修士論文

カイラル液晶系の欠陥を持つ周期構造 と その相転移

東北大学大学院理学研究科

物理学専攻

小川 洋人

平成17年

概要

カイラリティを持つ液晶では、分子が層状秩序をとるスメクティック相と螺旋秩序を持つコレステ リック相の間で、層が screw dislocation を隔てて一定角だけ捩れる TGB(Twist Grain Boundary) 相が存在する。TGB の構造自体は、層状秩序と捩れのフラストレーションの結果生まれるものと して、液晶に限らず層状秩序を示す系 (例:ブロックコポリマー、反応拡散系) でも見られる一般的 なものと考えることが出来る。

本研究では、層状秩序と螺旋秩序の力関係、捩れ角、温度などを変えることで、液晶においてどのように grain boundary の構造が変化するのかを Ginzburg-Landau モデルによる数値シミュレーションで調べた。grain boundary での層の形状を極小曲面 (Scherk の第1曲面) と比較した結果などを報告する。

複数の特徴的な長さ周期を有する系なのでシミュレーションでは境界条件を工夫する必要がある ことと、本研究が液晶の TGB 相の連続体モデルでのシミュレーションとしては最初のものである ことを明記したい。

目 次

第1章	イントロダクション	2
1.1	液晶の特徴と相....................................	2
1.2	位相欠陥....................................	4
	1.2.1 回位 (disclination) \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	4
	1.2.2 転位 (dislocation)	4
1.3	相のモデル	5
	1.3.1 ネマティック相	5
	1.3.2 スメクティック A(SmA) 相	7
1.4	相転移のモデル	9
	1.4.1 ネマティック-等方相転移	9
	1.4.2 ネマティック-スメクティック A(SmA) 転移	10
	1.4.3 スメクティック-コレステリック相転移	12
第2章	カイラル液晶系のフラストレート相	4
2.1	TGB 相と超伝導体の対応	14
2.2	更に複雑な相	15
	2.2.1 カイラルライン (NL*) 相	17
	2.2.2 コレステリックブルー相	17
	2.2.3 スメクティックブルー相	17
2.3	未知の相	19
2.4	本研究の動機	21
第3章	TGB 相のモデルと相転移 2	24
3.1	Renn-Lubensky の理論	24
	$3.1.1$ 臨界カイラリティ $h_c(au)$	26
	$3.1.2$ 下部臨界カイラリティ $h_{c1}(\tau)$	27
	$3.1.3$ 上部臨界カイラリティ $h_{c2}(au)$	31
3.2	TGB 相の実験	32
	3.2.1 TGB 相の検証と構造解析	33
	3.2.2 転位次数と NL*相	33
	3.2.3 N*-NL*転移付近での比熱測定	34
	3.2.4 TGB 相と NL*相の commensurate 性、incommensurate 性	34
	3.2.5 まとめ	36
3.3	grain boundary の構造	36
	3.3.1 grain boundary と極小曲面	36
	3.3.2 Frank 弾性による screw dislocation の構造の変化	38

3.4	他の物質における TGB 構造	40
	3.4.1 高分子系での TGB 構造	40
	3.4.2 反応拡散系での TGB 構造	41
3.5	本研究の目的	42
44 A 34		
弗 4 草	数値ンミュレーンヨン 	44
4.1		44
	4.1.1 シミュレーションボックスの形状を調節する方法	45
	4.1.2 PML 境界条件	46
	4.1.3 局所平衡境界条件 (LEBC)	47
4.2	本研究で用いる境界条件	50
4.3	数值最小化	51
4.4	差分化スキーム	53
	4.4.1 時間差分	53
	4.4.2 空間差分	54
4.5	シミュレーションで用いたパラメータ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	56
-		
笛ち音		58
第5章	結果と考察	58 58
第5章 5.1	結果と考察 相図	58 58
第5章 5.1	結果と考察 相図	58 58 58
第5章 5.1	結果と考察 相図	58 58 58 59
第5章 5.1	結果と考察 相図	58 58 58 59 59
第5章 5.1 5.2	結果と考察 相図	58 58 59 59 62
第5章 5.1 5.2	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法	58 58 59 59 62 62
第5章 5.1 5.2	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法	58 58 59 59 62 62 63
第5章 5.1 5.2	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法 5.2.2 結果 5.2.3 議論	 58 58 59 59 62 62 63 63
第5章 5.1 5.2 第6章	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法 5.2.2 結果 5.2.3 議論 5.2.3 議論	 58 58 59 59 62 62 63 63 72
第5章 5.1 5.2 第6章 謝辞	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法 5.2.2 結果 5.2.3 議論 5.2.3 議論	 58 58 59 59 62 62 63 63 72 74
第5章 5.1 5.2 第6章 謝辞	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法 5.2.2 結果 5.2.3 議論 結論と今後の予定	 58 58 59 59 62 63 63 72 74
第5章 5.1 5.2 第6章 謝辞 付録:M	結果と考察 相図 5.1.1 方法 5.1.2 結果 5.1.3 議論 grain boundaryの構造解析 5.2.1 方法 5.2.2 結果 5.2.3 議論 結論と今後の予定	 58 58 59 59 62 63 63 72 74 75

第1章 イントロダクション

1.1 液晶の特徴と相

液晶とは相図中で固体に近い液体の相において、流体と結晶の両方の性質を併せ持つ状態である [1]。空間的に見れば、ある方向には流体的でありそのほかの方向では結晶的であることを意味 する。それゆえ、このような振る舞いをする分子は一般的に非等方性を持たなければならない。空 間次元 d = 3 のうち、

ネマティック相 (図 1.1(a)): 0 個の方向が結晶的、しかし異方的な長距離の配向相関を持つ スメクティック相 (図 1.1(b)): 1 つの方向が結晶的 コラムナー相 (図 1.1(c)): 2 つの方向が結晶的

の3つのタイプに大別される。



図 1.1: 液晶のマクロな非等方性の種類と対応する分子の配置。(a) ネマティック相は分子の重心位 置はランダムでどの方向にも結晶的でないが、方向は(平均的に)一方向に揃っている。(b) スメク ティック相では分子の(平均的な)配向方向について分子の重心位置が揃って層状構造をなしてい る。配向に垂直な方向には分子は流動性を持つ。特に分子の配向と層が垂直な場合はスメクティッ クA(以下 SmA と略す)相と呼ばれる。(c) コラムナー相では、ある一平面内については結晶的な 分子配列をとるが、面の法線方向には流動性を持つ。この図では分子の列は2次元の三角格子の配 置をとる。

一方、具体的に液晶分子になりうるものは非等方性を持つ粒子として、

- (A). 棒状に伸びた低分子
- (B). 円盤状の低分子
- (C). 剛直性のある高分子

がある。1分子の大きさは (A) や (B) で数~数+Å、(C) で数+~数百Åのオーダーである。また、(主に) 温度によって性質の変わる液晶をサーモトロピック液晶、密度によって変わるものをライオトロピック液晶と呼ぶ。今回対象とするのは (A) でサーモトロピック液晶である。温度を変えることで上のネマティック相やスメクティック相になる。このとき、分子の状態を特徴付けるためには分子の重心位置rの他に、非等方性によって配向ベクトルnも必要な事に注意する。

もし構成分子が光学異性体のとき分子同士は鏡像対称性を破る力を及ぼす。このとき多くの分子 が集まるとマクロな捩れ構造が生まれ (図 1.2)、旋光性も持つ。この性質をカイラリティと言い、 典型的な捩れのピッチ (周期) は $\lambda \sim 3000$ Å である。カイラリティは光学異性体の割合で決まる。 実験では光学異性体の割合を変える他に、鏡像対称性を破る基の種類を変えることでカイラリティ を調節する。ネマティックに螺旋秩序が加わった相をコレステリック相 (N*と書くことがある) と いう。異性体のペアが等量に含まれている場合は各々の分子の持つ捩れの力が相殺してカイラリ ティは 0 になり旋光性も持たない (ラセミ混合物)。

スメクティック秩序と螺旋秩序が共存する相の一つに、本研究で扱う TGB(Twist Grain Boundary) 相 [2](図 1.3) が存在し、欠陥 (詳細は 1.2 節にて) を含む。詳細は第 2 章で述べる。

また、温度を上げていくと液晶の長距離方向秩序が消える。この相を等方相と言う (図 1.4)。



図 1.2 コレステリック相の空間構造。分子にカイラリティが加わると螺旋秩序が生まれる。



図 1.3: TGB 相の空間構造。スメクティックの層状秩序とコレステリックの螺旋秩序のフラストレーションの結果、欠陥を作って平衡になる。図の点線で示したのが線欠陥 (正確には screw dislocation) である。層状部分は線欠陥の列が同一平面内に揃った grain boundary を隔てて一定角だけねじれる。



図 1.4 温度を上げるとエントロピーを稼ぐために各分子の配向はランダムに分布する。

1.2 位相欠陥

空間的に物理量が不連続に変化する箇所を欠陥と呼ぶ。身近な例では、水と水蒸気の界面はそれ を境にして密度が不連続に変化するので欠陥である。

特に、位相不変量で特徴付けられる欠陥は位相欠陥と呼ばれる [4]。位相欠陥には回位 (disclination) と転位 (dislocation) がある。

1.2.1 回位 (disclination)

ネマティック液晶を考えよう。分子の密度は至る所で一定なので考える物理量は一つひとつの分子の配向を粗視化した場 (配向ベクトル場 n(r))のみである。nは定義により単位ベクトルで、平行でも反平行でも同じ配向状態を表す。従って線状の欠陥 (線欠陥)の周りの経路 Cを一周する前後の配向ベクトルnのなす角度 $\delta\theta$ は、

$$\delta \theta = \pi n \tag{1.1}$$

$$(\square \cup n \in \mathbf{Z})$$

(1.2)

と書くことが出来る。巻き数 w は、欠陥のまわりを任意の閉曲線に沿って1周したときの物理量の角度の変化を $2\pi \times w$ とおくことで定義される:

 $\delta \theta = 2\pi w$

wは欠陥の性質を表す位相不変量である。一般に巻き数が整数の欠陥は局所的にnを変更することで解消できるが、半整数の欠陥は無限サイズの領域中のnを変更しなければ欠陥を解消できない(図 1.5(a)、図 1.5(b))。このように、1周まわったときの角度の変化が0にならないものをdisclination(回位)という。

1.2.2 転位 (dislocation)

もう1つ欠陥の種類がある。スメクティック液晶を考えよう。図 1.6 の太線は空間振動の谷の部分をつないだものであり、この線 (3 次元的には面)をレイヤーと呼ぶ。これらのレイヤーの変形を層の垂直方向の変位 u(r)(r は全ての空間点) で記述しよう (図 1.7)。レイヤーは、空間振動の谷に



図 1.5: disclination まわりの配向ベクトル n の空間分布の様子。それぞれ軌道に沿って 2π 、 π だ け変化する。(b) のように S 点からはじめて E 点まで積分する場合は、途中の積分路で n から -n へ不連続に変化しないように n をとる。

限らず山の部分でも中間の部分でも書くことが出来るので、空間の任意の点に対しそれを通るレイ ヤーを定義することが出来る。従って、レイヤーの変位 u にも欠陥が存在してその欠陥が位相不変 量で表せる場合がある。これも位相欠陥の1つである。転位では、欠陥のまわりを(経路 C に沿っ て)1周したときの変位 u は層の平均間隔 d の整数倍だけ変化する。この整数を dislocation の強 さと呼ぼう。また、変化の方向も含めて変位はベクトル b で表しこれを Burgers ベクトルと言う。 平面上の経路 C と Burgers ベクトルが垂直なものを screw dislocation(図 1.8)、平行なときを edge dislocation(図 1.9) という。

1.3 相のモデル

1.3.1 ネマティック相

ネマティック相では分子の密度が空間的に一様と考えてよいので、系のエネルギーは液晶の配 向ベクトル場n(r)で表される。排除体積効果などの分子間相互作用によって、弾性エネルギーは nの空間変化について持つ。従って、このエネルギーを $\partial_i n_j$ でLandau 展開することが出来る。 $n \leftrightarrow -n$ より展開の最低次は2次である。

$$F_{Frank} = \int d\boldsymbol{r} K^{ijkl}(\boldsymbol{n}) \partial_i n_j \partial_k n_l$$

=
$$\int d\boldsymbol{r} \frac{1}{2} \left[K_1 (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + K_2 (\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n})^2 + K_3 (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 \right]$$
(1.3)

最後の行は、 *r* と *n* の反転対称性と回転対称性を用いた [5]。こうして導かれた配向場についての 弾性エネルギー *F_{Frank}* を Frank の弾性エネルギーという。各項の意味は次の通り。

I. splay $\mathbf{\overline{\mu}} K_1 (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2$

∇ · n は n の湧き出しを意味するから、図 1.10 のような splay 変形に対するエネルギー増分を表している。





図 1.6: u = 0 での層のプロファイル。分子の濃 図 1.7: 変形させた層状構造。層の形状はu(r) で 度の谷の部分を線でつないで(実線)、これをレイ 特徴付けることが出来る。 ヤーと呼ぶ。



図 1.8: 液晶の screw dislocation の模式図。経路 CをBurgersベクトルと垂直にとることが出来る。



図 1.9: 液晶の edge dislocation の模式図。経路Cを Burgers ベクトルと同一平面内にとることが出 来る。



図 1.10 splay 変形。配向ベクトルが湧き出すような変形に対するエネルギー変化である。



図 1.11: $\nabla \times n$ が n と平行な変形が bend に相当 図 1.12: $\nabla \times n$ が n と直交する変形が twist で する。 ある。

II. twist $\mathbf{I} K_2 \left(\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} \right)^2$, bend $\mathbf{I} K_3 \left(\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n} \right)^2$

 $\nabla \times n$: nの渦度である。図 1.11 では、 $\nabla \times n \perp n$ なので、

$$K_2 \left(\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} \right)^2 \neq 0 \tag{1.4}$$

$$K_3 \left(\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n} \right)^2 = 0 \tag{1.5}$$

このような変形は bend 変形と呼ばれている。

さて、 $n \in n_{ch} = (0, \sin k_0 x, \cos k_0 x)$ としてみると、 $\nabla \times n = k_0 n$ となり nと平行になる。従って、

$$K_2 \left(\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} \right)^2 = 0 \tag{1.6}$$

$$K_3 \left(\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n} \right)^2 \neq 0 \tag{1.7}$$

を得る。この変形を twist 変形と呼び図 1.12 のようになる。

1.3.2 スメクティック A(SmA) 相

スメクティック A 相では、層の変形について弾性エネルギーを求めることができる。層の歪みが 小さい場合には u の gradient 項 (∇u 、 $\nabla^2 u$ など) で弾性エネルギーを展開できる。変形無しの場 合 (図 1.6) は弾性エネルギーが 0 になる。この状態から系全体を回転させたときにエネルギーが変 わらないことを用いて層の弾性エネルギーの表式を求めよう。z軸周りの回転に対しては層の形状 および u は不変なので弾性エネルギーは変化しない。y 軸周りに回転させると

 $u = z(1 - \cos \theta) - x \sin \theta$

となる (図 1.13)。 ∇u が小さい場合を考えることは θ が小さい場合を考えるという意味である。こ



図 1.13: 青のレイヤーを y 軸まわりに θ だけ回転したときのレイヤーの構造 (赤線)。z 軸方向のズ レを求めるときはレイヤーの間隔が $z_0/\cos\theta$ であることに注意する。

のとき $\partial_x u = \mathcal{O}(\theta)$ 、 $\partial_z u = \mathcal{O}(\theta^2) \simeq 0$ でこの 2 つは展開の最低次の項である。系の一様な回転に 対して自由エネルギーは不変でなくてはいけないので、 $\partial_x u$ は自由エネルギーには現れてはならない。 い。同様に x 軸まわりでの回転も考えると $\partial_y u$ も弾性エネルギーには現れてはならない。変形無 しの層は x、y 方向について等方的なので、弾性エネルギー中に現れる u の x、y 方向への歪みの 寄与は最低次で $\nabla_{\perp}^2 u$ で表せる (ここで $\nabla_{\perp}^2 = \partial_x^2 + \partial_y^2$ である)。実際、先ほどの 2 種類の回転に対 してどちらとも $\nabla_{\perp}^2 u = 0$ となる。以上から弾性エネルギーは ($\partial_z u$)² と ($\nabla_{\perp}^2 u$)² の線形結合

$$F = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{C}{2} \left(\partial_z u \right)^2 + \frac{K}{2} \left(\nabla_\perp^2 u \right)^2 \right]$$
(1.9)

で与えられる。2つの項の意味を見てみよう。図 1.14 は $\partial_z u = \gamma - 1 \neq 0$ 、 $\nabla_{\perp}^2 u = 0$ を満たし、図 1.15 は $\partial_z u = 0$ 、 $\nabla_{\perp}^2 u = \text{const} \neq 0$ を満たす層のプロファイルである。2 つの図から式 (1.9) の第 1項は層の間隔の変化に対するエネルギーペナルティを表すことが分かり、層圧縮エネルギーと呼ばれる。係数 *C* は層圧縮弾性係数と呼ばれる。また、第 2 項は層を曲げることによるエネルギーの 増分を示し、曲げ弾性耳は任意の回転角 θ について不変である [式 (1.8)]。そこで層圧縮エネルギーも回転対称にすることを考えよう。一様回転による $\partial_z u$ の変化を打ち消す項 (今まで無視してきた高次項)を 加える。式 (1.8) の u に対して値を持つ次の高次項は ($\partial_i u$)² (i = x, y, z)のみで、 $\partial_z u = 1 - \cos \theta$ 、($\partial_x u$)² = $\sin^2 \theta$ 、($\partial_y u$)² = 0、($\partial_z u$)² = $1 - 2\cos \theta + \cos^2 \theta$ である。従って、 $\partial_z u - (\nabla u)^2/2$ の組 み合わせのみが回転不変になることが分かる。以上より、層全体の任意の回転に対して不変な弾性 エネルギーは、

$$F = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{C}{2} \left\{ \partial_z u - \frac{1}{2} \left(\nabla u \right)^2 \right\}^2 + \frac{K}{2} \left(\nabla_\perp^2 u \right)^2 \right]$$
(1.10)

で与えられる。



図 1.14: $\partial_z u = \gamma - 1$, $\nabla^2_{\perp} u = 0$ の場合の層の変 図 1.15: $\partial_z u = 0$, $\nabla^2_{\perp} u = \text{const} \neq 0$ を満たす層 形 (青から赤)。層間隔が γ 倍されていることが分 の変形 (青から赤)。 $\nabla^2_{\perp} u$ は層の曲げを表してい かる。 ることが分かる。

1.4 相転移のモデル

前節で述べた Frank 弾性エネルギー (式 (1.3)) はネマティック相の弾性エネルギーを表したモデ ルである。また、層の変位 *u* に対する弾性エネルギー (式 (1.10)) はスメクティック相のモデルで ある。このように、系の自由エネルギーを場の量で展開した連続体モデルは Ginzburg-Landau モ デルと呼ばれ、オーダーパラメータが小さく長波長の揺らぎのみが重要になる相転移点付近を記述 するモデルとして有効である。液晶の自由エネルギーは密度場と配向場の汎関数積分で表される。 しかし、現在のところ全ての相転移に通用する包括的モデルは無く、それぞれの転移に応じてモデ ルが提唱されている [4]。平均場近似で扱い、熱揺らぎは無視する。

1.4.1 ネマティック-等方相転移

ネマティック相も等方相も分子の密度は空間的に一様と考えてよい。従って注目すべきは配向場の みで、ネマティック相では一方向に揃い、等方相ではランダムに分布する。分子の状態は $n \leftrightarrow -n$ で不変なので、自由エネルギー F は配向場nの二重ベクトルで表されるべきである。 α 番目の分 子の配向ベクトルを $v_i^{(\alpha)}$ とすると二重ベクトルは $v_i^{(\alpha)}v_j^{(\alpha)}$ と表せる。この6つの自由度を落とし て大切な自由度のみを残そう。規格化条件 $\sum_{i=1}^{3} \left(v_i^{(\alpha)}\right)^2 = 1$ によりトレースが0の二重ベクトル $Q^{\alpha} \equiv v_i^{(\alpha)}v_j^{(\alpha)} - \delta_{ij}/3$ を用いると、独立な成分は5つになる。空間平均をとると、

$$Q \equiv \langle Q_{ij}(\boldsymbol{r}) \rangle = \frac{V}{N} \sum_{\alpha} \left(v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} - \frac{\delta_{ij}}{3} \right) \delta_{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}_{\alpha}}$$
$$= \left\langle v_i v_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right\rangle$$
(1.11)

となる。ネマティック相では有限の値をとるが、等方相では $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = 1/3$ 、 $\langle v_i v_j \rangle = 0$ ($i \neq j$) だから Q = 0 となる。対角化して、

$$\langle \mathbf{Q} \rangle = \begin{pmatrix} \frac{2}{3}S & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3}S + \eta & 0\\ 0 & 0 & -\frac{1}{3}S + \eta \end{pmatrix}$$
(1.12)

と書けて独立な成分は2つにまで落とせる。但し、x方向を主軸とし $v_x = \cos \theta$ とおいて

$$S \equiv \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle \tag{1.13}$$

とした。 η は主軸以外の方向の非等方性を表すパラメータである。1 軸性の液晶なら $\eta = 0$ であるの で、 $\langle Q \rangle$ は S のみで特徴付けることができる。従って、自由エネルギーは S の 4 次までの Landau 展開で表すことが出来る:

$$F = \frac{r}{2}S^2 - wS^3 + uS^4 \tag{1.14}$$

となる。ここで、S = 0のスピノダル点を T_0 とすると、 $T \ge T_0$ においてFがS = 0で上に凸になるから、適当な正定数aを用いて、

$$r = a\Delta T = a(T - T_0) \tag{1.15}$$

となる。図 1.16 から1 次転移である。



図 1.16: 自由エネルギー式 (1.14)の概形。 $r = w^2/2u$ が相境界である。 $16w^2/9u > r > w^2/2u$ ($w^2/2u > r > 0$)では等方 (ネマティック)相が安定になり、ネマティック (等方)相は準 安定状態になる。 $r > 16w^2/9u$ (r < 0)では等方 (ネマティック)相が唯一の実現されうる相となる。

1.4.2 ネマティック-スメクティック A(SmA) 転移

ネマティック相では分子の重心位置は平均的に一様に分布しているが、スメクティックでは層状構 造を作り濃度も空間的に変動する (図 1.17)。平衡状態において分子の配向 n が層と垂直である相を 特に SmA 相という。分子密度の空間平均からのズレは高周波成分を無視すると $\delta \rho \simeq \tilde{\Psi} \cos(q_0 r \cdot n)$ で書ける。但し $q_0 = 2\pi/d$ で d は層間隔である。 $\tilde{\Psi}$ は実数とし密度振幅を表す。図 1.17 は、配向 ベクトル n が空間一様のときの様子である。 $\tilde{\Psi} = 0$ では層状秩序無し、 $\tilde{\Psi} \neq 0$ では層状秩序が有 る状態を表すので $\tilde{\Psi}$ はオーダーパラメータと考えることが出来る。また、分子の配向場 n もオー ダーパラメータになる。すると、自由エネルギーは $\tilde{\Psi}$ からの寄与と n からの寄与 (Frank 弾性エネ ルギー (式 (1.3)) の 2 つで表すことができる:

$$F = F_{Smectic} + F_{Frank}$$

対称性 $\tilde{\Psi} \leftrightarrow -\tilde{\Psi}$ より、





図 1.17 スメクティック相の層構造の模式図

図 1.18: 自由エネルギーの概形。これより2次転移になることが分かる。

$$F_{Smectic} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{\tau}{2} \tilde{\Psi}^2 + \frac{g}{4} \tilde{\Psi}^4 + \frac{B}{2} (\nabla \tilde{\Psi})^2 \right]$$
(1.17)

となる。

実験においては、ネマティック-スメクティック A 相転移と液体ヘリウムの λ 転移がほぼ同じ臨 界指数を示す。このことから、相転移付近での液晶と液体ヘリウムは同じ universality class に属 すると考えられる。従って、密度を表すオーダーパラメータ $\tilde{\Psi}$ は複素場 (液体ヘリウムの波動関数 に対応) に拡張されなければならない。

ここで $T = T_c$ で秩序-無秩序転移を起こすとすると図 1.18 より、

$$r > 0 \leftrightarrow T > T_c \tag{1.18}$$

$$r < 0 \leftrightarrow T < T_c \tag{1.19}$$

から、

$$r \equiv a \frac{T - T_c}{T_c} \tag{1.20}$$

となる (a > 0)。 $F_{Smectic}$ を $\tilde{\Psi}$ の代わりに複素場 $\Psi \equiv \tilde{\Psi} \exp(iq_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{r})$ で表そう。このとき Ψ の実 部 Ψ_r が分子の密度振動 $\delta\rho$ に対応する。以上より、

$$F_{Smectic} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\tau}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{4} |\Psi|^4 + \frac{B}{2} |(\nabla - iq_0 \mathbf{n})\Psi|^2 \right]$$
(1.21)

である。低温なほど $|\Psi|(=|\tilde{\Psi}|)$ が大きく層状秩序が強い。次に Ψ とレイヤーの変位 u の関係についても考えてみる。図 1.6 では $n = e_z$ なので $\Psi \simeq \tilde{\Psi} \exp(iq_0 z)$ である。従って変形したレイヤー (図 1.7) は u を用いて

$$\Psi \simeq \tilde{\Psi} \exp(iq_0(z-u)) \tag{1.22}$$

で表せる。このようにレイヤーの変形は Ψ の位相の変化で書くことが出来る。

(1.16)

1.4.3 スメクティック-コレステリック相転移

1.3.1 小節で説明したとおり、twist 変形は $n \cdot \nabla \times n$ で表せる。分子にカイラリティが加わることで、マクロな捩れ秩序が生まれる。従って、捩れを誘起するエネルギー $(\int dr (n \cdot \nabla \times n)$ に比例する) が加わる。比例定数を h(ightarrow hcc) として、

$$F = F_{D.W.} + F_{layer} + F_{Frank} + F_{chi}$$

$$(1.23)$$

$$F_{D.W.} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\tau}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{4} |\Psi|^4 \right]$$
(1.24)

$$F_{layer} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{B}{2} | \left[\nabla - iq_0 \boldsymbol{n} \right] \Psi |^2 \right]$$
(1.25)

$$F_{Frank} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_2}{2} (\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_3}{2} (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 \right]$$
(1.26)

$$F_{chi} = -h \int d\boldsymbol{r} \left[\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} \right]$$
(1.27)

とおける (Landau-de Gennes モデル)。 $F_{D.W.}$ はネマティック-SmA 転移 (式 (1.21)) と同様に秩序-無秩序転移を生み出す 2 重井戸 (Double Well) ポテンシャル項である。 F_{layer} は層圧縮エネルギー と呼ばれ層の間隔を一定に保つ寄与を表す。 F_{Frank} は Frank 弾性項で n の弾性効果を表す。最後 の F_{chi} は分子のカイラリティの効果を表している。さて、Frank 弾性とカイラリティの項より、

$$F = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{\tau}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{4} |\Psi|^4 \right]$$

+
$$\int d\boldsymbol{r} \left[\frac{B}{2} | [\nabla - iq_0 \boldsymbol{n}] \Psi |^2 \right]$$

+
$$\int d\boldsymbol{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_2}{2} (\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} - \frac{h}{K_2})^2 + \frac{K_3}{2} (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 \right] - \frac{h^2 V}{2K_2} \quad (1.28)$$

と変形できるから、 $n \cdot \nabla \times n = h/K_2 \; (\forall r) \;$ の状態、即ち、

捩れ率
$$k_0 = \frac{h}{K_2}$$
 (1.29)

周期
$$P = \frac{2\pi K_2}{h}$$
(1.30)

となるように捩れたがる性質がある。さて、当然のことながら $T \ge T_c$ の大小関係で平衡構造は変わる。

$$T \ge T_c$$
の場合:
前節と同様に $\Psi(\forall r) = 0$ 。従って、
 $F_{layer} = F_{D.W.} = 0$ (1.31)

より、

$$F = F_{Frank} + F_{chi} \tag{1.32}$$

となる。結局 n のみが相のエネルギーを決めるので、 $n = n_{ch} = (0, \sin k_0 x, \cos k_0 x)$ ($k_0 = h/K_2$) のコレステリック相が最安定になる。解 $n = n_{ch}$ の一般性は以下のようにして確認できる。

$$\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} = \frac{h}{K_2}$$

$$\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n} = 0$$
(1.33)

から $\nabla \times n = (h/K_2)n$ が導かれる。これは n_x , n_y , n_z に対する一階の微分方程式より 3 つの積 分定数が出てくる。捩れの方向 (これを捩れ軸という)を指定するのに 2 つ (3 次元単位ベクトルの 自由度に等しい) と、捩れ軸の原点を指定するのに 1 つ自由度があり、積分定数はこの 3 つにより 一意に決定される。従って、式 (1.33)の解は必ず $n = n_{ch}$ に捩れ軸の回転と平行移動を加えたも のとなる。

 $T \ll T_c$ の場合:

転移点から十分低温の場合で、

$$|\Psi|^2 \sim \frac{|\tau|}{g} : \mathbf{\mathcal{K}} \quad \mathbf{\mathcal{I}} \mathcal{D} F_{D.W.} \gg F_{layer} \gg F_{Frank} \tag{1.34}$$

が成立する。 $F_{D.W.}$ によって Ψ の絶対値は $\sqrt{|\tau|/g}$ に固定されるので $\Psi = \sqrt{|\tau|/g} \exp(i\Phi)$ と書く ことが出来る。 F_{Frank} は無視できるので、

$$F = \int d\boldsymbol{r} \frac{B}{2} |\left(\nabla - iq_0\boldsymbol{n}\right)\Psi|^2 = \int d\boldsymbol{r} \frac{B|\tau|}{2g} \left(\nabla\Phi - q_0\boldsymbol{n}\right)^2 \tag{1.35}$$

を得る。平衡状態は $\nabla \Phi = q_0 n$ で得られるから、

$$\nabla \times \boldsymbol{n} = 0, \ \nabla^2 \Phi = q_0 \nabla \cdot \boldsymbol{n} \tag{1.36}$$

が成り立つ。第2式は Φ を静電ポテンシャル、 $\rho \equiv -q_0 \nabla \cdot \boldsymbol{n}$ を電荷と見ると電磁気学の Poisson 方程式と同じ形であり、

$$\Phi(\mathbf{r}) = -\frac{q_0}{4\pi} \int d\mathbf{r}' \frac{\nabla \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \text{Laplace 方程式の一般解}$$
(1.37)

となる。 $\rho \neq 0$ だと層に歪みが生じてエネルギー的に損であるから $\rho = 0$ 即ち $\nabla \cdot n = 0$ である。 これと式 (1.36) 第1式から、

$$\boldsymbol{n} = \operatorname{const}(\equiv \boldsymbol{n}_0)$$

$$\Psi = \sqrt{\frac{|\tau|}{g}} \exp(iq_0\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r})$$
(1.38)

となりこれは SmA 相を表している。その他の温度領域 (T が T_c より少しだけ小さいとき) については第 2 章で述べる。

第2章 カイラル液晶系のフラストレート相

2.1 TGB相と超伝導体の対応

液晶の層状秩序と螺旋秩序が共存すると、2つの秩序の両立のためにフラストレーションが起こり結果として系は screw dislocation を作って平衡状態に落ち着く。これを TGB(Twist Grain Boundary) 相という (図 1.3)。TGB 相では図 1.3 中の点線で表した screw dislocation が同一面内 で平行に揃っている。この面を境にして 2 つの層状部分 (グレイン) が捩れあっているので、隔て ている面を twist grain boundary という。

このように、欠陥を持った相が平衡状態になることは、超伝導の渦糸格子 [3] など物質およびスケールを超えた普遍性を持つ現象である。実際、TGB 相は伝統的に渦糸格子とのアナロジーで予言され研究されてきた [2]。超伝導体の Ginzburg-Landau(GL) ハミルトニアンは Ψ を超伝導電子対の波動関数として、

$$\mathcal{H} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{4m} \left| \left(\nabla - \frac{2ie}{\hbar} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 \right] \\ + \int d\mathbf{r} \left[a |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 \right] \\ + \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2\mu} (\nabla \times \mathbf{A})^2 - \mathbf{H} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \right]$$
(2.1)

と表せる。上から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。SmA-コレステリック転移の自由エネルギーを見直すと、

$$F = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{B}{2} | (\nabla - iq_0 \boldsymbol{n}) \Psi|^2 \right] + \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{\tau}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{4} |\Psi|^4 \right] + \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_2}{2} (\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_3}{2} (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 - h(\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n}) \right]$$
(2.2)

であるがここで、

$$F(自由エネルギー) \rightarrow \mathcal{H}(ハミルトニアン)$$

$$\frac{B}{2}(層圧縮弾性係数) \rightarrow \frac{\hbar^2}{4m}(運動エネルギー係数)$$

$$q_0(層状構造の波数) \rightarrow \frac{2e}{\hbar}(電子対の電荷)$$

$$n(配向ベクトル場) \rightarrow A(ベクトルポテンシャル)$$

$$K_2 = K_3(Frank 弾性係数) \rightarrow \frac{1}{\mu_0}(真空の透磁率)$$

$$\tau, g(GL 係数) \rightarrow 2a, 2b(GL 係数)$$

とすると、

$$\mathcal{H} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{\hbar^2}{4m} | (\nabla - iq_0 \boldsymbol{A}) \Psi|^2 \right] + \int d\boldsymbol{r} \left[a |\Psi|^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 \right] + \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{A})^2 + \frac{1}{2\mu} (\nabla \times \boldsymbol{A})^2 - h(\boldsymbol{A} \cdot \nabla \times \boldsymbol{A})^2 \right]$$
(2.3)

となる。GL ハミルトニアン (式 (2.1)) と比べると、

- A. Coulomb gauge 固定項 $\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot A)^2$ がある。
- B. 最後の項が多少形が違う。
- C. 規格化条件 $|n|^2 = 1$ がある。

ことを除けば、両者はほぼ定性的な一致が期待される。実際、実現される相について見ると、

コレステリック相:
$$|\Psi| = 0$$
 常伝導相: $|\Psi| = 0$
 $\nabla \times \mathbf{n} = k_0 \mathbf{n} \neq 0$ $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B} \neq 0$
SmA 相: $|\Psi| = \sqrt{\frac{|\tau|}{g}} \neq 0$ 超伝導相: $|\Psi| = \sqrt{\frac{|a|}{b}} \neq 0$
 $\nabla \times \mathbf{n} = 0$ $\nabla \times \mathbf{A} = 0$

$$(2.4)$$

と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進入長 (nの相関長) λ と (Ψ の) 相関長 ξ が

$$\lambda = \frac{1}{q_0|\Psi_0|}\sqrt{\frac{K}{B}} = \frac{1}{q_0}\sqrt{\frac{gK}{B|\tau|}}$$
(2.5)

$$\xi = \sqrt{\frac{B}{|\tau|}} \tag{2.6}$$

によって定義できる。従って Ginzburg パラメータ

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \frac{1}{q_0 B} \sqrt{gK} \tag{2.7}$$

も定義でき、 $\kappa < 1/\sqrt{2}$ の液晶を第1種、 $\kappa > 1/\sqrt{2}$ の液晶を第2種と呼ぶことにする。典型的な 超伝導体の相図は平均場近似の範囲で、第1(2)種で図2.1(a)(図2.1(b))である。ここで渦糸格子 とは、超伝導領域の中を磁場が線状に格子をなして貫いている相を指す[3](図2.2)。本研究で取り 上げる TGB 相はこの渦糸格子の液晶系における対応物である。熱揺らぎを無視した平均場近似で は、超伝導-渦糸格子転移、渦糸格子-常伝導転移は共に2次転移であるが、熱揺らぎを考慮に入れ ると共に1次転移になることが知られている[6]。

2.2 更に複雑な相

1.1 節と 2.1 節からカイラル液晶系の相図は以下の図 2.3 となることが期待される。この結果は 大まかには実験と一致するが、更に細かい中間相が実験で報告され、あるいは理論で予言されてい る。一つひとつ見ていこう。



図 2.1 (a) 第1種超伝導体、(b) 第2種超伝導体の平均場近似の下での相図。



図 2.2: 渦糸格子の模式図。マイスナー効果よりも外部磁場の効果が強くなると磁力線はバルクを 貫く。



図 2.3 前章から予想された平均場近似での液晶の相図 (概念図)。Iso は等方相を意味する。

2.2.1 カイラルライン (NL*) 相

2.1 節の第 2 種超伝導体の相図 (図 2.1(b)) に含まれる渦糸格子は screw dislocation がきれいに 格子をなしている状態である。しかし、超伝導体には渦糸格子と常伝導相の間に渦糸液体という 相が存在する [7]。これは、熱揺らぎによって渦糸の格子が崩れている構造である。熱揺らぎを考 慮すると渦糸格子と 1 次転移することが理論 [8], [9] で提唱され実験 [10], [11] で明らかになって いる。この渦糸液体に対応するものがカイラルライン (略記で NL*) 相である。Kamien ら [12] に よって予想され、実験 [13], [14], [15] でも確認されている。しかしながら、その空間的構造は未だ 明らかではない。

2.2.2 コレステリックブルー相

カイラリティが大きいと、液晶分子は double twist(図 2.4) のネットワーク構造をなすことが知られている。これをコレステリックブルー相という [16]。

複数の double twist の間では、物理量を連続にして各々の構造を両立させることは出来ないから 欠陥を作る。コレステリックブルー相は大きく3つの相 (BP₁,BP₂,BP₃) に分かれる。BP₁とBP₂ はどちらも double twist のネットワークが立方対称性をなして、それぞれ bcc 格子、単純立方格子 の構造をとる。一方、BP₃ は等方相と同じ対称性を持つ。ブルー相と呼ばれる理由は、欠陥が作る 格子間隔がほぼ赤い波長と同程度であるため、青い光だけが吸収されずに残るからである。図 2.7 は熱量測定の実験結果である。

2.2.3 スメクティックブルー相

前小節のコレステリックブルー相に層状秩序を加えたものがスメクティックブルー相である [18]。 コレステリックブルー相と同様に SmBP₁、SmBP₂、SmBP₃の3つが報告されている。double twist 同士のフラストレーションの他に、層状秩序とのフラストレーションも生じるから構造は更に複 雑になる。SmBP₁ と SmBP₂ はどちらも結晶対称性を持ち、SmBP₁ は立方対称性、SmBP₂ は六







図 2.4: double twist の模式 図。螺旋秩序の傾きが軸から の距離に依存している。

図 2.5: Ch-BP₁ 相の模式図。 double twist のネットワーク が走っており。ネットワーク の間には欠陥が存在する。bcc 格子の対称性を持つ。

図 2.6: Ch-BP₂ 相の模式図。 単純立方格子の対称性を持つ。



図 2.7: ブルー相まわりでの比熱測定の結果 [17]。比熱が飛んでいる温度の間では別々の相が存在 している。

方対称性を持つ。一方、SmBP₃ は等方対称性を持つ。NL*相、コレステリックブルー相、スメク ティックブルー相はいずれも等方相とSmA 相の間の狭いパラメータ領域でのみ発現するにもかか わらず、統一的に説明できるモデルは提唱されていない。(重要な効果がカイラリティと層状秩序 のみであるにもかかわらず、この2つの効果をうまくモデルに取り込めていない。)また、SmBP₁ 相はフォトニッククリスタルとして工学への応用も期待されている[19]。菊池らは欠陥をポリマー でコーティングすることでSmBP₁ 相を安定化させ、発現温度領域を広げ、電場による速い構造応 答性から、液晶が高性能光スイッチとして有用であることを示した。

2.3 未知の相

近年、更に新たな相が山本らによって発見された [20], [21]。SmPB_{Iso} と呼ばれるドメイン構造を持たない、層状秩序と螺旋秩序のフラストレート相が発見された。彼らはモノマーの層にダイマーを入れて層状秩序を弱め、相対的に分子のカイラリティを強くした。



図 2.8: 実験 [21] で得られた相図。左側はモノマーの割合 ϕ_m 、右側では鏡像異性体の比 ϕ_c を変えた。実験では鏡像異性体の割合を変えることでカイラリティを調節する [21]。従って、完全に理論のカイラリティの強さと対応付けることは出来ない。1番目の分子式がダイマーのもので2番目がモノマーの分子式である。

図 2.8 が相図である。モノマーの濃度を ϕ_m とした。また、カイラリティの起源となっている鏡 像異性体の比率も変えた。そのパラメータ ϕ_c は

$$\phi_c = \frac{|F(+) - F(-)|}{F(+) + F(-)} \tag{2.8}$$

で定義される。 $F(\pm)$ は鏡像異性体の割合を示す。 ϕ_m 、 ϕ_c を固定して温度だけ上げたときに、SmA - TGB - NL* - SmBP_{x1} - SmBP_{x3} - Iso と転移する液晶の散乱ピークから得られた特徴的長さと強度を示す (図 2.9)。このことから SmA ~ SmBP_{x3} は層状秩序があることが分かる。ま



図 2.9: 散乱ピークに対応する層間隔と、散乱強 図 2.10: 鏡像異性体のアンバランスによる旋光性 度に対応する層状構造の強さの温度変化 [21]。そ れぞれの温度領域で図に示した相となる。SA は SmA を意味する。

の変化の温度依存性 [20]。

た、ORP(Oprical Rotation Power、旋光性のこと) は図 2.10 の通りで、このことから SmBP_{xi} (i = 1, 2, 3)で螺旋秩序が存在することが分かる。

更に粘弾性についても調べた。2枚の平板の間を液晶で満たし片方の板に変位 u(t) で表される 振動をかける。そして、もう片方の板にかかる応力 $\sigma(t)$ を測る。粘弾性特性を見るために伝達関 数 $Z(\omega)$ を用いた。これは周波数表示で

$$Z(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{u(\omega)/D}$$
(2.9)

で定義され D は平板間隔である。入力 (u(t)) に対してどれくらいの応答 $(\sigma(t))$ があるかを評価す る関数である。粘性と弾性の寄与を見るために Maxwell モデルを考える (図 2.11)。弾性は線形バ



図 2.11: 最も簡単な粘弾性のモデル。粘性と弾性のカップリングは無視しているため、両者が強い 場合には適用できない。

ネ部分 (長さ L_1 、自然長 l_0)、粘性はニュートン的なダッシュポット部分 (長さ L_2) に集約されて いると考えると、

$$\sigma(t) = k(L_1 - l_0) = \mu L_2 \tag{2.10}$$

で応力が表せる。全長 $L = L_1 + L_2$ に対して、

$$\dot{L(t)} = \frac{1}{\mu}\sigma(t) + \frac{1}{k}\sigma(t)$$
(2.11)

これを Fourier 変換して、

$$i\omega u(\omega) = \frac{1}{\mu}\sigma(\omega) + \frac{i\omega}{k}\sigma(\dot{\omega})$$
(2.12)

こうして複素伝達関数:

$$Z(\omega) = \frac{i\omega\mu k}{(k+i\omega\mu)D}$$
(2.13)

が求まる。従って、

$$\operatorname{Re}(Z) = \frac{\mu k \omega^2}{(k^2 + (\mu \omega)^2)D}$$
(2.14)

$$\operatorname{Im}(Z) = \frac{k^2 \omega}{(k^2 + (\mu \omega)^2)D}$$
(2.15)

を得る。特に非圧縮ニュートン流体では $k \to \infty$ より、

$$\operatorname{Re}(Z) \to 0$$
 (2.16)

$$\operatorname{Im}(Z) \to \frac{i\omega}{D}$$
 (2.17)

となる。さて、これを踏まえて実験で求められた伝達関数を見てみよう。

図 2.12、図 2.13、図 2.14 は左上から順に、それぞれ Iso 相、SmBP_{x3} 相、SmBP_{x1} 相での結果 である。彼らは、既知のスメクティックブルー相との対応から、SmBP_{x3} 相では SmBP_{x1} 相の立方 対称構造がドメインを成して分布していると予想している [20]。更に SmBP_{Iso} 相では流動性が無 いことが報告されている [21]。また透過電子顕微鏡 (TEM、Transmission Electron Microscopy) でも 100nm スケールの大まかな構造なら見ることが出来るが数 nm スケールの細かい構造は鮮明 に見ることが出来ない [22], [23](図 2.16)。

2.4本研究の動機

これら実験だけでは分からない相の構造を知るには、理論的なアプローチが不可欠である。NL* の構造もよく分かっていないため、TGB 相から徐々にモデルを拡張していくのが着実な方法であ る。その為には、TGB のシミュレーションを行えるようにしてその構造を解析できるようにして おくことが重要である。とりわけ grain boundary の構造は、単純な2つの要素 (カイラリティと 層状秩序)のフラストレーションの賜物であり、具体的にどのように2つの作用が構造に反映され ているかは自明でなく、これを探るのは興味深い。

こういった考えに立って、我々はLandau-de Gennes 自由エネルギーを用いてシミュレーション により TGB の構造解析を行う。尚、このシミュレーションでは対称性(周期境界条件)を課し、ま た揺らぎを無視したことにより NL*相は現れない。しかしながら、NL*の構造の示唆を得る為に TGB-コレステリックの相転移も調べることにする。



図 2.12: Iso 相の粘弾性実験の結果 [20]。実数部 分が弾性、虚数部分が粘性に対応する。弾性は殆 ど見られず、粘性は Newton 流体と同じことが分 かる。



図 2.13: SmBP_{x3} 相の粘弾性実験の結果 [20]。Iso 相と比べて弾性を持っていることが分かる。



図 2.14: SmBP_{x1} 相の粘弾性実験の結果 [20]。周波数 0 での実部が 0 でない。これは流動性が無い ことを意味している。



図 2.15: 周波数 200Hz における Z の実部と虚部の温度依存性 [21]。図の中の SmBP_{Iso} の領域でも 実部が値を持っているので、弾性を持っている。



図 2.16: TEM(透過電子顕微鏡) による界面活性剤の液晶相における TGB 構造の観察 [23]。100nm スケールの構造は十分に観察できるがより細かな数 nm スケールの構造の観察は出来ない。左上の スケールバーの長さが 500nm である。

第3章 TGB相のモデルと相転移

前章ではカイラル液晶系のもつ様々なフラストレート相について説明し、TGB 相はそれらの構造の 理解の基礎となりうることを述べた。この章では本研究の土台として、今まで行われてきた TGB 相に関する主な研究を理論、実験ともに紹介する。3.1 節では、2.1 節で述べた TGB 相と超伝導の 類似性をもとに TGB 相を予想した研究を紹介する。3.2 節では TGB 相の構造と相転移に関する 実験を 2,3 紹介し、3.3 節では grain boundary 部分の構造についての理論研究をまとめた。また、 3.4 節で TGB の構造は液晶に限らず他の物質でも現れることを述べ、最後に 3.5 節で本研究の目 的をまとめる。

3.1 Renn-Lubenskyの理論

最初に TGB の研究の萌芽となる論文 [2] を紹介しよう。この論文では超伝導体とのアナロジー で 2.1 節の相図 (図 2.1) 中の臨界カイラリティ、上部 (下部) 臨界カイラリティを計算している。基 本となるモデルは Landau-de Gennes モデル (式 (1.23)):

$$F = F_{D.W.} + F_{layer} + F_{Frank} + F_{chi}$$

$$(3.1)$$

$$F_{D.W.} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\tau}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{2} |\Psi|^4 \right]$$
(3.2)

$$F_{layer} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{B}{2} | \left(\nabla - iq_0 \boldsymbol{n} \right) \Psi |^2 \right]$$
(3.3)

$$F_{Frank} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_2}{2} (\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_3}{2} (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 \right]$$
(3.4)

$$F_{chi} = -h \int d\boldsymbol{r} \left[\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} \right]$$
(3.5)

である。最初に液晶の中間状態が渦糸格子と同じ構造にはならないことを示す。Renn-Lubensky はその代わりに TGB になることを予想し、それから1年後の1989年に Goodby ら [24] によって 散乱実験から TGB の存在が実証された。1992年には Ihn らの TEM(透過電子顕微鏡) での観察実 験 [22] によって TGB の構造が直接可視化された。

さて、超伝導体の渦糸格子では全ての渦糸が平行に揃い (図 3.1)、平面上で三角格子をなす。これは Abrikosov [3] によって予言され、Essmann と Trauble [25] によって実験で確認された。さて 渦糸の面密度を n_s とする。各渦糸を一周すると波動関数の位相が 2π の整数倍だけ変化する。エネ ルギー的に安定なのは位相が 2π だけ変化するときである (後出の液晶における screw dislocation のエネルギー式 (3.47) を参照、厳密には $\pm 2\pi$ だが u の向きを反転させれば 2π に帰着する)。する と、位相は半径 R の円 C に沿って、

$$\delta u = \oint_C d\mathbf{s} \cdot \nabla u = (\pi R)^2 n_s \tag{3.6}$$



図 3.1 超伝導の渦糸格子の構造。点線で表された渦糸が平行に超伝導領域を貫いている。

だけ変化する。これより単位長さあたりの位相の変化の平均は、

$$\langle |\nabla u| \rangle = \frac{1}{2\pi R} \oint_C |d\mathbf{s}| |\nabla u| \ge \frac{1}{2\pi R} \oint_C d\mathbf{s} \cdot \nabla u = \frac{\pi R n_s}{2}$$
(3.7)

となり $R \to \infty$ で発散する。今これと同じ構造が液晶で実現したと仮定すると、並進対称性より uは層状構造を表し得ない。このような矛盾が出てきたのは平行な screw dislocation が無限遠まで 存在すると仮定したからである。これを回避するためには遠くになるほど screw dislocation が傾 けば良い。コレステリック相と SmA 相はどちらも捩れ軸についての一軸性結晶と見ることが出来 る (層の法線の方向は Goldstone モードと見る)ので、screw dislocation の空間配置も一軸性と仮 定する。すると図 3.2 のように screw dislocation が捩れ軸に沿って螺旋状に分布する構造が得られ る。z 軸に垂直な平面内には dislocation が平行に並びこの平面が grain boundary である。位相変



図 3.2: 液晶では screw dislocation が全て平行だと破綻する。そこで、一方向に垂直な回転を許した場合を考えている。

化が同符号の dislocation は反発しあうから、grain boundary の間隔 l_b と dislocation の間隔 l_d は 0 にならず有限の値をとる (図 3.2)。grain boundary の間にはスメクティックレイヤーが形成され る (以後層状部分という)。図 3.3 が TGB(Twist Grain Boundary) 相の構造である。さて、2.1 節 でも見たように、相図は温度 τ とカイラリティh で書かれる。そこで SmA、TGB、コレステリッ ク相の相境界 $h = h(\tau)$ を求めていこう。再び Landau-de Gennes 自由エネルギー (式 (3.1)) に戻



図 3.3 前の図にスメクティックレイヤーを加えた。これで TGB の構造が構成できる。

る。3相の間の可能な限りの相転移の組み合わせ:

第1種超伝導体に対応して、 スメクティック A-コレステリックの相境界 $h = h_c(\tau)$ (臨界カイラリティ)

第2種超伝導体に対応して、

スメクティック A-TGB の相境界 $h = h_{c1}(\tau)$ (下部臨界カイラリティ) TGB-コレステリックの相境界 $h = h_{c2}(\tau)$ (上部臨界カイラリティ)

を、それぞれの相の自由エネルギーを比較することにより求める。

3.1.1 臨界カイラリティ $h_c(\tau)$

SmA 相では、 $\Psi = \sqrt{|\tau|/g} \exp(iq_0 n_0 \cdot r)$, $n = n_0 = -$ 定 で表せるため [式 (1.38)]、

$$\frac{F_{sm}}{V} \equiv \frac{F}{V} = -\frac{\tau^2}{4g} \tag{3.8}$$

である。一方、コレステリック相は $\Psi = 0$, $\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}_{ch} = (\sin(h/K_2)z, \cos(h/K_2)z, 0)$ [⇒ $\nabla \times \boldsymbol{n}_{ch} = (h/K_2)\boldsymbol{n}_{ch}$] と表せるから、

$$\frac{F_{cho}}{V} \equiv \frac{F}{V} = -\frac{h^2}{2K_2} \tag{3.9}$$

である。 $h = h(\tau)$ で $F_{SmA} = F_{cho}$ より、

$$h_{c=}\sqrt{\frac{K_2}{2g}}|\tau| \tag{3.10}$$

を得る。 $h < h_c$ でスメクティック相、 $h \ge h_c$ でコレステリック相が安定になる。もし SmA 相からコレステリック相に直接転移する場合には 1 次相転移を示す。これは $h = h_c(\tau)$ でスメクティック相では $|\Psi| = \sqrt{|\tau|/g} \neq 0$ 、コレステリック相では $|\Psi(\forall r)| = 0$ となっていることから明らかである。



図 3.4: 1つの grain boundary のみを捩れ軸 (z 軸)の正の方向から見た図。斜めの実線と点線は、 grain boundary から前後に遠く離れた場所での層状部分を示す。薄い線は grian boundary 直上での層状部分を示す。

3.1.2 下部臨界カイラリティ $h_{c1}(\tau)$

Renn らは Ginzburg パラメータ $\kappa = \sqrt{gK}/q_0 B$ [式 (2.7)] が大きい極限での h_{c1} を求めた。まず TGB 相のエネルギー F_{TGB} を求めよう。図 3.4 は 1 つの grain boundary を z 軸 (捩れ軸) 方向か ら見たものである。d は層の間隔、 l_d は screw dislocation の間隔 (同一 grain boundary 内) であ る。1 つの grain boundary を隔てて前後の層状部分は角度 α をなす。明らかに、

$$l_d = \frac{d}{2\sin\frac{\alpha}{2}} = \frac{2\pi}{2q_0\sin\frac{\alpha}{2}}$$
(3.11)

が成り立つ。システムサイズが $L_x \times L_y \times L_z$ とすると1つの grain boundary につき L_x/l_d 個の screw dislocation が存在する。従って、一つの dislocation が持つ (単位長さ当たりの) 弾性エネル ギー ϵ を

$$\epsilon \equiv (1/L_x L_y L_z) F_{el} \tag{3.12}$$

(但し F_{el} は系全体の弾性エネルギーで $F_{el} \equiv F_{layer} + F_{Frank}$ である。)

で定義すると1つの grain boundary につき、

$$\frac{L_x}{l_d}\epsilon = \frac{L_x L_y q_0 \epsilon \sin \frac{\alpha}{2}}{\pi} \tag{3.13}$$

だけ弾性エネルギーを損していることになる。一方、

$$\boldsymbol{n} = (\sin\theta(z), \ \cos\theta(z), \ 0) \tag{3.14}$$

と書けるから、

$$\nabla \cdot \boldsymbol{n} = 0 \tag{3.15}$$

$$\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} = \frac{d\theta}{dz} \tag{3.16}$$

$$\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n} = 0 \tag{3.17}$$

となるので、系のz軸方向のサイズ L_z が大きい極限で

$$F_{chi} = -h \left(\theta(z = L_z) - \theta(z = 0)\right) L_x L_y = -h(\frac{L_z}{l_b}) \alpha L_x L_y$$
(3.18)

であり (図 3.5)、grain boundary は L_z/l_b 個あると見積もることが出来る。また、 $\kappa \gg 1$ は Ψ



図 3.5: Ginzburg パラメータ $\kappa \to \infty$ における TGB 相の捩れ角のプロファイル。長さ l_b の層状部 分ではほぼ一定で、grain boundary で急激に α だけ変化する。

の相関距離が小さい極限に対応することから、grain boundary 部分で、 $|\Psi|$ の平衡値 $\sqrt{|\tau|/g}$ からの変化は無視できると考える。すると $F_{D.W.} = -(\tau^2/4g)V$ が言える。以上より熱力学極限 $(L_x, L_x, L_x \to \infty)$ で、

$$\frac{F_{TGB}}{V} = \frac{1}{V} \left(-\frac{\tau^2}{4g} L_x L_y L_z + \frac{L_x}{\pi} q_0 \sin \frac{\alpha}{2} \epsilon L_y \frac{L_z}{l_b} - V h \frac{\alpha}{l_b} \right)$$
$$= -\frac{\tau^2}{4g} + \frac{\epsilon q_0 \sin \frac{\alpha}{2}}{\pi l_b} - \frac{h\alpha}{l_b}$$
(3.19)

となる。 $h = h_{c1}(\tau)$ で $F_{TGB} = F_{SmA}$ より、

$$h_{c1} = \frac{q_0}{2\pi}\epsilon\tag{3.20}$$

となる。但し α は十分小さいとした。さて、次は ϵ の具体形を求めよう。強さがpの screw dislocation は、

$$\oint_C d\mathbf{s} \cdot \nabla u = pd \tag{3.21}$$

で特徴付けられる。 $v \equiv \nabla u$ として、系全体に $1, 2, \dots, r$ 個の dislocation があるとすると、

$$p(\mathbf{r}) = \int_{C} d\mathbf{S} \cdot \sum_{\alpha=1}^{r} \mathbf{p}_{\alpha} \int dl_{\alpha} \delta\left(\mathbf{r} - \mathbf{R}(l_{\alpha})\right)$$
(3.22)

$$(\nabla - iq_0)\Psi = -i\sqrt{\frac{|\tau|}{g}} (\boldsymbol{v} - \delta \boldsymbol{n}) \exp\left[iq_0 \left(\boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r} - \boldsymbol{u}\right)\right]$$
(3.23)

である。ここで $n = n_0 + \delta n$ (ただし $n_0 = e_y$) とおいた。2行目は式 (1.22) から分かる。ベクト ル p_{α} は方向も含めた dislocation の強さを表す。 $n = (\sin \theta, \cos \theta, 0) (\theta = \theta(x, y, z))$ とすると、

$$(\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 = (\partial_x \theta)^2 + (\partial_y \theta)^2 \equiv (\nabla_\perp \theta)^2$$
(3.24)

を得るから $K_1 = K_3 = K$ のとき捩れ角 θ が小さい極限で全エネルギーは F_{el}

$$F = \int d\mathbf{r} \left[-\frac{\tau^2}{4g} + \frac{B|\tau|q_0^2}{2g} \left\{ (v_x - \theta)^2 + v_y^2 + v_z^2 \right\} + \frac{1}{2} \left\{ K(\nabla_\perp \theta)^2 + K_2(\nabla_\parallel \theta)^2 \right\} - h\nabla_\parallel \theta \right]$$

$$\delta \mathbf{n} = (\sin \theta, \cos \theta - 1, 0) \simeq (\theta, 0, 0)$$
(3.25)

となる。式 (3.21)、式 (3.22) と Stokes の定理から、

$$\int_{S} d\boldsymbol{S} \cdot \nabla \times \boldsymbol{v} = d \int_{S} d\boldsymbol{S} \cdot \sum_{\alpha} \boldsymbol{p}_{\alpha} \int dl \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}(l))$$
(3.26)

が∀S で成立するから、

$$\nabla \times \boldsymbol{v} = d \sum_{\alpha} \boldsymbol{p}_{\alpha} \int dl \delta \left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}(l) \right)$$
(3.27)

となる。平衡条件は、

$$0 = \frac{\delta F}{\delta u} = -B \frac{|\tau|}{g} \nabla \cdot (\boldsymbol{v} - \theta \boldsymbol{e}_x)$$

$$0 = \frac{\delta F}{\delta \theta} = -B \frac{|\tau|q_0^2}{g} (v_x - \theta) - K \nabla_{\perp}^2 \theta - K_2 \nabla_{\parallel}^2 \theta$$
(3.28)

である。式 (3.28) 第1式から、あるベクトル m'を用いて、

$$\boldsymbol{v} - \boldsymbol{\theta} \boldsymbol{e}_x = \nabla \times \boldsymbol{m}' \tag{3.29}$$

と書ける。Fourier 変換して、

$$\boldsymbol{v} - \boldsymbol{\theta} \boldsymbol{e}_x = i \boldsymbol{q} \times \boldsymbol{m}' \tag{3.30}$$

$$\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{v} = \theta q_x \tag{3.31}$$

また、 $\hat{m}\equiv i m{q} imes m{v}$ とし、

$$\boldsymbol{v} \equiv \frac{\boldsymbol{q}}{q} \boldsymbol{v}_{\parallel} + \boldsymbol{v}_{\perp} \tag{3.32}$$

とqの平行成分と垂直成分に分ける。 $v = heta e_x + i q imes m'$ より、

$$\frac{\boldsymbol{q}}{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_{\parallel} = \theta \hat{q}_x \tag{3.33}$$

$$\boldsymbol{q} \times \boldsymbol{v}_{\perp} = -i\hat{\boldsymbol{m}} \tag{3.34}$$

を得る。 $B' \equiv (|\tau|/g)B$ とすると式 (3.28) の第2式は、

$$\left(Kq_{\perp}^{2} + K_{2}q_{\parallel}^{2} + B' \right) \theta = B'v_{x} = B' \left(\frac{q_{x}^{2}}{q^{2}} \theta + i \frac{(\boldsymbol{q} \times \hat{\boldsymbol{m}})_{x}}{q^{2}} \right)$$

$$\theta = \frac{1}{q^{2}K(\hat{\boldsymbol{q}}) + B'(1 - \hat{q}_{x}^{2})} iB' \left(\frac{\boldsymbol{q} \times \hat{\boldsymbol{m}}}{q^{2}} \right)_{x}$$

$$(3.35)$$

と書き換えられて θ が求まる。ここで $q^2 K(\hat{q}) \equiv Kq_{\perp}^2 + K_2 q_{\parallel}^2$ とした。以上を用いて F_{el} を求めよう。1本の dislocation (強さ p、方向 e_y)のみを考えると、

$$\nabla \times \boldsymbol{v} = p \boldsymbol{e}_{\boldsymbol{y}} \delta(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{z}) d \tag{3.36}$$

 $2\pi p \boldsymbol{e}_{y} \delta(q_{y}) d = i \boldsymbol{q} \times \boldsymbol{v} = i \boldsymbol{q} \times \boldsymbol{v}_{\perp} = \hat{\boldsymbol{m}}$ (3.37)

$$\boldsymbol{q} \times \hat{\boldsymbol{m}} = 2\pi p \boldsymbol{q} \times \boldsymbol{e}_y \delta(q_y) d \tag{3.38}$$

$$(\boldsymbol{q} \times \hat{\boldsymbol{m}})_x = -2\pi p q_z d\delta(q_y) \tag{3.39}$$

であるから、

$$\theta = -\frac{2\pi i p q_z B' d}{q^2 \left(q^2 K(\hat{q}) + B'(1 - \hat{q}_x^2)\right)} \delta(q_y)$$
(3.40)

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{q}}{q^2} q_x \theta + i \frac{2\pi (\boldsymbol{q} \times \boldsymbol{e}_y) p d}{q^2} \delta(q_y)$$
(3.41)

となる。また、

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left[B' \left| \mathbf{v} - \theta \mathbf{e}_x \right|^2 + K(q_\perp \theta)^2 + K_2(q_\parallel \theta)^2 \right]$$
(3.42)

である。括弧の中 $[\cdots]$ を × $L_y/2\pi$ とおく。式 (3.40)、式 (3.41)を代入すると、

$$= \frac{(2\pi)^2 B' p^2 d^2}{q^4} \delta(q_y) \left[-\frac{B' q_z^2}{q^2 K(\hat{\boldsymbol{q}}) + B'(1 - \hat{q}_x^2)} + q^2 \right]$$
(3.43)

を得る。ヤコビアンも含めた被積分関数は q_x , $q_z \to \infty$ で 0 にならないので積分は発散する。波数が大きな極限は空間的に小さい構造に対応する。ここで dislocation のコア部分では Ψ の位相が不連続に変化するので中心では位相は定義できない。従って $|\Psi| = 0$ となる。この領域は Ψ の相関距離 ξ ほどの大きさを持っている。ところが今は $\xi \to 0$ の極限を考えているので空間の至る所で $|\Psi| = \sqrt{|\tau|/g}$ と仮定している。このために積分は発散する。従って、screw dislocation の半径 ξ のコア部分を除いて積分するためにカットオフ ξ^{-1} を導入し

$$F_{el} = \frac{L_y}{2(2\pi)^4} \int dq^3 \left[\right]$$

= $\frac{L_y B' p^2 d^2}{16\pi^2} \int_0^{2\pi} d\gamma \ln \left[\frac{\lambda^2 K(\gamma) + \xi^2 K_2 \sin^2 \gamma}{\xi^2 K_2 \sin^2 \gamma} \right]$ (3.44)

を得る。ここで Ψ の相関長 $\xi = \sqrt{B/|\tau|}$ 、配向ベクトルの進入長 $\lambda = \sqrt{K_2 g/B|\tau|q^2}$ を用いた [式 (2.5),式 (2.6)]。書き直すと、

$$F_{el} = \frac{L_y B' p^2 d^2}{4\pi} \ln \frac{\lambda}{\xi} + \frac{B' p^2 d^2}{16\pi^2} \int_0^{2\pi} \ln \left[\frac{K(\gamma)}{K_2 \sin^2 \gamma + \xi^2 / \lambda^2} \right]$$
(3.45)

である。今は $\kappa \equiv \lambda/\xi \gg 1$ なので第1項が支配的になり、

$$F_{el} = \frac{L_y B' p^2 d^2}{4\pi} \ln \frac{\lambda}{\xi}$$
(3.46)

と、超伝導体での結果と一致する。従って、単位長さのエネルギー ϵ_{screw} は、

$$\epsilon_{screw} = \frac{B' p^2 d^2}{4\pi} \ln \frac{\lambda}{\xi} \tag{3.47}$$

となる。screw dislocation のエネルギーが dislocation の強さ p の 2 乗に比例することから、1 つ の強さ $p = p_0$ の dislocation は分裂して 1 個当たり p = 1 の p_0 個の dislocation になった方がエネ ルギー的に安定である。このことから、全ての渦糸をp = 1として式(3.6)を導いた議論は正当化される。従って式(3.20)より下部臨界カイラリティは、

$$h_{c1} = \frac{B'q_0 w^2 d^2}{8\pi^2} \ln \kappa$$
$$= \frac{B'q_0 d^2}{8\pi^2} \ln \kappa$$
(3.48)

となり式 (3.10) から、

$$\frac{h_{c1}}{h_c} = \frac{1}{\sqrt{2\kappa}} \ln \kappa \tag{3.49}$$

となる。

3.1.3 上部臨界カイラリティ $h_{c2}(\tau)$

次に上部臨界カイラリティh_{c2}を求めよう。自由エネルギーは式 (3.25)を求める場合と同様に して

$$F = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\tau}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{4} |\Psi|^4 + \frac{B}{2} |(\nabla - iq_0\mathbf{n})\Psi|^2 + \frac{1}{2} \left[K(\nabla_\perp\theta)^2 + K_2(\nabla_\parallel\theta)^2 \right] - h\nabla_\parallel\theta \right]$$
(3.50)

である。コレステリック相から TGB 相に転移するのは $\Psi = 0$ から $\Psi \neq 0$ に平衡状態が移るときである。即ち自由エネルギーの 2 階変分 $\delta^2 F/\delta \Psi^2$, $|_{\Psi=0}$ が正定値を持たなくなるときである。従って相転移点を求めるには

$$\frac{\delta^2 F}{\delta \Psi(\boldsymbol{r}) \delta \Psi(\boldsymbol{r}')} = \frac{1}{2} \left(\tau + g |\Psi|^2 - B \left(\nabla - iq_0 \boldsymbol{n} \right)^2 \right) \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}')$$
(3.51)

の固有値を調べればいい。相転移近傍で $|\Psi| \ll 1$ より $g|\Psi|^4$ を無視し固有値を E/2 として、

$$-B\left(\nabla - iq_0\boldsymbol{n}\right)^2 \Psi = (E - \tau)\Psi \tag{3.52}$$

を得る。これは*n*をベクトルポテンシャルと見ると、磁場中の自由粒子の運動を記述するSchrödinger 方程式と見ることができる。TGB-コレステリック転移点近傍より、

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}_c = \left(\sin\frac{h}{K_2}z, \cos\frac{h}{K_2}z, 0\right) \tag{3.53}$$

と書くことができる。すると式 (3.52) の gradient 項は、

$$\left(\nabla - iq_0\boldsymbol{n}\right)^2 \Psi = \left(\nabla^2 - q_0^2 - 2iq_0\boldsymbol{n}_c \cdot \nabla\right) \Psi \tag{3.54}$$

ここで、 捩れ軸 (*z* 軸) 方向の依存性に着目するために、 *xy* 方向には平面波展開して微分演算子を 定数に変える:

$$\Psi \equiv \phi(z) \exp(i\boldsymbol{q}_{\perp} \cdot \boldsymbol{r}) , \quad \boldsymbol{q}_{\perp} \equiv q_{\perp} (\sin \eta, \cos \eta, 0)$$
(3.55)

として、

$$-B\left(\partial_z^2 - q_{\perp}^2 - q_0^2 + 2q_0q_{\perp}\cos(\frac{h}{K_2}z - \eta)\right)\phi = (E - \tau)\phi$$
(3.56)

となる。ここで、TGB-コレステリック転移が起こるのは、固有値 E が正から負になるものが存在するときなので、最小固有値が0になるときを見ればよい。従って、ポテンシャル項 $-2q_0q_{\perp}\cos((h/K_2)z - \eta)$ については、その底 $z = -K_2\eta/h + 2\pi(l + 1/2)$ ($l \in \mathbb{Z}$)まわりのみを調べればいい:

$$\delta z \equiv z + \frac{K_2}{h}\eta - 2\pi(l + \frac{1}{2}) \tag{3.57}$$

として δz について展開する。

$$\left(\partial_z^2 - \frac{2h^2\delta z^2 q_0 q_\perp}{K_2 \ 2} + \delta z^2\right)\phi = \left((q_0 - q_\perp)^2 - \frac{1}{B}(E - \tau)\right)\phi \tag{3.58}$$

これは調和振動子の Schrödinger 方程式と同じで、

$$\frac{1}{B}(E-\tau) - (q_0 - q_\perp)^2 = \omega(n + \frac{1}{2}) \left(\omega \equiv \frac{h}{K_2} \sqrt{q_0 q_\perp}\right)$$
(3.59)

$$\phi(z) = H_n(\rho x) \left(\rho = \left(\frac{h^2 q_0 q_\perp}{K_2^2}\right)\right)$$
(3.60)

である。 H_n は n 次の Hermite 多項式である。最小の E は n = 0 でとるので、

$$E = \tau + B \left(q_0 - q_\perp \right)^2 + \frac{Bh}{2K_2} \sqrt{q_0 q_\perp}$$
(3.61)

で $h/K_2 = k_0 \ll q_0$ より $E(q_{\perp})$ の最小値は $q_{\perp} \sim q_0$ でとる。そこで $q_{\perp} \equiv q_0 + \delta$ として δ につい て平方完成してやると E の最小値は、

$$E \simeq \tau + B\delta^{2} + \frac{Bhq_{0}}{2K_{2}} \left(1 + \frac{\delta}{2q_{0}} - \frac{\delta^{2}}{8q_{0}^{2}} \right)$$

$$\geq \tau - \frac{Bh^{2}}{64K_{2}^{2} \left(1 - \frac{h}{16K_{2}q_{0}} \right)} + \frac{Bq_{0}}{2K_{2}}h \qquad (3.62)$$

のようになる。これが $h = h_{c2}$ で0になることから、

$$Bh_{c2}^{2} + 4K_{2}h_{c2}\left(8Bq_{0} - \frac{\tau}{q_{0}}\right) + 64K_{2}^{2}\tau = 0$$
(3.63)

を得る。 $\tau \rightarrow 0$ で $h_{c2} \rightarrow 0$ となるべきだから

$$h_{c2} = \frac{2K_2}{B} \left[\frac{\tau}{q_0} - 8Bq_0 + \sqrt{\frac{\tau^2}{q_0^2} - 32\tau B + 64B^2 q_0^2} \right]$$
(3.64)

である。 $\tau \simeq 0$ で、

$$h_{c2} \simeq \frac{2K_2 |\tau|}{q_0 B} \tag{3.65}$$

となり h_{c1} のときと同様に変形して、

$$h_{c2} = \sqrt{2\kappa}h_c \tag{3.66}$$

となる。従って、TGB 相が平衡状態として存在できるのは $h_{c1} < h_c < h_{c2}$ 、即ち $\kappa > 1/\sqrt{2}$ のときに限る。これは超伝導体の渦糸格子が存在するための条件と一致する (2.1 節参照)。

3.2 TGB 相の実験

この節では TGB 相の初の実験的検証 [24] の以後に行われた、TGB の相転移と構造についての 実験結果を時代順に紹介する。

3.2.1 TGB 相の検証と構造解析

Srajer らは高解像度 X 線で TGB の構造を調べた [26]。物質は

 $1-methylheptyl-4' - \left\lfloor \left[(4'' - tetradecyloxyphenil) propioloyl \right] - oxy \right\rfloor biphenyl-4 - carboxylate (+14P1M7)$

を用いた。この物質の相系列(温度変化による相の遷移)は Goodby ら [24] によって

 SmC^* -(90°C)- TGB -(94°C)- Iso

と報告されている。SmC*とは、液晶分子が、層の法線方向からの傾き角を一定に保ったまま層の 法線方向に螺旋秩序を持つ相である [4]。



図 3.6: 螺旋構造の周期 λ_m の温度変化 [26]。高温になるほどカイラリティの効果が卓越すること が分かる。

Srajer らは螺旋構造を見るために円偏光の透過率からピーク波長 λ_m を求めた (図 3.6)。また、層間隔 $d \simeq 2\pi/0.146$ Å $\simeq 43$ Å を求め、 [2] の結果 $l_b \simeq l_d$ を用いて、層状部分の長さ l_b と、同一 grain boundary 内の dislocation の間隔 l_d を $l_b \simeq l_d \simeq 185$ Å と求め、捩れ角 $\alpha \simeq 13^\circ$ を報告した。

3.2.2 転位次数とNL*相

これより転移次数についての報告が続く。とくに 1993 年に Kamien らが NL*相を予言してか ら [12]、それを実証する仕事が続いた。Chan らは nFBTFO₁M₇ (n = 8, 9, 10, 10.5, 11, 12, 13)(図 3.7 の左)を用いて熱量測定を行った [13]。結果は確かに TGB 相とコレステリック相の間にもう 1 つの新しい相が存在することを示唆している (図 3.8)。超伝導体の相図とも定性的にほぼ一致して いる (図 3.9)。


図 3.7: 実験 [13]、[14] で用いられた液晶分子の構造。左が nFBTFO1M7 で右が nF2BTFO1M7 で ある。nが大きくなるほど鏡像対称性を大きく破るから、カイラリティが大きくなることが分かる。





図 3.8: 実験で得られた相図 [13]。実線は1次転移を表 図 3.9: 超伝導体の相図 [13]。実線と点線の し破線は2次転移を表す。点線で示した箇所では比熱 意味は図3.8と同様である。液晶と定性的に の発散は見られず極大になっている。超伝導体の相図 と同じトポロジーになっていることが分かる。

対応していることが分かる。

3.2.3 N*-NL*転移付近での比熱測定

Navailles らは nF₂BTFO₁M₇ (n = 9, 10, 11, 12)(図 3.7 の右) で熱量測定をして相転移を調べ た[14]。得られた相図 (図 3.10) はほぼ図 3.8 と変わらない。彼らは NL*相と N*相の転移を詳しく 調べた。その結果(図3.11)、測定の範囲内で比熱が発散していないことが分かり2次転移よりも 更に高次の転移、もしくは厳密な意味での相転移ではないことが示唆された。

TGB 相と NL*相の commensurate 性、incommensurate 性 3.2.4

Navailles らは物質は $nF_2BTFO_1M_7$ (n = 10) を用いて X 線散乱で相の構造を調べた [15]。相系 列は、同じく Navailles ら [14] の熱量測定から、

 SmC^* -(99.7°C)- TGB_A -(102.85°C) -NL* -(106.71°C)- N*

と求められている。これを用いて対応する温度範囲で TGB から N*の間で X 線解析を行った。

その結果 TGB 相では $\alpha = 2\pi/46 \simeq 7.8^\circ, l_b = 20.8$ nm, $l_d = 27.8$ nm ($\longrightarrow l_b/l_d \simeq 1$ で理論 [2] と一致) を得た。層状部分の傾きに対応して現れる散乱パターンは、同一円周上に等間隔に 46 個のスポッ トが並ぶ (図 3.12)。このことから、層状部分は捩れ軸方向に 46 個進むと元の層状部分と傾きが一 致することが分かる。このような構造を commensurate という。一方、NL*では、散乱スポットは 円周上に均一に分布していて、 α は 2π /無理数 であることが分かる。この意味で incommensurate



同じ位置関係になっている。

図 3.10: 熱量測定で得られた相図 [14]。図 3.8 と 図 3.11: NL*相と N*相間で転移するときの比熱 の振る舞い[14]。



図 3.12: T = 101.4°C(TGB 相に対応) での X 線の散乱パターン [26]。円上に見られるスポットが 傾きあった層状部分に対応する。46個のスポットが見られることから、46個の層状部分を隔てて 捩れ角が 360° 回って元に戻る (commensurate な) 構造であることが分かる。

と言うことにする。こうして Navailles らは TGB-NL*相転移を、commensurate-incommensurate 相転移と捉えることも出来ることを述べた。



図 3.13 複数の実験から予想される典型的な相図。

3.2.5 まとめ

以上の実験をまとめるとTGB、NL*相を含めた相図は一般的に図 3.13 となることが示唆される。

3.3 grain boundaryの構造

前節のように TGB 相の相転移や大まかな性質 (特徴的な長さ d, l_b , l_d など) は実験で求めるこ とが出来て、理論と実験の比較が出来る。ところが grain boundary 部分での数 nm スケールの層 の構造は現在のところ測定はされていない。一方、理論的には解析計算またはシミュレーションに よって研究が進められてきた。3.3.1 小節では、捩れ角 $\alpha \rightarrow 0$ の極限で grain boundary の形状が 極小曲面という曲面と一致することを示した Kamien らの仕事 [27] を、3.3.2 小節では Frank 弾性 係数 K_i (i = 1, 2, 3)[式 (1.3)] の比を変えたときの grain boundary の構造変化を研究した Kralj らの結果 [29] を簡単に紹介する。

3.3.1 grain boundary と極小曲面

2.1 節で TGB 相の grain boundary では screw dislocation が列を成していると説明した。dislocation 間が十分に ($\Psi(\mathbf{r})$ の相関長 ξ より) 離れていれば、screw dislocation の列は単純に個々 の dislocation が作る場の線形重ね合わせで表現できると考えてよい (LSD(Linear stack of Screw Dislocations))。その結果、レイヤーの形状は grain boundary においては捩れ角 $\alpha \simeq 0$ の極限で Scherk の第一曲面 (図 3.14)



図 3.14 Scherk の第一曲面の概形。極小曲面のひとつである。

$$\exp\left(zq_0\sin\alpha\right) = \frac{\cos\left(q_0N_-\cdot r\right)}{\cos\left(q_0N_+\cdot r\right)} \tag{3.67}$$

$$\boldsymbol{N}_{+} = \left(\sin\frac{\alpha}{2}, \cos\frac{\alpha}{2}, 0\right) \tag{3.68}$$

$$\boldsymbol{N}_{-} = \left(-\sin\frac{\alpha}{2}, \cos\frac{\alpha}{2}, 0\right) \tag{3.69}$$

と一致することが Kamien らによって示された [27]。



図 3.15: 螺旋構造を持つ極小曲面 [28]。ヘリコイ図 3.16: カテノイド (懸垂面) と呼ばれる極小曲ドと呼ばれ、単一の screw dislocation の層の形状面 [28]。上から下の底面に移る過程で横方向の半はこれと似た形になると考えられている [27]。径を小さくすることで、表面積を最小化している。

ここで極小曲面について簡単に説明する。数学的な極小曲面の定義は、「境界を固定したときに、 表面積が最小になる曲面」である。曲面を張る境界によって極小曲面の形は多種多様であり(図 3.15、図 3.16)、Scherkの第一曲面は、互いにねじれた2つの層が結合する場合の極小曲面である。 物理的には、これは曲面の曲げ弾性エネルギー(図 1.15)を最小化することに相当する。身近な例 では石鹸膜の形状が極小曲面になる。もし層の形状が極小曲面からずれたときには膜の曲げ弾性以 外の効果が関係していると考えられる。液晶の場合には、層状秩序(層間隔を一定に保つ)や捩れ の強さなどによって極小曲面からずれる可能性がある。

3.3.2 Frank 弾性による screw dislocation の構造の変化

Kralj らは Landau-de Gennes モデルを拡張し (1.4 節参照)、ネマティック秩序も考慮に入れたモ デル、

$$f(\mathbf{r}) = f_N^{loc}(\mathbf{r}) + f(\mathbf{r})_N^{non} + f(\mathbf{r})_{sm}^{loc} + f(\mathbf{r})_{sm}^{non} + f_{Coupl}(\mathbf{r})$$
(3.70)

$$f_N^{loc} = a_N (T - T_N) \frac{s^2}{2} - b_N \frac{s^3}{3} + c_N \frac{s^4}{4}$$
(3.71)

$$f_N^{non} = \frac{1}{6} \left[k_{\parallel} (\boldsymbol{n} \cdot \nabla s)^2 + k_{perp} (\boldsymbol{n} \times \nabla s)^2 \right] + \frac{s^2}{2} \left[k_1 (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + k_2 (\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n})^2 + k_3 (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 \right]$$
(3.72)

$$f_{sm}^{loc} = \gamma_{\parallel} \left| \left(\boldsymbol{n} \cdot \nabla - iq_0 \right) \psi \right|^2 + \gamma_{\perp} \left| \boldsymbol{n} \times \nabla \psi \right|^2, \qquad f_{Coupl} = -Ds |\psi|^2$$
(3.73)

を用いて、捩れ角 $\alpha = 0$ での単一の screw dislocation のコア構造を調べた [29]。但し、 ψ は複素 場、n は配向ベクトルである。s はネマティック-等方 (NI) 相転移のモデルに対応するネマティック オーダーパラメータ (1.4.1 節の S に対応、小さいほど配向ベクトル n の揺らぎが大きい)。 f_N^{loc} 、 f_N^{non} の第1,2項は NI 界面での n の方向を決める (k_{\parallel} 、 k_{\perp} は各々の分子の種類の性質によって決 まる。) f_{sm}^{loc} は F_{layer} を n の平行、垂直成分に分けたもので、 $\gamma_{\perp} = \gamma_{\parallel}$ で F_{layer} (式 (1.23)) と 同じ形になる。Kralj らはこのモデルを数値的に最小化した。

結果:

コアの構造には k_i (i = 1, 2, 3)の比に応じて次の 3 つがある。以下に screw dislocation からの 距離による物理量の変化を示す。但し、 ϵ は ψ の絶対値とし、層状秩序の強さを表すのでスメク ティックオーダーパラメータという。また ϑ を n と screw dislocation のなす角とする。

A. $k_2 \sim k_3 \gg k_1$ のとき

A-1. double twist $\mathbf{m} (\mathbf{\boxtimes} 3.17)$

配向ベクトル場 n と screw dislocation がなす角 ϑ が、screw dislocation に近いほど小さくなっ て中心部分では 0 になっている。これは 2.2.2 小節の double twist の構造に他ならない。 $\rho \rightarrow 0$ で ネマティックオーダーパラメータ s は有限でスメクティックオーダーパラメータ ϵ は 0 になるので、 コア領域は局所的にネマティック構造になっていることが分かる。層の形状はヘリコイド (図 3.15) と一致している。

A-2. 古典解 (図 3.18)

このパターンはそれ以前の Loginov らの解析計算 [30] の結果と一致する。従ってこれを古典 解という。

 $\rho \to 0$ で s も ϵ も 0 になっているので、コア領域では局所的に等方的であることが分かる。層の形状はヘリコイド (図 3.15) と一致している。

B. $k_3 \sim k_1 \sim k_2$ のとき (崩壊解,図 3.19)

double twist 解も古典解も層の形状がヘリコイドと一致するのに対して、
$$k_3 \sim k_1 \sim k_2$$
の場





図 3.18: $k_2 \sim k_3 \gg k_1$ の場合のもう1つの 解 [29]。線の種類と物理量の関係は図 3.17 と同じ である。 ρ の小さい領域で ϑ の値はバルク $\rho \rightarrow \infty$ の値と殆ど同じである。このパターンはそれ以前 の Loginov らの解析計算 [30]の結果と一致する。 従ってこれを古典解という。



図 3.19: $k_3 \sim k_1 \sim k_2$ の場合の解 [29]。 ρ は screw dislocation からの距離。実線は層のヘリコイド (図 3.15) とのズレ (screw dislocation の方向のズレを測り、層の間隔で規格化した)。点線のうち、値が大きい方が s、小さい方が ϵ である (どちらもバルクの値で規格化した)。コア部分で層がヘリコイドからズレていることが分かる。この意味で崩壊解という。図 3.17、図 3.18 ではヘリコイドからのずれは無い。

合はコア領域でヘリコイドからズレている。

このように Frank 弾性係数の比を変化させることで screw dislocation の構造が変化する。

3.4 他の物質における TGB 構造

冒頭で述べたとおり TGB の構造は液晶に限らず他の系でも見られる。その中から高分子系 (3.4.1 小節) と反応拡散系 (3.4.2 小節) について紹介する。

3.4.1 高分子系での TGB 構造

Duque [31] らは高分子 (ブロックコポリマー) 系で SCFT(Self-Consistent Field Theory) [33] を 用いて grain boundary の構造を調べた。2種類の高分子が層状構造をなしている状態において、 外からひねりを加えると TGB 構造が現れ (図 3.20)、これは実験でも確認されている [32]。この系



図 3.20: 高分子系での TGB 構造の模式図。2 つの異なる色は異種の高分子を表す。層状構造に外からひねりを加えて TGB 構造を作る。

は、各空間点 r での、片方の種類の高分子の体積分率 $\phi(r)$ で特徴付けることが出来る。従って、 2 つの高分子のドメインを横切る面 (IMDS、Intermaterial Dividing Surface) では $\phi = \frac{1}{2}$ を満た す。Duque らは、この IMDS と Scherk の第一曲面、及び、LSD の作る層構造を比べた。評価積分 として、

$$I_s = \int_{\boldsymbol{r}_s \in S} d\boldsymbol{r}_s \left(\phi - \frac{1}{2}\right)^2 \tag{3.74}$$

と

 $I'_{s} = [S \ge \text{IMDS} \ \text{cmstable} a \text{$

を用いた。ただし *S* は比較の基準とする曲面で Scherk の第一曲面や LSD などを選ぶ。もし、IMDS と *S* が一致すれば I_s も I'_s も 0 になる。従って、 I_s や I'_s が大きいほど IMDS と *S* がズレている ことが分かる。捩れ角 (α とする) によってどのようにズレが変化するのかを調べた。

求めた結果が図 3.21 である。左側が I_s のプロット。右側が I'_s のプロットである。どちらの方法 でズレを見積もっても、捩れ角 α が小さくなると、Scherk の第一曲面からも LSD からも大きくズ レることが分かる。Scherk の第一曲面からズレる理由は、 α が小さいと式 (3.68) から $x \ge z$ の距離スケールが $\mathcal{O}(\alpha^{-1})$ で発散するのに対し、高分子の相関長は捩れ角度によって変わらない。従って、2 つの層の形状の差が大きくなると考えられる。

また、Kamien ら [27] によって α が小さいところでは Scherk の第一曲面と LSD が一致することから、LSD と IMDS がズレることも説明できる。



図 3.21: 式 (3.74)、式 (3.75) による Scherk の第一曲面 ()と LSD()からのずれ。 捩れ角 α が 小さいほどずれが大きくなる傾向がある。

3.4.2 反応拡散系での TGB 構造

反応拡散系とは、主に空間的な広がりを持つ化学反応系で物質の反応と拡散が同時に起こる非平 衡系として古くから研究されてきた [35]。特に拡散によって引き起こされる空間パターンをチューリ ング・パターンと呼ぶ。Wit らは化学反応系でしばしば用いられる Brusselator というモデル [36]、

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A - (B+1)X + X^2Y + D_X \nabla^2 X$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2Y + D_Y \nabla^2 Y$$
(3.76)

で TGB 構造が現れることを数値的に示した [34]。 $X \ge Y$ は反応過程の物質の濃度、A、B は定数、 D_X 、 D_Y はそれぞれ X、Y の物質の拡散係数である。シミュレーションでは xy 方向に周期境界条件、z 方向には開放端境界条件 (Neumann 条件)を用いた。 $X \ge Y$ の空間分布が層状構造を持つパラメータ領域で、t = 0 で $X(r) \ge Y(r)$ にランダムな値をとらせた初期条件で式 (3.76) に従って時間発展させた結果、しばしば 2 つの層が互いに捩れあって接続する TGB 構造が現れることを報告した。



図 3.22: Scherk の第一曲面を初期値に設定して時間発展させたときのパターンの様子。図の底面上 が x 軸、y 軸で垂直方向が z 軸である。曲面は X = 4.5 の等値面である。パラメータは A = 4.5、 B = 7.2、 $D_X = 2$ 、 $D_Y = 16$ をとった。

また Scherk の第一曲面を初期値にして時間発展させた結果、やはり同様の TGB 構造が得られた (図 3.22)。このことから、Brusselator(式 (3.76)) には欠陥を消滅させずに安定化させる効果が あることが考えられる。また、高分子系 (前小節)のように外から捩らずに自発的に TGB 構造が 現れることも液晶系と共通していて興味深い。

3.5 本研究の目的

これまで述べたことから、本研究では次の2点について研究を行った。

A. grain boudary の構造解析

TGB 構造は、液晶に限らず高分子系 [31]、反応拡散系 [34] などにおいても現れる一般的な構造で あり、Scherkの第一曲面 (極小曲面) とのズレは、層の曲げ弾性以外の寄与がどのように効いている かにより決定される。私はその寄与の中でも、捩れ角 α と温度 τ に対する依存性を調べることにし た。捩れ角 α が大きいところはカイラリティが大きい領域に対応し、そこでは 2.2 節、2.3 節で紹介 した複雑な相が現れる。捩れが大きいときの grain boundary の構造を知ることは、TGB 相より更 に複雑な高次構造の理解の基礎になる。捩れ角 $\alpha \to 0$ の極限で有効な Kamien らの LSD 近似 [27] では扱うことの出来ないパラメータ領域である。また、温度が変化すると Landau-de Gennes モデ ル (式 (1.23))の $|\Psi|$ が変化する。これは即ち層状秩序の強さを変化させていることに他ならない。 従って、温度で層状秩序と螺旋秩序の比を変えることが出来る。これは、Frank 弾性係数の比を変 えた Kralj らの研究 [29] とは別の切り口で、screw dislocation の構造を調べることになる。

B. TGB-コレステリックの相転移

本研究でのシミュレーションは、熱揺らぎを効果的に取り入れた Monte Carlo シミュレーションではないので揺らぎの効果によって実現されると考えられている NL*相は実現できない。

しかしながら、Renn-Lubenskyの理論計算 [2] と比較することで、シミュレーションの妥当性を 評価できる。この点を念頭において TGB-Cholesteric 相転移の転移次数と、相転移付近での相図 を求めた。

第4章 数値シミュレーション

前章で述べた本研究の目的を達成するための数値シミュレーションの方法を本章で解説する。TGB は3つの長さからなる周期構造であり、シミュレーションを行う系(以下、シミュレーションボッ クスと言う)のサイズと3つの周期を合わせる必要がある。そのための境界条件の例として過去の 研究を4.1節でレビューする。本研究で用いる境界条件は4.2節で述べ、それに関連して初期条件 についても説明する。次に平衡状態を求めるために本研究で用いる手法を4.3節で述べる。格子の 形による非等方性を最小限に抑える差分化スキームを4.4節で解説し、最後に本研究で用いたパラ メータを4.5節で示す。

4.1 境界条件の問題と従来の手法



図 4.1: 0 < x < L_xのシミュレーションボックスで周期境界条件を用いた場合。破線で表した空間 秩序は境界条件という外的要因により再現することが出来ない。

一般に、複数の特徴的な周期を持つ系に周期境界条件の適用を試みると、系が有する全ての周 期とシミュレーションボックスのサイズを合わせなければ系の持つ構造を再現することは出来ない (図 4.1)。しかし、もともと系の構造を知るためにシミュレーションを行うことが多いため、特徴 的な長さが予め分かっていることは少なく、シミュレーションボックスのサイズを決定することは 難しい。従って、計算物理学において境界条件の問題は大変重要であり今までに多くの解決策が提 案されてきた。更には、同一方向に特徴的な長さが複数あって、それらが無理数比であるときには どのようにしても周期境界条件では再現できない。本研究の TGB 構造も以下の 3 つの特徴的長さ 周期を持つ (図 4.2):

A. 層間隔 d

B. 層状部分の長さ *l*_b



図 4.2 TGB の構造の模式図。3 つの特徴的長さを含むことが分かる。

C. 同一 grain boundary 内の screw dislocation の間隔 l_d

更に、隣り合った各層状部分は角度 α で傾いているので、ある方向への特徴的な層の周期は $d, d/\cos \alpha, d/\cos 2\alpha, \cdots$ と無理数比となるので incommensurate 系と捉えることもできる。この ような境界条件の問題に対して現在までに考え出されてきた処方箋を紹介する。

4.1.1 シミュレーションボックスの形状を調節する方法



図 4.3: シミュレーションボックスの図。ベクトル a,b,c をバルクの秩序に合うように変化させる。

体積 V を固定したシミュレーションでは、系の特徴的長さとシミュレーションボックスのサイズの不整合により、シミュレーション結果にシステムサイズの影響が出てくる。そこで、発想を逆転させて体積と共役な圧力を一定にして体積とその形を可変にしたシミュレーションスキームを考えよう。Andersen [37] は直方体の辺の長さのみを可変にしたが、Parrinelloらは直方体を平行六面体の範囲まで変形できるようにした [38]。シミュレーションボックスの3辺を列ベクトル a, b, c で特徴付ける (図 4.3)。行列 h を、

$$\boldsymbol{h} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{a} & \boldsymbol{b} & \boldsymbol{c} \end{pmatrix} \tag{4.1}$$

で定義し、Lagrangian

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_v + \frac{w}{2} Tr(\dot{\mathbf{h}} \, \dot{\mathbf{h}}) - p\Omega \tag{4.2}$$

に従って周期境界条件の下で h を変化させる。但し \mathcal{L}_v は V = -定 のときの Lagrangian で、粒子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーが含まれる。シミュレーションボックスの体積 Ω は $\Omega = (a \times b) \cdot c$ である。W は h に対する無次元化した質量である。式 (4.2) と同様の形は Nose-Hoover 法 [39] による温度一定のシミュレーションでも見ることができる。粒子の座標と速度は r = hs、v = hs で書ける。ここに s は、

$$\boldsymbol{s} = \begin{pmatrix} \boldsymbol{\xi} \\ \boldsymbol{\eta} \\ \boldsymbol{\zeta} \end{pmatrix} \tag{4.3}$$

であり、 ξ 、 η 、 ζ はシミュレーションボックスを変形する前の xyz座標で $0 < \xi$, η , $\zeta < 1$ である。 Parrinello らは MD(分子動力学法) についての方法を開発したが、本研究は密度等の場についての シミュレーションである。J. L. Barrat らは自己無撞着場理論 (SCFT) にこれを拡張した [40]。こ れは本研究での Ginzburg-Landau(GL) モデルに適応することも可能である。しかし、先ほど述べ たように TGB 構造は実質的に incommensurate 系なので、どのようにシミュレーションボックス を調節しても周期境界条件と両立させることは出来ない。

4.1.2 PML 境界条件

境界条件が問題になるのは、分子やソフトマターのシミュレーションのみではない。音響学、地 震波の伝播、散乱の問題でも古くから様々な境界条件が考案されてきた。特に広く用いられている のが PML(Perfectly Matched Layer)境界条件である [41]。これは、系の境界の外にオーダーパラ メータを減衰させる壁を置いて系の境界とバルクを滑らかにつなぐことで、壁の影響を最小限にす る方法である (図 4.4)。



図 4.4: PML 境界条件のアイデアを示した。システムの外側にオーダーパラメータの変化を吸収す るような壁を設ける。

基礎方程式は弾性波に対する密度と応力の時間発展方程式

$ ho \partial_t \boldsymbol{v}$	=	$ abla \cdot \boldsymbol{\sigma}$	(4.4)

$$\partial_t \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{c} : \nabla \boldsymbol{v}$$

$$\tag{4.5}$$

である。但しcは弾性係数を表す行列で、 $A: B \equiv A_{ij}B_{ji}$ である。境界法線nの平行成分と垂直 成分を分けるために、 $\nabla = n\partial_n + \nabla_{\parallel}$ として式 (4.5) を Fourier 変換すると、

$$iw\rho v = n \cdot \partial_n \sigma + \nabla_{\parallel} \cdot \sigma$$
 (4.6)

$$iw\sigma = \mathbf{c}: \mathbf{n}\partial_n \mathbf{v} + \mathbf{c}: \nabla_{\parallel} \mathbf{v}$$
 (4.7)

を得る。n方向の座標をnとする (図 4.4)。向きはn < 0が系の内部。n > 0が系の外部となるようにする。nの代わりに次の \tilde{n} を使う:

$$\tilde{n} = n - \frac{i}{w} \int_0^n I(s) ds \quad \left(I(s) = \begin{cases} 0 & (n < 0) \\ > 0 & (n > 0) \end{cases} \right)$$
(4.8)

これより、

$$\frac{\partial \tilde{n}}{\partial n} = 1 - \frac{iI(n)}{w} \tag{4.9}$$

$$\frac{\partial n}{\partial \tilde{n}} = \frac{1}{1 - \frac{iI}{w}} = \frac{iw}{iw + I} \tag{4.10}$$

となる、そして式 (4.7) の *n* を *ñ* に変えて

$$i\rho w v = \tilde{n} \cdot \partial_{\tilde{n}} \sigma + \nabla_{\parallel} \sigma$$

$$(4.11)$$

$$i\boldsymbol{w}\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{c}: \tilde{\boldsymbol{n}}\partial_{\tilde{\boldsymbol{n}}}\boldsymbol{v} + \boldsymbol{c}: \nabla_{\parallel}\boldsymbol{v}$$

$$\tag{4.12}$$

を用いて計算するとしよう。これはどのような意味か? もし壁に垂直に進む平面波 $\exp(-ik\tilde{n}\cdot r)$ が PML を通ると $\exp\left(-ikn\cdot r - (k/\omega)n\cdot r\int_0^n I(s)ds\right)$ となり、 \exp の肩の第 2 項がダンピングファクターになる (しかもバルクでは I(s) = 0 より式 (4.5) と一致。) こうして、系の外で物理量が減衰していくスキームを得ることができた。 $\partial_{\tilde{n}} = (\partial n/\partial \tilde{n})\partial_n$ より、

$$iw\rho \boldsymbol{v} = \frac{\partial n}{\partial \tilde{n}} \tilde{\boldsymbol{n}} \cdot \partial_n \boldsymbol{\sigma} + \nabla_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

$$(4.13)$$

$$iw\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial n}{\partial \tilde{n}} \boldsymbol{c} : \tilde{\boldsymbol{n}} \partial_n \boldsymbol{v} + \boldsymbol{c} : \nabla_{\parallel}$$
(4.14)

を計算することとなる。もう少し分かりやすく整理しよう。 $\sigma \equiv \sigma^1 + \sigma^2$ 、 $v \equiv v^1 + v^2$ として式 (4.10) より式 (4.14) は実時間で書き直して以下のように変形できる:

$$(\partial_t + I)\rho \boldsymbol{v} = \tilde{\boldsymbol{n}} \cdot \partial_n \boldsymbol{\sigma} \tag{4.15}$$

$$\partial_t \rho \boldsymbol{v} = \nabla_{\parallel} \cdot \boldsymbol{\sigma} \tag{4.16}$$

$$(\partial_t + I)\rho\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{c}: \tilde{\boldsymbol{n}}\partial_n \boldsymbol{v} \tag{4.17}$$

$$\partial_t \boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{c} : \nabla_{\parallel} \boldsymbol{v} \tag{4.18}$$

を得る。したがって系の外では $I \ge 0$ より時間的に見ても $v \ge \sigma$ は減衰していく。システムの中心から放射状に広がるパターン (音波や散乱など)であればこの方法が有効である。しかし、層状パターンが系全体に広がる本研究には適さない。

4.1.3 局所平衡境界条件 (LEBC)

ここで 2005 年の我々の研究 [42] を紹介しよう。PML 境界条件は系の外のオーダーパラメータの 運動方程式を適当に定めることでシステムサイズ効果を解決した。同様に、系の外の運動方程式を 適当に導入することで境界条件の問題の解決を試みる。本研究でも用いる Ginzburg-Landau(GL) 展開によるフィールドモデルで平衡構造を探る場合、数値最小化には仮想ダイナミクスを用いる。 簡単のために場の量が ψ のひとつだけの場合に限定する。各点の ψ が勝手に動くとき運動方程 式は、

$$\ddot{\psi} + \gamma \dot{\psi} + \frac{\delta F}{\delta \psi} = 0 \tag{4.19}$$

で、第1項は慣性項、第2項は熱的な抵抗力、第3項はポテンシャル項で *F* は自由エネルギーで ある。ポテンシャル項には熱力学的な駆動力も含まれる。今熱力学的な力が支配的だとすると、

$$\partial_t \psi = -\frac{1}{\gamma} \frac{\delta F}{\delta \psi} \tag{4.20}$$

を得る。これは TDGL(Time Dependent Ginzburg Landau) 方程式の一例であり Model A と呼ば れる [43]。系が式 (4.20) に従う時には、

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \int d\boldsymbol{r} \frac{\delta F}{\delta \psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \int d\boldsymbol{r} \left(\frac{\delta F}{\delta \psi}\right)^2 < 0 \tag{4.21}$$

より F は減少し続けることから、Model A の式 (4.20) は平衡状態を求めるスキームとして使える。 もし、 ψ の空間積分が一定で隣接点のみと ψ のやり取りがある (保存系) とすると、式 (4.20) は使 えない。隣接点とのやり取りは ψ の流束 J で表すことができる。連続の式は、

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J} = 0 \tag{4.22}$$

であり、流れが小さいときには Fick の法則

$$\boldsymbol{J} = -\kappa \nabla \frac{\delta F}{\delta \psi} \tag{4.23}$$

が成り立つ。これは化学ポテンシャル ($\mu = \delta F / \delta \psi$)の低いほうに粒子が流れることを表している。 上の 2 式 (4.22)、(4.23) より、

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\kappa \nabla^2 \psi \tag{4.24}$$

を得る。この方程式は保存系の TDGL 又は Model B と呼ばれる [43]。非保存系の場合 (式 (4.21)) と同様に、

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\kappa \int d\boldsymbol{r} \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \psi}\right)^2 < 0 \tag{4.25}$$

より自由エネルギーが減り続けることがわかる。以下では簡単のために非保存系 TDGL においての LEBC を紹介する。化学ポテンシャル *μ* を用いて式 (4.20)を書き直すと、

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma}\mu\tag{4.26}$$

となる。数値最小化が進み平衡状態に近づいてくると $\mu \simeq 0$ となり 0 に収束する。つまり、 μ が 0 に近いほどそのサイトは平衡に近い。実際のシミュレーションでは図 4.5 のように空間を格子状 に分け各々のサイトについて式 (4.26)を実行する。TDGL は同じサイトでの $\psi \ge \mu$ を結びつけ る。しかし、境界部分では μ がグラジエント項 ($\nabla \psi$)を含むため求めることができない。そこでバ ルクの化学ポテンシャルを用いて境界の部分の ψ の時間発展を記述した方程式の導入を目指そう。 $\mu = 0$ が平衡状態を示すので $\mu_b = 0$ で極小となる何らかのポテンシャル密度 $W(\mu_b)$ が存在し、

$$\frac{\partial \psi_B}{\partial t} = -\frac{1}{\gamma} \frac{\delta}{\delta \psi_B} \int d\boldsymbol{r}_b W(\mu_b) \tag{4.27}$$



図 4.5 システムをバルクと境界部分に分けて異なる式で数値最小化する。

と書けると仮定する。添え字の B は境界サイト、b はバルクサイトを表す。積分は全てのバルク領 域でとる。 $W(\mu)$ の最も簡単な形

$$W(\mu) = w_0 \mu^2 \tag{4.28}$$

を仮定すると、

$$\frac{\partial \psi_B}{\partial t} = -\frac{w}{\gamma} \int d\mathbf{r}_b \frac{\delta \mu_b^2}{\delta \psi_B} \tag{4.29}$$

を得る。このようにして境界部分の平衡化法を提案し、局所平衡境界条件 (LEBC、Local Equilibrium Boundary Condition) と名づけた。その応用として2種類の長さを持つ高分子系において周期の異 なる2つの層状相の共存パターンを調べた。得られた平衡パターンを周期境界条件を用いた場合と 比較したのが図 4.6、図 4.7 である。



図 4.6: LEBC(局所平衡境界条件)を用いた、高 図 4.7: 周期境界条件を用いて図 4.6 と同じ状況 分子系の2つの周期を持った層状構造の共存相の でシミュレーションを行った。両側の境界部分は シミュレーション結果。図 4.7 で見られる層の乱 接続されるのでパターンの乱れが生じる。 れは現れない。



周期境界条件 (図 4.7) では境界付近の層状パターンが乱れていることが分かる。一方、局所平衡 境界条件 (図 4.6) ではそのような乱れは見られない。このシミュレーションでは、十分平衡に近い パターンを初期条件としたが、初期パターンが平衡から遠いと、バルクが緩和する前に境界部分が フリーズしてしまう。これは式 (4.28) を離散化した式において、境界に隣接している ψ_b しか ψ_B とカップルしないために、境界から遠くのサイトの影響を入れられないためであると考えられる。 従って最小化する対象を、実空間の化学ポテンシャル $\mu(r)$ から波数空間の化学ポテンシャル $\mu(q)$ に変更するなどの工夫が必要である。

4.2 本研究で用いる境界条件

前節で見たように、現時点で TGB 相の大局的な構造を調べるのに適した境界条件は存在しな い。そこで局所的な構造の解析に的を絞り、既に確立されて且つシンプルな周期境界条件をいか にうまく使うかを考えよう。本研究では grain boundary の構造解析が1つの目標なので、1つの grain boundary があれば十分である。また、相転移を議論するにしても grain boundary 間の相互 作用は距離の指数関数で減衰するので、その効果は十分無視できる。この為、着目すべきは1つの grain boundary とそれと隣接する2つの層状部分である (図 4.8)。



図 4.8: grain boundary を1つだけ含む範囲に着目することで *xy* 方向に結晶対称性が生じるなど 様々な利点がある。

系の領域を限ることで、シミュレーションに必要な領域が小さくなり計算時間の節約ができる。 もう1つの利点は、xy方向に結晶対称性が生まれることである。z 軸方向から見ると (図 3.4) grain boundary 前方 (実線)、後方 (点線) どちらの層状部分にも並進対称性が生まれる。即ちシステムサ イズを、 $L_x = n_x d/\sin(\alpha/2)$ 、 $L_y = n_y d/\cos(\alpha/2)$ ととることで x 方向の境界 (以下、x 境界と略) と y 境界で周期境界条件が使える。シミュレーション領域を必要最小限に抑えたいので $n_x = n_y = 1$ とする。z 軸方向について考えよう。 $z = L_z/2$ 付近に grain boundary があるとする。 $z = L_z/2$ か ら近い層状部分は欠陥 (screw dislocation) により変形されるが、 Ψ と n の相関長 ξ 、 λ 以上に欠陥 から十分離れた場所では層状部分の変形は無視できる。従って、 $L_z \gg \xi$, λ ならば z = 0, L_z の層 状部分は図 3.4 の点線と実線に一致する。そして層の向きに追随して配向ベクトルn は層に垂直に 揃う。従って、z = 0 と $z = L_z$ における層構造は x 軸 (又は y 軸) を反転させることにより一致す る。今の場合 $\alpha = 0$ で *n* が空間的に一様になることから、*x* 軸を反転させることにする。すると $z = 0, L_z$ は次のように結ばれる:

$$\mathcal{O} = \Psi, n_y, n_z$$
 に対しては、
 $\mathcal{O}(x, y, z = 0) = \mathcal{O}(L_x - x, y, z = L_z)$

$$(4.30)$$

である。一方、 $\mathcal{O} = n_x$ に対しては、

$$\mathcal{O}(x, y, z=0) = -\mathcal{O}(L_x - x, y, z=L_z) \tag{4.31}$$

である。x軸反転とy軸反転の2種類が出てきた理由は、液晶分子の配向状態が $n \leftrightarrow -n$ で対称 であることによる。実際のシミュレーションでは $L_z \gg \xi$, λ を満たすほど十分大きい L_z を設定す ることはできなく、せいぜい ξ , λ の数倍である。しかしながら、指数関数でオーダーパラメータ Ψ , n が緩和することから z境界では層の歪みはほぼ無視できると考えてよい。ここで、システムサ イズを指定したことにより TGB の特徴的長さが決定されることに注意しよう。 $L_x \ge L_y$ から捩れ 角 α と層間隔 d が決まる。d は長さの基準として固定する。すると、境界条件から決まる、即ち外 的条件によって決定されるパラメータは2つ ($\alpha \ge L_z$)である。一方、自由エネルギーに含まれる 液晶のモデルの持つパラメータは温度 $\tau \ge 2\pi 4$ つちる。従ってこの時点で、我々 が指定できるパラメータは4 つある。grain boundary から遠方の z境界付近では、層の歪みは殆 ど無くなっているのでxy 平面内で回転対称性を満たす。従って L_z を変えることと捩れ角 α を変 えることは同じ意味を持つ。従って、 L_z を固定して代わりに α のみをパラーメータとすることが できる。相図は 2 つのモデルが持つパラメータ τ 、hで描いた。しかし、 $\tau \ge \alpha$ を固定した上で自 由エネルギーを最小にするカイラリティ hを探すことで、(τ ,h)の組を見つけて相図にプロットす ることは可能である。hを変化させるときに自由エネルギーの原点を固定するために、 $k_0 \equiv h/K_2$ として Landau-de Gennes 自由エネルギー式 (1.23) を、

$$F = F_{D.W.} + F_{layer} + F_{Frank} \tag{4.32}$$

$$F_{D.W.} = \int d\mathbf{r} \frac{g}{4} \left(|\Psi|^2 + \frac{\tau}{g} \right)^2 \tag{4.33}$$

$$F_{layer} = \int d\boldsymbol{r} \frac{B}{2} \left| (\nabla - iq_0 \boldsymbol{n}) \Psi \right|^2$$
(4.34)

$$F_{Frank} = \int d\boldsymbol{r} \left[\frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + \frac{K_2}{2} \left(\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} - k_0 \right)^2 + \frac{K_3}{2} (\boldsymbol{n} \times \nabla \times \boldsymbol{n})^2 \right]$$
(4.35)

と書き直す。

4.3 数值最小化

4.1 節の LEBC の場合と同様に、本研究でも平衡構造を求めるために仮想ダイナミクスを用いる。密度の空間揺らぎ Ψ_r は保存量であるが、一般的に拘束の少ない非保存 TDGL(式 (4.20)) の方が保存 TDGL(式 (4.24)) よりも緩和が速いため、 Ψ については非保存形 (式 (4.20)) の式を用いる。このようにしても実現する構造が周期的なため Ψ_r が高い精度で保存される。 Ψ, n に対する式は、

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta \Psi}
\frac{\partial n}{\partial t} = -(1 - nn) \cdot \frac{\delta F}{\delta n}$$
(4.36)

である。簡単のために輸送係数は全て1とした。式 (4.36)の第2式の (1 - nn)は右辺の $\delta F / \delta n$ の nに平行な成分をカットすることによって規格化条件 $|n|^2 = 1$ を保つ。厳密には以下のように導くことができる。拘束条件 $|n(\forall r)|^2 = 1$ のもとにおいて Lagrange 未定乗数法をもちいる。すると、自由エネルギー Fの代わりに $\tilde{F} \equiv F + \int dr \left[C(r) \left(|n(r)|^2 - 1 \right) \right]$ を用いると、

$$\frac{\partial \boldsymbol{n}}{\partial t} = -\frac{\delta \tilde{F}}{\delta \boldsymbol{n}} = -\frac{\delta F}{\delta \boldsymbol{n}} - 2C\boldsymbol{n} \tag{4.37}$$

となる。ここで規格化条件から、

$$\boldsymbol{n} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{n}}{\partial t} = 0 \tag{4.38}$$

が成立するので、

$$2C = -\boldsymbol{n} \cdot \frac{\delta F}{\delta \boldsymbol{n}} \tag{4.39}$$

となる。これを元の式 (4.37) に代入して式 (4.36) を得る。 $\delta F/\delta \Psi$ 、 $\delta F/\delta n_i$ (i=x,y,z)の具体形は、

$$\frac{\delta F}{\delta \Psi_r} = \left(\tau + g |\Psi|^2\right) \Psi_r - B\left[\left(\nabla^2 - q_0^2\right) \Psi_r + q_0\left((\nabla \cdot \boldsymbol{n})\Psi_i + 2\boldsymbol{n} \cdot \nabla \Psi_i\right)\right]$$
(4.40)

$$\frac{\delta F}{\delta \Psi_i} = \left(\tau + g |\Psi|^2\right) \Psi_i - B\left[\left(\nabla^2 - q_0^2\right) \Psi_i + q_0 \left((\nabla \cdot \boldsymbol{n}) \Psi_r - 2\boldsymbol{n} \cdot \nabla \Psi_r\right)\right]$$
(4.41)

$$\frac{\delta F}{\delta n_j} = -K \left[\nabla^2 n_j - 2k_0 (\nabla \times \boldsymbol{n})_j \right] + Bq_0 \left[q_0 |\Psi|^2 n_j + \Psi_i \partial_j \Psi_r - \Psi r \partial_j \Psi_i \right]$$
(4.42)

である。但し Ψ は実部 Ψ_r と虚部 Ψ_i に分け、Frank 弾性係数は $K \equiv K_1 = K_2 = K_3$ とした。 K_i の比によって grain boundary の構造が変化することが報告されている [29] が、本研究では K_i 同士の比よりも寧ろ、Frank 弾性係数 Kと層圧縮係数 B に起因する、層圧縮弾性エネルギーと Frank弾性エネルギーの比の依存性に着目したい。(そして、温度 τ を変えることで、平衡時の $|\Psi|$ が変わり、従って層圧縮エネルギーのスケール $B|\Psi|^2q_0^2$ を有効的に変化させることが出来る。)

さて、*n*の発展方程式 (4.36)の第2式の右辺は行列演算であり煩雑である。時間 (ステップ数) について数値差分化した表示

$$n_i(t + \Delta t) = n_i(t) + \Delta t \left(\delta_{ij} - n_i(t) n_j(t) \right) \left. \frac{\delta F}{\delta n_i} \right|_{n_i = n_i(t)}$$

$$(4.43)$$

は Δt が小さい極限で、

$$n_i(t + \Delta t) = \frac{\tilde{n}_i}{\sqrt{\tilde{n}_j \tilde{n}_j}} \quad \left(\tilde{n}_i = n_i(t) + \Delta t \frac{\delta F}{\delta n_i} \bigg|_{n_i = n_i(t)} \right)$$
(4.44)

と一致することを示したい。式 (4.44) は一旦 $|n|^2 = 1$ を無視して 1 ステップだけ t を進めた後に 逐次規格化をしており、行列表示も含まれず分かりやすい。

証明)

式 (4.44) の \tilde{n} の定義から $\mathcal{O}(\Delta t)$ までで、 $\tilde{n}_j \tilde{n}_j = 1 + 2\Delta t n_i (\delta F / \delta n_i)$ より、

$$n_i(t + \Delta t) = \left(n_i + \Delta t \frac{\delta F}{\delta n_i}\right) / \sqrt{1 + 2\Delta t n_j \frac{\delta F}{\delta n_j}}$$
$$\simeq \left(n_i + \Delta t \frac{\delta F}{\delta n_i}\right) \left(1 - \Delta t n_j \frac{\delta F}{\delta n_j}\right)$$

$$\simeq n_i + \Delta t \left(\frac{\delta F}{\delta n_i} - n_i n_j \frac{\delta F}{\delta n_j} \right)$$

$$\simeq n_i + \Delta t \left(\delta_{ij} - n_i n_j \right) \frac{\delta F}{\delta n_j}$$
(4.45)

で式 (4.44) と式 (4.43) が等しいことが分かる。(証明終わり)

ここまではオーダーパラメータ Ψ 、*n*についての最小化を述べたが、4.2節で触れたとおり捩れ 率 k_0 についても最小化する必要がある。式 (4.32)を k_0 で偏微分すると、

$$k_0 = \frac{1}{V} \int d\boldsymbol{r} \left(\boldsymbol{n} \cdot \nabla \times \boldsymbol{n} \right) \tag{4.46}$$

を得る。 $\Psi \ge n$ の最小化 (式 (4.36)) と同時に各 tのステップで式 (4.46) を実行してやれば k_0 についても最小化できる。

また、Ginzburg-Landau モデルに式 (4.20)、式 (4.36) などの仮想ダイナミクスを用いてシミュ レーションをする際には、初期パターンからあまりにもかけ離れたパターンへたどり着くためには 非常に長い時間が掛かるか、途中で準安定点に止まってしまい到達できない。従って、出来るだけ TGB の空間構造に近い初期パターンを選ぶ必要がある。初期状態として $z = L_z/2$ で出会う 2 つ の層状部分 (なす角度は α) を配置して grain boundary 構造への緩和をシミュレーションする。

また、実空間の連続体モデルを式 (4.36) のような式を用いて数値最小化する場合は、途中で準 安定状態で止まってしまい平衡状態へ到達できない場合が多い。従って式 (4.36) の右辺にノイズ 項を加える:

$$\frac{\partial \Psi_r(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta \Psi_r} + N_{\Psi}(t) R_r(t, \mathbf{r})$$

$$\frac{\partial \Psi_i(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta \Psi_i} + N_{\Psi}(t) R_i(t, \mathbf{r})$$

$$\frac{\partial \mathbf{n}(t, \mathbf{r})}{\partial t} = -(\mathbf{1} - \mathbf{n}\mathbf{n}) \cdot \frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}} + N_n(t) \mathbf{R}_n(t, \mathbf{r})$$
(4.47)

 R_r , R_i , R_n は乱数を表し、各成分独立に -1 と 1 の間の値をとるものとする。乱数の振幅 N_{Ψ} , N_n はそれぞれ、直前のステップでの特徴的な $\delta F/\delta \Psi$ と $\delta F/\delta n$ の大きさの 10% と決める。このようにすることで、平衡状態への収束に合わせてノイズを弱めることが出来る (アニーリング)。 N_{Ψ} と N_n の値は、

$$N_{\Psi}(t + \Delta t) = \sqrt{\left\langle \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\delta F}{\delta \Psi_r(t)} \right)^2 + \left(\frac{\delta F}{\delta \Psi_i(t)} \right)^2 \right\} \right\rangle} \times 10\%$$
(4.48)

$$N_n(t + \Delta t) = \sqrt{\left\langle \frac{1}{3} \left\{ \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\delta F}{\delta n_j(t)} \right)^2 \right\} \right\rangle} \times 10\%$$
(4.49)

で計算した。但し (・・・) は ・・・ の空間平均である。

4.4 差分化スキーム

4.4.1 時間差分

4.3節の式 (4.43) のように 1 階の Euler 法を用いた。 Ψ 、*n* が発散しないようにかつシミュレーションを効率的に行うため、 $\Delta t = 0.1$ とした。

4.4.2 空間差分

シミュレーションでは立方格子を用い、各座標軸方向のメッシュサイズ Δx_i は全て1とした。

1 階差分

中心差分

$$\nabla_i \phi(\mathbf{r}) \simeq \frac{\phi(\mathbf{r} + \mathbf{e}_i) - \phi(\mathbf{r} - \mathbf{e}_i)}{2} \tag{4.50}$$

を用いた。

2 階差分

式 (4.42) にはラプラシアンのみが含まれるので、差分もラプラシアンのみを考える。参考のために 2 次元でも考えよう。以降、特に注意しない限り第1式を2次元、第2式を3次元のものとする。

$$\nabla^{2}\phi(\mathbf{r}) \simeq \left(\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}}\right)\phi(\mathbf{r})$$

$$\nabla^{2}\phi(\mathbf{r}) \simeq \left(\frac{\partial^{2}}{\partial x^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial y^{2}} + \frac{\partial^{2}}{\partial z^{2}}\right)\phi(\mathbf{r})$$
(4.51)

で式 (4.50) から、

$$\nabla^{2}\phi \simeq \phi(x+1,y) + \phi(x-1,y) + \phi(x,y+1) + \phi(x,y-1) - 4\phi(x,y,z)$$

$$\nabla^{2}\phi \simeq \phi(x+1,y,z) + \phi(x-1,y,z) + \phi(x,y+1,z) + \phi(x,y-1,z)$$

$$+\phi(x,y,z+1) + \phi(x,y,z-1) - 6\phi(x,y,z)$$
(4.52)

を得る。これらは2次元でも3次元でも図4.9のように対角方向からの寄与をまったく含んでおらず等方性が崩れている。実際、式(4.52)の両辺をFourier 変換すると、



図 4.9 単純な数値差分化では非等方性が結果に影響してくることが予想される。

$$-q^2\phi \simeq \sum_{j=1}^2 \left(\cos(q_j-1)\right)\phi$$

$$-q^{2}\phi \simeq \sum_{j=1}^{3} \left(\cos(q_{j}-1)\right)\phi$$
(4.53)

となり、長波長 $(q \ll 1)$ で展開すると、

$$-q^{2}\phi \simeq \left[-q^{2} + \frac{1}{12}\left(q_{x}^{4} + q_{y}^{4}\right) + \mathcal{O}(q^{6})\right]\phi$$

$$-q^{2}\phi \simeq \left[-q^{2} + \frac{1}{12}\left(q_{x}^{4} + q_{y}^{4} + q_{z}^{4}\right) + \mathcal{O}(q^{6})\right]\phi$$
(4.54)

となってしまい右辺の4乗項が等方性を崩している。4次まで等方的にするためには図4.9の対角 項を補えば良い。見通しを良くするために一般次元dで考えよう。図4.9のように一辺が3のd次 元の立方体でLaplacianを表そう。立方体には第d近接の格子点までを含んでいる。第2近接格子 点をn.n.と書く記法に従うと第m-1近接ではn.がm個続く。これを $n \times m$ と表記しよう。す ると、

$$\nabla^{2}\phi(\mathbf{r}) \simeq a_{1}\phi(\mathbf{r}) + a_{2}\sum_{\delta\mathbf{r}\in n.n.}\phi(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}) + a_{3}\sum_{\delta\mathbf{r}\in n.n.n.}\phi(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r}) + \dots$$
$$= a_{1}\phi(\mathbf{r}) + \sum_{m=2}^{d+1}a_{m}\sum_{\delta\mathbf{r}\in n\times m}\phi(\mathbf{r}+\delta\mathbf{r})$$
(4.55)

の形となる。両辺を Fourier 変換して、

$$-q^{2}\phi \simeq \phi \left[a_{1} + \sum_{m=2}^{d+1} a_{m} \sum_{\delta \boldsymbol{r} \in n \times m} \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \delta \boldsymbol{r})\right]$$

$$= \phi \left[a_{1} + \sum_{m=2}^{d+1} a_{m} \sum_{\delta \boldsymbol{r} \in n \times m} \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \delta \boldsymbol{r})\right]$$

$$= \phi \left[a_{1} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^{k}}{(2k)!} \sum_{m=2}^{d+1} a_{m} \sum_{\delta \boldsymbol{r} \in n \times m} (\boldsymbol{q} \cdot \delta \boldsymbol{r})^{2k}\right]$$
(4.56)

を得る。最終行は $\delta r_i = \pm 1$ の対称性を使った。さて、我々のすべきは係数 $\{a_m\}$ を調節して右辺の q_i の 0 次と 2 次については左辺と一致させ、高次の項は等方的にすることである。まずは右辺を計算しよう。右辺の第 2 項は、

$$\frac{(-1)^k}{(2k)!} \sum_{m=2}^{d+1} a_m \sum_{i_1, i_2, \cdots, i_{2k}} q_{i_1} q_{i_2} \cdots q_{i_{2k}} \sum_{\delta \mathbf{r} \in n \times m} \delta r_{i_1} \delta r_{i_2} \cdots \delta r_{i_{2k}}$$
(4.57)

と変形できる。 $\sum_{\delta r \in n \times m} \delta r_{i_1} \delta r_{i_2} \cdots \delta r_{i_{2k}}$ で 0 にならないのは $\delta r_i = \pm 1$ の対称性から、

$$\delta r_{i_1} \delta r_{i_2} \cdots \delta r_{i_{2k}} = \delta r_{j_1}^2 \delta r_{j_2}^2 \cdots \delta r_{j_k}^2 \tag{4.58}$$

の形で書けて全ての $\delta r_{j_{\alpha}}$ が ±1 をとるときのみである。もし、 $\{j_{\alpha}\}$ $(j_1 < j_2 < \cdots)$ が全て異なる ときには、とり得る $\{i_{\beta}\}$ の組は、

$$\frac{(2k)!}{(2j_1)!(2j_2)!\cdots(2j_k)!} = (2k)! \prod_{\alpha} \frac{1}{(2j_{\alpha})!}$$
(4.59)

勿論 $\{j_i\}$ は重複するものがあっても良いので重複する項を全てまとめて考えよう。 $\{j_i\}$ の中に $p_l (p_1 < p_2 < \cdots < p_h)$ となるものが D_l 個あるとする。式 (4.59) は

$$(2k)! \prod_{l} \frac{1}{D_{l}! \{(2p_{l})!\}^{D_{l}}}$$
(4.60)

と修正される。今は2k次式を考えているから、

$$k = \sum_{l=1}^{h} p_l D_l \tag{4.61}$$

が成り立つ。式 (4.60)、(4.61) より式 (4.57) は $\delta r_i = \pm 1$ より、

$$(-1)^{k} \sum_{p_{l}D_{l}=k} \sum_{m=2}^{d+1} a_{m} \left[\prod_{l} \frac{q_{p_{l}}^{2D_{l}}}{D_{l}! \{(2p_{l})!\}^{D_{l}}} \right] \sum_{\delta} \boldsymbol{r}_{\in n \times m} \prod_{l} \delta r_{p_{l}}^{2D_{l}} = (-1)^{k} \sum_{p_{l}D_{l}=k} \sum_{m=2}^{d+1} a_{m} \left[\prod_{l} \frac{q_{p_{l}}^{2D_{l}}}{D_{l}! \{(2p_{l})!\}^{D_{l}}} \right] \sum_{\delta} \boldsymbol{r}_{\in n \times m}$$
(4.62)

を得る。m-1次近接点 $(\in n \times m)$) では $\delta r_1, \delta r_2, \dots \delta r_d$ のうち ±1 をとるものは m-1 個あり、各々 の δr_l について ±1 をとるので全てで 2^{m-1} 通りある。更に、 $\{p_l\}$ $(l = 1, 2, \dots, h)$ を $\{1, 2, \dots, d\}$ から選ぶ場合の数は $_dH_h =_{d+h-1} C_h$ 通りある。こうして最終的に式 (4.62) は、

$$(-1)^{k} \sum_{J=k} \sum_{m=2}^{d+1} 2^{m-1} a_{m} \left[\prod_{l} \frac{q_{p_{l}}^{2D_{l}}}{D_{l}! \left\{ (2p_{l})! \right\}^{D_{l}}} \right]_{d+h-1} C_{h} \quad (\hbar \hbar \cup J \equiv \sum_{l=1}^{h} p_{l} D_{l})$$
(4.63)

となる。この式を利用して式 (4.56) を計算して a_m を決める。2 次元と3 次元の結果を示す:

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \simeq a_1 \phi(\mathbf{r}) + a_2 \sum_{\delta \mathbf{r} \in n.n.} \phi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r}) + a_3 \sum_{\delta \mathbf{r} \in n.n.n.} \phi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r})$$
(4.64)

$$a_1 = -\frac{10}{3}, \ a_2 = \frac{2}{3}, \ a_3 = \frac{1}{6}$$
 (4.65)

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) \simeq a_1 \phi(\mathbf{r}) + a_2 \sum_{\delta \mathbf{r} \in n.n.} \phi(\mathbf{r} + \delta \mathbf{r})$$
(4.66)

$$+a_{3} \sum_{\delta \boldsymbol{r} \in n.n.n.} \phi(\boldsymbol{r} + \delta \boldsymbol{r}) + a_{4} \sum_{\delta \boldsymbol{r} \in n.n.n.n.} \phi(\boldsymbol{r} + \delta \boldsymbol{r})$$
$$a_{1} = -\frac{3866}{879}, \ a_{2} = \frac{468}{879}, \ a_{3} = \frac{59}{879}, \ a_{4} = \frac{175}{3516}$$
(4.67)

4.5 シミュレーションで用いたパラメータ

最後にパラメータについて触れる。式 (4.32)の τ は無次元化された温度

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \tag{4.68}$$

で (T_c は転移点)、3.2 節の実験の相図 (特に図 3.8 で SmA-TGB-NL*-NL 転移する温度領域に注目) から 0.001 のオーダーであることが分かる。次に濃度の空間平均からのズレを表す Ψ は濃度の空間平均で無次元化される。濃度のズレ ($\simeq |\Psi| \sim \sqrt{|\tau|/g}$) は高々 0.01 のオーダーであることが知られているので、g は 1 のオーダーとおくことが出来て g = 1 とすることができる。空間スケールについては空間メッシュをなるべく結果の誤差が少ない範囲で、かつ細かくしすぎてシミュレーションが長引かない程度に選ぶ。本研究では層間隔 d をメッシュサイズの 16 倍とした。従って $q_0 = \pi/8 \sim 0.4$ となる。また、シミュレーションボックスのサイズは 4.2 節から、

$$L_x = \frac{d}{\sin(\alpha/2)}$$

$$L_y = \frac{d}{\cos(\alpha/2)}$$
(4.69)
(4.70)

となる。また $L_z = 32 = 2d$ とした。エネルギー等分配側より、平衡状態では 3 つのエネルギー 成分 $F_{D.W.}$, F_{layer} , F_{Frank} の特徴的な大きさが全て同程度のオーダーであることが要求される。 各々のエネルギー成分は、

$$F_{D.W.} \sim \tau |\Psi|^2 \sim \frac{\tau^2}{g} \tag{4.71}$$

$$F_{layer} \sim Bq_0^2 |\Psi|^2 \sim \frac{Bq_0^2 \tau}{g}$$

$$\tag{4.72}$$

$$F_{Frank} \sim Kk_0^2$$

$$(4.73)$$

である。 $F_{D.W.} \sim F_{layer}$ より B は 0.1 のオーダーであることが分かる。また、 F_{Layer} と F_{Frank} から K は B より 1 桁オーダーが小さいことが分かる。但しここで、n の捩れ率 $k_0 \approx k_0 \sim \alpha/L_z$ と見積もり、 $\alpha \sim \pi/4$ とおいた。これらを満たすように B = 0.2、K = 0.02と決めた。また、式(2.5)と式(2.6)から進入長 λ ,相関長 ξ , Ginzburg パラメータ κ はそれぞれ $\lambda = 25.5 = 1.59d$, $\xi = 14.1 = 0.884d$, $\kappa = 1.80$ (> $1/\sqrt{2}$)となり、第 2 種の液晶のパラメータ領域に属し、TGB 相が安定に現れると考えられる。また、以後長さのスケールは全て層間隔 d によって無次元化する。

第5章 結果と考察

前章で説明した方法とパラメータでシミュレーションを行った。得られた典型的なスナップショットが図 5.1 である。図中の緑色の曲面は $\Psi_r = 0$ の等値面で赤い矢印は配向ベクトル n を表している。等値面は Scherk の第一曲面 (図 3.14) と似た曲面が得られた。3.5 節で述べた目的を踏まえ、まず 5.1 節で相図を求めて Renn-Lubensky [2] の結果と比べる。次に 5.2 節で、得られた grain boundary の構造を解析して温度と捩れ角などによる依存性を議論する。



図 5.1: シミュレーションで得られた grain boundary のスナップショット。 $\tau = -0.005$, $\alpha = 50^{\circ}$ である。曲面は $\Psi_r = 0$ の等値面。赤い矢印は配向ベクトル *n* である。

5.1 相図

5.1.1 方法

TGB 相とコレステリック相の相転移を平均場近似で調べる。TGB-like の初期パターン (4.2 節) から出発して、 $|\Psi|^2$ の空間平均が、捩れが無い場合の特徴的な大きさ $|\tau|/g$ より十分小さくなった ときにコレステリック相へ転移したと考える。ここでは 1% を十分小さい基準とする。

5.1.2 結果

温度 $\tau = -0.01, -0.007, -0.005, -0.004, -0.003, -0.002, -0.001, 0$ で角度 α を 0° から 90° まで 5° ずつ変化させたときの捩れ率 $k_0(\pi - \tau)$ ティに対応、式 (4.32)) および、 $|\Psi|^2$ の空間平均 をまとめたものが図 5.2、図 5.3 である。また、図 5.3 の $|\Psi|^2$ の値より TGB 相とコレステリック 相の相境界付近の相図を求めたのが図 5.4 である。



図 5.2: 捩れ率 k_0 の平衡値の捩れ角 α /温度 τ 依存性をプロットした。シミュレーションでの温度 領域において、同じ捩れ角 α では k_0 の温度依存性はほとんど無い。

5.1.3 議論

図 5.2 より、各角度 α についての平衡値 k_0 は τ についてほぼ一定であるといえる。 τ の変化は 層状秩序の強さ ($|\Psi|^2$ の大きさ)を変えることと同じ意味を持ち、nの捩れ率 k_0 は螺旋秩序の状態 を表す。このことから、シミュレーションで調べたパラメータ領域において、温度 τ の変化による 層状秩序の強さの変化は、螺旋秩序には影響しないことが考えられる。

また、図 5.3 で α 一定の点は k_0 一定の点と読み替えても良いことも分かる。図 5.3 より $|\Psi|^2$ の 値は温度 τ が上がっていくほど連続的に 0 に収束していることが分かる。捩れ角 α を変えること による $|\Psi|^2$ の減衰の様子の変化を見てみよう。 α が 0° では直線的に 0 になるが α が大きいほど非 線形になり、捩れによる効果が現れている。 $\alpha = 0$ では捩れは無いので SmA 相に他ならない。式 (1.21) より平衡状態では

$$\boldsymbol{n} = \operatorname{const}(\equiv \boldsymbol{n}_0) \tag{5.1}$$



図 5.3: 捩れ角 α を大きくしていったときの $|\Psi|^2$ (の空間平均) の変化を見た。捩れが大きいほど層 状構造が弱くなるのが分かる。



図 5.4: シミュレーションで得られた TGB-Cholesteric 転移点付近の相図。直線は理論の計算結果 である。

$$\Psi = \sqrt{\frac{|\tau|}{g}} \exp(iq_0 \boldsymbol{n}_0 \cdot \boldsymbol{r})$$
(5.2)

となって直線 $|\Psi|^2 = |\tau|/g$ は原点を通ることが予想される。従って、図 5.3 の $\alpha = 0$ の点が $\tau = 0$ よ り低温で 0 になるのはシミュレーションの誤差であり次のように考えられる。定義により式 (1.21) の層圧縮エネルギー $F_{layer} = (B/2) \int d\mathbf{r} |(\nabla - iq_0 \mathbf{n}) \Psi|^2$ は常に 0 以上で、平衡状態 (式 (5.2)) で は 0 になる。ところが層圧縮エネルギーはグラジエント項を含むので、差分化の誤差は必ず含ま れる。従って、シミュレーションにおいては平衡状態に落ち着いた場合でも層圧縮エネルギーは、適当な正数 ϵ で $F_{layer} = \epsilon \int d\mathbf{r} |\Psi|^2$ と有効的に表せると考えられる。すると、自由エネルギー (式 (1.21)) は、

$$F_{Smectic} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\tilde{\tau}}{2} |\Psi|^2 + \frac{g}{4} |\Psi|^4 \right]$$
(5.3)

となる。但し、有効的な温度 $\tilde{\tau} \equiv \tau + \epsilon$ と定義した。 $\tilde{\tau} > \tau$ より、シミュレーションの差分誤差によっ て有効的に温度の原点は高温側にずれる。これが原因で、予想される温度より低温側で $|\Psi|^2 = 0$ となってしまったと考えられる。

シミュレーションの精度の範囲でオーダーパラメータ Ψ は 0 に連続的に変化することが分かっ たので、TGB-コレステリック相転移は連続転移であることがシミュレーションにより確かめられ た。これは式 (3.66)を導いた理論 [2] と定性的に一致している。今度は定量的に議論しよう。4.5 節のパラメータから、

$$h_c = -0.1\tau \tag{5.4}$$

$$h_{c1} = -0.022\tau \tag{5.5}$$

$$h_{c2} = -0.24\tau \tag{5.6}$$

が導かれる。*k*0 に直して、

$$k_c = -5\tau \tag{5.7}$$

$$k_{c1} = -1.1\tau$$
 (5.8)

$$k_{c2} = -12\tau \tag{5.9}$$

を得る。 $h = h_{c2}(\tau)$ をプロットすると相境界とほぼ一致することが分かる (図 5.4)。このことから、 本研究のシミュレーションの (数値誤差の範囲内での) 正当性が確認できる。

5.2 grain boundaryの構造解析

5.2.1 方法

極小曲面と比べたいので、層の平均曲率を調べることにする。Scherkの第一曲面は $H(\forall r) = 0$ の極小曲面なので、Hが0から外れるほどScherkの第一曲面からずれていることになる。従って、極小曲面からのずれは H^2 の空間平均で評価できる。小さいほど極小曲面に近く、0なら極小曲面と一致する。Duqueら[31]のように式(3.74)を用いてScherkの第一曲面と比べる方法もあるが、本研究では実空間の格子点でシミュレーションをしているので、曲面が格子点と近い点と遠い点のバラつきにより、曲面積分の誤差がとても大きくなる。この誤差は空間全体に渡った積分を行うことで最小限に抑えることが出来る。データとして得られた Ψ から層の法線ベクトル $m(\boxtimes 5.5)$ を



図 5.5 配向ベクトル n と層の法線ベクトル m の関係を表した。n と m は必ずしも一致しない。

求める (付録参照)。このとき平均曲率は $H = \nabla \cdot m$ で与えられる。

5.2.2 結果

 $\tau = -0.001, -0.002, -0.003, -0.004, -0.005, -0.007, -0.01$ での平均曲率の二乗平均が図 5.6 である (ただし、前節で相図を求めた結果、TGB 相だと確認できる点のみをプロットした。 また、長さのスケールは層間隔 d で規格化してグラフには (Hd)² をプロットした)。以下は温度 $\tau = -0.005$ での構造解析の結果である。規格化された平均曲率の二乗を xy 平面内で平均して z の 関数として表したものが図 5.7 である。これに対応して、 $\alpha = 30^{\circ}, \alpha = 60^{\circ}, \alpha = 90^{\circ}$ で、y 軸の正 の方向から TGB 相を見て、規格化された平均曲率 H(二乗ではない) と |Ψ|² をプロットしたものが 図 5.8(a)~(c) と図 5.10(a)~(c) である。また、 |Ψ|² を xy 平面内で平均して z の関数で表し、grain boundary 部分 ($z = L_z/2$) での値を z 境界部分 ($z = 0, L_z$) での値で規格化したものが図 5.14 で ある。 $\nabla \cdot n \ge |m - n|$ の全空間での二乗平均を図 5.15、図 5.16 に表した。 $\alpha = 30^{\circ}, \alpha = 60^{\circ}, \alpha = 90^{\circ}$ で $|m - n|^2 \ge (|\nabla \Phi| - q_0)^2$ を層間隔 d で規格化してプロットしたものが図 5.11(a)~(c) と図 5.12(a)~(c) である。また、Frank 弾性を消して $\tau = -0.005, \alpha = 60^{\circ}, K = 0 \ge$ したとき の、xz 平面上での平均曲率 H の分布が図 5.9 である。

5.2.3 議論

平均曲率は $\alpha = 0$ 近くでは殆ど 0 となって、液晶の作るレイヤーは Scherk の第一曲面とほぼー 致する。これは、LSD($\alpha \simeq 0$ の極限で screw dislocation 間の相互作用が無視できるときの TGB の近似解) と Scherk の第一曲面が一致するという Kamien-Lubensky の主張 [27] と一致する。

しかし、捩れ角 α が大きくなると、どの温度でも $\langle H^2 \rangle$ は大きくなる。しかも温度が高いほど $\langle H^2 \rangle$ は大きくなる。TGB 構造を y 軸側から見たとき、xz 平面内の平均曲率の分布を示したのが 図 5.8(a)~(c) である。本研究で示す全ての xz 平面で切った断面のプロットは、どの y 座標で見 ても定性的に不変であった。y 軸方向の平行移動は単に Ψ の位相を空間一様に並進させているに 過ぎない。従って、プロットが y 座標によらないことは、Landau-de Gennes 自由エネルギー (式



図 5.6: 極小曲面からのズレの大きさと捩れ角の関係。 $\tau = -0.001, -0.002, -0.003, -0.004, -0.005, -0.007, -0.01$ で、平均曲率の二乗平均を捩れ角を変化させてプロットした。



図 5.7: 極小曲面からのズレの空間分布 (z 軸方向について)。平均曲率の二乗を xy 平面内で平均 し、 z の関数として表した。grain boundary 付近にズレが局在していることが分かる。また捩れ角 が大きくなるとズレの空間範囲が大きくなることが分かる。



図 5.8: $\tau = -0.005$ において、xz 平面上で平均曲率 H をプロットした。捩れ角 α は図の上に示したとおりである。横が x 軸、縦が z 軸である。中心に見える 2 つのスポットが screw dislocation に対応する (これは以下同様)。



図 5.9: $\tau = -0.005$, $\alpha = 90^{\circ}$ で Frank 弾性係数 K = 0 のときの xz 平面上での H の分布。この 図以外は K = 0.02 での結果である。



図 5.10 $\tau = -0.005$ における $|\Psi|^2$ の xz 平面上での分布。捩れ角 α は図の上のとおりである。



図 5.11: $\tau = -0.005$ における $|m - n|^2$ の xz 平面上での分布。図の上に示した角度 α は捩れ角である。



図 5.12: $\tau = -0.005$ における $(|\nabla \Phi| - q_0)^2$ の xz 平面上での分布。 Φ は Ψ の位相で、図の上に示した角度 α は捩れ角である。



図 5.13: $\tau = -0.005$ における xz 平面上における Frank 弾性エネルギー密度の分布。図の上に示した角度 α は捩れ角である。



図 5.14: $|\Psi|^2$ を xy 平面内で平均し、grain boundary の部分の値を z境界の部分の値で規格化した。



図 5.15 ∇ · n の二乗平均の捩れ角依存性。



図 5.16 配向ベクトル n と層法線 m のズレの捩れ角依存性。
(1.23))が大域的なゲージ変換:

$$\Psi \mapsto \Psi \exp(i\beta) \tag{5.10}$$

$$\boldsymbol{n} \mapsto \boldsymbol{n} + \frac{1}{q_0} \nabla \beta = \boldsymbol{n}$$
 (5.11)

に対して不変であることによる。さて、曲率の空間分布図 $5.8(a)\sim(c)$ を見ると、平均曲率 H は grain boundary 部分の screw dislocation で大きく 0 から外れている。つまり極小曲面からのズレ は欠陥部分に局在していることが分かる。極小曲面は層の曲げ弾性について最適化された曲面であ るから、欠陥部分では曲げ弾性の効果が弱くなっていることが考えられる。液晶においての曲げ弾性は分子の配向のみによって決まる。実際 Landau-de Gennes 自由エネルギーにおいて曲げ弾性エ ネルギーは Frank 弾性エネルギーのみで書かれている。層についての弾性エネルギーは層圧縮エ ネルギーしか存在しないから、層の曲げ弾性効果が現れるには層のオーダーパラメータ Ψ と配向 場 n のカップリングが必要になる。

Landau-de Gennes モデルでは層圧縮エネルギーがカップリング項であり、極小曲面から層がず れるか否かはこの項が左右していると考えられる。層圧縮エネルギーを分かりやすい形に変形して みよう。まず Ψ を振幅と位相に分ける:

$$\Psi = |\Psi_0(\boldsymbol{r})| \exp\left[i\Phi(\boldsymbol{r})\right] \tag{5.12}$$

ここで層の法線を

$$m = \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|} \tag{5.13}$$

とおくと、Landau-de Gennes モデルの層圧縮エネルギーの項は

$$\left|\left(\nabla - iq_0\boldsymbol{n}\right)\Psi\right|^2 = \left|\nabla|\Psi_0| + i|\Psi_0||\nabla\Phi|\left(\boldsymbol{m} - \boldsymbol{n}\right) - i|\Psi_0|\left(|\nabla\Phi| - q_0\right)\boldsymbol{n}\right|^2$$
(5.14)

と書き直せる。第1項は振幅の空間変化を抑える効果がある。従って、局所的に $|\Psi| = 0$ となる位相欠陥のコアではこの項によるエネルギーペナルティが大きくなる。第2項が層の法線 *m* と配向ベクトル *n* とをロックする項である。以後、第2項はロック項と呼ぶことにする。もし、このロック項の効果が支配的になった場合には、 $n \simeq m$ となる。これを Frank 弾性エネルギー式 (1.3) に代入すると splay 項 $K_1(\nabla \cdot n)^2$ が、

$$\int d\boldsymbol{r} \frac{K_1}{2} (\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 = \int d\boldsymbol{r} \frac{K_1}{2} H^2$$
(5.15)

となって層の曲げ弾性エネルギーに変化する。従って、このロック項の寄与が強くなれば層の曲げ弾性は小さくなると考えられる。式 (5.14)の第3項は層間隔を固定する寄与を持つ。実際、スメクティック相の層の間隔を d'とおくと位相は Φ は大きさが 1 の定ベクトル n_0 を用いて $\Psi = (2\pi/d')n_0 \cdot r$ と書ける。すると式 (5.14)の第3項は、

$$-i|\Psi_0|\left(|\nabla\phi|-q_0\right)\boldsymbol{n} = -i|\Psi_0|\left(\frac{2\pi}{d'}-q_0\right)\boldsymbol{n}$$
(5.16)

となる。従ってこのエネルギーは層間隔 $d' \in 2\pi/q_0$ に固定する効果がある。以後、誤解を防ぐた めに式 (5.14)の項全体を ($\Psi \ge n$ の)「カップリング項」、第3項のみを「正味の層圧縮項」と呼ぶ ことにする。さて、図 5.6 より低温で捩れ角 α が小さいときには平均曲率が0 に近いので式 (5.14) のロック項の効果が強いと考えられる。実際低温では層状秩序が強く $|\Psi|$ が大きく、 $|\Psi|$ を係数に 持つロック項と正味の層圧縮項の寄与は大きくなる。捩れ角 α が小さければ、grain boundary 付 近での層間隔 $d/\cos(\alpha/2)$ と層状部分の間隔 d は大きさが近づいてくる。Scherk の第一曲面でも式 (3.68) より欠陥部分での層間隔は $d/\cos(\alpha/2)$ であり、間隔 d の層状部分からの変形に対する正味 の層圧縮エネルギーは小さくて済む。従って、ロック項の寄与が相対的に大きくなり極小曲面に近 づく。

それでは α が大きい場合や高温の場合はどのようして極小曲面とずれていくのか。高温ではロック項の係数 $|\Psi|$ が小さくなるから、 $m \in n$ に固定する力は弱くなる。従って、Frank 弾性を介して層の曲げ弾性エネルギーが最小化される効果が弱化するため層の形状が極小曲面から離れることが分かる。他方、捩れ角 α が大きくなると、grain boundary 中心での層間隔 $d/\cos(\alpha/2)$ は層状部分からの層間隔dから大きく離れる。従って正味の層圧縮エネルギーはエネルギー的に損になってしまう。これを回避するために係数 $|\Psi|$ を小さくしてエネルギーの損を抑える。すると、温度を上げた場合と同様の効果を持つ。しかも、正味の層圧縮エネルギーの損が大きくなるのは grain boundary 付近であり、 $|\Psi|$ の値は欠陥まわりの限られた領域で小さくなる。実際図 5.10(a)~(c) はこうした傾向と合っている。これらのことから、高温や捩れ角が大きいときには層状秩序が弱まり、層の曲げ弾性が効かなくなる。熱揺らぎがある場合には、層は熱揺らぎによって非常に曲がりやすくなる。すると、 Ψ の位相で決まる screw dislocation も揺らぎやすくなり grain boundary 部分で screw dislocation がきれいに並ばなくなると考えられる。これは NL*相で起きていることに他ならない。

K = 0.02 では Frank 弾性エネルギーは図 5.13(a)~(c) より空間的に一様で、カップリングエネ ルギーよりも小さい値をとった。実際、 λ は n の相関長、 ξ は Ψ の相関長で、第 2 種液晶の条件 は $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ($\lambda > \xi/\sqrt{2}$) であるから、 Ψ より n の方が変化しにくいことを意味する。このことか ら、Landau-de Gennes 自由エネルギーのカップリング項と Frank 弾性エネルギーの比

$$\frac{[\boldsymbol{\mathfrak{D}} \boldsymbol{\mathscr{I}} \boldsymbol{\mathscr{I}}}{[\operatorname{Frank} 弾性エネルギー]} \sim \frac{B|\Psi|^2 \xi^{-2}}{K \lambda^{-2}} = \frac{B|\Psi|^2}{K} \kappa^2$$
(5.17)

がシミュレーションの結果、大きな値をとったと説明できる。Frank 弾性エネルギーの方が強く最小化されることから、層状秩序より螺旋秩序が強いことが考えられる。

そこで Frank 弾性係数 K を変化させて (K = 0.02, 0.006, 0)、構造の変化を調べた。すると、K が小さいほど平均曲率の二乗平均は大きくなった。これは、例えロック項の効果で $m \ge n$ が一致 したとしても、Frank 弾性エネルギーの効果が弱くなってしまっているから、有効的な層の曲げ弾 性も小さくなってしまっているからだと考えられる。平均曲率をプロットした図 5.8(K = 0.02)(b) と図 5.9(K = 0) を比較してみても K = 0 の方が、平均曲率がノンゼロの値の範囲が広いことが分 かる。

第6章 結論と今後の予定

本研究では液晶の TGB 相の連続体モデルでのシミュレーションを初めて成功させた。TGB 相は 複数の特徴的長さ(周期)を持ち捩れの秩序を持つことから、大域的な構造に対して適当な境界条 件を設定するのが難しい。しかし、1 つの grain boundary の局所的な構造を調べる場合には、x 軸 を反転させて捩れ軸(z 軸)方向の境界を繋ぐ境界条件を設定し、xy 平面内では周期境界条件を用 いることで、シミュレーションが可能となった。

また、Landau-de Gennes モデルの平衡状態を平均場近似で数値的に求め、相図を求めて TGB-コレステリック相転移を調べた。その結果は、過去に近似的な解析計算でやられた結果とほぼ一致 して、転移が連続相転移であることが(誤差の範囲で)数値的にも示すことが出来た。

次に grain boundary の構造を解析した。grain boundary は層状秩序と螺旋秩序のフラストレーションによって起こることに着目し、層状秩序を変化させる温度 τ と螺旋秩序の強さに対応する捩れ角 α を変化させて、構造の変化を調べた。層の曲げ弾性が支配的になる場合には、層の形状は 極小曲面と一致することが知られている。grain boundary の形状は Scherk の第一曲面という極小曲面と比較されることが過去の研究 [27] [31] でもあるので、私も層構造の比較対象として Scherk の第一曲面を選んだ。

その結果、捩れ角が小さい極限ではシミュレーションで得られた層は極小曲面となって過去の 研究 [27] と一致した。また、温度と捩れ角を大きくすほど TGB の層は Scherk の第一曲面と離れ ていくことが分かった。高温にすることと捩れ角を大きくすることは、共通して grain boundary 部分の層状秩序を弱める。すると、分子の配向ベクトル n と層の法線 m がずれる。液晶では、曲 げ弾性エネルギーの起源は液晶分子同士の排除体積効果等の分子の配向を反映した相互作用なの で、配向ベクトル n を通して曲げ弾性が生じる。従って、n と m がずれたときには、層の有効的 な曲げ弾性エネルギーは弱くなる。捩れ角を大きくすることで grain boundary 部分の層状秩序が 弱くなることは Ψ の非線形効果であり従来の線形理論 [2] [27] [44] では見られなかった特徴であ る。従って、分子の配向ベクトル n と層の法線 m がずれる効果も、本研究によって初めて明らか になった。

この曲げ弾性エネルギーの弱化が熱揺らぎによって助長され、screw dislocation の秩序が揺らい だ NL*相になると考えている。このような層の曲げ弾性の弱化のメカニズムは、2つの物理量 Ψ、 *n* の作り出す秩序の分離と見ることが出来る。従って、密度のみで記述される高分子系の TGB 構 造では別のメカニズムが存在するはずである。一方、欠陥と非線形性がカップルした系としては、 パターン形成における複素 Ginzburg-Landau 方程式のホール解がある [35]。これは、複素場の振 幅が一様な領域の中に欠陥の部分で複素場の振幅が0になる小さなホールを持っている。これらス ケールや物質を超えたアナロジーも興味深い。

NL*相の構造は実験でも理論でもいまだ明らかにされていない。TGB 相から NL*相へ理解を深 めることは第2章で述べた複雑な高次構造へを理解する道となりうる。私は本研究の後に NL*相 の構造を明らかにしたいと考えている。超伝導体における NL*相の対応物である渦糸液体につい ては、渦糸を粒子とみなして Langevin ダイナミクスを用いてシミュレーションがされている [45]。 これを 3 次元に拡張すれば NL*の構造が実現されると予想される。この場合も境界条件の問題が 重要になってくる。4.1 章で述べた境界条件の拡張、特に私の研究 (局所平衡境界条件 [42]) の改良 はまず最初にすべきことと考えている。

謝辞

まず、この研究をするにあたっていろいろとご指導してくださった川勝年洋教授、内田就也博士、 研究室のスタッフの方々に感謝いたします。また、研究の切欠となる興味深い実験とそのデータを 紹介して下さった山本潤教授、研究会や学会などで貴重なアドバイスして下さった福田順一博士、 H. Brand 教授、堂寺知成教授をはじめとする多くの方々に感謝します。また、見えない部分で研 究生活を支えて下さった秘書さんや事務の方々、いつも良くしてくれた研究室内外の友人たち、そ して支えてくださった両親始め家族の皆様に感謝いたします。

付録:層の法線mの計算

ここでは図 5.5 で表されている層の法線 mを求めよう。複素オーダーパラメータ $\Psi(r)$ は振幅 $|\Psi_0(r)|$ と位相 $\Phi(r)$ を用いて、

$$\Psi(\boldsymbol{r}) = |\Psi_0(\boldsymbol{r})| \exp\left[i\Phi(\boldsymbol{r})\right] \tag{6.1}$$

と表せる。層は等位相面なのでその法線 mは、

$$\boldsymbol{m} = \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|} \tag{6.2}$$

で定義できる。 Ψ の実部と虚部をそれぞれ Ψ_r 、 Ψ_i で表すと、

$$\Psi_r = |\Psi_0| \cos \Phi \tag{6.3}$$

$$\Psi_i = |\Psi_0| \sin \Phi \tag{6.4}$$

$$|\Psi_0| = \sqrt{\Psi_r^2 + \Psi_i^2}$$
 (6.5)

である。ここで $P_r \equiv \Psi_r / |\Psi_0|$ 、 $P_i \equiv \Psi_i / |\Psi_0|$ とすると、

$$P_r = \cos \Phi \tag{6.6}$$

$$P_i = \sin \Phi \tag{6.7}$$

$$\nabla P_r = -(\nabla \Phi) \sin \Phi \tag{6.8}$$

$$\nabla P_i = (\nabla \Phi) \cos \Phi \tag{6.9}$$

となる。従ってΦは、

$$\nabla \Phi = P_r \nabla P_i - P_i \nabla P_r \tag{6.10}$$

で求めることが出来る。これを式(6.2)に代入すれば層の法線 mが求まる。

活動記録

Paper:

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

Proceedings:

"Simulation of Complex Fluids with Multiple Intrinsic Lengths" Hiroto Ogawa and Nariya Uchida, to appear in Proceedings of the 3rd international workshop on complex systems (2005)

Presentations:

[5] 高分子基礎研究会 2006
 (ウェルサンピアさぬき、28. Nov. 2006)
 "カイラル液晶系 TGB 相の数値シミュレーション", Hiroto Ogawa (oral)

[4] The 3rd Workshop on Complex Systems(Sendai International Center, 17. Nov. 2005)"Simulation on complex fluids with multiple lengths", Hiroto Ogawa and Nariya Uchida (poster)

[3] International Symposium on Physics of Non-Equilibrium System Part2: Kyoto workshop (Kyoto Univ. Yukawa Institute for Theoretical Physics, 6. Oct. 2005)"Simulation on complex fluids with multiple lengths", Hiroto Ogawa (poster)

 [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、22. Sep. 2005)
 "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~", Hiroto Ogawa (poster)

[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、 23. Aug. 2005) "Boundary condition minimizing the system size effect", Hiroto Ogawa (poster)

参考文献

- [1] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals (Oxford University, London, 1974).
- [2] S. R. Renn and T. C. Lubensky, Phys. Rev. A 38, 2132 (1988).
- [3] A. A. Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 1442 (1957) [Sov. Phys.-JETP 5, 1174 (1957)].
- [4] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principle of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [5] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1980).
- [6] E. Brézin and D. R. Nelson, Phys. Rev. B 31, 7124 (1985).
- [7] D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. 60, 1973 (1988).
- [8] T. Giamarchi and P. Le Doussal. Phys. Rev. B 52, 1242 (1995).
- [9] J. Kierfeld, T. Nattermann and T. Hwa, Phys. Rev. B 55, 626 (1997).
- [10] D. Lòpez, L. Krusin-Elbaum, H. Safar, E. Righi, F. de la Cruz, S. Grigera, C. Feild, W. K. Kwok, L. Paulius and G. W. Crabtree, Phys. Rev. Lett. 80, 1070 (1998).
- [11] Y. Fasano, M. De Seta, M. Menghini, H. Pastoriza and F. de le Cruz, Solid State Communications 128, 51 (2003).
- [12] R. D. Kamien and T. C. Lubensky, J. Phys. I (France) 3, 2131 (1993).
- [13] T. Chan and C. W. Garland, Phys. Rev. E 52, 5000 (1995).
- [14] L. Navailles, C. W. Garland and H. T. Nguyen, J. Phys. II (France) 6 (1996).
- [15] L. Navailles, B. Pansu, L. Gorre-Talini and H. T. Nguyen, Phys. Rev. Lett. 81, 4168 (1998).
- [16] P. P. Crooker, *Chirality in Liquid Crystals*, ed. H. S. Kitzerow and C. Bahr (Springer-Verlag, New York, 2002), p186-222.
- [17] J. Thoen, Phys. Rev. A 37, 1754 (1988).
- [18] B. Pansu, E. Grelet, M. H. Li and H. T. Nguyen, Phys. Rev. E 62, 658 (2000).
- [19] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T. Kajiyama, Nature Mat. 1, 64 (2002).
- [20] J. Yamamoto, I. Nishiyama and H. Yokoyama, J. Phys.: Cond. Mat. 17, S2867 (2005).
- [21] J. Yamamoto, I. Nishiyama, M. Inoue and H. Yokoyama, Nature 437, 525 (2005).

- [22] K. J. Ihn, J. A. Zasadzinski, R. Pindak, A. J. Slaney and J. W. Goodby, Science 258, 275 (1992).
- [23] P. Moreau, L. Navailles, J. Giermanska-Kahn, O. Mondain-Monval, F. Nallet and D. Roux, Europhys. Lett. 73, 49 (2006).
- [24] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak and J. S. Patel, Nat. 337, 449 (1989).
- [25] U. Essmann and H. Träuble, Phys. Rev. Lett. A24, 526 (1967).
- [26] G. Srajer, R. Pindak, M. A. Waugh, J. W. Goodby and J. S. Patel, Phys. Rev. Lett. 64, 1545 (1990).
- [27] R. D. Kamien and T. C. Lubensky, Phys. Rev. Lett. 82, 2892 (1999).
- [28] http://www.f.waseda.jp/takezawa/math/geometry/surface3.htm
- [29] S. Kralj and T. J. Sluckin, Phys. Rev. E 48, R3244 (1993).
- [30] E. B. Loginov and E. M. Terentjev, Kristallografiya **30**, 10 (1985) [Sov. Phys. Crystallogr. **30**, 4 (1985)].
- [31] D. Duque and M. Schick, J. Chem. Phys. 113, 5525 (2000).
- [32] S. P. Gido, J. Gunther, E. L. Thomas and D. Hoffman, Macromolecules 26, 4506 (1993).
- [33] T. Kawakatsu, Statistical Physics of Polymers: An Introduction (Advanced Texts in Physics) (Springer Verlag, New York, 2004).
- [34] A. De Wit, P. Borckmans and G. Dewel, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 94, 12765 (1997).
- [35] 森肇、蔵本由紀、散逸構造とカオス (現代の物理学 15) (岩波書店、1994).
- [36] 藤坂博一、非平衡の統計力学 (物理学教科書シリーズ) (産業図書、1998).
- [37] H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980).
- [38] M. Parrinello and A. Rahman, J. Appl. Phys. 52, 7128 (1981).
- [39] S. Nose, J. Chem. Phys. 81, 511 (1984); S. Nose, Mol. Phys. 52, 255 (1984); G. H. Hoover, Phys. Rev. A 31, 1695 (1985).
- [40] J. L. Barrat, G. H. Fredrickson and S. W. Sides, J. Phys. Chem. B 109, 6694 (2005).
- [41] D. Komatitsch and J. Tromp, Geophys. J. Int. 154, 146 (2003).
- [42] H. Ogawa and N. Uchida, Phys. Rev. E 72, 056707 (2005).
- [43] A. Onuki, Phase Transition Dynamics (Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
- [44] I. Bluestein, R. D. Kamien and T. C. Lubensky, Phys. Rev. E 63, 061702 (2001).
- [45] C. Reichhardt, C. J. Olson, R. T. Scalettar and G. T. Zimányi, Phys. Rev. B 64, 144509 (2001).