ξ や λ は論文には記述されていないが図 1.24(a) の粒界部分で層状秩序が減衰する幅を見ると, 欠陥コアが約 10nm と分かる。従って $\xi \simeq 10\text{nm}$ として良いと考えられる。一方ディレクターの相関長 λ に関しては同じ物質を用いた X 線回折 [48] より $\lambda > 500\text{nm}$ が分かっている。これは, l_b および l_d の長さを λ の数倍とした Bluestein-Kamien-Lubensky の結果 [20] と食い違う。10F₂BTFO₁M₇ という液晶を用いた X 線散乱 [23] では, $T = 101.4^\circ\text{C}$ で $\alpha \simeq 7.8^\circ$ となり $d = 3.8\text{nm}$, $l_b = 20.6\text{nm}$, $l_d = 27.8\text{nm}$ である。従って $l_b/l_d = 0.72 \simeq 1$ となり理論 [18, 20] と整合する。他の温度でも $l_b/l_d \simeq 1$ を保っていた。

3.2.2 これまでの研究 (捩れ角 α が大きいとき)

大きな α の TGB 相の研究はまだ例が少ない。実験の観測例が少ないのと理論的扱いの困難さが理由である。

Santangelo と Kamien は TGBA 構造の大域的構造を解析的に研究した [50]。彼らは特に大きな α における層構造を楕円関数を含んだモデル曲面で与えた (図 3.2)。その結果, 一定条件を満たす捩れ角 $\alpha = 90^\circ, 60^\circ, 48.2^\circ, 41.4^\circ, \dots$ で空間的なエネルギー構造がとても単純になることを見いだした。実験において α は $90^\circ, 60^\circ, 45^\circ$ など, 2π の整数分の 1 をとることが多い [23, 32, 50] が, Santangelo と Kamien の研究はこの実験事実の説明に繋がる可能性がある。ただし, $|\Psi|$ の空間変化は無視されているため MGBA 構造との比較は出来ない。また $|\Psi|$ の自由度を加えることで転位間の相互作用が変化する可能性がある。

私が修士論文で数値計算した TGBA の粒界構造 [31] では, α が小さいときには確かにそれまでの理論 [18, 20, 51] の通り粒界は螺旋欠陥の列からなっていた (図 3.3(a))。しかし α が大きくなるとその欠陥コアが繋がって, $|\Psi|$ が小さくなる範囲も欠陥から離れた領域にも及んだ (図 3.3(b))。これは粒界が TGBA 構造から MGBA 構造に移り変わることを示唆する。ただし, どちらの構造が安定かを知るにはこの研究のように粒界コア部分のみを数値計算するのではなく, 少なくとも 1 つの層状部分全部の領域を計算しないといけない。これはパラメータによっては非常に長時間の数値計算を要するのであまり現実的とは言えない。

実験では近年 α が大きな TGB 構造が報告された [32]。S1014/CE8 という混合液晶, W371, W376 というそれぞれ単一の液晶を FFTEM, X 線観察をした。その結果 $\alpha = 60^\circ, 90^\circ$ の構造が発見された。FFTEM 観察による粒界コアサイズが $\leq 5\text{nm}$ であるため $\xi \simeq 5\text{nm}$ と見積もられている。この構造の大きな特徴は $\kappa \sim 100$ と大きく, l_b も $200\text{nm}\text{--}2000\text{nm}$ と非常に大きいことである。しかし FFTEM では螺旋転位が確認できない。これは, 仮に螺旋転位列が存在していたとしても l_d はとても小さく分解能以下の値だからである。従って, この結果から彼らは TGBA 構造と MGBA 構造の可能性が共にあると結論づけた。MGBA 構造であることを観察して判定するためには実験の分解能では限界がある。そこで理論による解明が必要になる。

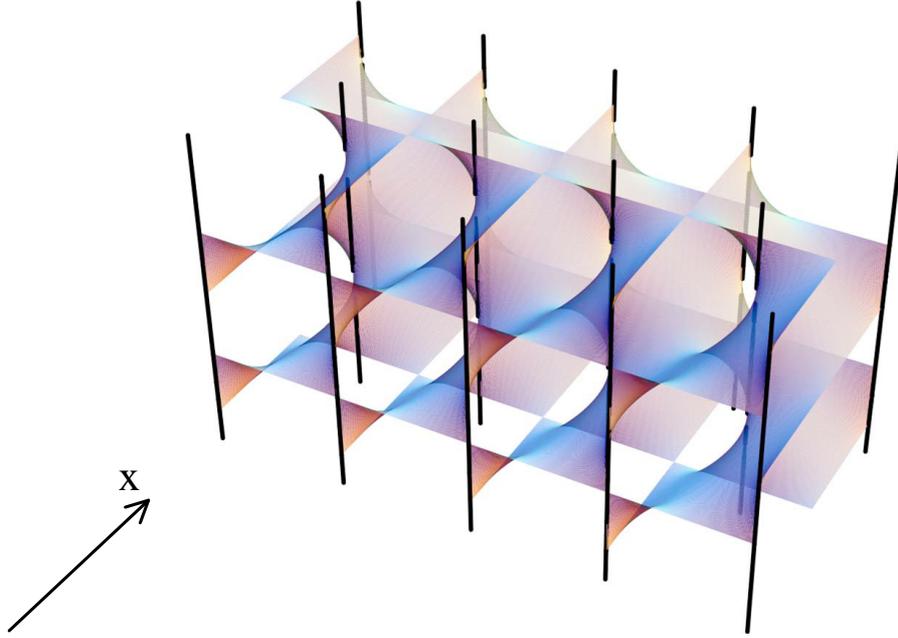


図 3.2: 楕円関数で与えられた層構造の数理モデル [50]。捩れ軸を x 軸とした。図は $\alpha = 90^\circ$ の場合のスナップショットである。

3.2.3 問題点・本章の目的

前小節で過去の研究について述べた。ここでは過去の研究の問題点と本章の解析の方向性をまとめる。これも α の大小で分類する。全ての α に共通する事柄を述べた後に α が小さいときと大きいときの解析方針を言う。

α の大小の定義

今までは α が 10° 前後なら小さい, 90° なら大きいなどと分類していたが, 定性的な振る舞いを分ける具体的な閾値 α_c を明らかにしたい。即ち Renn-Lubensky [18] や Bluestein-Kamien-Lubensky [20] のように 1 つ 1 つの螺旋転位をもとにした近似が有効な上限の α を求める。

大小の α での統一的なモデルの構築

これまでの研究では小さい α の理論 [18, 20] と大きい α の理論 [50] はモデルの考え方も結果の自由エネルギーの形も大きく異なる。本研究では α が大きいときと小さいときを統一的に論じることの出来る TGBA 構造のモデルを提案する。

α が小さいとき (下部臨界キラリティ k_{c1} , 構造長 l_b, l_d)

$|\Psi|$ の空間変化を考えることで転位周りのエネルギー分布が定性的に変化する。転位単独のエネルギーが変化すれば SmA-TGBA 転移の下部臨界キラリティ k_{c1} が従来の計算から定性的に変化する。転位の相互作用エネルギーが変化すれば, TGBA 構造の構造を決める l_b, l_d, α が変化する可能性がある。従って, 以降の解析では下部臨界キラリティ k_{c1} とおよび l_b, l_d, α を求めることにフォーカスしたい。特に実験 [48, 49] では l_b, l_d が λ よりも 1 桁近く小さいのに対し

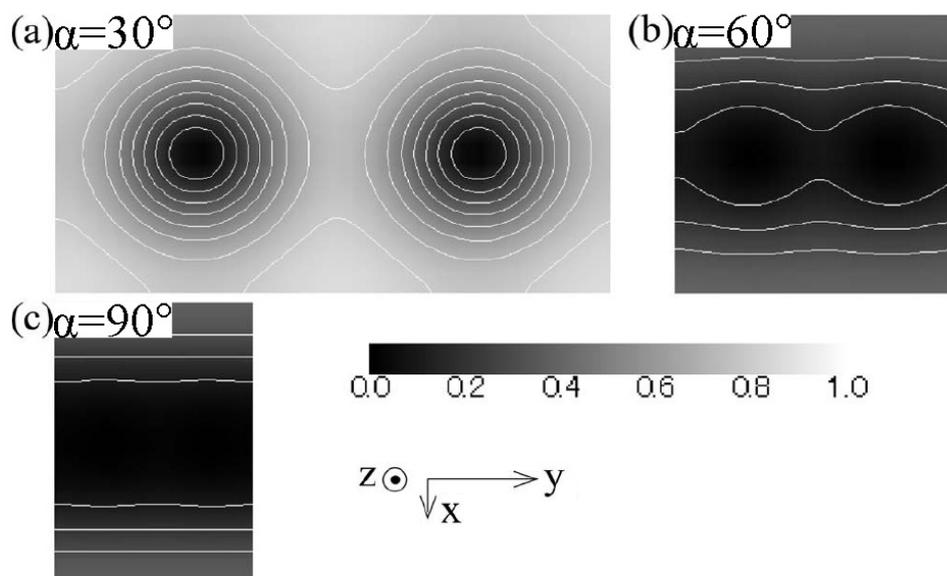


図 3.3: TGBA 構造の粒界コアの数値計算 [31]。 ψ/ψ_0 の値をスケールバーの通りグレースケールで表し 0.1 間隔の等高線を書いた。座標軸の定義は図 3.1 と同じにとった。 $\xi = 0.44d$, $\lambda = 0.80d$ とし $\tau = -0.0025$ とした。(a) $\alpha = 30^\circ$ の場合。 α が比較的小さいときには 2 つの螺旋転位が離れて存在する。(b) $\alpha = 60^\circ$ で徐々に螺旋転位が重なり始め、(c) $\alpha = 90^\circ$ でほぼ完全に螺旋転位が融合する。螺旋転位の融合と平行して欠陥コアから比較的離れた部分の層状秩序も溶けて弱くなるのが分かる。

て、Bluestein-Kamien-Lubensky の理論では数倍になる。この食い違いも解消される可能性がある。

α が大きいとき (粒界コアの大きさ, MGBA 構造との比較へ向けて)

次章の MGBA 構造との比較のために、 $|\Psi|$ の空間変化を考慮した TGBA 構造のモデルを構築する。MGBA 構造と TGBA 構造の間では螺旋転位の融合と転位から離れた部分での層状秩序の弱化が起こる (図 3.3) ので、この効果を正しく取り入れる必要があるからである。MGBA 構造との安定性を自由エネルギーで比較し、相図上での TGB 相 (TGBA 構造, MGBA 構造含む) と N^* 相の境界を決める上部臨界キラリティ k_{c2} を求めたい。また、層状秩序 ψ が小さくなっている粒界コアは実験で FFTEM 写真などを使って観測できることがある。従って、その粒界コアの大きさも求めたい。

粒界部分の秩序変数 Ψ の解析的表示

α の大小にかかわらず、 $|\Psi|$ の空間変化を考慮した TGBA 構造を広いパラメータ領域で解析したい。パラメータによっては非常に広い層状部分も考慮に入れて計算しなければならないので、数値的研究は現実的でないと考えられる。従って、本研究では解析的に空間構造を扱うが、螺旋転位列からなる粒界周りの Ψ のプロファイルが過去の研究では解析的に求められていない。理由は、微分方程式が数学的に複雑になるからであると考えられるが、本研究ではその Ψ を求めたい。

次節では、最初に単一の螺旋転位の構造を $|\Psi|$ の空間変化を考えて解く。これから転位間の相互作用が無い場合の螺旋転位周りの秩序変数とディレクターのプロファイル、主要な自由エネルギー成分を求め、 $|\Psi|$ が加わったことによる影響を解析する。次に、平行な螺旋転位列からなる結晶粒界の局所構造を求める。秩序変数とディレクターのプロファイルおよびエネルギーを求める。この計算により、初めて MGBA 構造との比較が可能になる。その後 TGBA 構造の大域的構造を α の大きさ別に明らかにする。本研究の方法では異なる α の領域でも共通の手法により解析することが出来る。最後に解析結果を考察する。

3.3 単一螺旋欠陥の解析

本節では TGBA 構造の結晶粒界の構造解析の前段階として、単一の螺旋転位を解析する。具体的には図 3.4(a) のように原点を通る z 軸に平行な螺旋転位を考え、この円筒対称性を持つ系の問題を解く。自由エネルギー (3.3) がもともと複雑なので、特徴的な長さ (表 3.1) により空間を幾つかのドメインに分けて、各々のドメイン内で簡略化した状態方程式 (自由エネルギーを最小化する変分方程式のこと) を解く。転位周りの秩序変数やディレクターのプロファイルを求めて、転位のエネルギーを計算し従来の結果 (3.4) では正確に求められていなかったコア半径 a を求める。解析した結果、単一の螺旋転位では ψ の空間変化を取り入れてもエネルギーが定性的に変わることはなかった。しかしながら本節の解析手法は、次節以降の TGBA 構造の解析の基礎となる。

3.3.1 空間ドメインの分け方

解析を容易にするために、転位の中心からの距離 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ と Ψ の相関長 ξ と n の相関長 λ の大小関係によって、空間を 3 つのドメインに分ける (図 3.4(b))。ドメインによって主要となるエネルギー項が異なる。ドメイン間は ψ と n の値を連続に繋ぐ。

ドメイン 1 ($r < \xi$)

このドメインは欠陥に最も近いので欠陥による層変位が大きく、自由エネルギー (3.3) の中で唯一層変位を含むカップリングエネルギーが支配的である。欠陥から ξ の距離以内なので、 Ψ は十分小さいと考えられる。従って、 $|\Psi| = \psi_0$ を好むスメクチックエネルギーの効果はカップリングエネルギーに比べて十分に小さいことが分かる。また、 $r < \xi \ll \lambda$ よりディレクターは一定と仮定できる。対称性により $n = e_z$ となる。従って、Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーは共に 0 と近似して良い。

ドメイン 2 ($\xi \ll r \ll \lambda$)

このドメインは、欠陥から ξ ほど離れてドメイン 1 で小さかった $|\Psi|$ が大きくなっていくので、スメクチックのエネルギーが最も支配的になる。一方、 $r \ll \lambda$ の領域ではディレクターはまだ変形しない。即ちドメイン 1 と同じく $n = e_z$ である。しかし、 $x \sim \lambda$ となるにつれて δn は 0

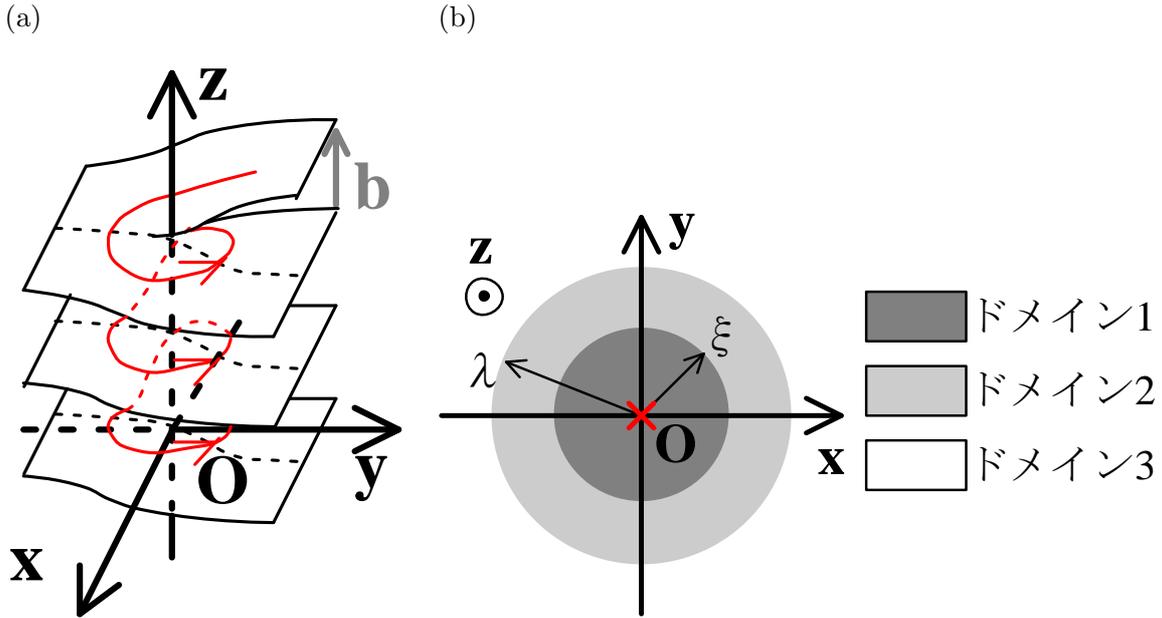


図 3.4: 単一螺旋転位の幾何学的設定。(a) 座標軸の設定。考える単一螺旋転位と平行に z 軸をとり転位が通る点に原点を選んだ。(b) 特徴的な長さにより 3 つのドメインに分ける。

から徐々に離れていく。従って、Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーは主要な効果ではないが考慮に入れることにする。カップリングエネルギーも後述のようにスメクチックエネルギーよりは十分小さいが、 δn が 0 から外れると完全に無視することは出来なくなる。

ドメイン 3 ($\lambda < r$)

このドメインで主要になるエネルギーは Frank の弾性エネルギーとキラリティのエネルギー、カップリングエネルギーである。 $\xi \ll r$ より ψ は ψ_0 にほぼ収束しているのでスメクチックのエネルギーは小さくなる。従って、ドメイン 2 で無視されていたカップリングエネルギーが効いてくる。実際、欠陥の影響は後述する式 (3.9) のように層変位を通して r の冪乗の長距離相互作用で効いてくるので、カップリングエネルギーは重要な項である。また $\lambda < r$ よりこのドメインで主に変化するのはディレクターなので、Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーも主要なエネルギー成分である。

以上をまとめると表 3.2 となる。

3.3.2 計算・議論

図 3.4(a) のように z 軸方向に繰り返される層状秩序 Ψ は、層変位 $u(\mathbf{r})$ を用いて $\Psi = \psi \exp[iq_0(z - u)]$ と書ける。ディレクターは転位中心の値 e_z からのずれ $\delta n = n - e_z$ を考える。ただし δn^2 を無視するとディレクターの規格化条件から δn は xy 平面内のベクトルである。従って LdG 自由エネルギーはカップリングエネルギー (式 (3.3) の第 2 項) が簡略化され、

$$\tilde{F} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2\psi_0^2 \xi^2} (\psi^2 - \psi_0^2)^2 + (\nabla \psi)^2 + q_0^2 \psi^2 (\nabla u + \delta n)^2 \right]$$

空間ドメイン名 (範囲)	LdG 自由エネルギー (3.6) への寄与				解 (3.3.2 小節の結果)
	スメクチック	カップリング	Frank 弾性	キラリティ	
ドメイン 1 ($r \ll \xi$)	×		×	×	$\psi = Ar/\xi,$ $\delta \mathbf{n} = 0$
ドメイン 2 ($\xi \ll r < \lambda$)					$\psi = \psi_0 \tanh \left[(x - B)/\sqrt{2}\xi \right],$ $\delta \mathbf{n} = [(1/r) - \mathcal{K}_1(r/\lambda)/\lambda] \mathbf{e}_\theta/q_0$
ドメイン 3 ($\lambda \ll r$)	×				$\psi = \psi_0,$ $\delta \mathbf{n} = [(1/r) - \mathcal{K}_1(r/\lambda)/\lambda] \mathbf{e}_\theta/q_0$

表 3.2: 単一螺旋転位における空間ドメイン, 各ドメイン内での自由エネルギー成分の寄与の度合いと解の一覧。自由エネルギーへの寄与は, = 主要な成分, = マイナーだが効く成分, × = 無視して良い成分に分けた。解は 3.3.2 小節の結果をまとめた。接続条件 $A = \psi_0 \tanh \left[(\xi - B)/\sqrt{2}\xi \right]$ により B を消去する。

$$+q_0^2\psi_0^2 \sum_{i,j=x,y} \lambda^2(\partial_i\delta n_j)^2 - 2q_0^2\psi_0^2\lambda^2k_0\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}] \quad (3.6)$$

となる。状態方程式は自由エネルギーの ψ と \mathbf{n} についての変分を 0 とおいて,

$$\nabla^2\psi = q_0^2(\mathbf{v} + \delta\mathbf{n})^2\psi + \frac{\psi}{\xi^2} \left(\frac{\psi^2}{\psi_0^2} - 1 \right) \quad (3.7)$$

$$\lambda^2\nabla^2\delta\mathbf{n} = (\mathbf{v} + \delta\mathbf{n})\frac{\psi^2}{\psi_0^2} \quad (3.8)$$

となる。ただし層法線の歪みを $\mathbf{v} = \nabla u$ とした。層法線ベクトルは $(\mathbf{e}_z - \mathbf{v})/|\mathbf{e}_z - \mathbf{v}|$ で与えられる。螺旋転位によって層法線の歪みは決まる。図 3.5 では転位線を含む任意の閉曲線 C に沿って層変位は 1 周期分 d だけ減少するので $\int_C ds \cdot \mathbf{v} = -\mathbf{e}_z d$ が成り立つ。Stokes の公式から $\nabla \times \mathbf{v} = -\mathbf{e}_z \delta^{(2)}(\mathbf{r})d$ となるので 2 次元極座標を用いて解くと,

$$\mathbf{v} = -\frac{1}{q_0 r} \mathbf{e}_\theta \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2}, \mathbf{e}_\theta = (-\sin\theta, \cos\theta, 0)) \quad (3.9)$$

となる。条件 (3.9) のもとで状態方程式 (3.7), (3.8) を各ドメインごとに解く。ディレクターのずれ $\delta\mathbf{n}$ および層法線とディレクターの差 $\mathbf{v} + \delta\mathbf{n}$ は 1 次の摂動として扱う。

ドメイン 1 ($r < \xi$)

ドメイン 1 は転位コア近傍の領域であり, ドメインサイズは λ より十分に小さい。従ってディレクターは近似的に一定で対称性から $\delta\mathbf{n} \simeq 0$ なので式 (3.7) は式 (3.9) を用いて,

$$\nabla^2\psi = \psi \left[\frac{1}{r^2} + \frac{1}{\xi^2} \left(\frac{\psi^2}{\psi_0^2} - 1 \right) \right] \quad (3.10)$$

となる。右辺第 1 項と第 2 項はそれぞれ転位によるカップリングエネルギー, スメクチックエネルギーの寄与である。ドメイン 1 では $r \ll \xi$ なので第 2 項は無視できて

$$\nabla^2\psi = \frac{1}{r^2}\psi \quad (3.11)$$

となるから, 転位コア部分で発散しない解は,

$$\psi = A\frac{r}{\xi}, \quad \delta\mathbf{n} = 0 \quad (3.12)$$

となる。 A は積分定数である。

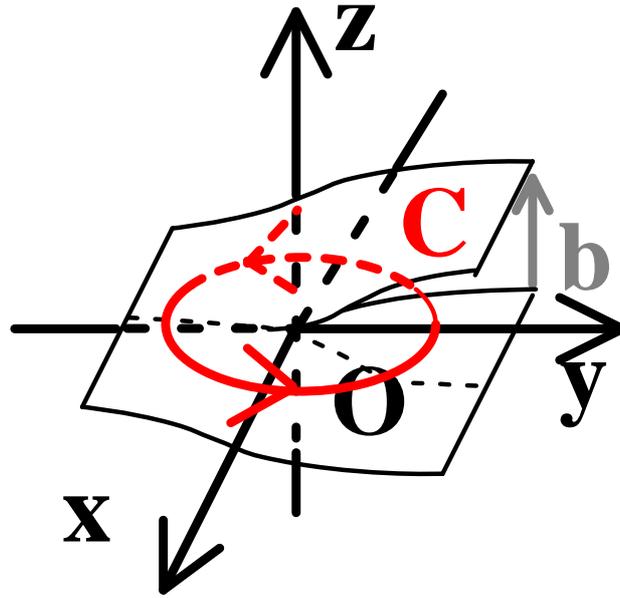


図 3.5: 螺旋転位に伴う層変位の変化。捩れ軸を x 軸とした。転位線を囲む任意の閉曲線 C を 1 周すると層変位は層 1 周期分 d だけ減る。

ドメイン 2 ($\xi \ll r \ll \lambda$)

ドメイン 2 では δn が小さく、後述する理由により $\delta n^2 \simeq 0$ とできるので、 $\xi \ll r$ より状態方程式 (3.7) は、

$$\nabla^2 \psi = \frac{\psi}{\xi^2} \left(\frac{\psi^2}{\psi_0^2} - 1 \right) \quad (3.13)$$

となる。従って ψ はキंक解を持つ。一方ディレクターのずれ δn の 1 次摂動範囲で式 (3.8) が意味を持ち解が求まる。ドメイン 1 では $\delta n \simeq 0$ なので、 δn が 0 から離れうるのは $r \sim \xi$ でこのとき $\psi \sim \psi_0$ が成り立つ。従って式 (3.8) では $\psi \simeq \psi_0$ を仮定する。ドメイン 2 の解は式 (3.8) と (3.13) より、

$$\psi = \psi_0 \tanh \frac{r-B}{\sqrt{2}\xi}, \quad \delta n = \frac{1}{q_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{\lambda} \mathcal{K}_1 \left(\frac{r}{\lambda} \right) \right] e_\theta \quad (3.14)$$

となる。 B は積分定数で $\mathcal{K}_1(x)$ は 1 次の第 2 種変形 Bessel 関数である。 $|\delta n|$ のオーダーは、特に $r \ll \lambda$ では $\mathcal{K}_1(x \ll 1) \simeq (1/x) + (x/2) \ln x$ より、 $1 \gg |\delta n| \gg \delta n^2 \simeq 0$ とできる。従って、摂動 δn の 1 次まで求めた解 (3.14) は正当化される。

ドメイン 3 ($\lambda \ll r$)

ドメイン 3 では層状秩序 ψ は既に平衡値 ψ_0 に達している。これが成り立つためには式 (3.7) より $(v + \delta n)^2 \simeq 0$ でなければいけない。これは、仮に層法線とディレクターがあまり乖離していると強い層状秩序 $\psi = \psi_0$ が不安定になることを意味する。従って層法線とディレクターの差 $c = v + \delta n$ は小さく、 $|c| \ll 1$ である必要がある。式 (3.8) よりドメイン 3 の解は、

$$\psi = \psi_0, \quad \delta n = \frac{1}{q_0} \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{\lambda} \mathcal{K}_1 \left(\frac{r}{\lambda} \right) \right] e_\theta \quad (3.15)$$

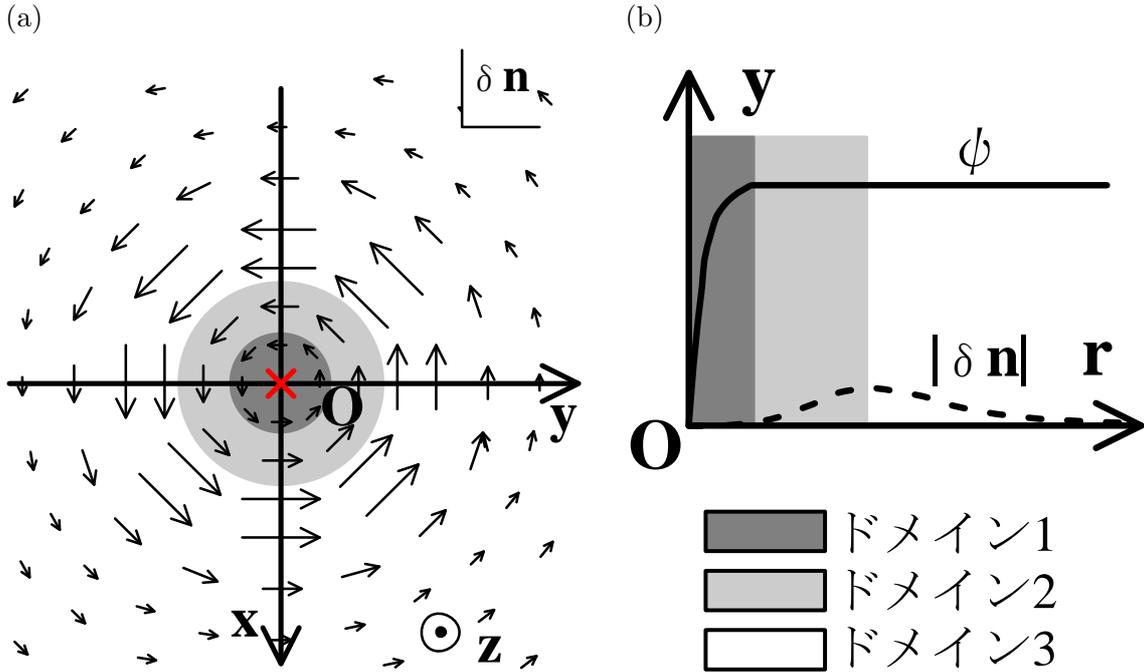


図 3.6: 単一螺旋転位の解のプロファイル。(a) z 軸方向から見た $\delta \mathbf{n}$ のプロファイル。ドメイン 2, 3 の境界 ($r \sim \lambda$ を中心に層状線 (図 3.4) に追従する)。(b) 転位コアからの距離でプロットした ψ と $|\delta \mathbf{n}|$ 。 ψ は距離 ξ 程で平衡値 ψ_0 に達する。 $\delta \mathbf{n}$ は欠陥コア付近と無限遠では 0 に収束する。

を得る。 $r \gg \lambda$ における c の大きさは、 $\mathcal{K}_1(x \gg 1) \sim \exp(-x)$ より $|c| \sim \exp(-r/\lambda)$ となるので、 $1 \gg |c| \gg c^2 \simeq 0$ が成り立つ。従って式 (3.7) は $\psi = \psi_0$ を満たし、式 (3.15) は正当化される。

以上で全てのドメインの解が求まった。解に含まれる積分定数 A, B は、ドメイン境界の接続条件と自由エネルギー最小化により決める。まずドメイン間で解の接続条件を要請する。

ドメイン 1, 2 間 ($x = \xi$)

層状秩序の強さ ψ の値の連続性から $A = \psi_0 \tanh \left[(\xi - B)/(\sqrt{2}\xi) \right]$ を得る。ディレクターはドメイン 2 の解 (3.14) で、 $\delta \mathbf{n}(x \sim \xi) \sim [e_\theta/(q_0 \xi \kappa)] \ln \kappa$ となり非常に小さい値なのでドメイン 1 と連続的に繋がる。

ドメイン 2, 3 間 ($x = \lambda$)

層状秩序の強さ ψ は、典型的な実験値 $\xi \ll \lambda$ (表 3.1 参照) より式 (3.14) と式 (3.15) から連続となる。またディレクターはドメイン 2 と 3 の解 ((3.14), (3.15)) が等しいから連続的に繋がる。

以上より、 ψ と $\delta \mathbf{n}$ のプロファイルを図示すると図 3.6 となる。表 3.2 はこれらをまとめたものである。接続条件 $A = \psi_0 \tanh \left[(\xi - B)/\sqrt{2}\xi \right]$ により B を消去する。積分定数 A は定まっていないが、自由エネルギーの最小化によって後ほど求める。以後は A の代わりに規格化した $X = A/\psi_0$ を使う。

次に自由エネルギー式 (3.6) を求めて欠陥コアの半径 a (3.4) を決める。表 3.2 を参考に各ドメインにおける LdG エネルギーを計算する。

ドメイン 1 ($r \ll \xi$)

主要な項はカップリングエネルギーなので、

$$\tilde{F}_1/(L_y L_z) = (L_y L_z)^{-1} \int dr \left[(\nabla\psi)^2 + \psi_0^2 q_0^2 (\nabla u + \delta\mathbf{n})^2 \right] = 2\pi\psi_0^2 X^2 \quad (3.16)$$

となる。 $L_i (i = y, z)$ はそれぞれ y 方向 z 方向のシステムサイズである。カップリングエネルギーで損する原因は層法線とディレクターが一致しないことによるペナルティである。転位コア部分での層法線の急激な空間変化に相関長 λ の長いディレクターは追従できないので、Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーは効かない。

ドメイン 2, 3 ($\xi \ll r$)

ドメイン 2 と 3 の解は接続条件を与えなくても連続に繋がるので、自由エネルギーもまとめて計算できる。ここでは全ての自由エネルギー成分が効いてくるので、エネルギーを 2 つに分割して計算する。スメクチックエネルギーは (3.14), (3.15) から計算した結果、

$$\tilde{F}_{23S}/(L_y L_z) = 2\sqrt{2}\pi\psi_0^2 \left[\frac{2}{3} - \frac{1}{3\sqrt{2}} + \frac{2\sqrt{2}}{3} \ln 2 - X + \frac{1}{3\sqrt{2}} X^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} \ln \frac{1+X}{1-X} \right] \quad (3.17)$$

となる。この自由エネルギーのペナルティは、転位周りで層状秩序が弱くなり ψ が平衡値 ψ_0 から外れていることに起因する。本研究で初めて取り入れた ψ の変化の効果である。カップリングエネルギーと Frank 弾性エネルギーの和は、

$$\tilde{F}_{23CF}/(L_y L_z) = \pi\psi_0^2 \ln(\kappa^2 + 1) \quad (3.18)$$

となる。ここで $\kappa = \lambda/\xi$ である。 \tilde{F}_{23CF} に含まれているカップリングエネルギーのペナルティと Frank 弾性エネルギーのペナルティは、それぞれ層法線の空間変化に十分にディレクターが追従できないことによるペナルティと、欠陥の周りでディレクターの秩序が乱されることによるペナルティである。また、キラリティのエネルギーは Stokes の定理から $\int dr (\nabla \times \delta\mathbf{n})_z = \oint_C ds \cdot \delta\mathbf{n} \rightarrow 0$ となる。ただし C は転位線を含む閉曲線で、転位からの距離が無限遠の極限を考えた。キラリティのエネルギーで全く得をしないのは、無限遠で抜れている層構造を 1 つの螺旋転位では作れないことに起因している。従って、大域的に抜れた層構造を作るにはキラリティのエネルギーが負の値を持たなければいけないので、複数の螺旋転位が必要と考えられる。式 (3.18) は κ が大きい極限で ψ の空間変化を考慮していない従来の Renn と Lubensky の研究 [18] (式 (3.4) で欠陥コア半径 $a = \xi$) と一致する。即ち従来の研究では \tilde{F}_1 と \tilde{F}_{23S} を無視している。

以上により LdG 自由エネルギー (3.6) は $\tilde{F} = \tilde{F}_1 + \tilde{F}_{23S} + \tilde{F}_{23CF}$ と表せる。 X について数値的に最小化すると $X = 0.628$ となり、

$$\tilde{F}_1/(L_y L_z) = 2.48\psi_0^2 \quad (3.19)$$

$$\tilde{F}_{23S}/(L_y L_z) = 1.53\psi_0^2 \quad (3.20)$$

$$\tilde{F}_{23CF}/(L_y L_z) = 3.14\psi_0^2 \log(\kappa^2 + 1) \quad (3.21)$$

を得る。 κ を横軸として比較したものが図 3.7 である。

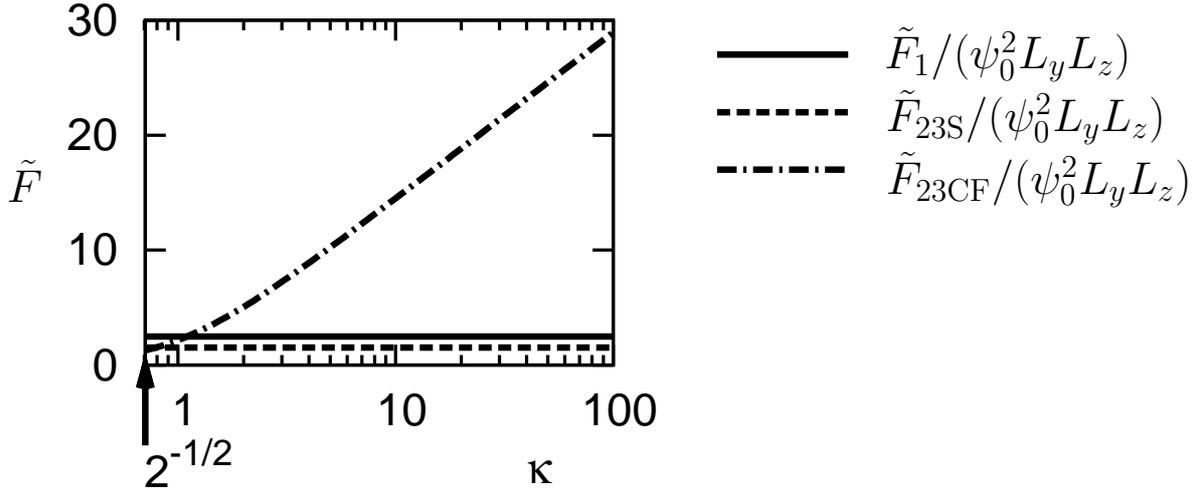


図 3.7: Ginzburg パラメータ $\kappa = \lambda/\xi$ による自由エネルギー成分の変化。

図 3.7 より, κ が 1 のオーダーになると F_{2CF} の他にコア部分のカップリングエネルギー F_1 とスメックチックエネルギー F_{23S} の寄与も無視できなくなる。従って Renn と Lubensky の解析には修正が必要になることが分かる。しかし, 実験では多くの場合 κ が十分大きく (~ 100), $F_1, F_{2Sm} \ll F_{2CF}$ となるからコア付近のエネルギー F_1, F_{2Sm} は無視して良い。従って自由エネルギーの観点で Renn と Lubensky の解析は正しかったことが分かる。

次に, Renn と Lubensky の解析では自由パラメータであった転位のコア半径 a (3.4) を求める。式 (3.21) と式 (3.4) を比較すれば,

$$a \simeq 0.528\xi \left(1 - 0.236\kappa^{-2}\right) \sim \xi \quad (3.22)$$

となる。従って, 定性的には Renn と Lubensky の仮定 ($a = \xi$) と変わらない。

以上より, 単一螺旋転位では $|\Psi|$ の空間変化による効果は小さい。従って, 効果が出てくるとすれば次節のように複数の螺旋転位があるときに限られる。

3.4 TGBA 構造の解析：粒界コアの局所構造

前節では単一の螺旋欠陥を $|\Psi|$ の空間変化を考慮して解析した。本節では TGBA 構造の粒界構造である螺旋転位列を $|\Psi|$ の空間変化を考慮して解析する。本節で求めた粒界の局所構造を用いて, 次節では粒界以外の層状部分も含めた TGBA 構造の大域的な空間構造を解析する。 $|\Psi|$ の空間変化を考慮しているため MGBA 構造と安定性の比較をすることが出来る。

本節では図 3.8 のような螺旋転位列を考えて構造を求める。ただし, 粒界における層間隔は図 3.1(b) より $d/\cos(\alpha/2)$ となり層間隔に対応する波数は $q_0 \cos(\alpha/2)$ となる。転位の間隔は $l_d = d/(2\sin(\alpha/2))$ である。考える空間領域は $x \ll \xi$ とし, 層変位によるカップリングエネルギーが他の自由エネルギー成分よりも勝る領域に限定する。これは前節のドメイン 1 と同じである。

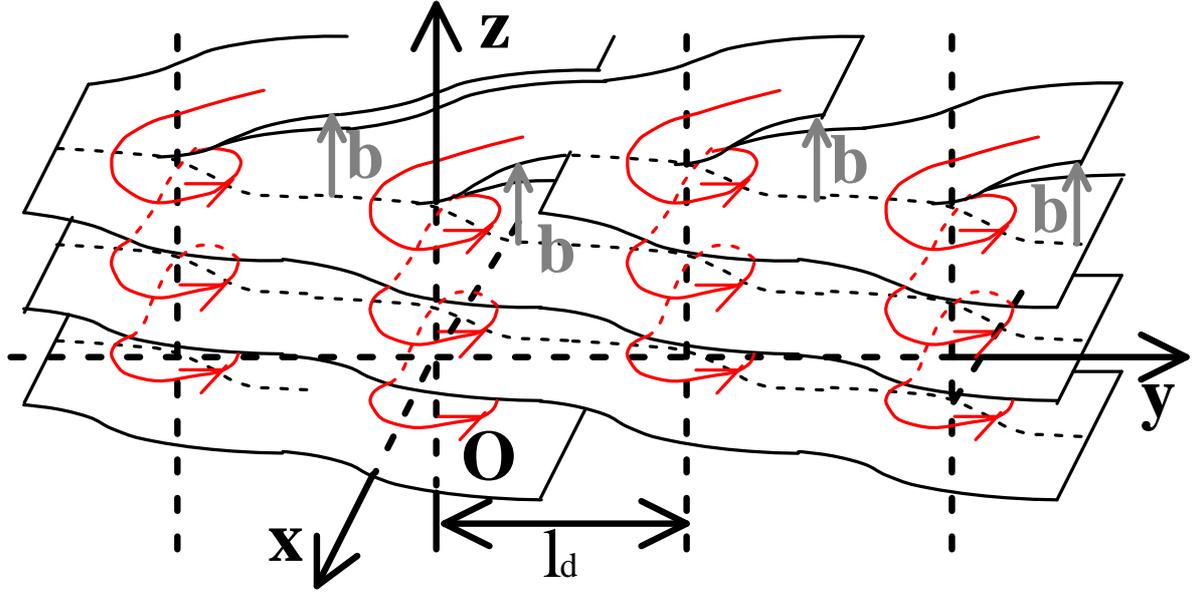


図 3.8: 本節で考える螺旋転位列。図 3.1(a) を y 軸方向に繋げた。1 つの螺旋転位では局所的にのみ扱った層構造しか繋げられないが、周期的な無限個の螺旋転位ならば大域的に扱った層構造を繋ぐことができる。

図 3.8 より z 軸方向に繰り返される層状秩序 Ψ は 層変位 $u(\mathbf{r})$ を用いて $\Psi = \psi \exp [iq_0 \cos(\alpha/2)(z - u)]$ と書ける。ディレクターは前節のドメイン 1 と同様に $\mathbf{n} = \mathbf{e}_z$ とする。欠陥近傍 $x \ll \xi$ のみを考えるので LdG 自由エネルギー (3.6) はカップリングエネルギーのみ残り、

$$\tilde{F} = \int d\mathbf{r} \left[(\nabla\psi)^2 + q_0^2 \psi^2 |\cos(\alpha/2)\mathbf{v} - (\cos(\alpha/2) - 1)\mathbf{e}_z|^2 \right] \quad (3.23)$$

となる。層法線の歪みを $\mathbf{v} = \nabla u$ とした。層法線は $(\mathbf{e}_z - \mathbf{v})/|\mathbf{e}_z - \mathbf{v}|$ で与えられる。式 (3.7) に対応する状態方程式は

$$\nabla^2 \psi = q_0^2 |\cos(\alpha/2)\mathbf{v} - (\cos(\alpha/2) - 1)\mathbf{e}_z|^2 \psi \quad (3.24)$$

となる。

次に粒界による層法線の歪み \mathbf{v} を求める。図 3.8 の一つ一つの転位は中心が $(0, nl_d, 0)$ ($n \in \mathbf{Z}$) なので、単一の転位による層法線の歪み $\mathbf{v}^{(1)}$ は式 (3.9) と同様にして

$$\mathbf{v}^{(1)} = -\frac{1}{q_0 \cos(\alpha/2)} \frac{1}{x^2 + (y - nl_d)^2} (-(y - nl_d), x, 0) \quad (3.25)$$

となる。粒界による層法線の歪みは各転位の $\mathbf{v}^{(1)}$ を足し上げたものなので、

$$\begin{aligned} \mathbf{v} q_0 \cos(\alpha/2) &= -\sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{x^2 + (y - nl_d)^2} (-(y - nl_d), x, 0) \\ &= \frac{\pi}{l_d \cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} (\sin(2\pi y/l_d), -\sinh(2\pi x/l_d), 0) \end{aligned} \quad (3.26)$$

となる。ただし無限和の計算には複素積分を用いた [51]。式 (3.26) より粒界から遠方 ($x \rightarrow \pm\infty$) で層法線が $(0, \pm \sin(\alpha/2), \cos(\alpha/2))$ に収束することから、螺旋転位列によって確かに層構造が α だけ傾くことが分かる。

次に層状秩序 ψ を求める。式 (3.26) を式 (3.24) に代入して、

$$\nabla^2 \psi = \psi^2 \left(\frac{\pi}{l_d} \right)^2 \left[\frac{\cosh(2\pi x/l_d) + \cos(2\pi y/l_d)}{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} + \tan^2(\alpha/4) \right] \quad (3.27)$$

となる。ここで解析解を求めるために近似をする。転位コア近傍 ($|x| \ll l_d, |y - nl_d| \ll l_d (n \in \mathbf{Z})$) で考えると、

$$\nabla^2 \psi = \psi \left(\frac{\pi}{l_d} \right)^2 \frac{\cosh(2\pi x/l_d) + \cos(2\pi y/l_d)}{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} \quad (3.28)$$

となる。この近似は $\alpha \rightarrow 0$ の極限では正確に成り立つ。ここで逆楕円座標変換

$$\mu = \cosh(2\pi x/l_d) \cos(2\pi y/l_d) \quad (3.29)$$

$$\nu = \sinh(2\pi x/l_d) \sin(2\pi y/l_d) \quad (3.30)$$

を用いる。この座標変換は、 $\cos(2\pi y/l_d)$ と $\sin(2\pi y/l_d)$ により y 方向の周期性を取り入れられることと、 $\cosh(2\pi x/l_d)$ と $\sinh(2\pi x/l_d)$ により層法線の歪み v (3.26) に表れる x 方向の指数関数的依存性を取り入れることが出来るため、とても好都合である。この座標変換を用いて式 (3.28) を解くと、粒界部分の局所構造

$$\psi = C \sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)}, \quad \delta n = 0 \quad (3.31)$$

を得る。計算の詳細は A.1 節にまとめた。ここで C は積分定数であり、次節で求める大域的構造を含めた LdG 自由エネルギー (3.6) の密度が最小になるように選ぶ。

求めた解 ψ (3.31) の性質を見ていきたい。数値計算 (図 3.3) と比較すると定性的に似たような振る舞いが見られる。数値計算も解析解も共通して、螺旋転位コアの中心で層状秩序は 0 になり粒界から離れるほど層状秩序は増えていき y 依存性は小さくなる。これらの漸近的な振る舞いを求める。式 (3.31) は転位コアのごく付近 ($|x| \ll l_d, |y - nl_d| \ll l_d (n \in \mathbf{Z})$) では

$$\psi \simeq (\sqrt{2\pi C r/l_d}) \left[1 + (r^2 \pi^2 / 6 l_d^2) \cos 2\theta \right] \quad (x = r \cos \theta, y - nl_d = r \sin \theta) \quad (3.32)$$

となり単一螺旋転位の解 (3.12) と一致する。螺旋転位列中の各々の転位は、転位コア近傍の性質に限ればもとの単一転位の性質を引き継いでいる。一方、粒界から離れている場合 ($x \ll l_d$) には

$$\psi \simeq \frac{C}{\sqrt{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi x}{l_d}\right) \cos \frac{2\pi y}{l_d} \right] \exp\left(\frac{\pi x}{l_d}\right) \quad (3.33)$$

となる。粒界から離れるほど粒界と平行な y 軸方向の依存性が指数関数的に減少するのが分かる。粒界からスケール l_d ほど離れた場合には第 2 項のオーダーは $\sim \exp(2\pi) \simeq 2 \cdot 10^{-3}$ となるので、構造は y 軸方向について一定と見なして良い。

最後に、これら 2 つの漸近解 ((3.32), (3.33)) の 1 次の項を打ち切って良い条件を考える。打ち切りの閾値を ε とおく。すなわちある量が ε より小さければその量は無視できるとする。転位コア近傍の場合と、コアから離れている場合の条件はそれぞれ、

$$r/l_d < \sqrt{6\varepsilon}/\pi, \quad x/l_d > -(\ln \varepsilon)/(2\pi) \quad (3.34)$$

となる。指数関数的依存性から、転位コア近傍の解 (3.32) より粒界から離れた解 (3.33) の方に解が漸近しやすいことが分かる。例えば打ち切りの閾値が $\varepsilon = 10^{-2}$ なら、式 (3.34) は $r/l_d < 0.0780$,

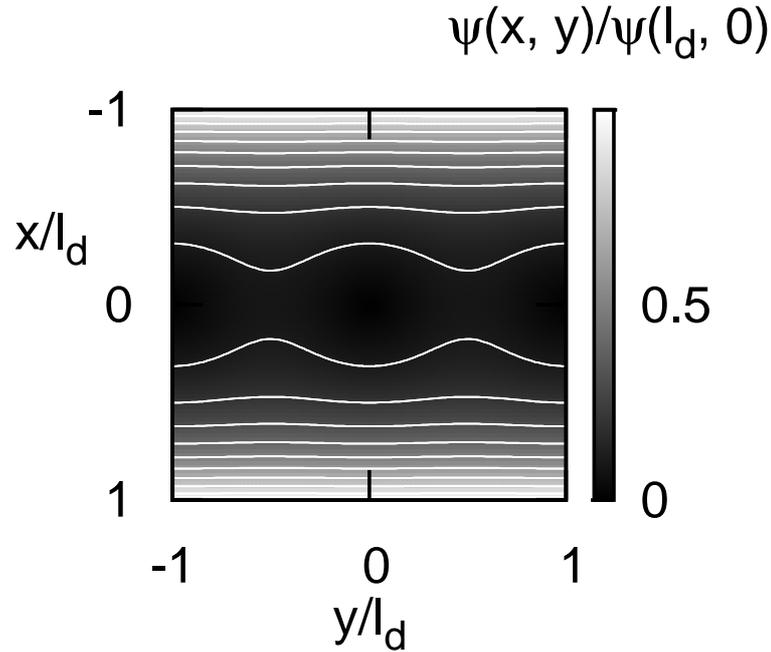


図 3.9: 螺旋転位列からなる粒界における ψ のプロファイル。式 (3.31) における $\psi(x, y)/\psi(l_d, 0)$ をプロットした。値はグレーで表し等高線は 0.1 間隔で引いた。数値計算の結果 (図 3.3) と似たような構造を示す。

$x/l_d > 0.733$ となる。これより, $x \sim l_d$ で粒界解 (3.31) は既に粒界から離れた漸近解 (3.33) に十分近いことが分かる。従って, 粒界から離れている空間領域での解には式 (3.33) の 0 次項

$$\psi = \frac{C}{\sqrt{2}} \exp\left(\frac{\pi x}{l_d}\right) \quad (3.35)$$

を次節以降用いる。

3.5 TGBA 構造の解析 : 大域的構造

前節では粒界部分の局所的な層状秩序の解析的表示を与えた。これにより, 本研究の目的である MGBA 構造と比較可能なレベルの自由エネルギーを求めることが初めて可能となる。TGBA 構造の自由エネルギー評価には, 粒界の局所的な構造だけでなく層状部分も含めた大域的な構造を求めることが必要である。本節では図 3.10 のような TGBA 構造の大域的構造および自由エネルギーの解析的な表示を与える。

TGBA 構造は層状秩序と配向秩序が絡み合った複雑な構造で, それが解析を難しくする。しかし 3.3 節と同様に, 粒界からの距離と特徴的な長さスケールとの大小関係によって幾つかの空間ドメインに分け, 各々のドメインで主要な自由エネルギー成分のみに着目することによって, 解析を進めていくことが出来る。ドメイン間には変数 ψ, n の値が一致するという接続条件を課す。本節ではまず,

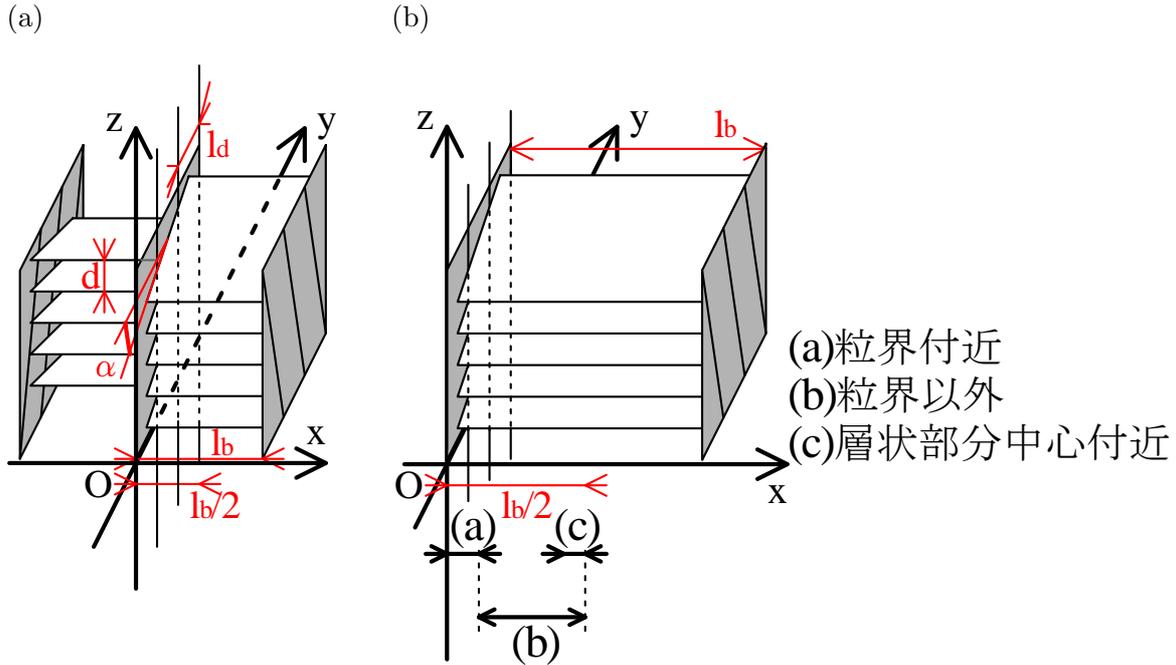


図 3.10: 3.5 節で解析する TGBA 構造。(a) 対称性より $0 < x < l_b/2$ のみで考える。(b) ψ と ω の大まかな振る舞いを捉えるために 3 つの空間領域を図のように定める。

このドメインの分け方が捻れ角 α の大小により異なり 2 つのケースがあることを述べ、その後それぞれの場合において構造を解析し自由エネルギーを求める。

3.5.1 捻れ角 α の大小の閾値 α_c

ここでは、TGBA 構造を記述する変数 ψ 、 n の対称性や境界条件などの基本的な性質を述べて、捻れ角 α の大小の閾値 α_c を求める。構造は捻れ軸方向に周期的なので 1 周期分 ($0 < x < l_b$) のみに着目すればよく、さらに、構造は層状部分の中心 ($x = l_b/2$) について対称あるいは反対称なので、最低限考える範囲は $0 < x < l_b/2$ まで絞られる (図 3.10(a))。便宜的に 3 つの空間領域を定義する (図 3.10(b))。

最初に粒界付近を考える。ここでは 3.4 節の結果をそのまま使うことが出来る。また、粒界 ($x = 0$) から l_d ほど離れば式 (3.35) のように層状秩序 ψ や層法線の歪み $v(=\nabla u)$ の y 依存性は消える。ディレクターは粒界の厚さよりも大きなスケール λ で変化するので粒界面の値 $n = e_z$ から変わらないのでやはり y 依存性を持たない。次に、層状部分の中心付近 ($x \simeq l_b/2$) に着目する。ここでは $x = 0$ と $x = l_b$ の 2 つの粒界の中心領域なのでディレクターと層法線が一致し、 $x \gg \xi$ なので層状秩序は強くなり平衡な SmA 構造となる。層法線は図 3.10 の z 軸から y 軸に角度 $\alpha/2$ だけ傾いているのでディレクターは $n = (0, \sin(\alpha/2), \cos(\alpha/2))$ となる。また、層状秩序は平衡値に落ち着いているので $\psi = \psi_0$ となる。

これら粒界部分と層状部分中心付近の情報から、本節で考えるべき粒界以外の部分で、無視できる自由度および考えるべき境界条件が分かる。式 (3.6) において、粒界から l_d ほど離れた部分と層状部

分中心では、 v と ψ と n は共通して y, z 依存性を持たない。従って、本節で考えるべき粒界以外の全領域において y, z 方向の依存性は無いとして良い。加えて、ディレクターに関しては粒界付近と層状部分の中心部で共通して x 成分を持たない。従って、ディレクターは yz 平面上の単位ベクトルと考えることが出来て、数値計算の結果 [31] もこれを支持している。これによりディレクターは $n = (0, \sin[\omega(x) - \alpha/2], \cos[\omega(x) - \alpha/2])$ と表せる。 ω は層状部分中心の層法線を基準にしたディレクターの傾き角度で、 $x = 0$ で最小値 $-\alpha/2$ をとり $x = l_b/2$ で最大値 0 をとる。

次に、層状部分中心 ($x \simeq l_b/2$) から x を小さくして徐々に粒界の近くを見ていく。層状部分中心からあまり離れていなければ、粒界からは十分に遠く $x \gg \xi$ を満たしている。 ψ と n の相関長は $\xi \ll \lambda$ の関係があるので、短いスケールで変化する ψ は長いスケールで変化する n に追従することでのみ変化する隷属変数である [52]。従って、LdG 自由エネルギー (3.6) から

$$\psi(\omega(x)) = \bar{\psi} \equiv \psi_0 \sqrt{1 - 4q_0^2 \xi^2 \sin^2(\omega(x)/2)} \quad (3.36)$$

となる。 $-4q_0^2 \xi^2 \sin^2(\omega/2)$ はカップリングエネルギーの中のロッキング項 (2.2) の寄与である。SmA 相の安定な層状秩序は層法線とディレクターが一致することを好む。従ってもし層法線とディレクターが傾いてしまうと、逆に層状秩序が不安定になり ψ が小さくなるのである。

それでは、どのような x の範囲で式 (3.36) が有効に成立するのだろうか。 ψ が ω の隷属変数と見ることが出来るのは、 ψ が、相関長が λ と長い ω の変化を通してのみ空間変化し ψ のグラジエント項が無視できる場合である (1.4)。 ω はディレクターなので常に λ のスケールで変化する。従って式 (3.36) の関数 $\bar{\psi}(\omega)$ が特異点を持たない限りは $\psi = \bar{\psi}$ が粒界以外の全領域で成り立つ。これは式 (3.36) の平方根の中身が正であれば成り立つ。ところが平方根の中身が 0 となる場合には $\bar{\psi}$ の傾きが無限大になり、 ψ のグラジエント項が無視できなくなる。更に式 (3.36) の平方根の中身が負になると $\bar{\psi}$ は純虚数となってしまう最早 $\psi = \bar{\psi}$ とはなり得ず、局所的に層状秩序は消えて 0 になり N^* 相が現れる。このように粒界外の性質が大きく変わる状況は、 $2q_0 \xi \sin(|\omega(x)|/2) \geq 1$ を満たす x が存在するときに起こる。層法線とディレクターのなす角度 $|\omega|$ は最大値が $\alpha/2$ なので、粒界外の性質が大きく変化する捻れ角の閾値 $\alpha = \alpha_c$ は

$$\alpha_c = 4 \arcsin \frac{1}{2q_0 \xi} \quad (3.37)$$

で与えられることが分かる。3.1 節の通り $1 \ll q_0 \xi < \kappa$ が成立するので $\alpha_c \ll 1$ となる。例えば表 3.1 のように $q_0 \xi = 30$ とすると $\alpha_c = 3.65^\circ$ となる。以下、 $\alpha < \alpha_c$ の場合をケース [I]、 $\alpha > \alpha_c$ の場合をケース [II] とする (図 3.11(a))。ケース [I] では粒界外に $\bar{\psi}$ の特異性は無く層状秩序は常に存在する。ところが、ケース [II] になると $|\omega(x)| = \alpha_c/2$ となる x の値 (これを L と定義する) より粒界に近い部分 $x \lesssim L$ では、 $|\omega(x)| > \alpha_c/2$ となるので式 (3.36) は成立せず層状秩序は消えて局所的に N^* 相になる。一方、層状部分中心 ($x = l_b/2$) では $\omega = 0$ なので確かに層状秩序は存在する。

この α の大小による層状秩序の振る舞いの違いを自由エネルギーの観点から考えたい。LdG 自由エネルギー (3.6) より層状秩序の強さ ψ に関係する項のみを抜き出し \tilde{F}_s とする。 \tilde{F}_s には、 ψ の弾性エネルギー、スメクチックエネルギーの他にカップリングエネルギーが含まれる。粒界から離れた部分の自由エネルギーは、

$$\tilde{F}_s = \int dr \left[(\nabla \psi)^2 + \tilde{f}_s(\psi) \right], \quad \tilde{f}_s(\psi) = \frac{1}{2\psi_0^2 \xi^2} (\psi^2 - \bar{\psi}^2)^2 \quad (3.38)$$

となる。 $\tilde{f}_s(\psi)$ にはスメクチックエネルギーの他にカップリングエネルギーのロッキング項が含まれており、 $\tilde{f}_s(\psi)$ を有効的なスメクチックポテンシャルと見る。すると、ポテンシャルの形は $\omega(x)$ に

依存し, $\omega(x)$ が $\alpha_c/2$ より大きい小さいかでポテンシャルの形が異なってくる (図 3.11(b)). そして $\omega(x)$ のプロファイルは擦れ角 α が閾値 α_c より大きい小さいかで 2 つの場合に分けられる (図 3.11(a)). 従って, 図 3.11(a), (b) を組み合わせることにより粒界外における有効なスメクチックポテンシャル \tilde{f}_s の振る舞いは 2 つの場合に分けられる (図 3.12). 1 つ目はケース [I] で, 粒界付近では層状構造が弱化するが, 粒界外では常に $\bar{\psi} > 0$ なので SmA 相的な強い層状秩序をとる (図 3.12(a)). 2 つ目はケース [II] で, 層状部分の中心 ($x \sim l_b/2$) では強い層状秩序を示すが, その一方で, 粒界からある程度離れているにも関わらず層状秩序がほとんど消える空間領域が $x \lesssim L$ に存在する (図 3.12(b)). 即ち 1 つの TGBA 構造の中に局所的に SmA 相と N*相が $x \sim L$ に界面を隔てて共存している状態である。従って, α と α_c の大小関係は次小節で述べる空間ドメインの分割方法に大きな影響を及ぼす。

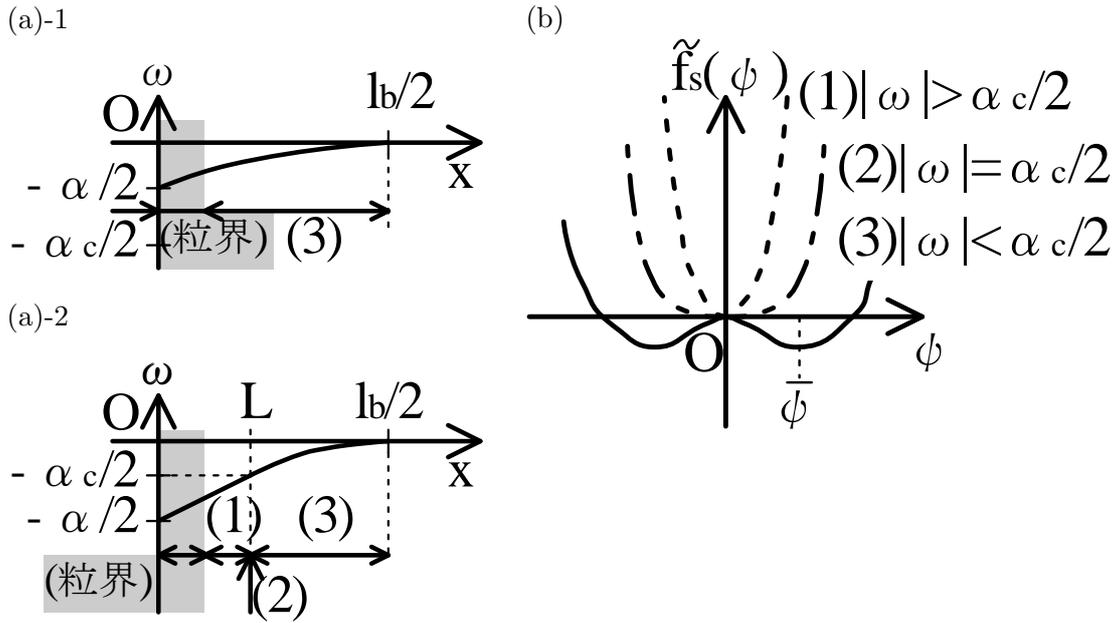


図 3.11: ディレクターの角度 ω と有効なスメクチックポテンシャル \tilde{f}_s のプロファイル。(a) ディレクターの角度 ω のプロファイル。擦れ角 α と閾値 α_c の大小に依存して (a)-1 ($\alpha < \alpha_c$) と (a)-2 ($\alpha > \alpha_c$) の 2 つの場合に分けられる。(b) 有効なスメクチックポテンシャル \tilde{f}_s のプロファイル。 \tilde{f}_s の形は局所的なディレクターの角度 ω と閾値 $\alpha_c/2$ の大小に依存する。

3.5.2 空間ドメインの分け方

前小節より層状秩序はケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) とケース [II] ($\alpha > \alpha_c$) で大きく違うことが分かった。ディレクターの秩序も層状秩序から影響を受けるのでケース [I], [II] で大きく違う。従ってドメインの分け方も [I] と [II] で異なる。具体的に空間ドメインを分割したものが図 3.13 である。ドメイン境界で両サイドのドメインの ψ, ω の値が等しくなるようにする。また, 各ドメイン間では支配的な自由エネルギー成分が異なる。LdG 自由エネルギーは粒界付近で式 (3.23) と式 (3.26) より,

$$\tilde{F} = \int dr \left[(\nabla\psi)^2 + \psi^2 \left(\frac{\pi}{l_d} \right)^2 \left(\frac{\cosh(2\pi x/l_d) + \cos(2\pi y/l_d)}{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} + \tan^2(\alpha/4) \right) \right] \quad (3.39)$$

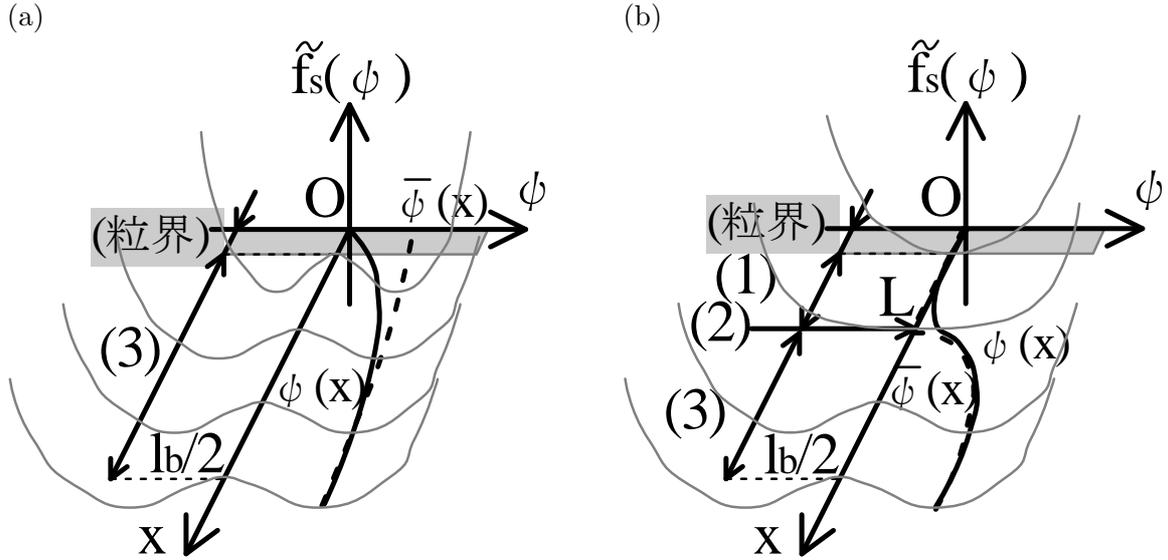


図 3.12: TGBA 構造の層状部分における有効的スメクチックポテンシャル $\tilde{f}_s(x)$ のプロファイル。ポテンシャルの最小値を破線で結んだものが $\bar{\psi}(x)$ である。 $\psi(x)$ は実線で表した。 ψ が急激に変化する粒界付近で $|\nabla\psi|$ は大きくなるので、 ψ は $\bar{\psi}$ から外れる。(a) ケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) では粒界外の大部分で SmA 的な強い層状秩序をとる。(b) ケース [II] ($\alpha > \alpha_c$) では粒界外で SmA 的な強い層状秩序の他に局所的に N*相のように層状秩序が消える部分が存在する。 \tilde{f}_s の形はディレクターの角度 ω と閾値 $\alpha_c/2$ の大小に依存する。

となる。第 1 項, 第 2 項は共にカップリングエネルギーに由来し, それぞれグラジエント項と, 層法線とディレクターのロッキング項である。被積分関数は x, y に依存するが, 粒界から離れると 1 次元問題に帰着し解析が容易になる。式 (3.26) より層法線は $(0, \sin(\alpha/2), \cos(\alpha/2))$ となって $\alpha/2$ だけ傾いた平たい層状構造に収束する。この層法線からのディレクターのずれは ω なので LdG 自由エネルギー (3.6) は,

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}/(L_y L_z) = & \int dx \left[\frac{1}{2\psi_0^2 \xi^2} (\psi^2 - \psi_0^2)^2 + \psi'^2 + 4q_0^2 \psi^2 \sin^2 \frac{\omega}{2} \right. \\
 & \left. + q_0^2 \psi_0^2 \lambda^2 \omega'^2 - 2q_0^2 \psi_0^2 \lambda^2 k_0 \omega' \right] \quad (3.40)
 \end{aligned}$$

となる。関数 f の x 微分を f' と表した。各項は, 第 1 項がスメクチックエネルギー, 第 2 項が ψ のグラジエント項, 第 3 項が層法線・ディレクターのロッキング項, 第 4 項がディレクターの Frank 弾性エネルギー, 第 5 項がキラリティのエネルギーである。

以降, [I] と [II] それぞれのドメインについて見ていく。特に前小節で述べた層状秩序の振る舞いと支配的な自由エネルギー成分に着目する。

ケース [I] ($\alpha < \alpha_c$, 図 3.13(a))

ドメインは (i) と (ii) の 2 つに分けられ, その境界を $x = \xi$ とした。各ドメインについて述べた後に境界の選び方を示す。

– ドメイン [I]-(i) ($0 < x < \xi$)

粒界付近なので, 3.4 節と同じく欠陥を記述する層変位を含むカップリングエネルギーが支配的になる。一方, 他の自由エネルギー成分は層変位を含まないので小さい。従って,

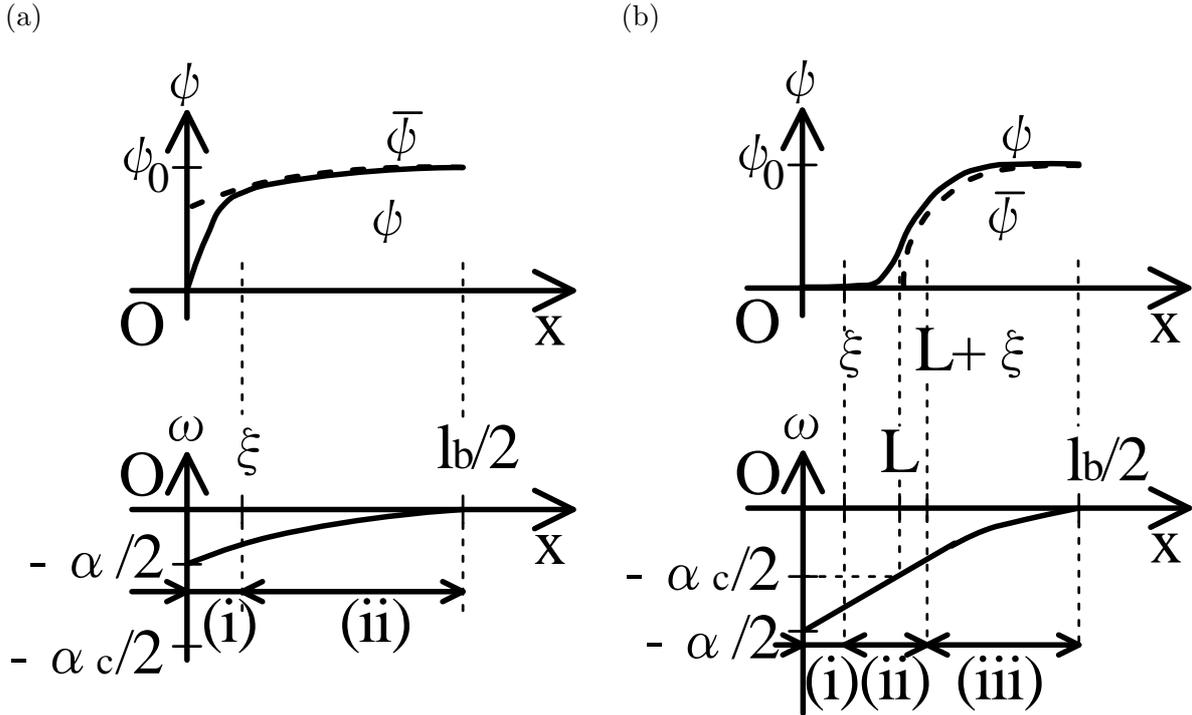


図 3.13: TGBA 構造の空間ドメインの分け方。捻れ角 α の大きさにより 2 つの場合がある。(a) ケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) では、層状秩序の強い部分が粒界以外の全域に渡る。(b) ケース [II] ($\alpha > \alpha_c$) では、 $x = L$ 付近で層状秩序はほとんど無くなる。粒界付近 $x \sim 0$ では近似的に $\psi \simeq 0$ である。

スメクチックエネルギーとカップリングエネルギーの両方によって決まる $\psi = \bar{\psi}$ の関係は破れる。層状秩序の強さ ψ は螺旋転位コアから近く小さいので、スメクチックエネルギーは定数項 (ψ の 0 次項) のみ自由エネルギーに寄与する。また、ディレクターは相関長 λ で緩やかに変化するから、このドメインでの値は粒界中心 ($x = 0$) の値とほとんど変わらないとしてよく $n \simeq e_z$ となる。従って 3.4 節の螺旋転位コアの解 (3.31) を用いる。

– ドメイン [I]-(ii) ($\xi < x < l_b/2$)

このドメインではスメクチックエネルギー、カップリングエネルギー、Frank 弾性エネルギー、キラリティのエネルギー全てが効いている。捻れ角が $\alpha < \alpha_c$ の条件を満たすので、図 3.12(a) のように粒界部分 $x \sim 0$ 以外の全領域で層状秩序が強く $\psi = \bar{\psi}$ を満たす。従って、 ψ の値を $\bar{\psi}$ と決めているスメクチックエネルギー、カップリングエネルギーのロッキング項は効く。 ψ が ω の隷属変数になっているので、Frank 弾性エネルギー、キラリティのエネルギーは効くがカップリングエネルギーの ψ のグラジエント項は効かない。

– ドメイン [I]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$)

ここではドメイン [I]-(i) と (ii) の境界を決めたい。それぞれのドメインを定義している条件が $x \sim \xi$ で破綻していることを示す。詳細は A.2 節にまとめた。

まとめると表 3.3 のようになる。

ケース [II] ($\alpha > \alpha_c$, 図 3.13(b))

ドメインは (i) と (ii) と (iii) の3つに分けられ, (i) と (ii) の境界を $x = \xi$, (ii) と (iii) の境界を $x = L + \xi$ とした。 L は $\bar{\psi}(x = L) = 0$ となる位置である。各ドメインについて述べた後に境界の選び方を示す。

 - **ドメイン [II]-(i) ($0 < x < L + \xi$)**

ドメイン [I]-(i) と同様に粒界付近なので、欠陥を記述する層変位を含むカップリングエネルギーが支配的になる。一方、層変位の変化を記述しない他の自由エネルギー成分の効果は小さい。層状秩序の強さ ψ は螺旋転位コアから近いので小さくなる。従ってスメクチックエネルギーは定数項のみ自由エネルギーに寄与する。また、ディレクターは $x < 0$ と $x > 0$ の対称性により $n \simeq e_z$ となる。3.4 節の螺旋転位コアの解 (3.31) を用いる。

 - **ドメイン [II]-(ii) ($0 < x < L + \xi$)**

α が α_c より大きいことから、このドメインでは層法線とディレクターの傾き ω が大きくなる。従って層構造は不安定になって局所的に N^* 相となり、ディレクターの秩序が支配的になる。従って、Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーは効き、層法線とディレクターの傾きが大きいのでカップリングエネルギーも効く。一方、層状秩序 ψ は弱くなるので、スメクチックエネルギーは定数項と層状秩序の低次項 ($\propto \psi^2$) は効くが高次項 ($\propto \psi^4$) は無視できる。

 - **ドメイン [II]-(iii) ($L + \xi < x < l_b/2$)**

ドメイン [I]-(ii) の場合と同じくスメクチックエネルギー、カップリングエネルギー、Frank 弾性エネルギー、キラリティのエネルギー全てが効いている。図 3.12(b) のように層状秩序が強く $\psi = \bar{\psi}$ を満たす。従って、 ψ の値を $\bar{\psi}$ と決めているスメクチックエネルギー、カップリングエネルギーのロッキング項は効く。 ψ が ω の隷属変数になっているので、Frank 弾性エネルギー、キラリティのエネルギーは効き、カップリングエネルギーの中では ψ のグラジエント項は効かない。ディレクター ω に関しては、 $\omega < \alpha_c/2 \sim 1/(q_0\xi)$ 及び典型的な値 $q_0\xi \sim 30 \gg 1$ より ω は小さい (表 3.1)。

 - **ドメイン [II]-(i) と (ii) の境界 ($x = L + \xi$)**

ここではドメイン [II]-(i) と (ii) の境界を決めたい。それぞれのドメインを定義している条件が $x \sim \xi$ で破綻していることを示す。詳細は A.3 節にまとめた。

 - **ドメイン [II]-(ii) と (iii) の境界 ($x = L + \xi$)**

ここではドメイン [II]-(ii) と (iii) の境界を決めたい。それぞれのドメインの仮定が破綻する境界を考え、それが共に $x = L + \xi$ で起こることを示す。

最初にドメイン [II]-(ii) が破綻する境界を考える。ドメイン [I]-(ii) は局所的に N^* 相なので、この仮定が破綻するのは層状秩序 ψ が大きくなって $\psi \sim \psi_0$ となるタイミングである。

空間ドメイン名 (範囲)	LdG 自由エネルギー (3.6) への寄与			解 (小節 3.5.3 の結果)
	スメクチック	カップリング	Frank 弾性 キラリティ	
ドメイン [I]-(i) ($0 < x < \xi$)	(定数項のみ)		×	$\psi = C\sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)},$ $\omega = (\omega_0 + \alpha/2)(x/\xi) - \alpha/2$
ドメイン [I]-(ii) ($\xi < x < l_b/2$)		(ロッキング項のみ)		$\psi = \bar{\psi},$ $\omega = \omega_0 \sinh [(x - l_b/2)/\lambda]$ $/ \sinh [(\xi - l_b/2)/\lambda]$

(接続条件 (小節 3.5.3 の結果) :

$$C = \sqrt{2}\psi_0 \exp(-\xi\pi/l_d)\sqrt{1 - 4q_0^2\xi^2 \sin^2(\alpha/4)}$$
)

表 3.3: [I](捩れ角 $\alpha < \alpha_c$) における空間ドメイン, 各ドメイン内での自由エネルギー成分の寄与の度合いと解の一覧。自由エネルギーへの寄与は, = 主要な成分, = 一部のみ効く成分, × = 無視して良い成分に分けた。解は小節 3.5.3 の結果をまとめた。 l_d は α の関数である (3.2)。パラメータ α, ω_0, l_b は自由エネルギー密度の最小化によって決める。

実際, 境界では $\psi = \bar{\psi}(L + \xi)$ となるが式 (3.36) より

$$\psi(L + \xi + \delta) \sim \psi_0\sqrt{q_0\xi(\kappa^{-1} + \delta/\lambda)} \tag{3.41}$$

となる (表 3.1)。 δ がスケール λ 程で大きくなるにつれて $\psi \sim \psi_0$ となる。このように, $x = L + \xi$ では確かにドメイン [II]-(ii) を特徴付ける N*相の仮定が破綻し始める。

次にドメイン [II]-(iii) が破綻する境界を考える。ドメイン [II]-(iii) では $\psi = \bar{\psi}$ が成り立つ。これが破綻するのは ψ がスケール ξ で変化するときである。 $\psi = \bar{\psi}$ と式 (3.41) より, ψ の変化するスケールは $x = L + \xi$ において $[\psi'(L + \xi)/\psi_0]^{-1} \sim \xi$ となる。従って, $x = L + \xi$ において確かにドメイン [II]-(iii) の仮定が破綻する。

まとめると表 3.4 のようになる。

以上より, 全ての捩れ角 α について適切な空間ドメインの分け方を決めることが出来た。以降, このドメイン分けに沿ってケース [I](小節 3.5.3) とケース [II](小節 3.5.4) それぞれについて, 層状秩序とディレクターの構造および自由エネルギーを解析する。

3.5.3 $\alpha < \alpha_c$ の場合

前節により, 捩れ角が $\alpha < \alpha_c$ の場合は, 主要な自由エネルギー成分によって TGBA 構造を 2 つの空間ドメインに分割することが出来た。本小節では各々のドメインにおけるディレクター ω の解を求める (図 3.13(a))。その次にそれぞれのドメインの解を境界部分で繋げる。こうして求めた解から全自由エネルギー式 (3.6) を計算する。

空間ドメイン名 (範囲)	LdG 自由エネルギー (3.6) への寄与			解 (小節 3.5.4 の結果)
	スメクチック	カップリング	Frank 弾性 キラリティ	
ドメイン [II]-(i) ($0 < x < \xi$)	(定数項のみ)		×	$\psi = C \sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)},$ $\omega = \omega'_0 x - \alpha/2$
ドメイン [II]-(ii) ($\xi < x < L + \xi$)	(最低次項のみ)			$\psi = Df([x - \alpha/(2\omega'_0)]/\xi),$ $\omega = \omega'_0 x - \alpha/2$
ドメイン [II]-(iii) ($L + \xi < x < l_b/2$)		(ロッキング項のみ)		$\psi = \bar{\psi},$ $\omega = \omega_0 \sinh[(x - l_b/2)/\lambda]$ $/\sinh[(L + \xi - l_b/2)/\lambda]$

$$\left(\begin{array}{l} \text{接続条件 (小節 3.5.4 の結果):} \\ Df((1-\nu)/\sqrt{\nu}) = \psi_0 \sqrt{2\nu}, \quad C = \sqrt{2}D \exp(-\pi\xi/l_d) f(\{1 + \nu(-1 + L/\xi)\}/\sqrt{\nu}), \\ \omega'_0 = (\alpha - \alpha_c)/(2L), \quad \nu = \omega'_0 q_0 \xi^2, \\ \omega_0 = [L\alpha_c + \xi(\alpha - \alpha_c)]/(2L), \quad f(z) = z^{(\nu^{-1}-1)/2} e^{-z^2/2} \end{array} \right)$$

表 3.4: ケース [II](捻れ角 $\alpha > \alpha_c$) における空間ドメイン, 各ドメイン内での自由エネルギー成分の寄与の割合と解の一覧。自由エネルギーへの寄与は, = 主要な成分, = 一部のみ効く成分, × = 無視して良い成分に分けた。解は小節 3.5.4 の結果をまとめた。 l_d は α 即ち ν の関数である (3.2)。パラメータ L, ν, l_b は自由エネルギー密度の最小化によって決める。

ドメイン [I]-(i) ($0 < x < \xi$)

粒界付近での ψ の解は式 (3.31) の通り求まっている。 ω の状態方程式は LdG 自由エネルギー式 (3.39) から,

$$\omega'' = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\psi^2}{\psi_0^2} \sin \omega \quad (3.42)$$

となる。ここで粒界付近では層状秩序は弱いので $\psi \ll \psi_0$ が成り立つとするとし, 境界条件 $\omega(x=0) = -\alpha/2$ を用いると

$$\psi = C \sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)}, \quad \omega = \omega'_0 x - \alpha/2 \quad (3.43)$$

を得る。ただし ω'_0 はディレクターの変化率を表す積分定数なので, 相関長とは $\omega'_0 \lesssim \lambda^{-1}$ の関係にある。これは式 (3.31) での $\omega \simeq -\alpha/2$ と整合し, より精密な結果となっている。

ドメイン [I]-(ii) ($\xi < x < l_b/2$)

このドメインでは層状秩序 ψ はディレクターの隷属変数となり $\psi = \bar{\psi}$ となる。ディレクターの角度は $|\omega| < \alpha_c/2 \sim 1/(q_0 \xi)$ を満たし小さいので, ω の最低次をとって $\psi^2 \sin \omega \simeq \psi_0^2 \omega$ としてよい。従って式 (3.42) と $\omega(l_b/2) = 0$ より

$$\psi = \bar{\psi}, \quad \omega = \omega_0 \frac{\sinh[(x - l_b/2)/\lambda]}{\sinh[(\xi - l_b/2)/\lambda]} \quad (3.44)$$

となる。ここで ω_0 は負の積分定数であり， $\omega(x=L) = \omega_0$ と $\omega(x=l_b/2) = 0$ よりドメイン [I]-(ii) 中で換れるディレクターの角度を表す。

ドメイン [I]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$)

ψ と ω の値が 2 つのドメイン間で等しいという条件から，

$$C = \sqrt{2} \exp(-\xi\pi/l_d) \sqrt{1 - 4q_0^2 \xi^2 \sin^2(\alpha/4)} \quad (3.45)$$

$$\omega_0 = \omega'_0 \xi - \alpha/2 \quad (3.46)$$

となる。式 (3.45) を求めるために 2 つの近似をした。一つは， $x = \xi$ は粒界から離れているのでドメイン [I]-(i) の解 (3.43) の y 依存性を無視して $\psi \simeq C \exp(\xi\pi/l_d)/\sqrt{2}$ と近似した。もう一つは，ドメイン [I]-(ii) の解 (3.44) で， $\xi \ll \lambda$ よりディレクターの角度を $\omega(x = \xi) \simeq -\alpha/2$ と近似した。

以上の解をまとめると表 3.3 となる。フリーパラメータ ω_0 は自由エネルギーの最小化によって決める。そこで自由エネルギーを求める。これもドメイン別に計算する。

ドメイン [I]-(i) ($0 < x < \xi$)

ここでの主要な項はカップリングエネルギーである。また，Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーは，後述の全エネルギー最小化によりカップリングエネルギーに比べて無視できることが分かる。層状秩序に関するエネルギーはスメクチックエネルギーの定数項とカップリングエネルギーであり式 (3.43) から，

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{ISC}}/(L_y L_z) &= (L_y L_z)^{-1} \left[\int d\mathbf{r} \left\{ \frac{\psi_0^2}{2\xi^2} + (\nabla\psi)^2 \right\} \right. \\ &\quad \left. + \int d\mathbf{r} \left\{ \left(\frac{\pi}{l_d} \right)^2 \psi^2 \left(\frac{\cosh(2\pi x/l_d) + \cos(2\pi y/l_d)}{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} + \tan^2 \frac{\alpha}{4} \right) \right\} \right] \\ &= \frac{\psi_0^2}{2\xi} + C^2 q_0 \tan(\alpha/4) \exp \frac{2\pi\xi}{l_d} \end{aligned} \quad (3.47)$$

となる。残りのディレクターに関するエネルギーは Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーであり式 (3.43) から，

$$\tilde{F}_{\text{IFCh}}/(L_y L_z) = \lambda^2 \psi_0^2 q_0^2 \xi \left(\omega_0'^2 - 2k_0 \omega_0' \right) \quad (3.48)$$

となる。

ドメイン [I]-(ii) ($\xi < x < l_b/2$)

ここではスメクチックエネルギー，カップリングエネルギー，Frank 弾性エネルギー，キラリティのエネルギーが全て効いてくる。層状秩序に関するエネルギーはスメクチックエネルギーとカップリングエネルギーであり式 (3.44) から，

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{ISC}}/(L_y L_z) &= \int_{\xi}^{l_b/2} dx \left[\psi'^2 + 4\psi^2 q_0^2 \sin^2 \frac{\omega}{2} + \frac{1}{2\xi^2 \psi_0^2} (\psi^2 - \psi_0^2)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \psi_0^2 q_0^2 \lambda \omega_0'^2 \left(-\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) \end{aligned} \quad (3.49)$$

となる。ただし

$$X = (-\xi + l_b/2)/\lambda \quad (3.50)$$

とした。 $\psi = \bar{\psi}$ は ω の隷属変数なのでスケール $\lambda (\gg \xi)$ で緩やかに変化する。従ってグラジエント項を無視し $\bar{\psi}$ の空間変化は κ^{-1} の最低次まで求めた。残りの自由エネルギー成分はディレクターに関する Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーであり式 (3.44) から、

$$\tilde{F}_{12\text{FCh}}/(L_y L_z) = \frac{1}{2} \psi_0^2 q_0^2 \omega_0^2 \lambda \left(\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) + 2\psi_0^2 q_0^2 \lambda^2 k_0 \omega_0 \quad (3.51)$$

となる。

これらを足した全自由エネルギーをフリーパラメータについて最小化する。 ω'_0 について最小化すると、

$$\tilde{F}_{11\text{FCh}}/(L_y L_z) = \psi_0^2 q_0^2 \xi \left((\lambda \omega'_0)^2 - 2(\lambda k_0)(\lambda \omega'_0) \right) \quad (3.52)$$

$$\tilde{F}_{12\text{FCh}}/(L_y L_z) = \frac{\psi_0^2 q_0^2 \lambda}{1 + \kappa^{-1} \coth X} \left[\frac{\alpha^2}{8} \left(\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) - \frac{\lambda k_0 \alpha}{1 + \kappa^{-1} \coth X} \right] \quad (3.53)$$

$$\omega'_0 = \alpha / \left[2\lambda (\tanh X + \kappa^{-1}) \right] \quad (3.54)$$

となる。少なくとも $\alpha \lesssim 1$ が成り立つので、式 (3.54) からドメイン [I]-(i) でのディレクターの変化率 ω'_0 は確かに $\omega'_0 \lesssim \lambda^{-1}$ となる。また、ドメイン [I]-(i) ではカップリングエネルギー (3.47) に比べて Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギー (3.52) はオーダー κ^{-1} で無視できることも分かる。この2つの結果によって今までのケース [I] の解析は正当化される。

もし $\alpha \ll 1$ を仮定すると解析は容易になる。実際、実験では $\alpha_c = 2/q_0 \xi \ll 1$ なので $\alpha \ll 1$ は満たされる。 α に関する自由エネルギーの安定性を見たいので α の2次まで展開する。この解析により SmA 相との転移点を決める下部臨界キラリティ k_{c1} および捻れ角 α 、粒界間距離 l_d 、粒界内の転位間隔 l_d が求まる。全自由エネルギー $\tilde{F} = \tilde{F}_{11\text{SC}} + \tilde{F}_{12\text{SC}} + \tilde{F}_{12\text{FCh}}$ は、

$$\tilde{F}/(\psi_0^2 q_0^2 \lambda^2 L_y L_z) = \frac{\alpha^2}{4\lambda (\tanh X + \kappa^{-1})} - \alpha \left(k_0 - \frac{1}{2q_0 \lambda^2} \right) + \frac{1}{2q_0^2 \lambda^2 \xi} \quad (3.55)$$

となる。ここで、今までの解析は全て $\alpha > 0$ を仮定してきた。従って、TGBA 構造 ($\alpha > 0$) が SmA 相 ($\alpha = 0$) に転移するのは $k_0 = 1/(2q_0 \lambda^2)$ の場合である。これより下部臨界キラリティが

$$k_{c1} = \frac{1}{2q_0 \lambda^2} \quad (3.56)$$

と求まる。Renn と Lubensky の結果 $k_{c1}^{\text{RL}} = (\ln \kappa)/(2q_0 \lambda^2)$ と比べると、特に London 極限 $\kappa \gg 1$ で $k_{c1} < k_{c1}^{\text{RL}}$ となる。従って本研究で解析した TGBA 構造の方が従来の研究の TGBA 構造よりも安定であることが分かる。下部臨界キラリティを決めるのは螺旋転位の生成エネルギーによるエネルギーペナルティと、転位生成によって層が傾いたことによるキラリティのエネルギーゲインのバランスである。本研究と Renn-Lubensky の研究では螺旋転位のエネルギーの評価方法が違う。これは転位周りの層変位の歪みを層状秩序の空間変化で調節するのかディレクターで調節するのかの違いである。また、 ψ の空間変化を考える転位の解析であっても、転位を単一で考えるか列で考えるかの違いも重要になる。実際、3.3 節で計算した単一螺旋転位の主要エネルギー (3.21) は Renn-Lubensky と同じである。

層変位の歪みを 緩和する自由度	螺旋転位間の相互作用	
	なし (単一螺旋転位)	あり (螺旋転位列)
ψ	$ \Psi $ の空間変化を考慮した 単一螺旋転位の解析 (3.3 節) $\rightarrow k_{c1} = (\ln \kappa)/(2q_0\lambda^2)$	本節の解析 $\rightarrow k_{c1} = 1/(2q_0\lambda^2)$
n	Renn-Lubensky の解析 [18] $\rightarrow k_{c1} = (\ln \kappa)/(2q_0\lambda^2)$	Bluestein-Lubensky の解析 [20] $\rightarrow k_{c1} = (\ln \kappa)/(2q_0\lambda^2)$

表 3.5: 各解析方法における螺旋転位 1 つあたりのエネルギー評価方法の違いと、それに伴う下部臨界キラリティの違い。

これらをまとめると表 3.5 となる。この表より転位のエネルギーを低くする原因は、層変位の歪みを補う自由度と螺旋転位の相互作用の 2 つにあることが考えられる。 ψ の変化を考慮したとしても単一の螺旋欠陥のみを考慮した場合には、1 つあたりの螺旋転位のエネルギーが大きくなっている。これは、層の歪み (3.9) が長距離的なので、転位遠方まで及ぶディレクター歪みによるエネルギーペナルティは相関長 λ が長いほど大きい。螺旋転位列ではこの長距離の層の歪みが相殺される。実際、螺旋転位列 (3.26) は粒界遠方で指数関数的に平たい層構造に収束する。従って、転位 1 つあたりのエネルギーを低くするには螺旋転位列を考慮して層変位の歪みを少なくし、更に層変位の歪みによるエネルギーを補償する自由度として、スケール λ の長距離まで減衰しないディレクターの他に、スケール ξ の短距離で減衰する ψ を自由度として取り入れることが必要である。

次に自由エネルギー (3.55) を更に解析して構造パラメータ α, l_b, l_d を求める。式 (3.55) を α について最小化すると自由エネルギー密度は、

$$\tilde{F}/(\psi_0^2 L_y L_z l_b/2) = \frac{1}{2\xi^2(\kappa X + 1)} \left(1 - P_t^2(\kappa \tanh X + 1)\right) \quad (3.57)$$

$$P_t = \frac{k_0 - k_{c1}}{k_c} \quad (3.58)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_c P_t}{\sqrt{2}} \left(\tanh X + \kappa^{-1}\right) \quad (3.59)$$

となる。ここで k_c は、SmA 相 ($\tilde{F} = 0$) から TGB 相を経ずに N* 相に転移すると仮定したときの臨界キラリティ $k_c = 1/(\sqrt{2}\lambda\xi q_0)$ で、 P_t は k_c で規格化したキラリティである。あとは X について単位体積当たりの自由エネルギーを最小化するのみである。自由エネルギー密度 (3.57) を最小にする $X = X_m$ が求めれば、後述するように l_b, l_d, α の全てを求めることが出来る。

式 (3.57) の最小化は数値的に行った。自由エネルギー密度を最小にする $X = X_m$ は κ と P_t の関数である。 $P_t = 1$ と固定して κ についての依存性を見たのが図 3.14 である。 $X = (-\xi + l_b/2)/\lambda$ は層状秩序が発達しているドメイン [I]-(ii) の長さを表し、 κ の減少関数となっている。これは、 κ が大きいと層状秩序の相関長よりディレクターの相関長の方が長く、ディレクターの秩序が支配的になるからである。逆に、 κ が小さいと層状秩序が強い空間領域が大きくなって X は増える。

次に、 κ を固定して、規格化したキラリティ P_t を変化させて X_m の値を求め、TGBA 構造の構造パラメータを求める。典型的な場合として $\kappa = 100$ をとって、構造パラメータのキラリティ依存性を

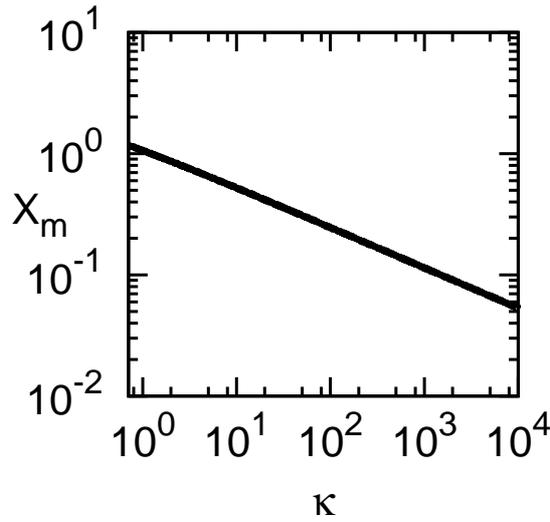


図 3.14: 自由エネルギー密度 (3.57) を最小にするフリーパラメータ X_m の κ 依存性。キラリティは $P_t = 1$ で固定した。

プロットした (表 3.1, 図 3.15, 図 3.16)。各パラメータは,

$$\alpha = \frac{\alpha_c P_t}{\sqrt{2}} (\tanh X + \kappa^{-1}), \quad (3.60)$$

$$l_b/\lambda = 2(X_m + \kappa^{-1}) \quad (3.61)$$

$$l_d/\lambda = \frac{\sqrt{2}\pi}{P_t(\kappa \tanh X + 1)} \quad (3.62)$$

で計算できる。図 3.15(a) は図 3.14 と同様に X_m を求め、キラリティ P_t に対してプロットしたものである。キラリティが大きくなるほど X_m は小さくなる。これはキラリティが大きくなるとディレクターの捻れが強くなるので層状秩序が弱められ、層状秩序が支配的になるドメイン [I]-(ii) が狭くなるからである。また、ドメイン [I]-(i) とドメイン [I]-(ii) の長さの割合は図 3.15(b) のようにそれぞれ単調増加, 単調減少する。キラリティが増えると図 3.15(c) のように捻れ角 α が大きくなる。 α は実線で表していて α の上限 α_c に対応するキラリティの上限 P_{tc} は $P_{tc} \simeq 66.0$ である。 $P_t \geq P_{tc}$ においてケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) の解析は意味を持たない。

図 3.15(c) の 1 点鎖線は、同じキラリティで相構造が N*相と仮定した場合の捻れ角 $\bar{\alpha}$ (比較のために TGBA 構造と同じ長さ l_b で計算したもの) である。N*相では層状秩序が消えているので各々の分子はキラリティ由来の螺旋秩序をとる。しかしもし TGBA 構造のように層状秩序が存在するとキラリティによるディレクターの捻れは妨げられる。その結果、捻れ角 α は $\bar{\alpha}$ より小さくなる。図 3.15(c) では、キラリティが低く層状秩序が強い SmA に近い場合には $\bar{\alpha}$ は α より数倍大きい。 $\bar{\alpha} - \alpha$ の分だけ層状構造によって捻れが減ったのである。しかしキラリティを大きくしていくと急速に α は $\bar{\alpha}$ に収束する。これは、ほとんどの TGBA 構造では、例え層状部分の中でもディレクターは N*相と同様の空間変化することを意味する。また、局所的に N*相なドメイン [I]-(i) では、式 (3.54) と式 (3.59) より $\omega'_0 = k_0$ が成り立ち、ディレクターは全領域で N*相の場合と同じになる。この長さ ξ のドメイン [I]-(i) で回転できなかった分 $(\alpha/2) - k_0\xi = -\omega_0$ は、層状秩序が支配的なドメイン [I]-(ii) に侵入する。

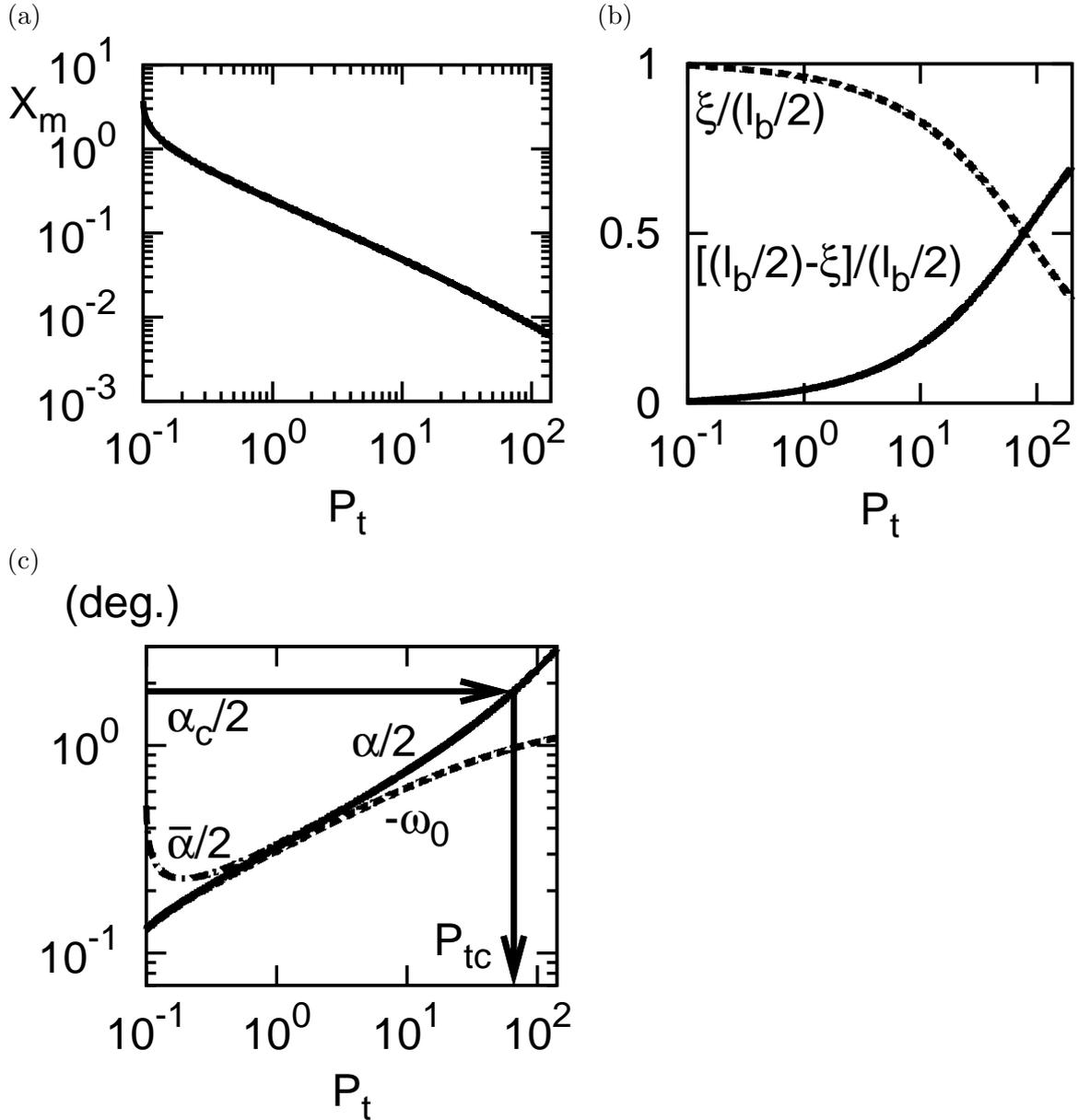


図 3.15: TGBA 構造のキラリティ依存性。(a) 自由エネルギーを最小にするパラメータ X_m , (b) ドメイン [I]-(i)(実線) と (ii)(破線) の長さの割合, (c) 構造パラメータ α , の3つをプロットした。 $\alpha < \alpha_c$ の条件よりキラリティの範囲は $P_t < P_{tc} \simeq 66.0$ である。(c) の破線は層状秩序が発達しているドメイン [I]-(ii) での捩れ角 $-\omega_0$ である。一点鎖線は、構造を N^* 相と仮定した場合の捩れ角 $\bar{\alpha} = l_b k_0$ をプロットした。

ドメイン [I]-(ii) でディレクターが捩られる角度 $-\omega_0$ は図 3.15(c) の破線で示した。キラリティが小さく SmA 相に近い領域では全領域における捩れ $\alpha/2$ と $-\omega_0$ がほぼ一致する。このときは、捩れが層状秩序に侵入すると自由エネルギーが損であるが、ここでは捩れ角が $\alpha < \alpha_c \ll 1$ となっていて十分に小さい。従って、ほとんどの捩れはドメイン [I]-(i) で回転が済んでしまい、ドメイン [II]-(ii) で回転させなければいけない捩れがほとんど 0 であるのが $\alpha/2 \simeq -\omega_0$ の理由である。

一方、キラリティが大きくなると単位長さ当たりの捩れ角 $\propto \alpha/l_b$ を大きくしなければならない。 α を大きくするか l_b を小さくするしかないが、 α の増加よりも l_b の減少の方が大きくなっている (図 3.15(c), 図 3.16(a))。これは、捩れ角を大きくするようにディレクターを変化させるよりも、粒界の間隔を狭めて粒界の数密度を高くした方がエネルギーが得だからである。というのも、ディレクターの相関長 λ は層状秩序の相関長 ξ より大きいので、ディレクターの変化は大きなエネルギーペナルティを伴う。しかし新たな粒界の生成によって大きく変化するのはディレクターではなく層状秩序なので、相対的にエネルギーペナルティが小さい。実際、ドメイン [I]-(i) で計算したように粒界エネルギーにはディレクターの寄与が殆ど含まれずほぼ ψ に関するエネルギーである。従って、キラリティが増加すると図 3.15(b) のようにドメイン [I]-(ii) が短くなるが、ドメイン [I]-(i) におけるディレクターの変化率は $\omega'_0 = k_0$ のままで変化してない。

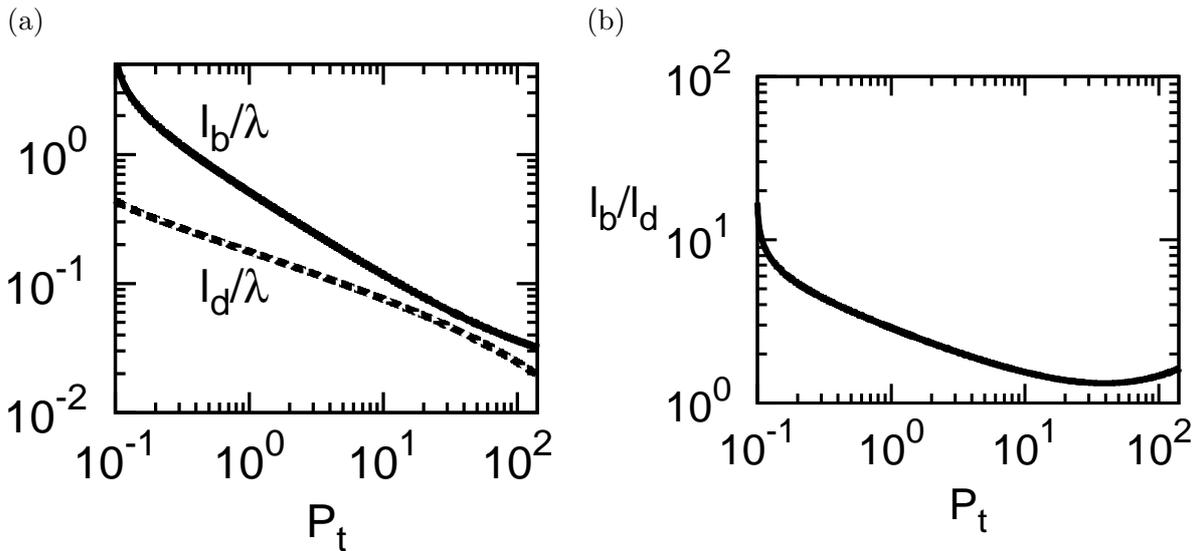


図 3.16: TGBA 構造のキラリティ依存性。(a) 構造パラメータ $l_b/\lambda, l_d/\lambda$ と (b) 長さの比 l_b/l_d をプロットした。

次に TGBA 構造の大域的構造を表す l_b, l_d を求めた (図 3.16(a), (b))。キラリティが小さくなって SmA 相に近づくほど螺旋転位間の距離 l_b, l_d は共に大きくなっている。転移点付近以外かつ $P_t < P_{tc}$ では図 3.16(a), (b) のように l_b も l_d も $(0.1 - 0.01)\lambda$ のオーダーである。これは Renn-Lubensky, Bluestein-Kamien-Lubensky の結果 ($l_b, l_d \sim \lambda$) [18, 20] と異なり、小節 3.2.1 で述べた実験値 [21, 23, 48, 49] の $(0.1 - 0.01)\lambda$ とオーダーが一致する。対応するパラメータ領域は式 (3.58) に実験値を代入して $P_t \sim 10$ となる。これまでの理論と異なり転位間の相互作用を考えてかつ ψ の自由度を取り入れたことにより、転位の生成エネルギーおよび相互作用エネルギーが小さな値で評価できたため転位間の距離 l_b, l_d も小さく評価できたものと考えられる。また、比 l_b/l_d をプロットすると図 3.16(c) のとおり 1 のオーダーとなる。これも小節 3.2.1 で述べた実験の値 ($l_b/l_d \simeq 0.7 - 2.0$) とオー

ダーが一致する。

本小節ではケース [I]($\alpha < \alpha_c$) における TGBA 構造の自由エネルギーを計算して、その性質が規格化されたキラリティ P_t と Ginzburg パラメータ κ の 2 つのみによって決まることを明らかにした。また幾つかの構造パラメータを求めてこれまでの理論 [18, 20] より実験とオーダーがよく合うことを確認した。

3.5.4 $\alpha > \alpha_c$ の場合

本小節では捩れ角が $\alpha > \alpha_c$ を満たすとき (図 3.13(b)) に各々のドメインにおける変数 ψ, ω の解を求める。既にドメイン [II]-(iii) における層状秩序は $\psi = \bar{\psi}$ であると小節 3.5.1 で分かっているので、ドメイン [II]-(i), (ii) での ψ と、(i), (ii), (iii) でのディレクター ω の解を求める。次に、前小節と同様にそれぞれのドメインの解を境界部分で繋げる。こうして求めた解から全自由エネルギー (3.6) を計算する。

ドメイン [II]-(i) ($0 < x < \xi$)

条件はドメイン [I]-(i) と同じである。従って解は

$$\psi = C \sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)}, \quad \omega = \omega'_0 x - \alpha/2 \quad (3.63)$$

となる。ただし ω'_0 はディレクターの変化率を表す積分定数なので、相関長とは $\omega'_0 \lesssim \lambda^{-1}$ の関係にある。

ドメイン [II]-(ii) ($\xi < x < L + \xi$)

ここでは局所的に N*相となっているので、層状秩序について $\psi \ll \psi_0$ が成り立つ。従って、ドメイン [II]-(i) と同様に ω は 1 次関数となり $\omega = \omega'_0 x - \alpha/2$ が成り立つ。ただし L の定義 ($\omega(x=L) = -\alpha_c/2$) より $\omega'_0 = (\alpha - \alpha_c)/(2L)$ である。一方、 ψ の状態方程式は、

$$\psi'' = 4q_0^2 \psi \sin^2 [(\omega'_0 x - \alpha/2)/2] - \psi/\xi^2 \quad (3.64)$$

となる。この式は近似的に解くことが出来る (A.4 節参照)。解をまとめると

$$\begin{aligned} \psi &= D \left\{ \frac{\alpha/(2\omega'_0) - x}{\xi} \right\}^{(\nu^{-1}-1)/2} \exp \left[-\frac{(x - \alpha/(2\omega'_0))^2}{2\xi^2} \right] \\ \omega &= \omega'_0 x - \alpha/2 \end{aligned} \quad (3.65)$$

となる。 $\nu = \omega'_0 \xi^2 q_0$ とした。

ドメイン [II]-(iii) ($L + \xi < x < l_b/2$)

ここでは ψ は ω を通してのみ変化するので $\psi = \bar{\psi}$ となる。また $L < x$ より $|\omega| < \alpha_c/2 = 2 \arcsin [1/(2q_0\xi)] \ll 1$ を満たし小さい。この2つの条件と境界条件 $\omega(x = l_b/2) = 0$ によりドメイン [I]-(ii) と同様に

$$\psi = \bar{\psi}, \quad \omega = \omega_0 \frac{\sinh [(x - l_b/2)/\lambda]}{\sinh [(L + \xi - l_b/2)/\lambda]} \quad (3.66)$$

となる。ここで ω_0 は負の積分定数であり, $\omega(x = L) = \omega_0$ と $\omega(x = l_b/2) = 0$ よりドメイン [II]-(iii) で扱れるディレクターの角度を表す。

ドメイン [II]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$)

ψ と ω の値が連続という条件から,

$$C = D\sqrt{2} \left\{ \frac{\alpha/(2\omega'_0) - x}{\bar{\xi}} \right\}^{(\nu^{-1}-1)/2} \exp \left[-\frac{(\xi - \alpha/(2\omega'_0))^2}{2\bar{\xi}^2} - \frac{\xi\pi}{l_d} \right] \quad (3.67)$$

となる。ここで, $x = \xi$ は粒界から離れているのでドメイン [II]-(i) の解 (3.43) の y 依存性は無視して $\psi \simeq C \exp(\xi\pi/l_d)/\sqrt{2}$ と近似した。 ω はドメイン [II]-(i) と (ii) で共通の解を持つ。

ドメイン [II]-(ii) と (iii) の境界 ($x = L + \xi$)

ψ と ω の値が連続という条件から,

$$D = \bar{\psi}(x = L + \xi) \left\{ \frac{\bar{\xi}}{\alpha/(2\omega'_0) - x} \right\}^{(\nu^{-1}-1)/2} \exp \left[\frac{(\alpha_c/(2\omega'_0) - \xi)^2}{2\bar{\xi}^2} \right] \quad (3.68)$$

$$\omega_0 = \omega'_0(L + \xi) - \frac{\alpha}{2} \quad (3.69)$$

となる。ここで $\xi/\lambda \ll 1$ より $\bar{\psi}(x = L + \xi) \simeq \psi_0 \sqrt{\omega'_0 \xi} (4q_0^2 \xi^2 - 1)^{1/4}$ と近似できる。

以上の解をまとめると表 3.4 となる。パラメータ L, ν は自由エネルギーの最小化によって決める。

そこで自由エネルギーを求める。これもドメイン別に計算する。

ドメイン [II]-(i) ($0 < x < \xi$)

ドメイン [I]-(i) と同様にここでの主要な項はカップリングエネルギーである。層状秩序に関するエネルギーはカップリングエネルギーとスメクチックエネルギーの定数項であり,

$$\tilde{F}_{\text{HISC}}/(L_y L_z) = \frac{\psi_0^2}{2\xi} + \frac{C^2 \pi}{2l_d \cos^2(\alpha/4)} \exp \frac{2\pi\xi}{l_d} \quad (3.70)$$

となる。また残りのディレクターに関するエネルギーは Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーであり

$$\tilde{F}_{\text{HIFCh}}/(L_y L_z) = \lambda^2 \psi_0^2 q_0^2 \xi (\omega_0'^2 - 2k_0 \omega_0') \quad (3.71)$$

となる。

ドメイン [II]-(ii) ($\xi < x < L + \xi$)

このドメインではスメクチックエネルギー，カップリングエネルギー，Frank 弾性エネルギー，キラリティのエネルギーが全て効いてくる。ただし層状秩序は弱いのでスメクチックエネルギーの ψ の高次項は効かない。層状秩序に関するエネルギーはスメクチックエネルギーとカップリングエネルギーであり，

$$\tilde{F}_{\text{II2SC}}/(L_y L_z) = \frac{L\psi_0^2}{2\xi^2} + \frac{D^2}{\xi} [g((1-\nu)/\sqrt{\nu}) - g(\{1+\nu(-1+L/\xi)\}/\sqrt{\nu})] \quad (3.72)$$

$$g(z) = z^{\nu-1} e^{-z^2} \left(1 + \frac{1-\nu^{-1}}{2} z^{-2} \right) \quad (3.73)$$

となる。一方残りの自由エネルギー成分はディレクターに関するものであり，

$$\tilde{F}_{\text{II2FCh}}/(L_y L_z) = \lambda^2 \psi_0^2 q_0^2 L (\omega_0'^2 - 2k_0 \omega_0') \quad (3.74)$$

となる。

ドメイン [II]-(iii) ($L + \xi < x < l_b/2$)

このドメインではスメクチックエネルギー，カップリングエネルギー，Frank 弾性エネルギー，キラリティのエネルギーが全て効いてくる。ただし ψ は ω を通してのみ x に依存するのでスケール λ で緩やかに変化する。従ってカップリングエネルギーのうちグラジエント項は無視できる。層状秩序に関するエネルギーはスメクチックエネルギーとカップリングエネルギーであり，

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{\text{II3SC}}/(L_y L_z) &= \int_{L+\xi}^{l_b/2} dx \left[\psi'^2 + 4\psi^2 q_0^2 \sin^2 \frac{\omega}{2} + \frac{1}{2\xi^2 \psi_0^2} (\psi^2 - \psi_0^2)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2} \psi_0^2 q_0^2 \lambda \omega_0^2 \left(-\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) \end{aligned} \quad (3.75)$$

となる。また，残りのディレクターに関するエネルギーは Frank 弾性エネルギーとキラリティのエネルギーであり，

$$\tilde{F}_{\text{II3FCh}}/(L_y L_z) = \frac{1}{2} \psi_0^2 q_0^2 \omega_0^2 \lambda \left(\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) + 2\psi_0^2 q_0^2 \lambda^2 k_0 \omega_0 \quad (3.76)$$

となる。ただし

$$X = [(l_b/2) - \xi - L]/\lambda \quad (3.77)$$

とした。

こうして，[I] と [II] を合わせて全ての α における TGBA 構造のエネルギーを求めることが出来た。

TGBA 構造の自由エネルギー成分に接続条件を代入する。(3.67), (3.68), 式(3.70), (3.71), (3.72), (3.74), (3.75), (3.76) および $q_0 \xi \gg 1$ などより，

$$\begin{aligned}\tilde{F}_{\text{IIISC}}/(L_y L_z \psi_0^2) &= \frac{1}{2\xi} \left[1 + 8q_0 \xi \nu \frac{f^2(\{1 + \nu(-1 + \kappa Y)\}/\sqrt{\nu})}{f^2((1 - \nu)/\sqrt{\nu})} \tan \frac{1 + \nu \kappa Y}{2q_0 \xi} \right] \\ &= \frac{1}{2\xi} \left[1 + 4\nu(1 + \nu \kappa Y) \frac{f^2(\{1 + \nu(-1 + \kappa Y)\}/\sqrt{\nu})}{f^2((1 - \nu)/\sqrt{\nu})} \right] \quad (3.78)\end{aligned}$$

$$(\tilde{F}_{\text{IIIFCh}} + \tilde{F}_{\text{II2FCh}})/(\psi_0^2 L_y L_z) = \frac{\kappa Y + 1}{\xi} [(\kappa \nu)^2 - \sqrt{2} P \kappa \nu] \quad (3.79)$$

$$\begin{aligned}\tilde{F}_{\text{II2SC}}/(\psi_0^2 L_y L_z) &= \frac{1}{\xi} \left[\frac{\kappa Y}{2} + \frac{2\nu\sqrt{\nu}}{f^2((1 - \nu)/\sqrt{\nu})} \right. \\ &\quad \left. \times [g((1 - \nu)/\sqrt{\nu}) - g(\{1 + \nu(-1 + \kappa Y)\}/\sqrt{\nu})] \right] \quad (3.80)\end{aligned}$$

$$\tilde{F}_{\text{II3SC}}/(\psi_0^2 L_y L_z) = \frac{\kappa(1 - \nu)^2}{2\xi} \left(-\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) \quad (3.81)$$

$$\tilde{F}_{\text{II3FCh}}/(\psi_0^2 L_y L_z) = \frac{\kappa(1 - \nu)}{2\xi} \left[(1 - \nu) \left(\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) - 2\sqrt{2} P \right] \quad (3.82)$$

$$f(z) = z^{(\nu^{-1}-1)/2} e^{-z^2/2} \quad (3.83)$$

$$g(z) = z^{\nu^{-1}} e^{-z^2} \left[1 + \frac{1 - \nu^{-1}}{2} z^{-2} \right] \quad (3.84)$$

となる。ここで無次元変数 Y , ν , および無次元パラメータ P

$$Y = L/\lambda \quad (3.85)$$

$$\nu = \xi^2 q_0 \omega'_0 \quad (3.86)$$

$$P = k_0/k_c \quad (3.87)$$

を用いた。 X , Y , ν は自由エネルギーの最小化によって決めるので、残りの無次元パラメータ κ , P のみによって $\alpha > \alpha_c$ の TGBA 構造が決定されることが分かる。

最初に TGBA 構造が N*相に相転移する上部臨界キラリティ k_{c2} を求め、Renn-Lubensky の結果 $k_{c2}^{\text{RL}} = 1/(q_0 \xi^2)$ と比較する。これは連続転移することが知られているので [18], ディレクターは N*相のプロファイル $\omega'_0 = k_0$, $\alpha = l_b k_0$ を仮定する。 $k_0 = k_{c2}^{\text{RL}} + \delta k_0$ ($\delta k_0 \lesssim k_{c2}^{\text{RL}}$) とすると, オーダー評価より $\tilde{F}_{\text{IIIFCh}}$, $\tilde{F}_{\text{II2FCh}}$, $\tilde{F}_{\text{II3FCh}}$ のみが主要項となる。全自由エネルギーは $\tilde{F}_{\text{TGBAII}} = \tilde{F}_{\text{IIIFCh}} + \tilde{F}_{\text{II2FCh}} + \tilde{F}_{\text{II3FCh}}$ から N*相のエネルギー $\tilde{F}_{\text{N}^*}/(L_y L_z l_b/2) = \psi_0^2 [-q_0^2 \lambda^2 k_0^2 + 1/2\xi^2]$ の差をとると,

$$(\tilde{F}_{\text{TGBAII}} - \tilde{F}_{\text{N}^*})/(\psi_0^2 L_y L_z) = \frac{\lambda^2 q_0}{\xi} \delta k_0 + \mathcal{O}(\delta k_0^2) \quad (3.88)$$

となり, $k_0 > k_{c2}^{\text{RL}}$ では N*相が安定となり, $k_0 < k_{c2}^{\text{RL}}$ では TGBA 構造が安定となることが分かる。これより本研究の解析でも Renn-Lubensky の解析と同じく

$$k_{c2} = 1/(q_0 \xi^2) \quad (3.89)$$

となる。上部臨界キラリティが式 (3.89) で与えられる直観的理由を以降で考えたい。式 (3.88) は, TGBA 構造のドメイン [II]-(i), (ii), (iii) のディレクターのエネルギーを, N*相のエネルギーで差し引いたものである。TGBA 構造のドメイン [II]-(i) は N*相と同じなので, TGBA 構造と N*相の相転

移点を決めているのは、エネルギー差の原因であるドメイン [II]-(ii) と (iii) のディレクターであることが分かる。ここで、ドメイン [II]-(ii) ではディレクターは一定の捩れ率 $\omega'_0 = k_0$ で変化する。また、 L の定義により $x = 0 \sim L$ の区間でディレクターは $(\alpha - \alpha_c)/2$ だけ捩れる。従って残り $x = L \sim l_b/2$ で必ず $\alpha_c/2$ だけディレクターは捩れなければいけない。一方、ドメイン [II]-(iii) では局所的に SmA 相で層状秩序が残っているが、(iii) でのディレクターの回転が $-\alpha_c/2 \leq \omega_0 \leq 0$ の範囲内ならば螺旋秩序と共存できる。以上より、局所的な N*相と SmA 相の界面 $x = L \sim L + \xi$ におけるディレクターの捩れ角 $k_0\xi$ が重要であることが分かる。

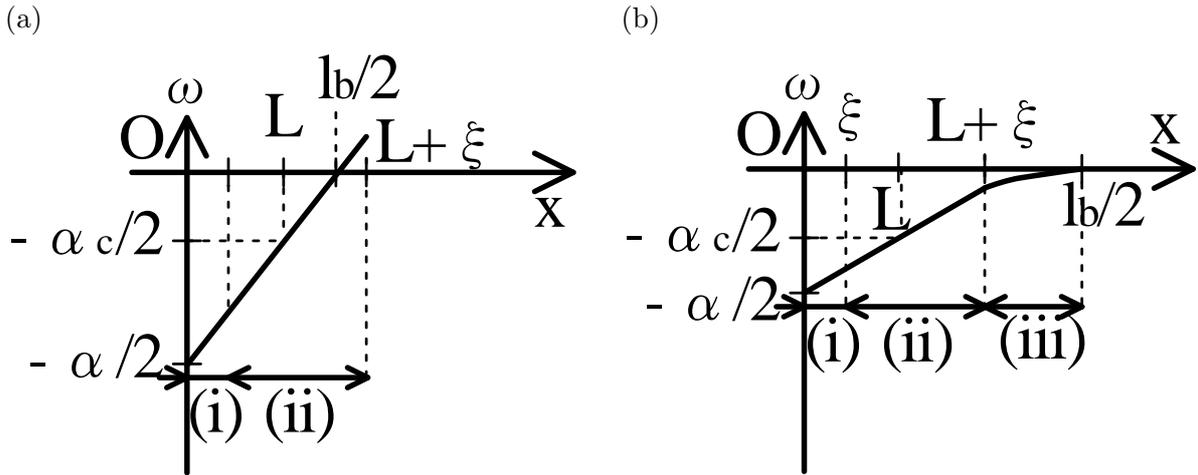


図 3.17: ディレクターのプロファイルと TGBA-N*相転移点。(a) $\omega(x = L + \xi) > 0$ となると $l_b/2 < L + \xi$ となる。(b) $\omega(x = L + \xi) < 0$ となると $L + \xi < l_b/2$ となる。

$k_0 > k_{c2}$ (即ち $k_0\xi > \alpha_c/2$) の場合には、ディレクターは $\alpha_c/2$ 以上捩られており、 $\omega(x = L + \xi) > 0$ となって境界条件 $\omega(x = l_b/2) = 0$ より $l_b/2 < L + \xi$ となる。これは局所的に SmA 相になるドメイン [II]-(iii) は消えて全空間領域で N*相となることを意味する (図 3.17(a))。一方 $k_0 < k_{c2}$ (即ち $k_0\xi < \alpha_c/2$) の場合には、界面でディレクターの捩れ角が $\alpha_c/2$ より小さい。従って、ドメイン [II]-(ii) で $\omega = 0$ となることはなくなり $L + \xi < l_b/2$ となるので、層状秩序が残っているドメイン [II]-(iii) は確かに存在する (図 3.17(b))。これは TGBA 構造が安定に存在することを意味する。別の考え方も出来る。界面を隔てて局所的な N*相と SmA 相のどちらが強いかを考える。 $k_0\xi$ は螺旋秩序の強さを表すから局所的な N*相の強さ、対して $\alpha_c/2$ は層状秩序が消え始める捩れの大きさだから局所的な SmA 相の強さを表す。もし界面でディレクターを $\alpha_c/2$ 以上捩ることが可能な場合は界面は完全な N*相になる。これは N*相のディレクターの秩序が層状秩序に勝るので N*相が安定な相になると考えることが出来る。他方、界面でのディレクターの捩れ角が $\alpha_c/2$ に満たない場合は SmA 相の層状秩序が N*相のディレクターの秩序と競合していることを意味し TGBA 構造が安定になる。こうして求めた k_{c2} は Renn-Lubensky の論文の他に数値計算でも正しいことが確認されているので [31]、本解析の手法の妥当性が確認できる。

次に TGBA の平衡構造を求める。即ち自由エネルギーを最小にする捩れ角 α 、螺旋転位列の周期 l_d 、粒界間の距離 l_b を求める。主要になるエネルギー項は TGBA-N*相転移のときのようにディレクターのエネルギーだけでなく、ケース [I] とクロスオーバーする場合には層状秩序 ψ のエネルギーも無視できなくなる。従って、式 (3.78)~(3.82) をこれ以上解析的に計算するのは困難なので、数値

的に自由エネルギーを最小にする $X = X_m, Y = Y_m, \nu = \nu_m$ を求めたのが図 3.18 である。簡単のために $\kappa = 100$ をとりキラリティ P の依存性のみを見た。数値計算では $P \gtrsim 141$ で X が 0 になる特異的な振る舞いが見られた。これは式 (3.89) より $P = \sqrt{2}\kappa \simeq 141.2$ が TGBA-N* 転移点であることと対応している。キラリティを増加させると、局所的に SmA 相なドメイン [II]-(iii) の長さ ($X = (l_b/2 - L - \xi)/\lambda$) は冪的に減少していき TGBA-N* 転移点付近で急速に 0 へ収束する。また、ドメイン [II]-(ii) の長さ ($Y = L/\lambda$) はキラリティを増やすにつれて 0 から立ち上がりその後再び減少する (図 3.18(b))。これは転位間の距離 $l_b/2$ が減少するのに伴うものである (図 3.19(b))。実際、 $l_b/2$ について規格化すると、 Y_m に対応する局所的に N* 相なドメイン [II]-(i),(ii) の長さが単調に 0 付近から 1 付近まで増加していることが分かる (図 3.18(d))。このドメインでのディレクターの変化率に関しては、図 3.18(c) の通り $\omega'_0 = k_0$ がほぼ成り立つ。ケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) では厳密に $\omega'_0 = k_0$ が導かれるが、ケース [II] ($\alpha > \alpha_c$) でも引き継がれている性質である。

Y_m は 0 から立ち上がる時にあるキラリティから突然大きくなる。しかし、これは実際の系でも突然大きくなる訳ではなく人工的に空間ドメインを分けた効果だと考えている。前節で分けたドメイン [II]-(i) と (ii) の境界位置はオーダーでしか決まらない値である。しかし本研究ではそれを $x = \xi$ と一意に表した。従って、本来なめらかに変化するドメイン長が不連続的な振る舞いになってしまったものと考えられる。以上より、実際の系では図 3.18(b) のような不連続な傾きはとらずに滑らかに 0 から増加していくものと予想される。

ケース [II] が成立するキラリティの範囲を求めるために捻れ角 α をプロットした (図 3.19(a))。キラリティが小さいときには $\alpha = \alpha_c$ と一定値をとるが、 Y_m が大きくなるのと同じタイミング ($P = P_{N^*} \simeq 22.2$) で α は大きくなる (図 3.18(b))。キラリティが大きくなると単位長さ当たりの捻れ α/l_b を稼ぐために、局所的に N* 相の部分の長さを増やしてディレクターの螺旋秩序を支配的にして α を大きくする。一方、局所的に SmA 相なドメイン [II]-(iii) の長さはキラリティの増加と共に減少するので、このドメインで捻れる角度 $|\omega_0|$ もキラリティの増加と共に小さくなり N* 相との転移点で 0 になる (図 3.18(a), 図 3.19(a) の破線)。

TGBA 構造の長さ l_b, l_d は図 3.19(b), (c) の通りである。このうち、ケース [I] からケース [II] に移行する $P > P_c \simeq 66.0$ に着目すると l_b/λ も l_d/λ も 0.1-0.01 のオーダーとなり比は $l_b/l_d \simeq 1$ となる。これらは小節 3.2.1 で述べた実験値 [21, 23, 48, 49] の $l_b, l_d \sim (0.1 - 0.01)\lambda, l_b/l_d \sim 1$ と定性的に合う。Renn-Lubensky, Bluestein-Kamien-Lubensky の理論では $l_b/l_d \sim 1$ は成り立っているが、 l_b と l_d は λ の数倍のオーダーである [18, 20]。

本小節ではケース [II] ($\alpha > \alpha_c$) において TGBA 構造の自由エネルギーを計算して、その性質が規格化されたキラリティ P と Ginzburg パラメータ κ の 2 つのみによって決まることを明らかにした。また幾つかの構造パラメータを求めてこれまでの理論よりも実験値のオーダーとよく合うことを確認できた。

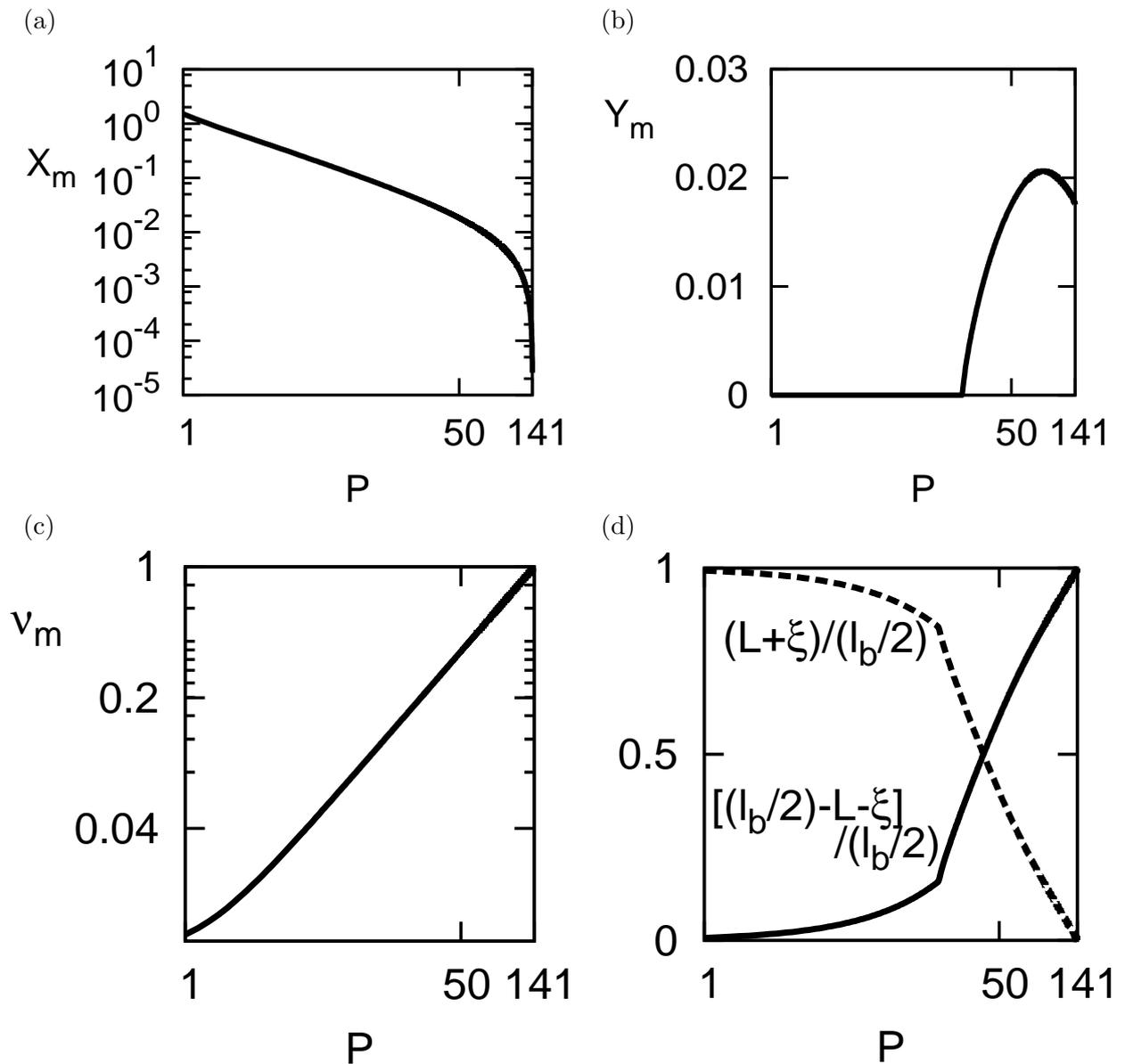


図 3.18: 自由エネルギーを最小にするパラメータのキラリティ依存性。(a), (b), (c) はそれぞれ X_m , Y_m , ν_m を表し, (d) はドメイン [II]-(i) と (ii)(破線), (iii)(実線) のそれぞれの割合を表す。

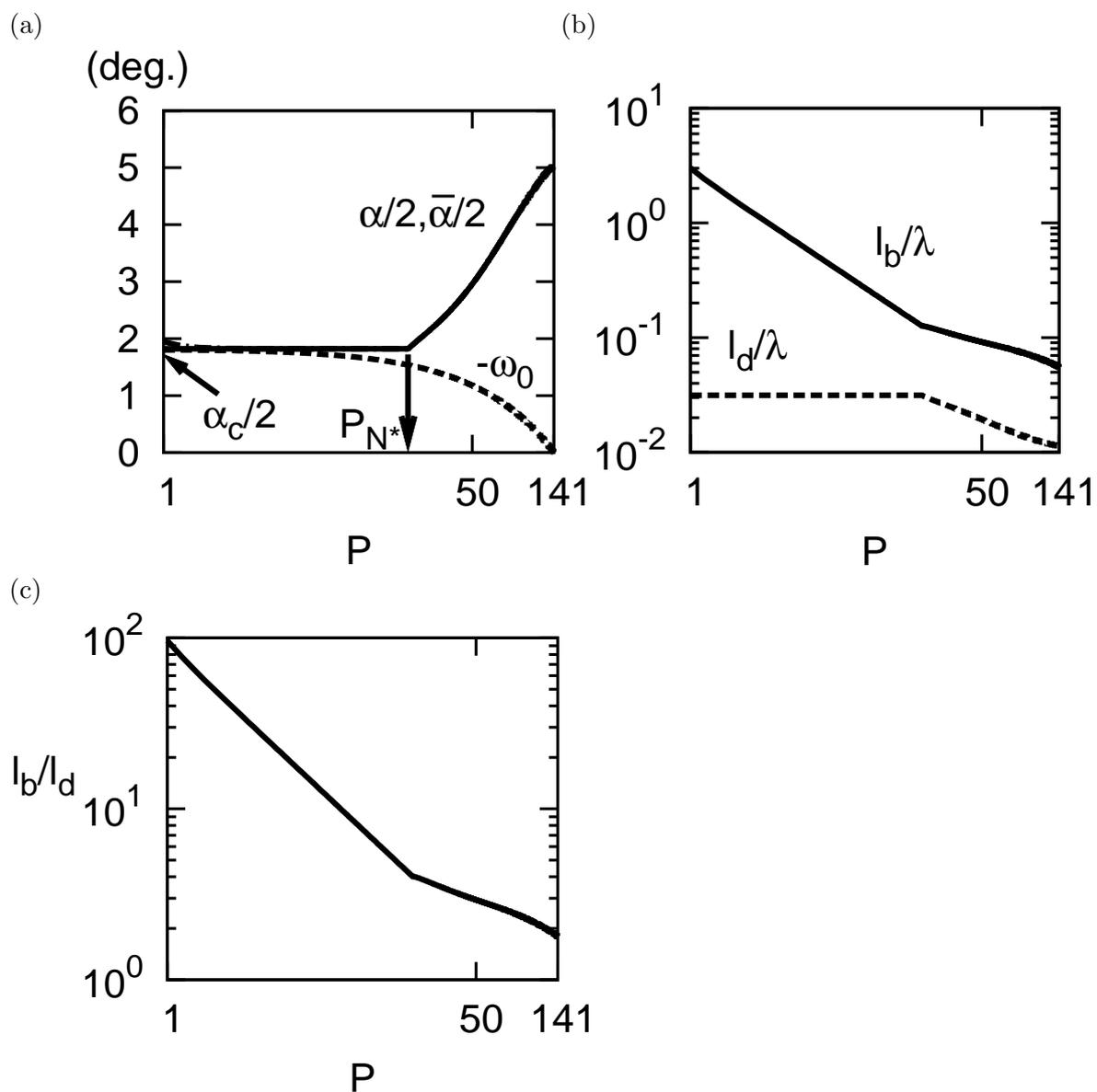


図 3.19: 構造パラメータ (a) α , (b) l_b, l_d , (c) l_b/l_d のキラリティ依存性。 $\alpha > \alpha_c$ の条件よりキラリティの範囲は $P > P_c \simeq 66.02$ である。 P_c は α_c に対応するキラリティである。(a) の捻れ角 α のプロットでは、構造を N^* 相と仮定した場合の捻れ角 $\bar{\alpha} = l_b k_0$ と α がほとんど一致している。破線は $-\omega_0$ である。局所的な N^* 部分の長さ Y_m が大きくなるのと同じタイミング ($P = P_{N^*} \simeq 22.2$) で、 α も大きくなる。

3.6 議論

ここでは前節の結果を踏まえて、

下部臨界キラリティ k_{c1} が過去の研究から変更されることの液晶、および他の系における意味
螺旋転位列のコアの大きさ

SmA 相・TGBA 構造・N*相を含む相図

の3つについて述べる。

下部臨界キラリティ k_{c1} が過去の研究から変更されることの液晶、および他の系における意味

ケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) の TGBA 構造の解析により、秩序変数 $|\Psi|$ の空間変化および同一粒界内の螺旋転位間の相互作用を考えると、下部臨界キラリティ k_{c1} が従来の $(\ln \kappa)/(2q_0\lambda^2)$ から $1/(2q_0\lambda^2)$ へ変更されることが分かった。これによって TGBA 構造の安定領域が広がる。この k_{c1} の変更は、1つあたりの螺旋転位の生成エネルギーが低くなることを意味する。ここでは、具体的に螺旋転位のエネルギーが低くなる仕組みと、そのエネルギー低下に必要な条件を考える。その結果を用いて液晶以外の系でも欠陥エネルギーの低下・安定領域の拡大が起きないかを考察する。

前節の小節 3.5.3 の通り、本研究の解析における 1 螺旋転位あたりのエネルギーの減少には、転位間の相互作用による層変位の歪み v の減少と Ψ の自由度によるエネルギー減少の 2 つの理由がある。欠陥による層変位歪みのエネルギーを小さくするには、転位列を形成することで層変位の歪みを小さくして、かつより低エネルギーで緩和させるために層状秩序変数を変化させることが必要である。

転位列を形成することで単一螺旋転位の長距離的な層変位歪み (3.9) が消える。図 3.20 のように、複数の螺旋転位を考慮すると相互作用によって各々の螺旋転位による層変位の歪みが、特に長距離部分で相殺される。この結果、長距離まで歪んでいた単一転位の層変位が短距離的な歪みに変化する。螺旋転位列から離れた位置では層変位の歪みが空間変化しなくなり平たい層構造をつくり、一定角度だけ剛体回転しているのみである (図 3.10)。ここで重要なことは、この層変位の歪みの相殺が螺旋転位の間隔によらずに起こることである。それは単一螺旋転位のつくる層変位歪みが冪乗なのでスケールによらないからである。従って、どんなに TGBA 構造が SmA 相に近くて転位列における転位間距離が長くても、螺旋転位単独でエネルギー評価を行うことは正しくない。このように、転位の相互作用によって層変位の歪みを小さくすることが 1 転位あたりのエネルギーを低くする原因 1 つである。

1 転位あたりのエネルギーを低くするもう 1 つの原因は層変位歪みのエネルギーを緩和する自由度である。本研究の解析ではディレクター n の他に層状秩序変数 ψ も歪みのエネルギーを緩和する自由度である。2 つの自由度の違いは ψ の相関長 ξ より n の相関長 λ の方が遙かに長いことである。従って短距離で n が変化すると大きなエネルギーペナルティを生む。層構造が平坦になって剛体回転するのは粒界から l_d より離れた位置である。この領域では、回転する層法線と平行になるようにディレクターを換えることが出来る。実際の TGBA 構造の場合では、ディレ

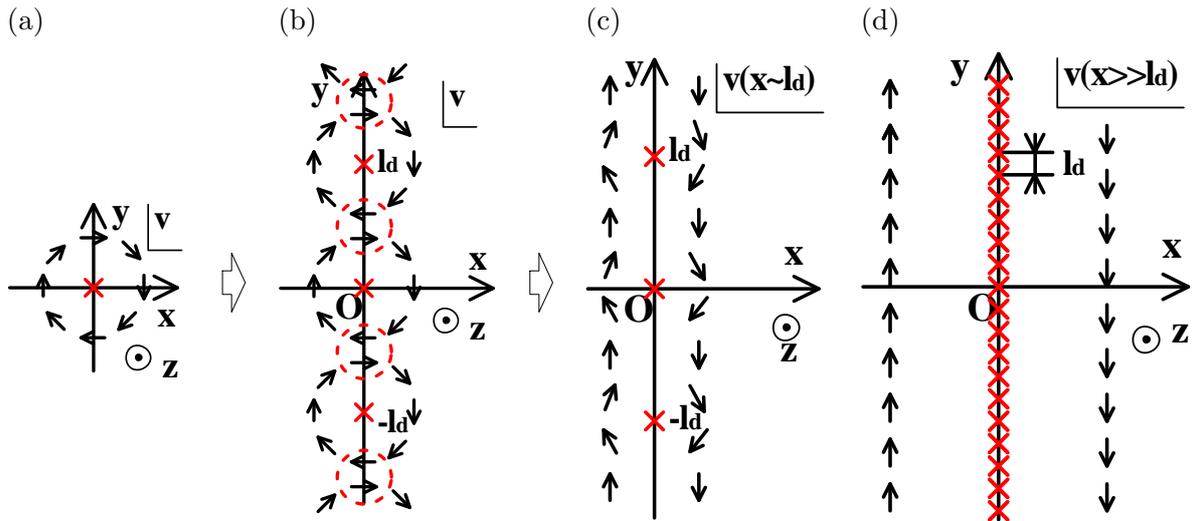


図 3.20: 単一螺旋転位の長距離的な層変位の歪みが転位間の相互作用で短距離に変わる様子。矢印は層法線の歪み v を表し赤の \times は螺旋転位の中心を表す。(a) 単一螺旋転位による層変位の歪みは式 (3.9) のように冪的で長距離まで及ぶ。(b) しかし転位列を形成することで赤の点線で示したように層変位の歪みが相殺する。(c) この結果、転位列から l_d ほど離れた位置では層変位は y 軸依存性を持つが、(d) 転位列から l_d より十分に離れた位置では転位列は y 軸上の一様直線と見なせるので、 y 依存性が消えて層変位の歪みは一定になる。

クターのこの捩れは分子のキラリティによって自発的なされるため、自由エネルギーはペナルティを受けない。一方、粒界からの距離が l_d より小さい領域では、層変位はスケール l_d で x 軸方向にも y 軸方向にも変化する。ここでディレクターを層法線に平行になるように変化させてしまうと相関長 λ が長いのでエネルギーペナルティが大きい。従って、短い相関長 ξ を持つ層状秩序 ψ を弱めることによって、層変位が歪むことによるエネルギーペナルティを最小限に抑えている。このように、短距離では短い相関長 $\xi \sim l_d$ を持つ ψ が、長距離では長い相関長 $\lambda \gg l_d$ を持つ n が、欠陥による層変形に伴い変化することで欠陥のエネルギーを低くしている。

このように TGBA 構造では、1 次元転位列間の相互作用および長短両方のスケールで変化する自由度のセットによって欠陥エネルギーを低くすることが出来ている。では、同じような仕組みでより空間高次元の欠陥構造の生成エネルギーを低くすることは出来るだろうか？ 空間 3 次元のうち、1 つの軸は螺旋転位に平行な方向で占められているので、2 次元的に転位が整列する構造を考える (図 3.21)。超伝導体の渦糸格子相がこれに当たる。TGBA 構造と比べて 1 転位当たり近接する転位の個数が増えて層変位の歪みは TGBA 構造よりも小さくなる。しかし、結論から言うと欠陥のエネルギーを低くすることは出来ない。何故なら相関長 λ の長いベクトルポテンシャル (液晶ではディレクターに対応) の変化する範囲が制限されてしまうからである (図 3.22)。長い相関長をもつ秩序は少し乱れただけでもエネルギーペナルティが大きい。TGBA 構造の 1 次元的な転位列の場合には、空間 3 次元の 3 つの方向を転位に平行な方向、列が続く方向、ディレクターの捩れ方向の 3 つに分配することが出来た。分子のキラリティによってディレクターは自発的に捩れて長距離の層変形を補償しているため、このエネルギーコストは小さい。ところが 2 次元の転位格子では、空間 3 次元の持つ 3 方向が転位に平行な方向、転位格子の秩序が続く 2 方向、で埋められてしまう。従ってディレクター (超伝導体ではベクトルポテンシャル) は大きなスケールで変化する方向をとれないので、エネルギーペナルティが大き

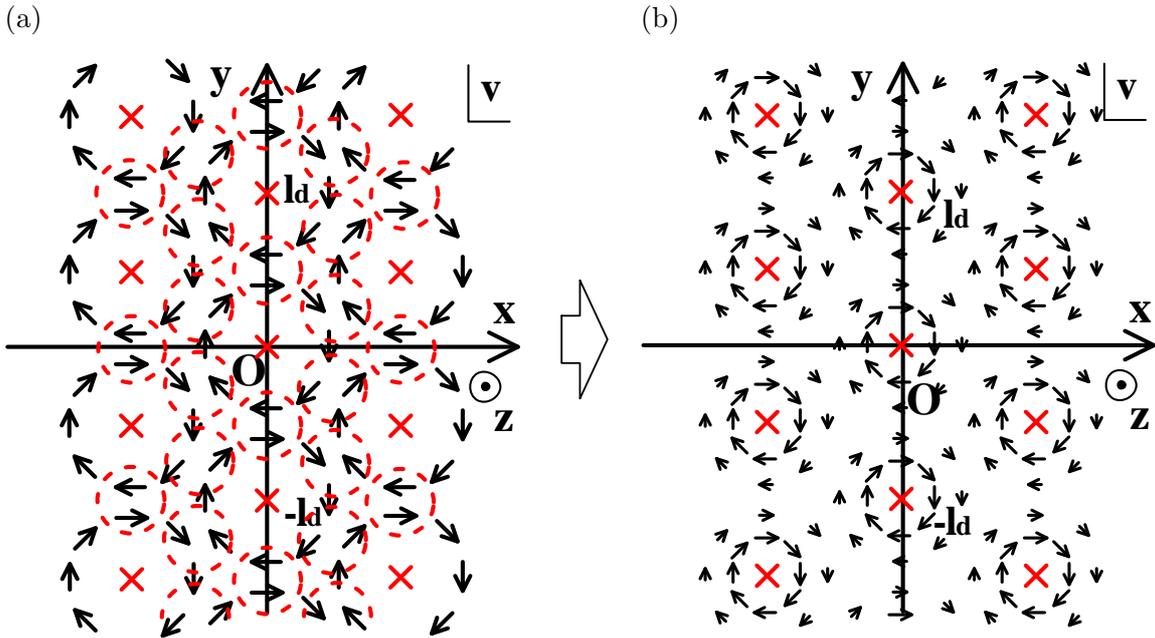


図 3.21: 2 次元的な転位の格子における転位間相互作用による層変位の変化。1 次元的な転位列の場合 (図 3.20) と比較して 2 次元では (a) のように最近接の転位数が多くなる。従って、赤い破線で示したように、単一螺旋転位による長距離的な層変位は 2 次元平面内全ての方向について相殺される。残るのは (b) のような各転位近くの短距離的な層変位のみである。

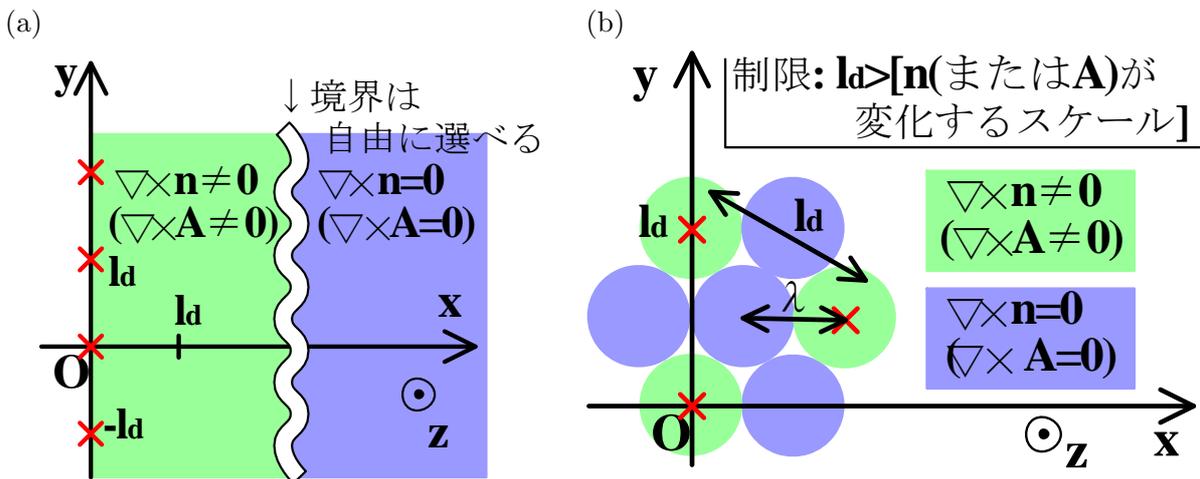


図 3.22: 1 次元的な転位列と 2 次元的な格子の比較。最も異なる点は相関長の長い自由度 (ディレクター, ベクトルポテンシャル) が変化するスケールに、幾何学的な拘束がかかるか否かである。(a) 1 次元的な螺旋転位列。欠陥の影響が残る領域 (緑色) と影響が減衰している領域 (青色) の境界は l_d と独立に選べる。(b) 2 次元的な転位の格子。欠陥の影響が残る領域 (緑色) と影響が減衰している領域 (青色) の境界は l_d によって決まる。

くなる。従って2次元の転位格子では欠陥の生成エネルギーを低くすることは出来ない。実際、超伝導体の渦系格子相で渦系間の相互作用を考えて数値計算をした下部臨界磁場は、単一の渦系のエネルギーを評価した場合と定性的に変わらない [53]。

以上より、欠陥の生成エネルギーを低く抑えられるのは1次元的な螺旋転位列のみとすることが分かり、液晶の TGB 相は代表的な例となる。他の物質に目を向けると、TGB 相とアナロジーのある超伝導体の渦系格子相では欠陥が周期的に整列する。等方的な超伝導体では2次元格子をとる。しかし、非等方性の強い物質では物質が持つ特徴的な方向から傾いた方向に磁場を印加すると2次元的な渦系格子構造の中に渦系の数密度の高い列(渦系鎖)が現れることがある [54–56]。物質の特徴的な方向とは伝導面に垂直な方向を言う。同一の渦系鎖に属する渦系は互いに強く相互作用して伝導面内に電流が流れているので、繋がっているように見える(図3.23)。電流は $\nabla\Psi$ で表されるので液晶では層法線に対応する。従って、1次元的な列な渦系鎖は電流を媒介とした相互作用の結果、TGBA 構造に見られる1次元的な螺旋転位列と同様に、1つ当たりの渦系のエネルギーを低くしている可能性があると考えられる。

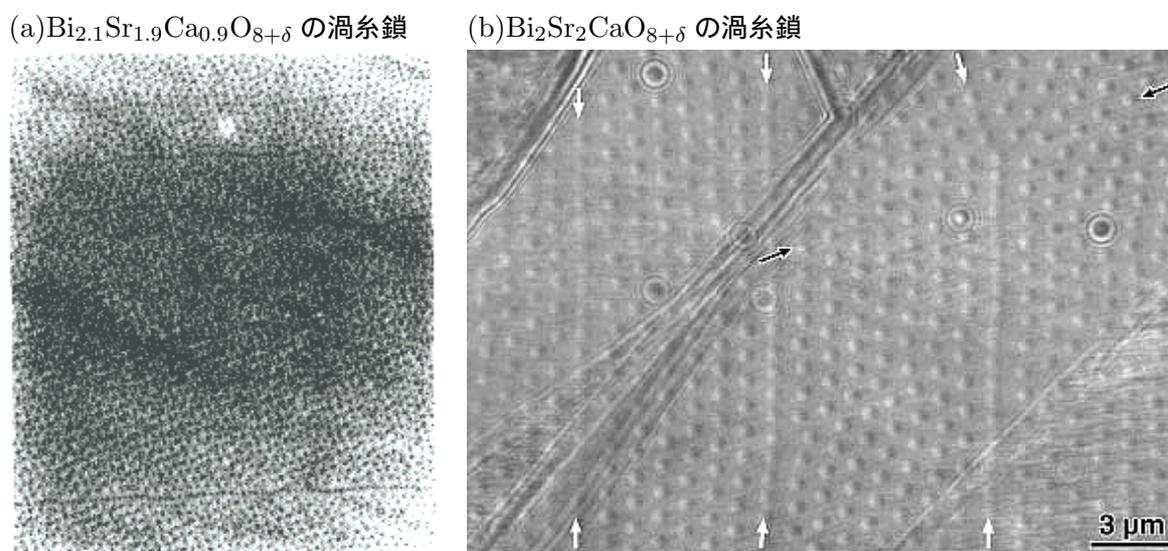


図 3.23: 高温超伝導体における渦系鎖の例。(a) $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.9}\text{O}_{8+\delta}$ の伝導面に平行な磁場分布。磁場の強い部分に集まる磁気微粒子(鉄・ニッケルなど)を蒸着塗布させて顕微鏡観察したもの。暗い部分が渦系で水平方向に渦系の密度が高い線上の領域が走っている。この渦系鎖の間隔は約 $10\mu\text{m}$ である。磁場は 35G で伝導面に対して 70° 傾いている。(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_{8+\delta}$ 薄膜のローレンツ顕微鏡による写真。温度は 50K 、磁場は 1mT で薄膜に対して 80° だけ傾いている。縦方向に渦系鎖が走っているのが分かる。

螺旋転位列の粒界コアの大きさ

粒界周りの ψ の小さい部分を粒界コアの大きさと定義する。するとケース [I] では転位コアの大きさは ξ 程度であるが、ケース [II] では $\xi + L$ となって L だけ増える。実験では物質は一定で(つまりキラリティ k_0 は一定で)温度のみを変化できる。ケース [I] では ψ の相関長が平均場近似の範囲内で $\xi \propto |\tau|^{-1/2}$ の依存性を持つので、温度を上げれば粒界コアは ξ を通して増加する。ケース [II] での粒界コアの大きさは $\xi + \lambda Y_m$ である。相関長は ξ も λ も同じ $\sim |\tau|^{-1/2}$ の依存性を持つので、相関長を通した粒界コアの大きさの温度依存性は、ケース [I] と同じである。しかし、規格化されたキラリティ P は温度を上げると $|\tau|^{-1}$ で増加し (3.87), Y_m は N^* 相との転

移点近傍以外では、規格化されたキラリティ P が大きくなると大きくなる (図 3.18(b))。従って、ケース [II] での粒界コアはケース [I] よりも温度の増加に対する増え方が大きくなると考えられる (図 3.24)。しかし、 N^* 相との転移点近傍では図 3.18(b) より逆に温度の増加に伴って転

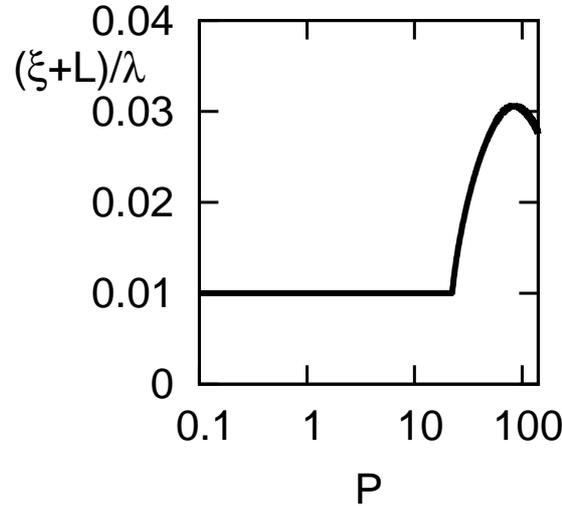


図 3.24: コア領域のサイズの P 依存性。 λ で規格化している。コアサイズが大きくなっているのは局所的に N^* 相的な領域 (ドメイン [II]-(ii)) が出現するためである。

位コアの大きさが小さくなる。実験では、このような層状秩序の弱い領域を FFTEM で観測することが出来る可能性がある。

SmA 相, TGBA 構造, N^* 相を含む相図

ここでは前節の解析から、TGBA 構造を含む相図を温度 $\tau = (T - T_{NA})/T_{NA}$ とキラリティ k_0 について求める。 T_{NA} はキラリティが 0 と仮定した場合の SmA-N 相転移点である。ケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) 即ち $P_t < P_{tc}$ が成り立つときには TGBA 構造は 2 つの無次元量 κ と P_t で表され、ケース [II] ($\alpha < \alpha_c$) 即ち $P_t > P_{tc}$ では 2 つの無次元量 κ と P で表された。 $\kappa = 100$ において、ケース [II] では $P - P_t = 1/(\sqrt{2}\kappa) \ll P_{tc} \simeq 66.0$ のため、 $P \simeq P_t$ と見なして良い。つまり、ケース [I][II] を通して TGBA の構造は κ と P_t のみによって決定される。 Ginzburg パラメータ κ は温度やキラリティによらない定数で液晶における典型的な値は $\kappa \sim 100$ である (表 3.1)。一方、式 (1.7) より P_t には温度 T ・キラリティ k_0 の両方が含まれることが分かる。 P_t をキラリティについて書き直すと、

$$k_0 d = \frac{\sqrt{2}\pi|t|}{\kappa} [P_t + P_{c1}] \quad (3.90)$$

となる。ただし $k_0 d$ はキラリティを層構造の周期を表す定数 d で規格化したもので、螺旋ピッチに対する層周期の比を表す。また、 $P_{c1} = P(k_0 = k_{c1})$ であり、温度は $t = \tau/q_0^2 B$ と規格化する。 $t \sim -1$ の場合は、 ψ の相関長が d と同程度の場合である。 $\psi = \psi_0$ から $\psi = -\psi_0$ まで変化するドメインウォールの厚さが層周期 d 程度になる温度である。 d は液晶分子の長さ程度なのでドメインウォールの厚さは小さく界面エネルギーは高い。つまり、高い界面エネルギーに打ち勝ってドメインウォールを維持できるくらい層状秩序が強いとき、つまり十分低温の場合を意味する。

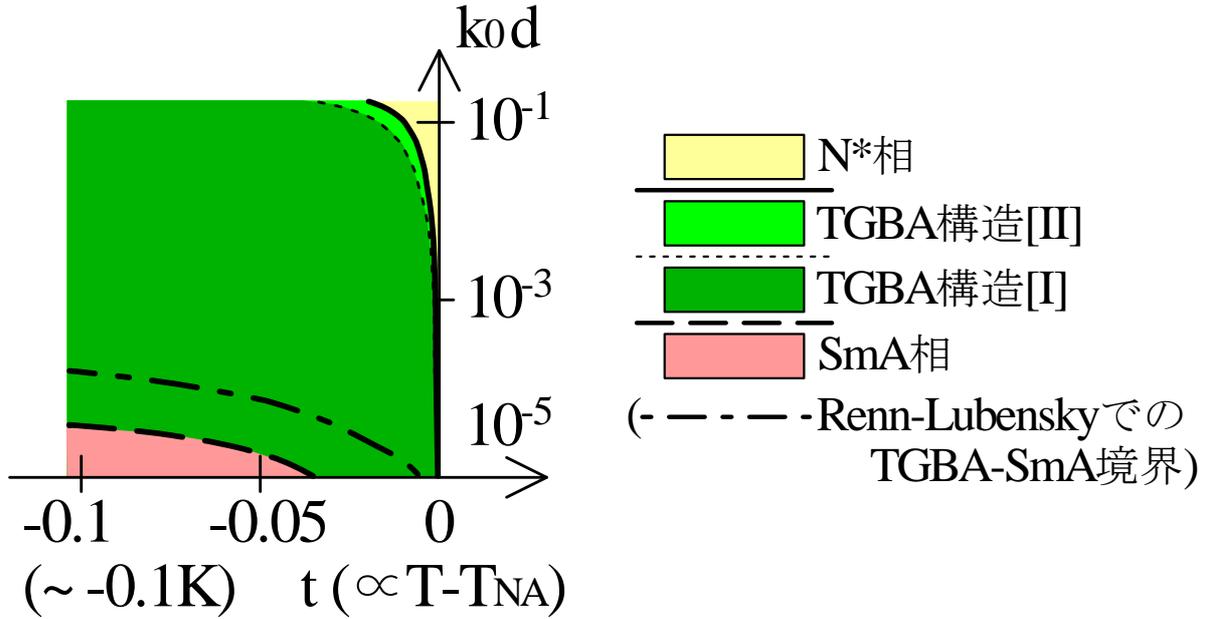


図 3.25: N*相, TGBA 構造, SmA 相を含む相図 ($\kappa = 100$)。実線, 1 点鎖線は相境界を示し平均場近似では 2 次転移であり, 破線は単に安定状態が移り変わる境界である (凡例参照)。横軸は規格化した温度 $t = \tau/q_0^2 B$ である。実験 [23] より $|t| \sim 0.1$ が 0.1K に対応する。

式 (3.90) より相図で用いる相境界が決まる。TGBA-N*相転移点は $P_t \simeq P = \sqrt{2}\kappa$ で与えられ, SmA-TGBA 相転移点は $P_t = 0$ で与えられる。ケース [I] からケース [II] に移り変わるのは $P_t = P_{tc}$ で, $\kappa = 100$ では $P_{tc} \simeq 66.0$ である。また, Renn-Lubensky が求めた SmA-TGBA 相転移点 $k_0 = (1/2q_0^2\lambda) \ln \kappa$ は $P_t + P_{c1} = (1/\sqrt{2}\kappa) \ln \kappa$ で与えられる。以上より, 相図は図 3.25 となる。TGBA 構造は捩れ角 α の大小によってケース [I][II] の 2 つに分かれる。捩れ角が小さいケース [I] では粒界以外の全ての空間領域は層状秩序が強く SmA 的な構造を持つ。対して捩れ角が大きいケース [II] では層状秩序が局所的に消えている空間領域が粒界以外に存在し N* 的な構造を持つ。両者は温度またはキラリティを大きくするに従って SmA-TGBA [I]-TGBA [II]-N* となる (図 3.25)。ここで, TGBA [I] と TGBA [II] はそれぞれケース [I] と [II] での TGBA 構造である。両者の間はクロスオーバーである可能性が高い。なぜならば, [II] で見られる局所的に N* 的な空間ドメインの長さは, 本研究で用いたドメインの分け方が原因で, 温度・キラリティの変化に対して不連続的に変化していると考えられるからである。

また, 下部臨界キラリティ k_{c1} が Renn-Lubensky [18] の結果 $k_{c1}^{RL} = (\ln \kappa)/2q_0\lambda^2$ から $k_{c1} = 1/2q_0\lambda^2$ へ変更されることにより TGBA [I] 構造の安定領域が SmA 相に対して広がる。臨界キラリティの比は $k_{c1}^{RL}/k_{c1} = \ln \kappa$ となり, 特に London 極限 $\kappa \rightarrow \infty$ で相図上での安定領域を大きく変える。

3.7 結論

本章では、TGBA 構造を秩序変数 $|\Psi|$ の空間変化を考慮して解析した。主な結果をまとめる。

I. SmA-TGBA 相転移の下部臨界キラリティ k_{c1}

螺旋転位 1 つ当たりのエネルギーとキラリティのバランスによって決まる SmA-TGBA の相転移点 k_{c1} を導いた (3.56)。結果は過去の Renn-Lubensky の結果 [18] と異なり Ginzburg パラメータ κ (1.8) の対数項が消える。これには 2 つの理由がある。1 つは、螺旋転位による長距離的な層変位の歪みが他の螺旋転位と相殺されて、短距離的な歪みにとどまること。もう 1 つは、ディレクターだけでなく秩序変数 $|\Psi|$ がその短距離的な歪みを緩和するからである。同じように下部臨界キラリティが低く変更される場合は、超伝導体の渦糸鎖でも見られる可能性がある [54–56]。

II. TGBA の構造を左右する捻れ角の閾値 α_c

本研究の解析により捻れ角 α が α_c より大きい小さいかで空間構造が大きく変化することが分かった (3.37)。 $\alpha < \alpha_c$ では粒界から ξ より離れた全領域で層状秩序が強い。しかし $\alpha > \alpha_c$ となると粒界から ξ より十分離れた領域でも層状秩序が弱く $\psi \ll \psi_0$ となる。理由は、ディレクターと層法線のカップリングである。層構造は SmA 的なディレクターと層法線が一致している状態で安定なので、ディレクターの捻れが大きいと層法線とのずれが大きくなり、層構造は不安定になって ψ は小さな値をとる。このことは第 2 章で指摘した層状秩序とディレクターのカップリングエネルギーによる重要な帰結である。

III. TGBA の構造を決めるパラメータ

$\alpha > \alpha_c$ でも $\alpha < \alpha_c$ においても、共通して TGBA の定性的な構造は Ginzburg パラメータ κ (1.8) と規格化されたキラリティ P_t (3.59) によってのみ決まる。このうち、 κ は温度によらず物質によってのみ決まる量だが、 P_t には分子のキラリティと温度の両方が含まれている。従って、温度とキラリティによる相図は P_t のみによって記述される。

IV. 粒界コアの大きさの温度依存性

キラリティ k_0 を一定にして温度を変化すると、 $\alpha < \alpha_c$ の場合 (小節 3.5.3) と $\alpha > \alpha_c$ の場合 (小節 3.5.4) で粒界コアの大きさの温度依存性が異なる。粒界コアは粒界付近で層状秩序が非常に弱くなっている部分であり、FFTEM 観察などにより実験でも調べられる可能性がある。平均場近似を仮定すると、 $\alpha < \alpha_c$ では温度に対してコアサイズは $\sim |T - T_{NA}|^{-1/2}$ で変化するが、 $\alpha > \alpha_c$ となるとこれから外れて増える (図 3.24)。ここで T_{NA} はキラリティが 0 のときの SmA 相と N 相の転移温度である。

V. 螺旋転位列からなる結晶粒界の解析的表示

螺旋転位列の粒界における層状秩序 ψ の解析的な表示を導いた (3.31)。これは数値計算 [31] とともに定性的に合致している。TGBA 構造の数値的研究は、パラメータによっては非常に広い層状部分も考慮に入れて計算しなければならない、広範囲なパラメータ領域を研究するのは現実的で

ない。従って、数値的手法 [31, 57] よりも解析的な手法 [18, 20, 24, 50, 51, 58–61] による研究例が多い。しかし、これらの解析的研究はいずれも層状秩序 ψ の空間変化を無視したものであった。 ψ の変化を考慮しその解析的な表示が与えられたことで初めて、下部臨界キラリティ k_{c1} が過去の研究から変わるなど物理的に重要な効果が分かった。

VI. 構造長の実験値との整合性

自由エネルギーを最小にする構造パラメータ l_b, l_d を求めた。その値はディレクターの相関長 λ の 0.01 倍から 1 倍のオーダーである (図 3.16(a), 図 3.19(b))。1 倍となるのは SmA 相との相転移に十分近い場合のみであり、そうでないときには $l_b, l_d \sim (0.1 - 0.01)\lambda$ となる。これは実験による結果 [21, 23, 48, 49] と一致している。過去の理論研究 [18, 20] では $l_b, l_d \gtrsim \lambda$ のオーダーであった。

VII. TGBA 構造を含む相図

解析の結果、SmA 相、TGBA 構造、N*相についての相図を描いた (図 3.25)。TGBA 構造については局所的な N*的な相があるかないかで 2 つの状態があることが分かった。また、SmA 相との相境界では過去の研究 [18] と比べて TGBA 構造の安定領域が広がった。

以上の通り、秩序変数 $|\Psi|$ の空間変化を取り入れることにより TGBA 構造の性質に幾つかの大きな変化が見られた。それだけでなく、次節で述べる MGBA 構造とも空間構造や安定性などを比較することが可能になる。

第4章 MGBA 構造の解析

前章では TGBA 構造を捻れ角 α の大小別に解析した。これに倣って近年提案された MGBA 構造 [32] を解析する。TGBA 構造の解析では螺旋転位列の影響だけでなく秩序変数 $|\Psi|$ の空間変化も取り入れた。この $|\Psi|$ のプロファイルを MGBA 構造のものに変えることで、MGBA 構造の解析が可能になる。自由エネルギーを TGBA 構造と比較して、そもそも MGBA 構造が安定になりうるのか、もしなり得たらどのような温度・キラリティで安定になるのか、を明らかにする。

本章では、最初に MGB 構造の今までの研究を顧み、それらの問題点を明らかにして本章の目的を述べる。その次に MGBA 構造を、TGBA 構造との共通点と相違点に着目して解析する。最後に、求めた自由エネルギーをもとにして TGBA 構造と MGBA 構造の両方を含む相図を求める。

4.1 これまでの研究の問題点・本章の目的

MGB 構造は粒界面内で一様に層状秩序が溶けた ($|\Psi| = 0$) 構造の総称で、最初に Dozov-Durand によって、くさび状の層が融合してできる 2 次元的な欠陥が提唱された [33](図 4.1)。彼らは MGB が刃状転位の列より安定なことを数値的に示した (図 1.8)。しかしこの論文では、TGB 相のような揃った層構造において MGB 構造は安定にならないとコメントされている。ところが、後に Dozov によって、層状部分が SmC* 相 (図 1.4(b)) の構造を持つ TGBC* 相においては、安定な欠陥構造が MGB であることが解析的に示された [34]。また、近年、実験により TGBA 相の欠陥構造が実際は MGB である可能性が示唆されており [32]、粒界の構造が螺旋転位列と MGB のどちらに近いのかが問題となっている。

本節ではこれらの研究をレビューし問題点を指摘する。その問題点を踏まえて、本章での解析の目的を明らかにする。

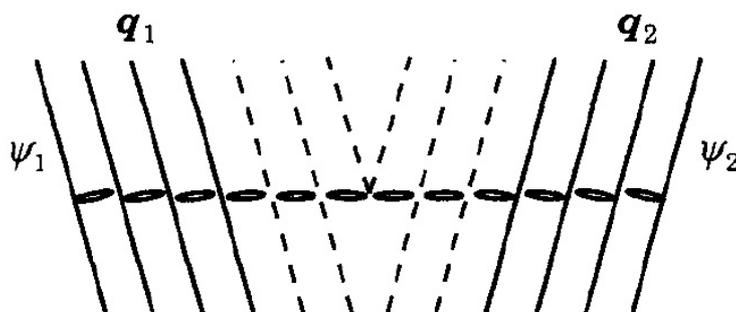


図 4.1: 最初に提案された MGB 構造のモデル [33]。これは 2 次元的な層状液晶の欠陥で、左と右で層法線の異なる結晶粒の粒界である。

4.1.1 これまでの研究

最初に Dozov による、TGBC* 相が実は MGB であると主張する論文 [34] に触れた後に、MGBA 構造を提唱している実験と理論の論文 [32] を紹介する。

Dozov は TGBC* 相の層面が図 4.2 の左側のように粒界面と直交せずに、図 4.2 の右側の構造のように粒界面と一定角度だけ傾いた方が安定であることを示した。この傾いた構造では、後述するように螺旋転位のコア半径 r_c が粒界内での転位間距離 l_d より大きくなることから、粒界は MGB であると結論づけ、この相を MGBC* 相と名付けた。図 4.2 の左側の相を以後 TGBC* 相とすることにする。Dozov は TGBC* 相よりも常に MGBC* 相が安定であることを示したが、ここでは簡単のために N* 相近傍における安定性のみを議論する。この場合、ディレクターはほとんど N* 相のものと同じである条件下で、層状秩序が消えずに残っている。ディレクターの揃れ角が同じであれば、TGBC* 相と MGBC* 相で安定に存在する層状秩序の強い方が N* 相への転移点から遠くにあり、即ち安定である。

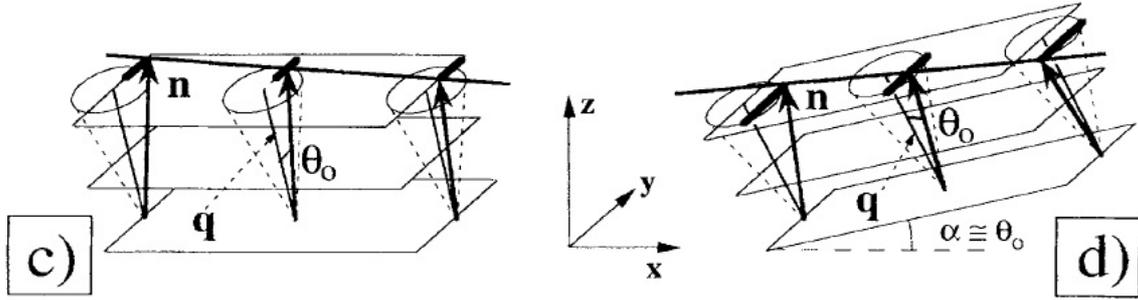


図 4.2: Dozov [34] によって提案された MGBC*相の構造 (右側)。層面が粒界面に対して傾く。左側はそれまで提唱されていた TGBC*相の構造で層面と粒界面が直交する。

逆に言えば、層状秩序の強さが同じであればディレクターの傾角が大きい方が安定である。図 4.3 のようにディレクターの角度を定義する。層状部分は SmC*相の構造になるのでディレクターは層法線から θ_0 だけ傾いて安定になる。この層法線とディレクターのなす角度をチルト角と言い、チルト角の平衡値 θ_0 からのずれ $\tilde{\theta}$ は層状秩序の強さが同じであれば等しく、層状秩序が十分安定ならば $\tilde{\theta} \ll \theta_0$ と仮定できる。また、TGBC*相、MGBC*相におけるディレクターの変化は前章と同様に傾軸周りの傾きのみである。以上を踏まえて図 4.2 の 2 つの構造について、ディレクターが動く円錐部分を z 軸方向から見ると、傾軸 (x 軸) へ進んだときのディレクターの終点の軌跡は図 4.4 となる。白色で示した部分はチルト角が $\theta_0 \pm \tilde{\theta}$ の範囲の領域であり、ディレクターが層状秩序を安定に保ちながら動ける範囲である。ディレクターは x 軸周りの傾き変形しかしないとすると、 y 軸方向にしか動けない。すると、TGBC*相はディレクターの取り得る傾角が $\alpha_{TC^*} \sim \tilde{\theta}$ であるのに対して、MGBC*相では $\alpha_{MC^*} \sim \sqrt{\tilde{\theta}\theta_0}$ であることが幾何学的計算から分かる。従って $\tilde{\theta} \ll \theta_0$ より $\alpha_{MC^*} \gg \alpha_{TC^*}$ であることが分かるので、MGBC*相の方が TGBC*相より安定である。

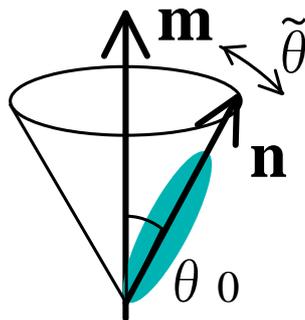


図 4.3: SmC*構造におけるディレクター n の角度の定義。 m は層法線であり θ_0 が平衡なチルト角である。チルト角の平衡状態からのずれを $\tilde{\theta}$ とした。

次に MGBC*相の粒界は、粒界面で層状秩序が一様に溶けている ($|\Psi| = 0$) ことを示す。まず粒界が螺旋転位列であると仮定したときの転位コアの半径 r_c を求める。この半径はチルト角が θ_0 より $\tilde{\theta}$ 以上ずれている領域の半径である。MGBC*相を記述する Chen-Lubensky 自由エネルギー (2.7) のカップリング項の典型的な大きさは $(\nabla\psi)^2 + q_0^2\tilde{\theta}^2\psi^2$ となる。第 3 章の TGBCA 構造と同様に、転位コア付近ではこのカップリングエネルギーのみが主要で、 ψ の特徴的な長さがコア半径になることから

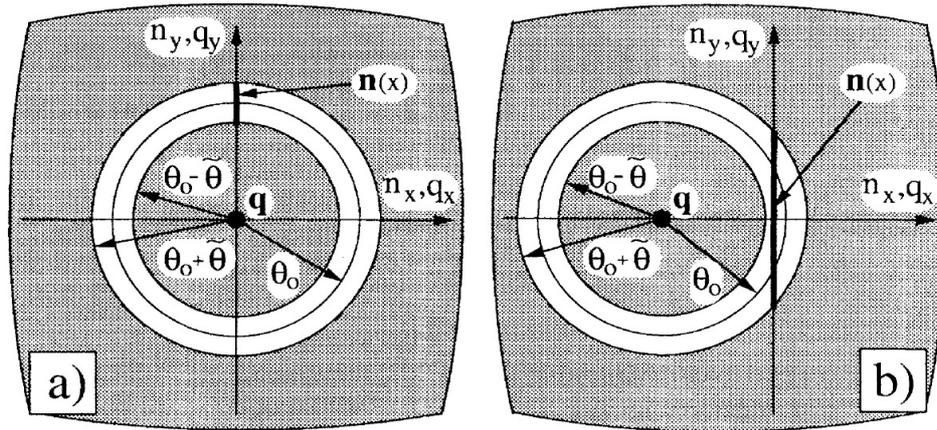


図 4.4: 図 4.2 において, 結晶粒 1 つ分だけ捻れ角方向に進む際にディレクターの終点を通る軌跡。図 4.2 のディレクターがとる円錐の底円に着目した。粒界に平行な z 軸方向から見た図。ディレクターは yz 平面内のみをとりうる。白で示した領域が層状秩序を安定に保つディレクターの範囲である。a) TGBC*相では層法線が z 軸に平行なので底円の中心とディレクターの終点は同じ y 軸上にある。b) MGBC*相では層法線が z 軸から傾くので円状帯をディレクターが横切れる場合がある。

$r_c \sim (q_0 \tilde{\theta})^{-1}$ となる。また, 粒界内の転位間距離 l_d は捻れ角 $\alpha_{MC^*} \sim \sqrt{\theta_0 \tilde{\theta}}$ より $l_d \sim d/\sqrt{\theta_0 \tilde{\theta}}$ となる。 $d = 2\pi/q_0$ は層の繰り返し周期である。従って $r_c \gg l_d$ が成立し転位コアは融合し MGB になる。

このように簡潔な定性的説明が出来るのは, SmC*相で現れるチルト角と言う大域的自由度について, 層状秩序の安定性による $\tilde{\theta} \ll \theta_0$ という極端な大小関係が成立するからである。しかし, TGBA 構造と MGBA 構造では成立する大小関係は表 3.1 より $\kappa, q_0 \xi \gg 1$ である。前者の層状秩序とディレクターの関係で, 後者は層状秩序の強さと層変位の関係であり, いずれも異なる自由度の間に成立する大小関係である。また, 安定性を左右するのは, 粒界で大変化する局所的自由度である層状秩序の強さ ψ しかなく, 前章の通り空間領域によって振る舞いが大きく変わる。TGBC*・MGBC*相の比較にはない TGBA・MGBA 構造の比較の難しさがここにある。

次に MGBA 構造を提唱している論文 [32] を紹介する。混合液晶 S1014+CE8 を用いて TGBA 構造を FFTEM 観察した (図 4.5)。捻れ角 α は 90° で粒界間距離 l_b は 600nm ほどであり, 2 つの値はどちらもそれまでの実験の値 [21, 23, 48, 49] よりも大きい。また, 螺旋転位は確認できなかったと報告している。この理由は 2 つ考えられる。もし粒界の構造が螺旋転位列ならば, $\alpha = 90^\circ$ なので $l_d = d/[2 \sin(\alpha/2)]$ (式 (3.2)) より転位間隔が $l_d \sim d$ と分子スケールにまで小さくなってしまい, $l_d = d/[2 \sin(\alpha/2)]$ (式 (3.2)) より転位間隔が $l_d \sim d$ と分子スケールにまで小さくなってしまい, 実験の分解能以下になるので転位を確認できないことが 1 つの理由である。あるいは, もし MGB ならば転位は存在しないのでそもそも観測できない。いずれにしても実験からこれ以上 MGBA か TGBA かを判別することはできない。また, この論文では理論のモデルを作って構造を考察しているが, ドメインの分け方などは本研究 (第 3 章) より大雑把で, 正確でない可能性がある。また, TGBA 構造との安定性の比較は行われていない。

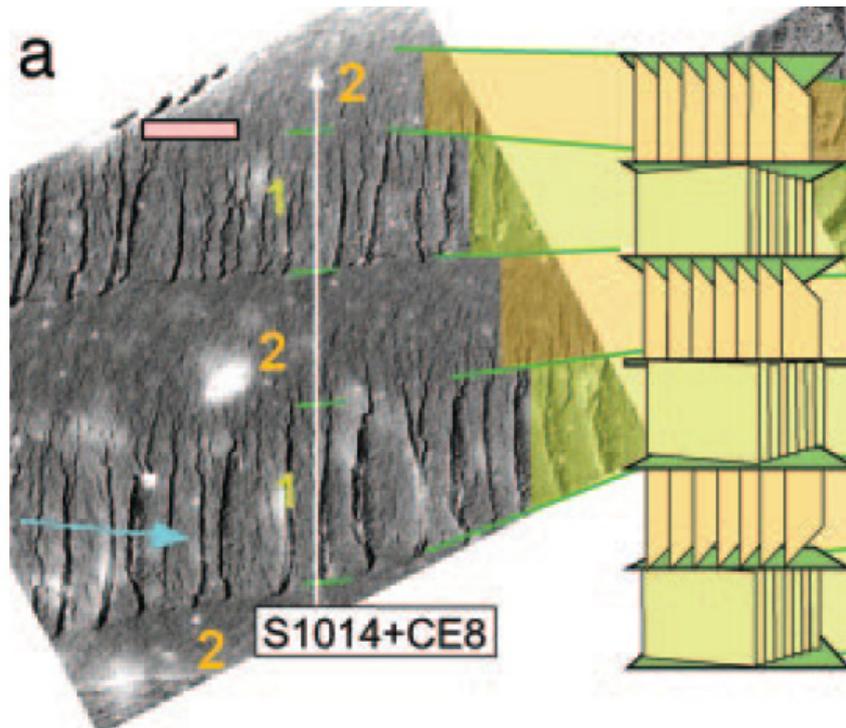


図 4.5: S1014+CE8 という混合液晶の MGBA 構造の FFTEM 写真 [32]。 $\alpha = 90^\circ$ なので 2 つの粒界を単位とした周期性を持つ。緑で表したのが MGB とされる粒界である。水色の矢印は光源の方向、ピンクのスケールバーは 400nm を示す。

4.1.2 問題点と本章の目的

以上、TGB 相における MGB 構造に関する 2 つの研究をレビューした。次のような問題点がある。

TGBC*・MGBC*相の比較と TGBA・MGBA 構造の比較の違い

Dozov の MGBC*相の研究 [34] では、SmC*相に出現するディレクターのチルト角という自由度を考え、チルト角の平均値 θ_0 と揺らぎ $\tilde{\theta}$ の間に $\theta_0 \gg \tilde{\theta}$ という関係が成立していた。これによってチルト角という 1 つの大域的自由度に着目することによって TGBC*相と MGBC*相の比較が出来た。しかし、TGBA 構造では事情は異なる。TGBA 構造で成立する極端な大小関係には $\xi \ll \lambda$ と $q_0\xi \gg 1$ があるが、前者は層状秩序とディレクターの関係で、後者は層状秩序の強さと層変位の関係であり、いずれも異なる自由度の間に成立する大小関係である。このことから 1 つの自由度のみに着目した簡単な解析は出来なく、 $\xi \ll \lambda$ より局所的な層状秩序と大域的な螺旋秩序のスケール分離が必要である。また、TGBA 構造と MGBA 構造で最も異なるのは粒界における層状秩序 ψ であるが、欠陥周囲での ψ の扱いは前章の通り解析的に求める必要があり、欠陥からある程度離れた部分でも層法線とディレクターのずれにより ψ は影響を受ける。従って、第 3 章と同様に適切に空間を幾つかのドメインに分けて解析をする必要がある。

MGBA 構造の空間構造と TGBA 構造に対する安定性

MGBA 構造を提唱した研究 [32] ではモデルによる MGBA 構造の解析があるが、理論的扱いが些か大雑把と言わざるを得ない。例えば前述の通り空間を幾つかのドメインに分ける必要があるが、前章の TGBA 構造の解析における [II]-(ii) に対応する、粒界から徐々に遠ざかって層状秩序が安定になるまでの空間ドメインが考慮されていない。また、TGBA 構造との自由エネルギーの大小比較をしていないために、どちらの構造が安定なのかを知ることが出来ない。

これらの問題を解決するために次節以降 MGBA 構造の解析を行う。

4.2 MGBA 構造の解析

本節では MGBA の空間構造を解析する。前章と同様に空間を幾つかのドメインに分割して主要な自由エネルギー成分のみを考えるが、粒界部分以外は TGBA 構造と同様の分け方を考える。従って擦れ角 α の大小によってドメインの取り方が2通りあり、解析もこの2つのケースで分ける。

4.2.1 TGBA 構造との共通点・相違点

MGBA 構造と TGBA 構造の違いはその粒界の構造にあり、粒界から遠く離れた領域では両者の構造は同じになることが予想される。従って、大域的なドメインの分割方法は TGBA 構造のものを利用できると考えられる。では、どこまで TGBA 構造のドメイン分けを流用できるのかを明らかにするために、最初に両者の相違点を考える。両者の違いである粒界構造は層状秩序 ψ と層変位に現れる。 ψ に関しては粒界から相関長 ξ ほど離れば TGBA と MGBA の違いによる影響は無くなる。また前節において、層変位の効果は粒界から ξ 以上離れたドメインで働く、層法線とディレクターのロッキング項であった (3.40)。このロッキング項の原因となっている層構造は、粒界から離れた場所で転位に対して $\alpha/2$ だけ傾いている。では MGBA 構造で層変位はどのように働くだらうか。提唱された MGBA 構造では図 4.6(a) のように粒界に近い領域まで平たい層状構造が続くとしているので、粒界から少し離れると TGBA 構造と同様に層法線とディレクターのロッキング項が効いてくる。そのときの ψ や ω のプロファイルが図 4.6(b) である。ここで図 4.6(b) の (*) で示したドメインは不安定である。何故なら実験で示された MGBA 構造の擦れ角は $60^\circ, 90^\circ (\gg \alpha_c)$ と大きいので層法線とディレクターのずれが大きくなり、ロッキング項のペナルティを避けるため、 ψ は小さくならなければならない。これは前章のケース [II] のドメイン分けと同様な状況である。実際、FFTEM 写真を見ると緩やかに層状秩序が消えている粒界面がある (図 4.5)。一方、もし $\alpha < \alpha_c$ ならば前章のケース [I] のように、ディレクターと層法線のずれによる層状秩序の不安定化は起きない。以上のことから、前章の TGBA 構造で用いたドメインの分け方がそのまま流用できると考えられる。以後の解析では、TGBA 構造の場合と同じようにケース [I] ($\alpha < \alpha_c$) とケース [II] ($\alpha > \alpha_c$) に分ける。

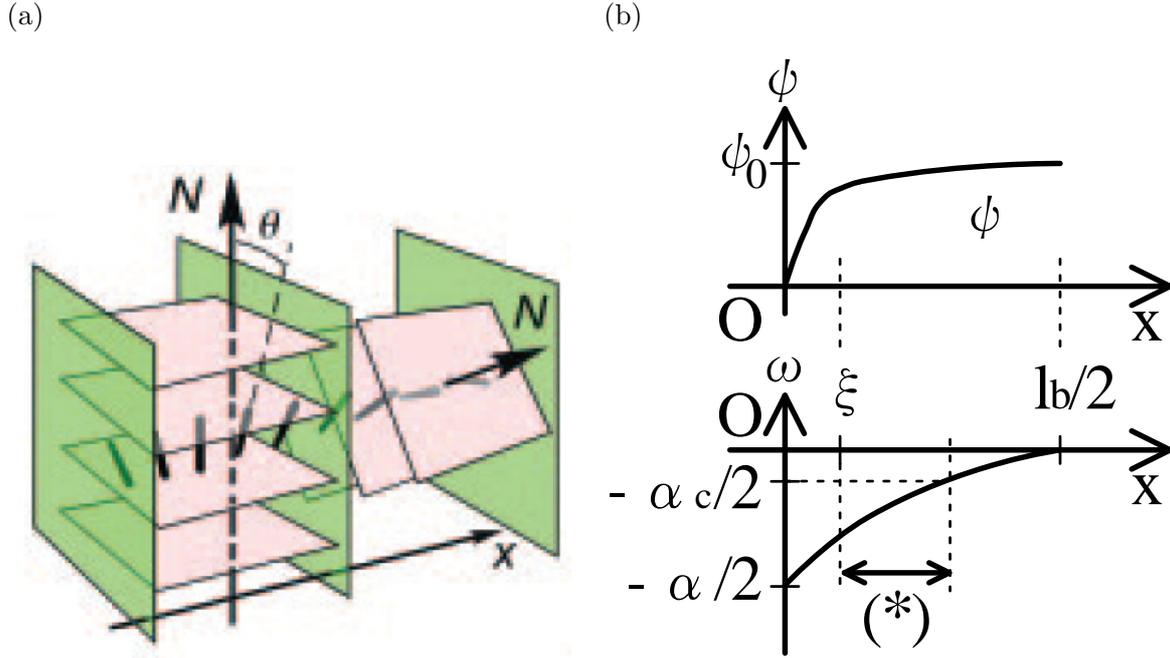


図 4.6: 提唱された MGBA 構造 [32]。(a) スナップショット。 α が大きいにも関わらず、粒界の近くまで平たい層構造が続く。(b) (a) の場合の ψ とディレクター角 ω のプロファイル (概念図)。 ω の定義は前章と同じである。

4.2.2 $\alpha < \alpha_c$ の場合

図 3.13(a) の通り 2 つのドメインに分ける。TGBA 構造からの変更点はドメイン [I]-(i) の ψ である。ドメイン [I]-(i) では層状秩序は弱く、TGBA 構造と異なり層変位は任意に選べる。従って、式 (3.6) で $\nabla u = -\delta n$ となり ψ のグラジエント項以外のカップリングエネルギーが 0 になるので、 ψ の方程式は $\psi'' = \psi [(\psi/\psi_0)^2 - 1] / \xi^2$ となる。粒界付近なので ψ は小さく $\psi \ll \psi_0$ となる。従って $\psi(x=0) = 0$ より、

$$\psi = C \sin \frac{x}{\xi}, \quad \omega = \omega'_0 x - \alpha/2 \quad (4.1)$$

を得る。ドメイン [I]-(ii) では TGBA 構造の場合と同じ解を引き続き用いる。ドメインの分け方と解をまとめると表 4.1 のようになる。

この解を用いて自由エネルギーを計算する。TGBA 構造の解析 (小節 3.5.3) からの変更点は粒界エネルギーの違いなので、

$$\tilde{F}_{I1SC}/(L_y L_z) = \frac{\psi_0^2}{2\xi} + \frac{C^2}{\xi} \sin 1 \cos 1 \quad (4.2)$$

$$\tilde{F}_{I1FCh}/(L_y L_z) = \lambda^2 \psi_0^2 q_0^2 \xi (\omega_0'^2 - 2k_0 \omega_0') \quad (4.3)$$

$$\tilde{F}_{I2SC}/(L_y L_z) = \frac{1}{2} \psi_0^2 q_0^2 \lambda \omega_0'^2 \left(-\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) \quad (4.4)$$

$$\tilde{F}_{I2FCh}/(L_y L_z) = \frac{1}{2} \psi_0^2 q_0^2 \omega_0'^2 \lambda \left(\frac{X}{\sinh^2 X} + \coth X \right) + 2\psi_0^2 q_0^2 \lambda^2 k_0 \omega_0' \quad (4.5)$$

空間ドメイン名 (範囲)	LdG 自由エネルギー (3.6) への寄与			解
	スメクチック	カップリング	Frank 弾性 キラリティ	
ドメイン [I]-(i) ($0 < x < \xi$)		(グラジエント項のみ)	×	$\psi = C \sin(x/\xi),$ $\omega = (\omega_0 + \alpha/2)(x/\xi) - \alpha/2$
ドメイン [I]-(ii) ($\xi < x < l_b/2$)		(グラジエント項のみ)		$\psi = \bar{\psi},$ $\omega = \omega_0 \sinh[(x - l_b/2)/\lambda]$ $/ \sinh[(\xi - l_b/2)/\lambda]$

$$\left(\begin{array}{l} \text{接続条件:} \\ C \sin 1 = \psi_0 \sqrt{1 - 4q_0^2 \xi^2 \sin^2(\alpha/4)} \end{array} \right)$$

表 4.1: ケース [I] (捻れ角 $\alpha < \alpha_c$) における空間ドメイン, 各ドメイン内での自由エネルギー成分の寄与の割合と解の一覧。自由エネルギーへの寄与は, = 主要な成分, = 一部のみ効く成分, × = 無視して良い成分に分けた。 l_d は α の関数である (3.2)。パラメータ α, ω_0, l_b は自由エネルギー密度の最小化によって決める。

となる。ただし $X = (-\xi + l_b/2)/\lambda$ とし, ドメイン [I]-(i), (ii) の接続条件より $\omega_0 = \omega'_0 \xi - \alpha/2$, $C \sin 1 = \psi_0 \sqrt{1 - 4q_0^2 \xi^2 \sin^2(\alpha/4)}$ が成立する。これらの和を自由エネルギー密度にしてドメイン [I]-(i) におけるディレクターの変化率 ω'_0 と捻れ角 α について最小化すると,

$$\tilde{F}/(\psi_0^2 L_y L_z l_b/2) = \frac{1}{2\xi^2 \kappa (X + \kappa^{-1})} \left[1 + 2 \cot 1 - \frac{P^2}{(1 + \kappa \tanh X)^{-1} - \kappa^{-2} \cot 1} \right] \quad (4.6)$$

$$P = \frac{k_0}{k_c} \quad (4.7)$$

となる。このとき $\omega'_0 = k_0$, $\alpha = P/\sqrt{2}\kappa \left[(1 + \kappa \tanh X)^{-1} - \kappa^{-2} \cot 1 \right]$, $\nu = \xi^2 q_0 \omega'_0$ である。これで $\alpha < \alpha_c$ の場合に自由エネルギーを求めることが出来る。ケース [I] での MGBA の構造は, Ginzburg パラメータ κ と規格化したキラリティ P の 2 つの無次元パラメータのみで表される。

4.2.3 $\alpha > \alpha_c$ の場合

TGBA 構造と同様に 3 つのドメインに分ける (図 3.13(b))。ドメイン [II]-(i) では小節 4.2.2 と同様にディレクターと層法線のロッキング項は無視できる。従ってディレクターの解は MGBA のドメイン [I]-(i) と同じである。小節 3.5.4 と同様に接続条件も考慮すると表 4.2 のようになる。

次に自由エネルギーを求める。小節 3.5.4 から変更になるのはドメイン [II]-(i) のスメクチックエネルギーとカップリングエネルギーの和 \tilde{F}_{IIISC} であり,

$$\tilde{F}_{\text{IIISC}}/(L_y L_z) = \frac{\psi_0^2}{2\xi} \left[1 + 4\nu \cot 1 \frac{f^2(\{1 + \nu(-1 + \kappa Y)\}/\sqrt{\nu})}{f^2((1 - \nu)/\sqrt{\nu})} \right] \quad (4.8)$$

$$f(z) = z^{(\nu^{-1}-1)/2} e^{-z^2/2} \quad (4.9)$$

となる。これで $\alpha > \alpha_c$ の場合に自由エネルギーを求めることが出来た。ケース [II] での MGBA の構造は, ケース [I] と同様に Ginzburg パラメータ κ と規格化したキラリティ P の 2 つの無次元パラメータのみで表される。

空間ドメイン名 (範囲)	LdG 自由エネルギー (3.6) への寄与			解
	スメクチック	カップリング	Frank 弾性 キラリティ	
ドメイン [II]-(i) ($0 < x < \xi$)	(最低次項のみ)	(グラジエント項)	×	$\psi = C \sin(x/\xi),$ $\omega = \omega'_0 x - \alpha/2$
ドメイン [II]-(ii) ($\xi < x < L + \xi$)	(最低次項のみ)			$\psi = Df([x - \alpha/(2\omega'_0)]/\xi),$ $\omega = \omega'_0 x - \alpha/2$
ドメイン [II]-(iii) ($L + \xi < x < l_b/2$)		(ロッキング項のみ)		$\psi = \bar{\psi},$ $\omega = \omega_0 \sinh[(x - l_b/2)/\lambda]$ $/\sinh[(L + \xi - l_b/2)/\lambda]$

$$\left(\begin{array}{l} \text{ただし接続条件より,} \\ Df((1 - \nu)/\sqrt{\nu}) = \psi_0 \sqrt{2\nu}, \quad C \sin 1 = f(\{1 + \nu(-1 + L/\xi)\}/\sqrt{\nu}), \\ \omega'_0 = (\alpha - \alpha_c)/(2L), \quad \nu = \omega'_0 q_0 \xi^2, \\ \omega_0 = [L\alpha_c + \xi(\alpha - \alpha_c)]/(2L), \quad f(z) = z^{(\nu^{-1}-1)/2} e^{-z^2/2} \end{array} \right)$$

表 4.2: ケース [II](捻れ角 $\alpha > \alpha_c$) における空間ドメイン, 各ドメイン内での自由エネルギー成分の寄与の割合と解の一覧。自由エネルギーへの寄与は, = 主要な成分, = 一部のみ効く成分, × = 無視して良い成分に分けた。 l_d は α 即ち ν の関数である (3.2)。パラメータ L, ν, l_b は自由エネルギー密度の最小化によって決める。

4.3 議論

ここでは前節で求めた自由エネルギーをもとに,

TGBA 構造と MGBA 構造の近似解

TGBA 構造と MGBA 構造の安定領域の境界

TGBA 構造と MGBA 構造を含む相図

MGBA 構造のコアサイズ

について述べる。本章ではまとめとして, 求める相図は与えられた一定の κ に対する温度とキラリティ P を座標軸とするものだけでなく, より一般的に κ と P を座標軸とするものも含める。

TGBA 構造と MGBA 構造の近似解

κ および P に関する相図を求めるために, それぞれの相あるいは構造の安定領域の境界を求める。TGBA 構造と MGBA 構造を含む TGB 相の安定領域が広いのは κ が大きくなると知られているので [18], $\kappa \gg 1$ を仮定してよい。すると, TGBA/MGBA 構造それぞれの $\alpha < \alpha_c$ の自由エネルギー密度 (3.57), (4.6) の極値問題は解析的な近似解を持つ。例えば TGBA 構造の

場合は式 (3.57) を $(-\xi + l_b/2)/\lambda = X$ について最小化すると,

$$X = \frac{1}{\kappa} \left[\sqrt[3]{\frac{\beta_t}{3} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\beta_t}{3}}\right)} + \sqrt[3]{\frac{\beta_t}{3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\beta_t}{3}}\right)} \right]^{-1} \quad (4.10)$$

$$\beta_t = (P_t/\kappa)^2 \quad (4.11)$$

となる。これを求めるにあたっては式 (3.57) で $\tanh X = X(1 - X^2/3)$ で打ち切った Taylor 展開を用いたが, これは κ^{-1} についての最低次の近似であることが式 (4.10) より分かる。詳細は B.1 節にまとめた。特にキラリティが小さい場合 ($P \ll \kappa$) は, $X \simeq (3/2\kappa P^2)^{1/3}$ となるが, これは数値計算 (図 3.14, 図 3.15(a)) と一致する。式 (4.10) より自由エネルギー密度は β_t が小さいとすると,

$$\tilde{F}/(\psi_0^2 L_y L_z l_b/2) = \frac{1}{2\xi^2} \left[-\kappa^2 \beta_t + (3/2)^{2/3} \beta_t^{1/3} \left\{ 1 - (2\beta_t/3)^{1/3} \right\} \right] \quad (4.12)$$

となる。このときの捩れ角は

$$\alpha/\alpha_c = \sqrt{\frac{\beta_t}{2} \left[\frac{1}{2} + \left(\frac{3}{2\beta_t} \right)^{1/3} \right]} \quad (4.13)$$

となる。式 (4.10) と (4.13) より構造長 l_b, l_d が $\beta_t \ll 1$ で,

$$l_b/\lambda \simeq (3/2\kappa P_t^2)^{1/3} \quad (4.14)$$

$$l_d/\lambda \simeq \sqrt{2} (2/3 P_t \kappa^2)^{1/3} \quad (4.15)$$

となる。 $\beta_t \ll 1$ としたのは後述の MGBA 構造との安定性比較より, TGBA 構造が安定になるのが $P_t/\kappa \lesssim 0.1$ の範囲に限られるからである。式 (4.14), (4.15) は $P_t/\kappa \sim 1$ 以下の範囲で数値計算の結果 (図 3.16(a)) に冪とプリファクターを含めて合っている。

同様に MGBA 構造の場合は式 (4.6) で, 自由エネルギー密度を最小にする X は

$$X = \frac{1}{\sqrt[3]{2}\kappa} \left[\sqrt[3]{a+b} + \sqrt[3]{a-b} - \frac{1 - \cot 1}{2} \right] \quad (4.16)$$

$$a = \frac{3(1 + 2 \cot 1)}{2\beta} + \frac{3}{2} \cot^2 1 - \frac{(1 - \cot 1)^3}{4} \quad (4.17)$$

$$b = \sqrt{a^2 - \frac{1}{16} (1 + \cot 1)^6} \quad (4.18)$$

$$\beta = (P/\kappa)^2 \quad (4.19)$$

となり, 自由エネルギー密度は,

$$\begin{aligned} \tilde{F}/(\psi_0^2 L_y L_z l_b/2) &= \frac{1}{2\xi^2} \left[-\kappa^2 \beta + \frac{3}{2} (1 + 2 \cot 1) \left(\frac{2\beta}{3(1 + 2 \cot 1)} \right)^{1/3} \right. \\ &\quad \left. \times \left\{ 1 - (1 + \cot 1) \left(\frac{2\beta}{3(1 + 2 \cot 1)} \right)^{1/3} \right\} \right] \end{aligned} \quad (4.20)$$

となる。このときの捩れ角は β の最低次で,

$$\alpha/\alpha_c = \sqrt{\frac{\beta}{2} \left[\frac{1 + \cot 1}{2} + \left\{ \frac{3(1 + 2 \cot 1)}{2\beta} \right\}^{1/3} \right]} \quad (4.21)$$

となる。これより，MGBA 構造がケース [I] から [II] に移行するキラリティ P_c は $\alpha = \alpha_c$ において，

$$\begin{aligned} P_c/\kappa &= \sqrt{\beta} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{1 + \cot 1} \left[\sqrt[3]{1 + \frac{1}{3} \sqrt{\frac{11 + 13 \cot 1}{1 + \cot 1}}} + \sqrt[3]{1 - \frac{1}{3} \sqrt{\frac{11 + 13 \cot 1}{1 + \cot 1}}} \right]^3 \\ &\simeq 0.39 \end{aligned} \quad (4.22)$$

となるが，数値計算では $P_c/\kappa \simeq 0.34$ となった。この差は， $\beta \sim 0.1$ が無視できないことによる式 (4.21) の誤差である。

TGBA 構造と MGBA 構造の安定領域の境界

2つの構造の安定性も捻れ角 α の大小別に比較する。 $\alpha > \alpha_c$ では小節 3.5.2 により $\psi(x = L + \xi) \ll \psi_0$ となっており，粒界部分全域に渡って層状秩序は小さいと考えて良い。従って，TGBA 構造での ψ の仮定，MGBA 構造での ψ の仮定のどちらを用いても，構造は MGBA 的であると見なせる。

一方 $\alpha < \alpha_c$ では，近似的に求めた自由エネルギー密度 (4.12) (4.20) を比べることにより，TGBA 構造と MGBA 構造の安定性が入れ替わるキラリティ P_{TM} が求まる。 $\sqrt{\beta_t} = \sqrt{\beta} - 1/\sqrt{2}\kappa^2$ に注意すると κ^{-1} の最低次の項の比較で，

$$\begin{aligned} P_{TM}/\kappa &= \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\left[\sqrt{1 + 3 \left\{ (1 + 2 \cot 1)^{2/3} - 1 \right\} \left\{ (1 + 2 \cot 1)^{1/3} (1 + \cot 1) - 1 \right\}} - 1 \right]^3}{\left[(1 + 2 \cot 1)^{1/3} (1 + \cot 1) - 1 \right]^3} \\ &\simeq 0.10 \end{aligned} \quad (4.23)$$

となる。これは数値計算の結果と相対誤差で小数第 2 位まで一致している。理由は，対応する β あるいは β_t が ~ 0.01 と小さい値をとるからである。また，このときの捻れ角は κ によらず TGBA 構造で $\alpha \simeq 0.41\alpha_c$ ，MGBA 構造で $\alpha \simeq 0.56\alpha_c$ となる。実際の TGB 相の構造は TGBA と MGBA が混じったものと考えられるので，TGBA 的な構造から MGBA 的な構造に移り変わるのは， $\alpha_{TM} \simeq 0.5\alpha_c$ であると考えられる。

これより，無次元量 α/α_c の値が TGBA/MGBA 構造の安定性を決めていることが分かる。この無次元量は $\pi\xi/l_d$ と書き換えられる。これは， ψ の相関長を，螺旋転位列の粒界を仮定したときの転位間隔で割った値である。相関長 ξ は個々の螺旋転位のコア半径である (3.3 節)。従って，MGBA 構造より TGBA 構造が安定なとき即ち ξ/l_d が小さいときは転位間隔 l_d よりもコア半径が小さい場合に相当し，螺旋転位が互いに繋がらずに存在することができる。これは，粒界が螺旋転位列からなる TGBA 構造の描像と合致する。逆に，TGBA 構造より MGBA 構造が安定なとき即ち ξ/l_d が大きいときは転位間隔 l_d よりもコア半径が大きい場合に相当し，隣り合った螺旋転位はお互いに融合して，粒界面内全域で層状秩序は弱くなる。これは MGBA 構造の描像に合致している [32]。 $\alpha_{TM} \simeq 0.5\alpha_c$ より，安定性が移り変わるときに $l_d \simeq 6\xi$ となっている。

TGBA 構造と MGBA 構造を含む相図

以上より, SmA 相から温度, キラリティを高くしたときに現れる状態遷移は, SmA 相-TGBA[I]-MGBA[I]-MGBA[II]-N*相であることが分かり, 相図は図 4.7 となる。ただし, MGBA[I] と MGBA[II] はそれぞれケース [I] と [II] での MGBA 構造であり, 両者は N*相的な領域の長さ L が $L = 0$ となるとときに一致し, TGBA[I][II] と同様に熱力学的な相転移ではなく連続的にクロスオーバーする可能性が高い。

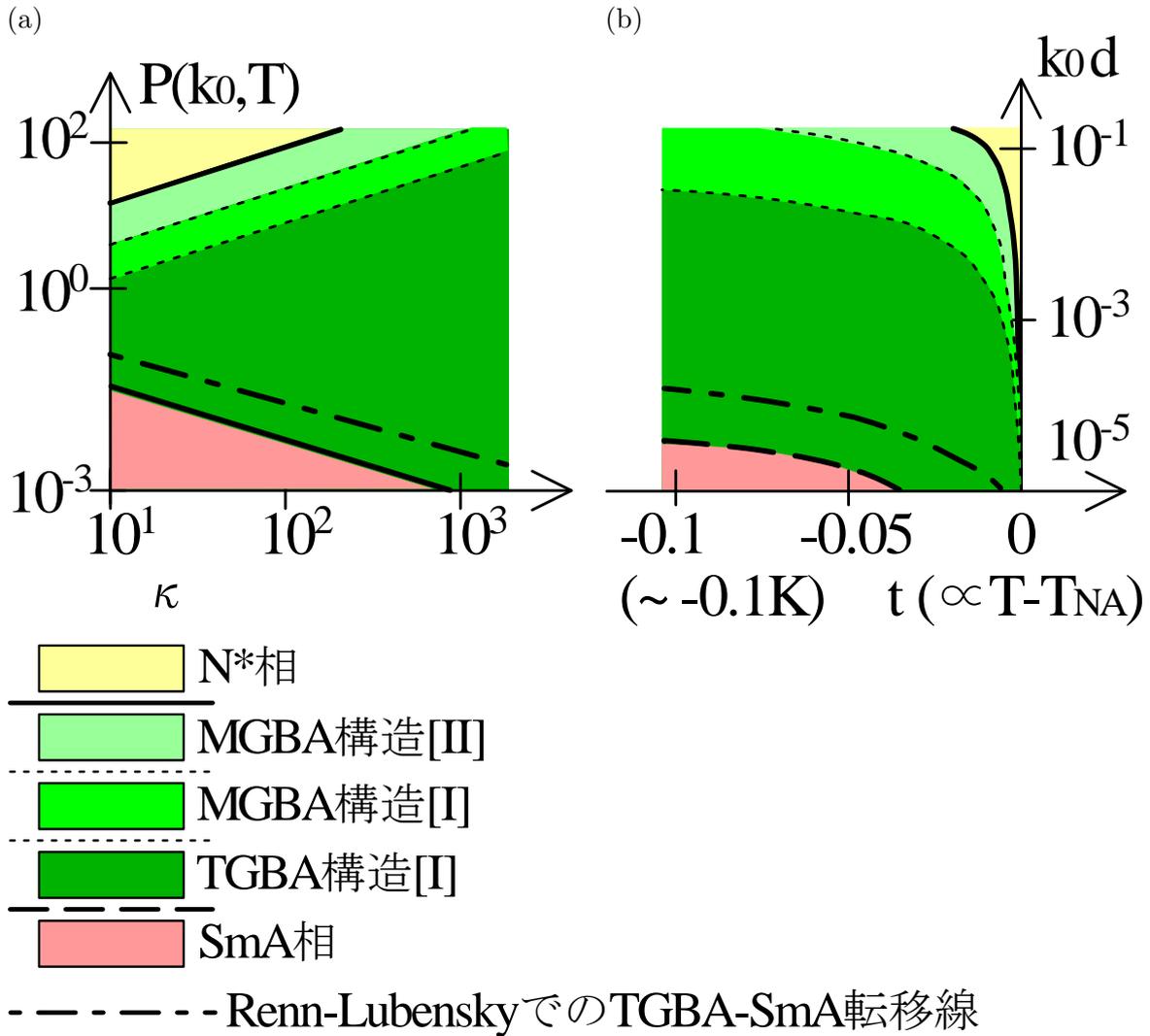


図 4.7: N*相, MGBA 構造, TGBA 構造, SmA 相を含む相図。(b) は (a) で $\kappa = 100$ の場合を切り出したものである。 P は温度 T とキラリティ k_0 の関数なので, $k_0 - T$ の相図が描ける。実線, 1 点鎖線は相境界を示し平均場近似では 2 次転移であり, 破線は単に安定性の移行を示す (凡例参照)。横軸は規格化した温度 $t = \tau/q_0^2 B$ で [23] より $t = -0.1$ が $T - T_{NA} \sim -0.1K$ に対応する。ここで T_{NA} はキラリティ $k_0 = 0$ のときの SmA-N 相転移点である。

求めた状態遷移の結果を対称性の観点から見ていこう (図 4.8)。SmA 相には捩れ軸 x 方向に連続的な並進対称性がある。一方 yz 平面内に着目すると層法線方向には離散的な並進対称性が, 層法線垂直方向には連続的な並進対称性が存在する。また, N*相は捩れ軸方向に進むと同時に

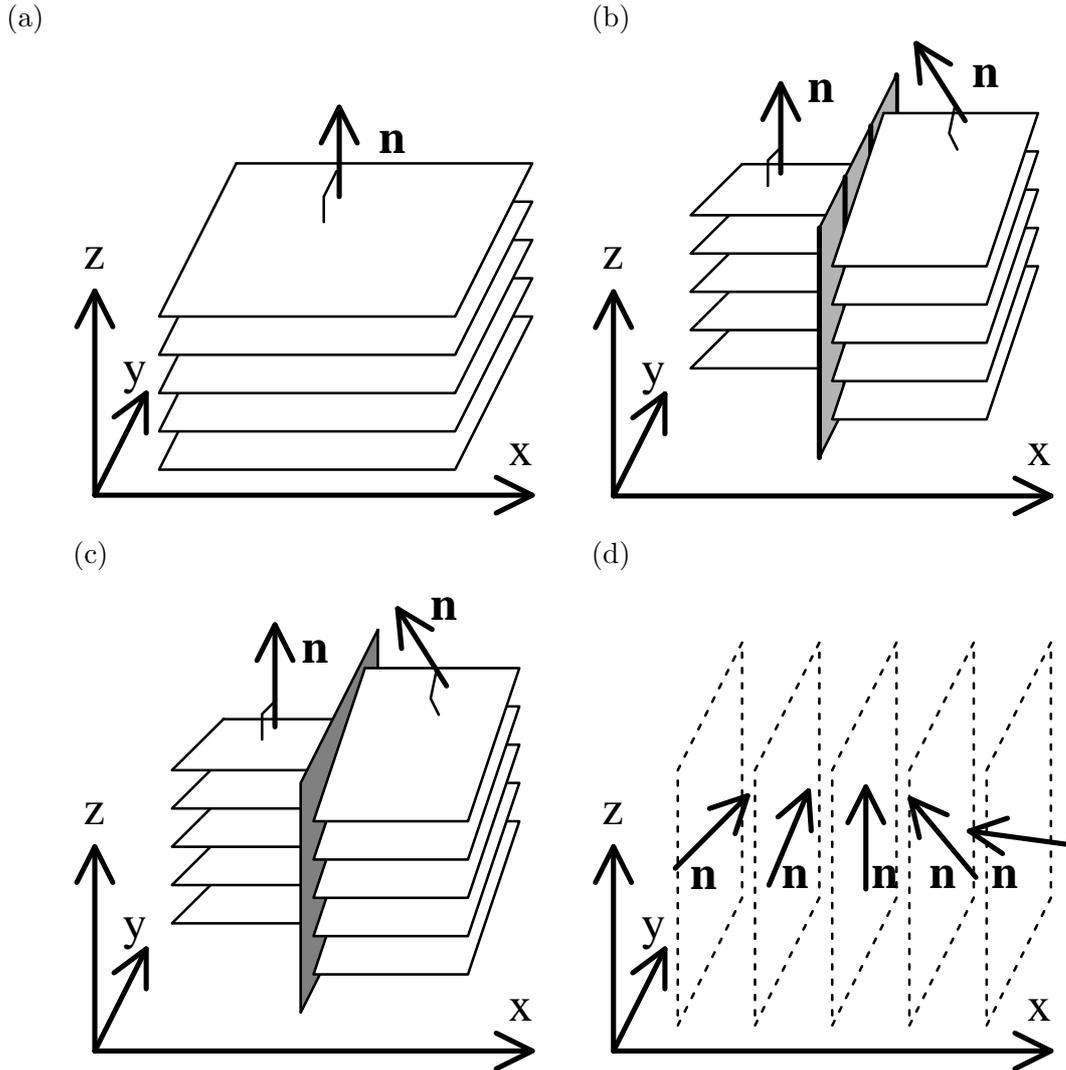


図 4.8: 相の概念図と座標の取り方。(a)SmA 相, (b)TGBA 構造, (c)MGBA 構造, (d) N^* 相の層構造とディレクターを描いた。

一定角度だけ捻れ軸周りに回転すると構造が一致する。これを螺旋対称性と呼ぶと、 N^* 相は捻れ軸方向に連続的な螺旋対称性、捻れ軸に直交する方向連続的な並進対称性が存在する。これを踏まえると、TGBA 構造と MGBA 構造は捻れ軸方向に共通して離散的な螺旋対称性を持つ。一方、捻れ軸に直交する yz 平面内で考えると、TGBA 構造の粒界には離散的な並進対称性があり SmA 相に近い。それに対して、MGBA 構造の粒界は平面内の 2 方向に連続的な並進対称性があり N^* 相に近い。このことから、層状秩序と螺旋秩序の競合によって、どのような欠陥構造が得られるかという当初の問いに対しては、空間構造の対称性の近いもの同士が、相図でも近い位置に現れると言える。

MGBA 構造のコアサイズ

TGBA 構造の場合と同様に、粒界周りの ψ の小さい部分を粒界コアの大きさと定義する。するとケース [I] では転位コアの大きさは ξ 程度であるが、ケース [II] では $\xi + L$ となって L だけ増

える。実験では物質は一定で (つまりキラリティ k_0 は一定で) 温度のみが変化できる。ケース [I] では ψ の相関長が平均場近似の範囲内で $\xi \propto |\tau|^{-1/2}$ の依存性を持つので, 温度を上げれば粒界コアは ξ を通して増加する。

ケース [II] での粒界コアの大きさは $\xi + \lambda Y_m$ である。 $L = \lambda Y_m$ は局所的な N^* 領域の長さである。相関長は ξ も λ も同じ $\sim |\tau|^{-1/2}$ の依存性を持つので, 相関長を通した粒界コアの大きさの温度依存性は, ケース [I] と同じである。しかし, 規格化されたキラリティ P は温度を上げると $|\tau|^{-1}$ で増加し (3.87), コア領域の大きさも局所的な N^* 領域の分だけ大きくなる (図 4.9)。

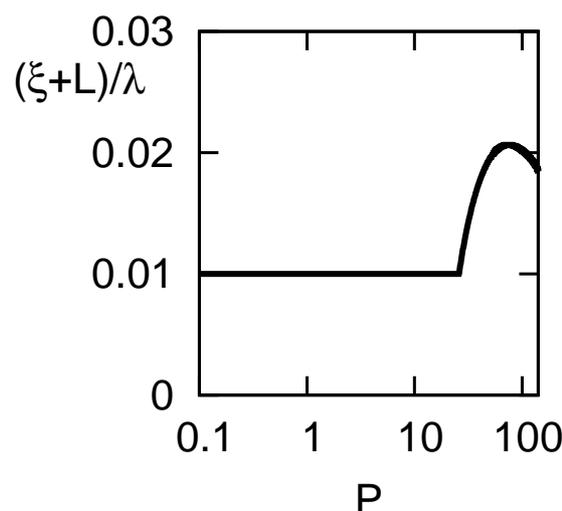


図 4.9: コア領域のサイズの P 依存性。 λ で規格化している。 $P \sim 30$ でコアサイズ増加するのは局所的に N^* 相的な領域 (ドメイン [II]-(ii)) が現れるためである。

4.4 結論

本章から以下のことが結論できる。

I. MGBA の構造の閾値 α_c

TGBA と同様に MGBA にも, 空間構造が定性的に変わる捩れ角 α_c が存在することが分かった (3.37)。空間を幾つかのドメインに分割して解析した結果, 層法線とディレクターのずれが層状秩序を局所的に消す場合 ($\alpha > \alpha_c$) と消さない場合 ($\alpha < \alpha_c$) に分けられる。これは今までの研究 [32] では指摘されてこなかった事柄である。

II. MGBA と TGBA のエネルギーと構造長の解析的表式

TGBA 構造が安定になる捩れ角 α が小さい場合に, その自由エネルギー密度の最小化を解析的に計算した。その結果, $l_b/\lambda \sim (\kappa P^2)^{-1/3}$, $l_d/\lambda \sim (\kappa^2 P)^{-1/3}$ となり, 小節 3.5.3 の数値計算と一致する (式 (4.14), 式 (4.15), 図 3.16(a))。同様に MGBA 構造についても自由エネルギー密度を解析的に最小化した。

III. MGBA 構造と TGBA 構造の安定性の境界と特定可能性

捩れ角 α が小さいと仮定して、解析的に MGBA 構造と TGBA 構造が移り変わるキラリティ $P_{TM} \simeq 0.10\kappa$ とそのときの捩れ角 $\alpha_{TM} \simeq 0.5\alpha_c$ が求まった (4.23)。これにより、MGBA 構造は確かに TGBA 構造に比べて安定になり得ることが理論的に示された。TGBA 構造から MGBA 構造へ移り変わるのは、隣り合った転位同士の融合で理解できることも明示的に示した。また、コアサイズの温度による増加の割合が、大きくなるタイミングを実験で特定できれば、そのときの捩れ角 α_c を測定することにより間接的に α_{TM} を決めることが出来る。

IV. 相図・状態遷移

以上から SmA 相から温度、キラリティを高くしたときに現れる状態遷移は、SmA 相-TGBA[I]-MGBA[I]-MGBA[II]-N*相となり、MGBA[I] と MGBA[II] はクロスオーバーしている可能性が高い (図 4.7)。この順番は幾何学的な対称性から見ても妥当な結果である。即ち、SmA 相に近いときには TGBA 構造になるが、これら 2 つの相は捩れ軸に垂直な平面内で 2 次元的な構造を持つことで共通している。また、N*相に近いときには MGBA 構造になるが、これら 2 つの相は共に捩れ軸方向のみに変化する 1 次元的な構造を持つ。

第5章 本研究の結論

以上の通り、本研究では TGBA 構造と MGBA 構造の空間構造を秩序変数 $|\Psi|$ の空間変化を考慮して解析した。主な結果を列挙する。

TGBA 構造について

I. SmA-TGBA 相転移の下部臨界キラリティ k_{c1}

1 螺旋転位当たりのエネルギーとキラリティのバランスによって決まる SmA-TGBA 転移の相転移点 k_{c1} を導いた (3.56)。結果は過去の Renn-Lubensky の結果 [18] と異なり Ginzburg パラメータ $\kappa(1.8)$ の対数項が消える。これには2つの理由がある。1つは、螺旋転位による長距離的な層変位の歪みが他の螺旋転位と相殺されて、短距離的な歪みにとどまること。もう1つは、ディレクターだけでなく秩序変数 $|\Psi|$ の2つの自由度がその短距離的な歪みを緩和するからである。同じように下部臨界キラリティが低く変更される場合は、超伝導体の渦糸鎖でも見られる可能性がある [54–56]。

II. TGBA の構造を左右する捩れ角の閾値 α_c

本研究の解析により捩れ角 α が α_c より大きい小さいかで空間構造が大きく変化することが分かった。 $\alpha < \alpha_c$ では粒界から ξ より離れた全領域で層状秩序が強い。しかし $\alpha > \alpha_c$ となると粒界から ξ より十分離れた領域でも層状秩序が弱く $\psi \ll \psi_0$ となる。理由は、ディレクターと層法線のカップリングである。層構造は SmA 的なディレクターと層法線が一致している状態で安定なので、ディレクターの捩れが大きいと層法線とのずれが大きくなり、層構造は不安定になって ψ は小さな値をとる。このことは第2章で指摘した層状秩序とディレクターのカップリングエネルギーによる重要な帰結である。

III. TGBA の構造を決めるパラメータ

$\alpha > \alpha_c$ でも $\alpha < \alpha_c$ においても、共通して TGBA の定性的な構造は Ginzburg パラメータ $\kappa(1.8)$ と規格化されたキラリティ $P_t(3.59)$ によってのみ決まる。このうち、 κ は温度によらず物質によってのみ決まる量だが、 P_t には分子のキラリティと温度の両方が含まれている。従って、温度とキラリティによる相図は P_t のみによって記述される。

IV. 粒界コアの大きさの温度依存性

キラリティ k_0 を一定にして温度を変化すると、 $\alpha < \alpha_c$ の場合 (小節 3.5.3) と $\alpha > \alpha_c$ の場合 (小節 3.5.4) で粒界コアの大きさの温度依存性が異なる。粒界コアの大きさは粒界付近で層状秩序が非常に弱くなっている部分であり、FFTEM 観察などにより実験でも調べられる可能性がある。平均場近似を仮定すると、 $\alpha < \alpha_c$ では温度に対してコアサイズは

$\sim |T - T_{\text{NA}}|^{-1/2}$ で変化するが, $\alpha > \alpha_c$ となるとこれから外れて増える。ここで T_{NA} はキラリティが0のときのSmA相とN相の転移温度である。

V. 螺旋転位列からなる結晶粒界の解析的表示

螺旋転位列の粒界における層状秩序 ψ の解析的な表示を導いた (3.31)。これは数値計算 [31] とともに定性的に合致している。TGBA 構造の数値的研究は, パラメータによっては非常に広い層状部分も考慮に入れて計算しなければならない, 広範囲なパラメータ領域を研究するのは現実的でない。従って, 数値的手法 [31, 57] よりも解析的な手法 [18, 20, 24, 50, 51, 58–61] による研究例が多い。しかし, これらの解析的研究はいずれも層状秩序 ψ の空間変化を無視したものであった。 ψ の変化を考慮しその解析的な表示が与えられたことで初めて, 下部臨界キラリティ k_{c1} が過去の研究から変わるなど物理的に重要な効果が分かった。

VI. 構造長の実験値との整合性

自由エネルギーを最小にする構造パラメータ l_b, l_d を求めた。その値はディレクターの相関長 λ の0.01倍から1倍のオーダーである。1倍となるのはSmA相との相転移に十分近い場合のみであり, そうでないときには $l_b, l_d \sim (0.1 - 0.01)\lambda$ となる。これは実験による結果 [21, 23, 48, 49] と一致している。過去の理論研究 [18, 20] では $l_b, l_d \gtrsim \lambda$ のオーダーであった。

VII. TGBA 構造を含む相図

解析の結果, SmA相, TGBA構造, N*相についての相図を描いた。TGBA構造については局所的なN*的な相があるかないかで2つの状態があることが分かった。また, SmA相との相境界は k_{c1} が変更された結果 TGBA構造の安定領域が広がった。

MGBA 構造について

I. MGBA の構造の閾値 α_c

TGBAと同様にMGBAにも, 空間構造が定性的に変わる捩れ角 α_c が存在することが分かった (3.37)。空間を幾つかのドメインに分割して解析した結果, 層法線とディレクターのずれが層状秩序を局所的に消す場合 ($\alpha > \alpha_c$) と消さない場合 ($\alpha < \alpha_c$) に分けられる。これは今までの研究 [32] では指摘されてこなかった事柄である。

II. MGBA と TGBA のエネルギーと構造長の解析的表式

TGBA構造が安定になる捩れ角 α が小さい場合に, その自由エネルギー密度の最小化を解析的に計算した。その結果, $l_b/\lambda \sim (\kappa P^2)^{-1/3}$, $l_d/\lambda \sim (\kappa^2 P)^{-1/3}$ となり, 小節3.5.3の数値計算と一致する (式 (4.14), 式 (4.15), 図 3.16(a))。同様にMGBA構造についても自由エネルギー密度を解析的に最小化した。

III. MGBA 構造と TGBA 構造の安定性の境界と特定可能性

捩れ角 α が小さいと仮定して, 解析的にMGBA構造とTGBA構造が移り変わるキラリティ $P_{\text{TM}} \simeq 0.10\kappa$ とそのときの捩れ角 $\alpha_{\text{TM}} \simeq 0.5\alpha_c$ が求まった (4.23)。これにより, MGBA構造は確かにTGBA構造に比べて安定になり得ることが理論的に示された。TGBA構造からMGBA構造へ移り変わるのは, 隣り合った転位同士との融合で理解できることも明示的に示した。また, コアサイズの温度による増加の割合が, 大きくなるタイミングを実験

で特定できれば、そのときの捩れ角 α_c を測定することにより間接的に α_{TM} を決めることが出来る。

IV. 相図・状態遷移

以上から SmA 相から温度，キラリティを高くしたときに現れる状態遷移は，SmA 相-TGBA[I]-MGBA[I]-MGBA[II]-N*相となり，MGBA[I] と MGBA[II] はクロスオーバーしている可能性が高い(図 4.7)。この順番は幾何学的な対称性から見ても妥当な結果である。即ち，SmA 相に近いときには TGBA 構造になるが，これら 2 つの相は捩れ軸に垂直な平面内で 2 次元的な構造を持つことで共通している。また，N*相に近いときには MGBA 構造になるが，これら 2 つの相は共に捩れ軸方向のみに変化する 1 次元的な構造を持つ。

以上，本研究では層状液晶という単純な系が作る欠陥の形状が，欠陥を持たない相の対称性と大きく関連していることの例を明らかにした。また，欠陥の生成エネルギーが複数の欠陥の存在によって小さくなることも示した。この効果は欠陥がどんなに離れていても成立し，単一では長距離相互作用をする欠陥の特徴である。また，本研究でとった解析手法や結果は液晶だけにとどまらず，超伝導体など他の欠陥を持つ物質にも応用可能なものであると考えている。

TGBA 構造，MGBA 構造の研究の将来の展望に関しては以下のように考えている。

実験では，MGBA 構造を直接観測することは分解能の関係で出来ないが，本研究の結果により間接的に観測することは出来ると考えられる。FFTEM 写真では層状秩序の弱い粒界コアの大きさが見積もられる。その温度依存性は本研究から捩れ角 α_c を閾値として変化すると考えられる。従って，粒界コアの大きさが温度に対して定性的に変化する捩れ角を測ることで α_c が求められる。本研究より，捩れ角が $\alpha_{TM} \simeq 0.5\alpha_c$ ほどから大きくなると TGBA 構造から MGBA 構造に移行すると考えられる(式 (4.23) 参照)。

本研究では，層状秩序が面内で完全に溶けている極限を MGBA 構造とし，螺旋転位列による層変位が一意に決まる極限を TGBA 構造としてこの 2 つの間の安定性を議論した。しかし，これらを連続的に繋げるモデルがあれば 2 つの構造の移り変わりをより精度高く記述できると考えている。

本研究は平均場近似を用いているが，熱揺らぎによって TGBA 構造と MGBA 構造の移行線が変わることが予想される。TGBA 構造と MGBA 構造の境界を決めるのは層状秩序のみで，層状秩序の自由エネルギーは Ψ について 4 次までの Ginzburg-Landau 展開により与えられている。従って，Brazovskii による摂動論 [62] を用いることによって熱揺らぎの効果を取り入れることが出来ると考えられる。

TGBA 構造の捩れ角が 360° の有理数倍になる実験事実 [23] も，本研究を拡張することで説明できると考えている。本研究では，粒界部分で捩れ軸に垂直な方向に層状秩序は依存性を持っている(式 (3.31) 参照)。粒界以外ではこの依存性を小さい効果として無視したが，この小さな依存性は粒界内の螺旋転位列の方向を反映している。従って，もしこの依存性を考慮すれば，粒界同士の相互作用は捩れ軸の垂直方向に異方性を持つ。この異方的な相互作用により捩れ角が 360° の有理数倍になる可能性がある。

謝 辞

仙台に来て9年目，物性理論研究室に入って5年目になりますが，今まで多くの人の世話になりました。

研究のディスカッションや論文の草稿の校正などに多くの時間を割いてくださった，川勝年洋教授，内田就也博士には大変お世話になりました。本研究を進めるに当たって早川美徳准教授，Helmut Brand 教授には貴重なアドバイスを頂きました。論文の審査に当たっては倉本義夫教授，前川禎通教授，山本潤教授のコメントは，研究をよりよくするための大きな助けになりました。また，学会などでは福田順一博士，萩田克美博士，南暁彦博士，坂慎弥氏，西野貴博氏，芝隼人氏に大変お世話になりました。また，先輩としていろいろ教えてくださった，飯田優羽博士，乗添祐樹氏，大槻純也博士，田中孝佳博士，ありがとうございます。研究グループ内では特に佐藤勝彦博士，柴田剛志氏，に貴重なアドバイスを頂きました。今まで経済的，精神的に支えてくださった家族にはどれだけ感謝してもしきれないと思います。博士後期課程2年から生活費，研究費の面でサポートしてくださった日本学術振興会にも感謝いたします。最後に，ここには書ききれませんが学校内外の友人にも大変お世話になりました。

改めてこの場を借りて感謝します。そしてこれからもよろしくお願いします。

平成 21 年 2 月

小川 洋人¹

¹hiroto [at_ mark] cmpt.phys.tohoku.ac.jp, hiroto_o20 [at_ mark] hotmail.com

補遺 A 第3章の補遺

A.1 TGBA 粒界の層状秩序の解析解 (式 (3.28) の解)

ここでは, 式 (3.28)

$$\nabla^2 \psi = \psi \left(\frac{\pi}{l_d} \right)^2 \frac{\cosh(2\pi x/l_d) + \cos(2\pi y/l_d)}{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} \quad (\text{A.1})$$

から式 (3.31)

$$\psi = C \sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} \quad (\text{A.2})$$

を求める。逆楕円座標変換 $\mu = \cosh(2\pi x/l_d) \cos(2\pi y/l_d)$, $\nu = \sinh(2\pi x/l_d) \sin(2\pi y/l_d)$ を用いて式 (A.1) を簡略化する。メトリックは,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix} &= \frac{l_d}{2\pi} \frac{1}{\cosh^2(2\pi x/l_d) - \cos^2(2\pi y/l_d)} \\ &\times \begin{pmatrix} \sinh(2\pi x/l_d) \cos(2\pi y/l_d) & \cosh(2\pi x/l_d) \sin(2\pi y/l_d) \\ -\cosh(2\pi x/l_d) \sin(2\pi y/l_d) & \sinh(2\pi x/l_d) \cos(2\pi y/l_d) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d\mu \\ d\nu \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

となり, ヤコビアンは

$$\frac{\partial(\mu, \nu)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{l_d}{2\pi} \right)^2 \frac{1}{\cosh^2(2\pi x/l_d) - \cos^2(2\pi y/l_d)} \quad (\text{A.4})$$

となる。式 (A.3) と式 (A.4) を用いると式 (A.1) は

$$\nabla_{\mu, \nu}^2 \psi = \frac{1}{4R^2} \psi \quad (\text{A.5})$$

と変形できる。ここで新たな座標系でラプラシアン $\nabla_{\mu, \nu}^2 = \partial_\mu^2 + \partial_\nu^2$ 及び, $(\mu, \nu) = (1, 0)$ を中心とした2次元極座標 $\mu = 1 + R \cos \Theta$, $\nu = R \sin \Theta$ を用いた。

ここで, ψ を

$$\psi(R, \Theta) = \sum_{m=0}^{\infty} [\psi_{m+}(R) \cos m\Theta + \psi_{m-}(R) \sin m\Theta] \quad (\text{A.6})$$

と固有関数展開する。固有方程式及びその解は,

$$\frac{d^2 \psi_{m\pm}}{dR^2} + \frac{1}{R} \frac{d\psi_{m\pm}}{dR} + \frac{m^2 - 1/4}{R^2} \psi_{m\pm} = 0, \quad (\text{A.7})$$

$$\psi_{m\pm} \propto \begin{cases} R^{\sqrt{-m^2+1/4}} & (m^2 < 1/4) \\ \cos(\sqrt{m^2-1/4} \ln R) + i \sin(\sqrt{m^2-1/4} \ln R) & (m^2 > 1/4) \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

となる。ここで各転位の中心 ($x \rightarrow 0, y \rightarrow nl_d$ 従って $R \rightarrow 0$) で ψ は解析的でなくてはならないので $m = 0$ のみが選ばれる。従って式 (3.31)

$$\psi = C \sqrt{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} \quad (\text{A.9})$$

を得る。

A.2 ドメイン [I]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$) の補足

ここではドメイン [I]-(i) と (ii) の境界を決めたい。それぞれのドメインを定義している条件が $x \sim \xi$ で破綻していることを示す。

最初にドメイン [I]-(i) が破綻する境界を考える。境界での ψ について、粒界から離れたドメイン [I]-(i) の解 (3.35) は y 依存性を持たず、一方ドメイン [I]-(ii) は $\psi = \bar{\psi} \sim \psi_0$ となる。従って ψ の値が境界で一致するという接続条件より、

$$\exp(x/l_d) \sim \psi_0/C \quad (\text{A.10})$$

となる。エネルギーに関しては、ドメイン [I]-(i) ではカップリングエネルギーのみが支配的であるが、ドメイン [I]-(ii) に移るにつれてスメクチックエネルギーが効いてくる。これは層状秩序とディレクターの相関長 λ の間に $\xi \ll \lambda$ の関係があるので、 ψ の方が粒界の近くで層状部分 ($\psi \sim \bar{\psi} \sim \psi_0$) のプロファイルに飽和するからである。ディレクターの角度 ω はドメイン [I]-(ii) に入ってからスケール λ で緩やかに層状部分中心での値 $\omega = 0$ へ変化していくのでドメインの境界部分では考えない。[I]-(i) と [I]-(ii) の境界での自由エネルギーは従って、

$$\begin{aligned} \tilde{F} = \int d\mathbf{r} & \left[(\nabla\psi)^2 + \psi^2 \left(\frac{\pi}{l_d} \right)^2 \left(\frac{\cosh(2\pi x/l_d) + \cos(2\pi y/l_d)}{\cosh(2\pi x/l_d) - \cos(2\pi y/l_d)} + \tan^2(\alpha/4) \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2\psi_0^2 \xi^2} (\psi^2 - \psi_0^2)^2 \right] \quad (\text{A.11}) \end{aligned}$$

となる。ここで ψ_0 は秩序変数 ψ のスケールを決める比例定数なので構造には影響しない。構造を決定するパラメータは ξ と l_d の2つの長さスケールのみである。従って、式 (A.10) の ψ_0/C の値は ξ/l_d のみによって決まるはずである。このことから、ドメイン [I]-(i) の仮定が破綻してスメクチックエネルギーが重要になるのは $x \sim \xi$ であることが分かる。

逆にドメイン [I]-(ii) が破綻する境界を考える。ドメイン [I]-(ii) では $\psi = \bar{\psi}$ が成立するので、 ψ はディレクターの相関長 λ で変化する。従って、もし ψ が ξ のスケールで変化し始めると $\psi = \bar{\psi}$ は破綻する。粒界部分 $x \simeq 0$ では ψ はほぼ 0 に近い値をとり、ドメイン [I]-(i) では $\psi \sim \psi_0$ となることから、粒界から $\sim \xi$ より近い空間では $\psi = \bar{\psi}$ が成立することはない。このことから、ドメイン [I]-(ii) の仮定が破綻するのは $x \sim \xi$ であることが分かる。

従って、ドメイン [I]-(i), (ii) の境界は $x \sim \xi$ であることが分かるので、境界を $x = \xi$ に設定するのは妥当である。

A.3 ドメイン [II]-(i) と (ii) の境界 ($x = \xi$) の補足

ここではドメイン [II]-(i) と (ii) の境界を決めたい。それぞれのドメインを定義している条件が $x \sim \xi$ で破綻していることを示す。

ドメイン [II]-(i) が破綻する境界は、ドメイン [I]-(i) と (ii) の境界の場合と同じでカップリングエネルギーの他にスメクチックエネルギーが支配的になるときである。従って式 (A.11) が成立する。ただしドメイン [II]-(ii) は局所的に N^* 相なので ψ^4 に比例する項は無視するが、ドメイン [II]-(i) と (ii) の境界領域が無次元量 ξ/l_d で決まることに変わりはない。一方ドメイン [II]-(i) と (ii) の境界では ψ の値が連続なので、 $\exp(x/l_d) \sim \psi_{(ii)}/C$ となる。ただし $\psi_{(ii)}$ はドメイン [II]-(ii) における ψ の解の境界における値である。右辺は層状秩序の比であり、式 (A.11) が成立するので ξ/l_d によってのみ決まるはずである。従ってドメイン [II]-(i) の仮定が崩れるのは $x \sim \xi$ であることが分かる。

逆にドメイン [II]-(ii) の仮定が崩れる境界を考える。ドメイン [II]-(ii) では自由エネルギー (3.40) が成立する。ただし $\bar{\psi}^2$ は負なので局所的に N^* 相になっているが、 $\psi \sim \psi_0$ となるドメイン [II]-(iii) と繋がる為 ψ は小さいながらも無視できる値ではない。ドメイン [II]-(i) の転位コアではほとんど $\psi \simeq 0$ として良い。従って転位コアからの影響 $\psi = 0$ から回復するには相関長 ξ 程の距離が必要である。このことから転位から ξ 以下の距離ではドメイン [II]-(ii) の仮定が成立することはあり得ない。

以上よりドメイン [II]-(i) と (ii) の境界は $x = \xi$ で妥当なことが分かった。

A.4 ドメイン [II]-(ii) の層状秩序 ψ (式 (3.64) の解)

ここではドメイン [II]-(ii) の ψ を求める。満たすべき状態方程式 (3.64) は

$$\psi'' = 4q_0^2 \psi \sin^2 [(\omega'_0 x - \alpha/2)/2] - \psi/\xi^2 \quad (\text{A.12})$$

であった。更に計算を進めるために $\sin z \sim z$ とする。この近似は $0 < z < \pi/2$ なら z の大小に関係なく成立する。従って状態方程式は $\psi'' = q_0^2 \psi (\omega'_0 x - \alpha/2)^2 - \psi/\xi^2$ となる。

ここで更に近似をする。 $\omega < 0$ より $\alpha/2 > \omega'_0 x$ が成り立つので、 $(\alpha/2) - \omega'_0 x > (\alpha/2) - \omega'_0(L + \xi) = \alpha_c - \omega'_0 \xi$ が成立する。従って ψ の方程式は

$$\psi'' = q_0^2 \psi (\omega'_0 x - \alpha/2)^2 - \psi/\xi^2 \quad (\text{A.13})$$

として良い。これは量子力学の調和振動子の問題と同じであり、グラジエント項が運動エネルギーに、カップリングエネルギーが線形バネの弾性エネルギーに対応する。そこで、量子的調和振動子の解法と同様に、グラジエント項とカップリングエネルギーから決まる相関長 $\bar{\xi} = 1/\sqrt{q_0 \omega'_0}$ で規格化した座標 $z = [x - \alpha/(2\omega'_0)]/\bar{\xi}$ を用いて $\psi = \rho \exp(-z^2/2)$ とすると式 (A.13) は

$$\rho'' = 2z\rho' + \rho - \rho/\nu \quad (\text{A.14})$$

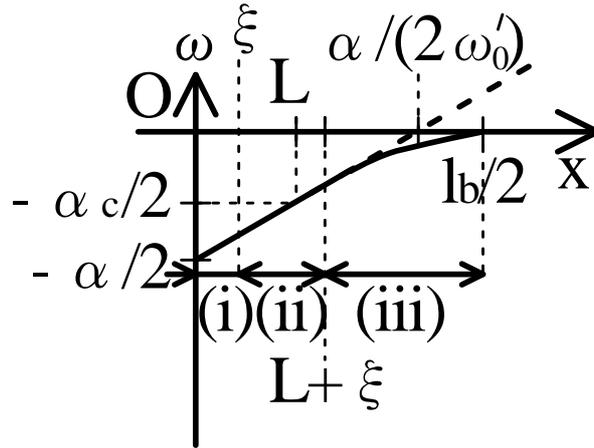


図 A.1: 図 3.13(b) の ω のグラフを書き直したもの。 $\alpha/(2\omega'_0)$ はドメイン [II]-(i), (ii) の直線をそのまま延ばしたときの x 軸の交点の座標である。また ω はスケール λ で変化するの $\omega(x=L+\xi) = \omega(x=L) [1 + O(\kappa^{-1})]$ である。従って $L + \xi < \alpha/(2\omega'_0)$ が成り立っている。

となる。ただし ρ'' は z についての 2 階微分を表し, $\nu = \omega'_0 \xi^2 q_0$ である。ここで, ドメイン [II]-(ii) では $|z| \gg 1$ となることを示す。 $x < L + \xi$ であり, 図 A.1 のように $L + \xi < \alpha/(2\omega'_0)$ である。更にディレクターは λ のスケールで変化するの $\omega'_0 \sim \lambda^{-1}$ であり $L \lesssim \lambda$ である。以上より $|z| \gtrsim \kappa/\sqrt{(q_0 L)} \gtrsim \sqrt{\kappa/(q_0 \xi)}$ となり, London 極限 $\kappa \rightarrow \infty$ で $|z| \gg 1$ が成立する。従って, ドメイン [II]-(ii) では $z < 0$ より近似的に $\rho = D(-z)^{(\nu^{-1}-1)/2}$ となる。こうして式 (3.65) を得る。

補遺B 第4章の補遺

B.1 捩れ角 $\alpha < \alpha_c$ における TGBA , MGBA 構造の自由エネルギー密度の極値問題

ここでは、捩れ角 $\alpha < \alpha_c$ の場合の自由エネルギー密度を解析的に最小化する。この場合、TGBA 構造では式 (3.57)、MGBA 構造では式 (4.6) と、捩れ角 $\alpha > \alpha_c$ の場合と比べて簡潔な形を持つ。ここでは簡単のために TGBA 構造の場合のみを取り上げるが、計算の概略は MGBA 構造でも同じである。自由エネルギー密度 (3.57) に Taylor 展開した関数 $\tanh X = X(1 - X^2/3 + 2X^4/15)$ を代入すると

$$\tilde{F}/(\psi_0^2 L_y L_z l_b/2) = -\frac{P_t^2}{2\xi^2} + \frac{1}{2\xi^2(\kappa X + 1)} \left[1 - P_t^2 \left(-\kappa \frac{1}{3} X^3 + \frac{2}{15} \kappa X^5 \right) \right] \quad (\text{B.1})$$

となる。ここで $\beta_t = (P_t/\kappa)^2$ 、 $\chi = \kappa X$ とすると、

$$\tilde{F}/(\psi_0^2 L_y L_z l_b/2) = -\frac{P_t^2}{2\xi^2} + \frac{1}{2\xi^2(\chi + 1)} \left(1 + \frac{\beta_t}{3} \chi^3 - \frac{2\beta_t}{15\kappa^2} \chi^5 \right) \quad (\text{B.2})$$

となる。もし $\beta_t, \chi \lesssim 1$ なら χ の 3 次より高次の項は無視して良いことが分かる。従って、安定構造は $(1 + \beta_t \chi^3/3) / [2\xi^2(\chi + 1)]$ の第 1 項と第 2 項のバランスで決まる。第 1 項は粒界のエネルギーで X (\propto 層状部分の長さ) を大きくして粒界の密度を減らす作用を持つ。第 2 項はカップリングエネルギーで、 X を小さくして螺旋秩序と層状秩序の競合を、層状部分を少なくして粒界の個数を増やすことで解消する作用を持つ。式 (B.2) を χ について最小化すると、

$$\chi^{-3} - \beta_t \chi^{-1} - \frac{2}{3} \beta_t = 0 \quad (\text{B.3})$$

となる。これを解くと実数解として、

$$\chi^{-1} = \sqrt[3]{\frac{\beta_t}{3} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\beta_t}{3}} \right)} + \sqrt[3]{\frac{\beta_t}{3} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\beta_t}{3}} \right)} \quad (\text{B.4})$$

を得て、これから式 (4.10) が求まる。

参考文献

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1994).
- [2] 福田敦夫, 竹添秀男, 強誘電性液晶の構造と物性 (コロナ社, 1990).
- [3] B. Senyuk, *Liquid crystals: a simple view on a complex matter*,
<http://dept.kent.edu/spie/liquidcrystals/textures1.html>.
- [4] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1995).
- [5] P. Poulin and D. A. Weitz, *Phys. Rev. E.* **57**, 626 (1998).
- [6] J.-I. Fukuda, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E.* **65**, 041709 (2002).
- [7] M. Yada, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185501 (2004).
- [8] K.-I. Fukui, Y. Namai, and Y. Iwasawa, *Appl. Surf. Sci.* **188**, 252 (2002).
- [9] U. Kaiser, D. A. Muller, J. L. Grazul, A. Chuvilin, and M. Kawasaki, *Nature Mater.* **1**, 102 (2001).
- [10] T. Hsu, S. Iijima, and J. M. Cowley, *Surf. Sci.* **137**, 551 (1984).
- [11] C. M. Yip, M. L. Brader, M. R. DeFelippis, and M. D. Ward, *Biophys. J.* **74**, 2199 (1998).
- [12] M. M. McGibbon, N. D. Browning, M. F. Chisholm, A. J. McGibbon, S. J. Pennycook, V. Ravikumar, and V. P. Dravid, *Science* **266**, 102 (1994).
- [13] A. Wachowiak, J. Wiebe, M. Bode, O. Pietzsch, M. Morgenstern, and R. Wiesendanger, *Science* **298**, 577 (2002).
- [14] Y. Yamada, M. Nakamura, K. Sueoka, and K. Mukasa, *Trans. Magn. Soc. Japan* **3**, 26 (2003).
- [15] I. I. Smalyukh, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, P. N. Prasad, and O. D. Lavrentovich, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 021913 (2005).

-
- [16] A. J. Manninen, J. P. Pekola, G. M. Kira, J. P. Ruutu, A. V. Babkin, H. Alles, and O. V. Lounasmaa, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2392 (1992).
- [17] 鳴門公園, ようこそ渦の道ホームページへ, <http://uzunomichi.jp/>.
- [18] S. R. Renn and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. A* **38**, 2132 (1988).
- [19] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, and J. S. Patel, *Nature* **337**, 449 (1989).
- [20] I. Bluestein, R. D. Kamien, and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. E* **63**, 061702 (2001).
- [21] K. J. Ihn, J. A. Zasadzinski, R. Pindak, A. J. Slaney, and J. W. Goodby, *Science* **258**, 275 (1992).
- [22] L. Navailles, R. Pindak, P. Barois, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5224 (1995).
- [23] L. Navailles, B. Pansu, L. Gorre-Talini, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4168 (1998).
- [24] R. D. Kamien and T. C. Lubensky, *J. Phys. I (France)* **3**, 2131 (1993).
- [25] H. S. Kitzerow and C. Bahr, eds., *Chirality in Liquid Crystals* (Springer-Verlag, New York, 2002).
- [26] J. Yamamoto, I. Nishiyama, M. Inoue, and H. Yokoyama, *Nature* **437**, 525 (2005).
- [27] B. A. DiDonna and R. D. Kamien, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 215504 (2002).
- [28] R. D. Kamien, *J. Phys. II* **7**, 743 (1997).
- [29] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, and T. Kajiyama, *Nat. Mater.* **1**, 64 (2002).
- [30] P. Moreau, L. Navailles, J. Giermanska-Kahn, O. Mondain-Monval, F. Nallet, and D. Roux, *Europhys. Lett.* **73**, 49 (2006).
- [31] H. Ogawa and N. Uchida, *Phys. Rev. E* **73**, 060701(R) (2006).
- [32] J. Fernsler, L. Hough, R.-F. Shao, J. E. MacLennan, L. Navailles, M. B. N. V. Madhusudana, O. Mondain-Monval, C. Boyer, J. Zasadzinski, J. A. Rego, et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 14191 (2005).
- [33] I. Dozov and G. Durand, *Europhys. Lett.* **28**, 25 (1994).
- [34] I. Dozov, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4245 (1995).
- [35] H. Ogawa, arXiv:0711.1659v2 (2006).
- [36] J. Chen and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. A* **14**, 1202 (1976).
- [37] N. Clark, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 688 (1979).

-
- [38] N. Clark and R. B. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 493 (1973).
- [39] S. V. Yablonskii, K. Nakano, M. Ozaki, and K. Yoshino, *JETP Lett.* **77**, 140 (2003).
- [40] S. Uto, E. Tazoh, M. Ozaki, and K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **82**, 2791 (1997).
- [41] N. Isaert, L. Navailles, P. Barois, and H. T. Nguyen, *J. Phys. II (France)* **4**, 1501 (1994).
- [42] F. Zhang and D.-K. Yang, *Liq. Cryst.* **29**, 1497 (2002).
- [43] T. Chan and C. W. Garland, *Phys. Rev. E* **52**, 5000 (1995).
- [44] L. Navailles, C. W. Garland, and H. T. Nguyen, *J. Phys. II (France)* **6**, 1243 (1996).
- [45] A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **5**, 1174 (1957), [*Sov. Phys.-JETP* **5**, 1174 (1957)].
- [46] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge, 2002).
- [47] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics 7ed.* (Wiley, New York, 1995).
- [48] G. Srajer, R. Pindak, M. A. Waugh, and W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1545 (1990).
- [49] B. Pansu, M. H. Li, and H. T. Nguyen, *J. Phys. II (France)* **7**, 751 (1997).
- [50] C. D. Santangelo and R. D. Kamien, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 137801 (2006).
- [51] R. D. Kamien and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2892 (1999).
- [52] 森肇, 蔵本由紀, 散逸構造とカオス (岩波書店, 2000).
- [53] E. H. Brandt, *Phys. Stat. Sol. (b)* **51**, 345 (1972).
- [54] A. I. Buzdin and A. Y. Simonov, *JETP Lett.* **51**, 191 (1990).
- [55] C. A. Bolle, P. L. Gammel, D. G. Grier, C. A. Murray, and D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 112 (1991).
- [56] T. Matsuda, O. Kaminuma, H. Kasai, K. Harada, T. Yoshida, T. Akashi, A. Tonomura, Y. Nakayama, J. Shimoyama, K. Kishio, et al., *Science* **294**, 2136 (2001).
- [57] M. P. Allen, M. A. Warren, and M. R. Wilson, *Phys. Rev. E* **57**, 5585 (1998).
- [58] T. C. Lubensky and S. R. Renn, *Phys. Rev. A* **41**, 4392 (1990).
- [59] T. C. Lubensky, T. Tokihiro, and S. R. Renn, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 89 (1991).
- [60] A. Kundagrami and T. C. Lubensky, *Phys. Rev. E* **68**, 060703 (2003).
- [61] I. Bluestein and R. D. Kamien, *Europhys. Lett.* **59**, 68 (2002).
- [62] S. A. Brazovskii, *Sov. Phys.-JETP* **41**, 85 (1975).

活動記録

Papers:

[1] "Boundary conditions for equilibrating incommensurate periodic patterns"
Hiroto Ogawa and Nariya Uchida, Phys. Rev. E **72**, 056707-1 - 056707-7 (2005).

[2] "Numerical simulation of the twist-grain-boundary phase of chiral liquid crystals"
Hiroto Ogawa and Nariya Uchida, Phys. Rev. E, **73**, 060701(R)-1 - 060701(R)-4 (2006), [cond-mat/0605265].

[3] "Effective elastic theory of smectic-A and -C liquid crystals"
Hiroto Ogawa, submitted, [arXiv:0711.1659].

[4] "Selection of defect structures in twist-grain-boundary phase of chiral liquid crystals"
Hiroto Ogawa, in preparation.

Proceedings:

[1] "Simulation of Complex Fluids with Multiple Intrinsic Lengths"
Hiroto Ogawa and Nariya Uchida, in The Second International Conference on Flow Dynamics, M. Tokuyama, ed,
AIP Conf. Proc. **832**, 324-328 (2005).

[2] "Structure of Large-angle Twist-Grain-Boundary of Chiral Liquid Crystals"
Hiroto Ogawa and Nariya Uchida, in Structures and Dynamics in Soft Matter - Beyond Self-Organization and Hierarchical Structures -, T. Kawakatsu, ed,
物性研究 **87**, 93-94 (2006).

[3] "Numerical simulation of the TGB phase of chiral liquid crystals"

Hiroto Ogawa and Nariya Uchida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **477**, 17/[511]-21/[515] (2007).

[4] "Numerical Simulation of Mesoscale Patterns Using Maximum Entropy Method for the Boundary Condition"

Hiroto Ogawa Takashi Shibata and Toshihiro Kawakatsu,

in *New Frontiers in Colloidal Physics : A Bridge between Micro- and Macroscopic Concepts in Soft Matter*, T. Araki, ed,

物性研究 **89**, 80-81 (2007).

Presentations:

[1] 第6回関東ソフトマター研究会 (東京大学 生産技術研究所, 2005年8月23日(火))

P1 "Boundary condition minimizing the system size effect", 小川洋人 (ポスター発表)。

[2] 日本物理学会 2005年秋季大会 (同志社大学 京田辺キャンパス, 2005年9月22日(木))

22pPSA-30 "incommensurate パターンのシミュレーションにも適応可能な境界条件 ~ システムサイズ/壁の形状の影響を抑える境界条件 ~", 小川洋人 (ポスター発表)。

[3] International Symposium on Physics of Non-Equilibrium System Part2: Kyoto workshop (Kyoto Univ. Yukawa Institute for Theoretical Physics, Thu, 6. Oct. 2005)

P74 "Simulation on complex fluids with multiple lengths", Hiroto Ogawa (poster).

[4] The 3rd Workshop on Complex Systems

(Sendai International Center, Thu, 17. Nov. 2005).

CFT-4 "Simulation on complex fluids with multiple lengths", Hiroto Ogawa and Nariya Uchida (poster)

[5] 高分子基礎研究会 2006

(ウェルサンピアさぬき, 2006年1月28日(土))

"カイラル液晶系 TGB 相の数値シミュレーション", 小川洋人 (口頭発表)。

[6] 日本物理学会 2006年年次大会 (愛媛大学/松山大学, 2006年3月30日(木))

30pRH-9 "TGB 相の欠陥コアの数値シミュレーション", 小川洋人, 内田就也 (口頭発表)。

[7] 21st International Liquid Crystal Conference (Keystone Conference Center, Thu, 6. Jul. 2006)

DFCTP-6 "Numerical simulation of the TGB phase of chiral liquid crystals",
Hiroto Ogawa and Nariya Uchida (poster)

[8] ソフトマターの物理学 2006

"Structures and Dynamics in Soft Matter - Beyond Self-Organization and Hierarchical Structures -"

(京都大学基礎物理学研究所, 2006年7月14日(金))

24 "Structure of Large-angle Twist-Grain-Boundary of Chiral Liquid Crystals",
Hiroto Ogawa and Nariya Uchida (poster)

[9] 日本物理学会 2006年秋季大会(千葉大学 西千葉キャンパス, 2006年9月24日(日))

24pPSB-14 "スメクティックA液晶の有効層曲げ弾性", 小川洋人, 内田就也(ポスター発表)。

[10] The Fifth COE Symposium (東北大学 片平キャンパス さくらホール, 2007年2月15日(木))

4 "Effective elastic theory of smectic-A and -C liquid crystals", 小川洋人(ポスター発表)。

[11] 日本物理学会 2007年春季大会(鹿児島大学 郡元キャンパス, 2007年3月19日(日))

19aRE-10 "スメクティックC液晶の有効弾性", 小川洋人(口頭発表)。

[12] 非平衡ソフトマター物理学の創成 第2回領域研究会(山形県米沢市 伝国の杜, 2007年6月22日(金))

B22 "秩序形成シミュレーションにおける最大エントロピー法(MEM)を用いた境界条件",
小川洋人, 柴田剛志, 川勝年洋(ポスター発表)。

[13] Statphys23 - XXIII IUPAP International Conference on Statistical Physics -
(Conference Center, Genova, Italy, Tue, 10. Jul. 2007)

P150 "Maximum Entropy Method for the Boundary Condition for Simulating Spatially Incommensurate Periodic Patterns",

Hiroto Ogawa, Takashi Shibata, Toshihiro Kawakatsu (poster)

[14] コロイド物理学の新展開: ソフトマターにおけるマイクロとマクロの架け橋

(京大会館, 2007年7月26日(木)) Poster Session 1

29 "Numerical simulation of mesoscale patterns using maximum entropy method for the boundary condition",

Hiroto Ogawa, Takashi Shibata, Toshihiro Kawakatsu (poster)

[15] 日本物理学会 2007年年次大会(北海道大学 札幌キャンパス, 2007年9月24日(日))

24aRK-5 "秩序・無秩序パターンのシミュレーションにおける最大エントロピー法(MEM)を用いた境界条件",

小川洋人, 柴田剛志, 川勝年洋 (口頭発表)。

[16] 大学院 G 0 6 専攻合同シンポジウム (東北大学 青葉山キャンパス, 2008 年 2 月 20 日 (水))
P15 ”数値シミュレーションにおける境界条件の問題とその解決法”,
小川洋人 (ポスター発表)。

[17] 日本物理学会 2008 年年次大会 (近畿大学 大学本部キャンパス, 2008 年 3 月 26 日 (水))
26aYC-12 ”秩序・無秩序パターンのシミュレーションにおける最大エントロピー法 (MEM) を用いた境界条件 II”,
小川洋人, 柴田剛志, 川勝年洋 (口頭発表)。

[18] 日本物理学会 2008 年秋季大会 (岩手大学 上田キャンパス, 2008 年 9 月 20 日 (土))
20aPS-100 ”位相欠陥を持つ液晶の弾性理論”,
小川洋人 (ポスター発表)。