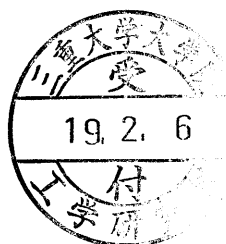


平成18年度修士論文

# ホモジニアス配向構造でのフレデリクス転移の分子論



三重大学大学院工学研究科物理工学専攻  
物性物理学研究室  
木尾 智彦

## 目次

1	緒言	2
2	ネマティック液晶の弾性論	3
2.1	フランクの弾性エネルギー . . . . .	3
2.2	フレデリクス転移 . . . . .	5
3	外場中のホモジニアス壁面に挟まれたネマティック液晶の分子論	7
3.1	定式化 . . . . .	7
3.2	解析結果 . . . . .	13
4	まとめ	25
5	謝辞	26
6	参考文献	26

# 1 緒言

物質には気相、液相、固相という状態が存在する。これらの状態を区別する上で気相と液相の区別は密度の差によって区別できるといえるが、液相と固相の区別としては分子位置の対称性によって区別することが自然である。このことから液相とは空間的に一様な状態、つまり液体的であり、固相とは空間的に非一様な状態、つまり結晶的であるものといえる。さらに分子形状が棒状、または板盤状の物質では分子形状の対称性から配向の秩序が加わり、液相とは配向に関して無秩序な等方的状態、固相とは完全に配向した異方的状態である。このような分子形状の場合には、液相と固相の間に様々な中間相が出現し、この相を液晶(相)という。これらの中で配向の秩序を残しつつ三次元的に液体である相をネマティック相という。ネマティック液晶は位置の秩序が完全に液体的であるため流動的である。さらに分子配向秩序が異方的であることから、光学異方性を利用してディスプレイに応用されており、液晶表示装置では界面による配向制御と液晶の誘電異方性を利用した電場による配向制御によって画像表示を実現している。

界面と外場が直交する場合、ある外場(臨界場)を越えると液晶分子の配向方向が変化する現象が現れる。つまり界面と垂直方向にダイレクタ(液晶分子が全体として配向した方向)が連続的に変化する。この臨界場以上での2次転移的な構造転移をフレデリクス転移という。この配向構造の変形の理論として通常は弾性論が用いられる。この理論を2章で紹介する。弾性論は十分低温の完全配向したネマティック液晶の変形の理論である。

またこの基板と外場の直交する非一様系の問題に対応して、同じ方向の対称性を破る効果を持った2つの外力のかかった一様系の問題として、直交する2つの外場の印加されたバルクの問題を考えることができる。これは分子論で取り扱われており、2つの外場の強さの比によってダイレクタの向きが不連続に変化することが知られている。このことは3.1.2バルクの系で解説する。

この2つの現象を非一様系において統一的に扱うために、本研究ではマイヤー・ザウペ液晶分子を平均場理論から統計力学的に取り扱い、ネマティック-等方相転移点を含む広い温度領域での秩序化を検討する。今回は非一様系のモデルとして、基板の界面制御によってホモジニアス配向(基板と平行に配向)したネマティック液晶に、基板と垂直に外場を印加したモデルに注目する。基板による系の不均一性を表すために、系を基板に平行な薄い層に離散化し、全自由エネルギーから層ごとの秩序を評価することによって系の熱平衡な配向構造を導く。なお秩序変数として、ネマティックの一軸異方性を示す秩序変数  $s$ 、2軸異方性を示す秩序変数  $\sigma$  に加えて、ダイレクタが主軸から傾いた方向での異方性を示す斜方軸秩序変数  $\rho$  を用いる。この斜方軸秩序を導入することによってダイレクタの傾いた構造を記述することができる。

## 2 ネマティック液晶の弾性論

### 2.1 フランクの弾性エネルギー

完全配向した状態を基準にとることで液晶の変形による自由エネルギーは

$$g_d = k_{ij}n_{ij} + \frac{1}{2}k_{ijkl}n_{ij}n_{lm} \quad (1)$$

と書くことができる。ここで無限小の変形だけを考慮するため高次の項は省いている。液晶の変形は配向方向の変化であるため、 $n_{ij}$  は曲率ひずみテンソルである。ひずみの成分は、広がり変形： $\frac{\partial n_x}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial n_y}{\partial y}$ 、ねじれ変形： $\frac{\partial n_y}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial n_x}{\partial y}$ 、曲がり変形： $\frac{\partial n_x}{\partial z}$ 、 $\frac{\partial n_y}{\partial z}$  と書ける。 $\frac{\partial n_z}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial n_z}{\partial y}$ 、 $\frac{\partial n_z}{\partial z}$  は変形が微小であるため無視する。これによって曲率ひずみテンソルは

$$\begin{aligned} n_{ij} &= \begin{pmatrix} \frac{\partial n_x}{\partial x} & \frac{\partial n_x}{\partial y} & \frac{\partial n_x}{\partial z} \\ -\frac{\partial n_y}{\partial x} & \frac{\partial n_y}{\partial y} & \frac{\partial n_y}{\partial z} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ a_4 & a_5 & a_6 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

と書ける。弾性定数も 2 階テンソルであるため、

$$k_{ij} = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & k_{22} & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & k_{33} \end{pmatrix} \quad (3)$$

と書ける。添え字を一つで書きあらわすと、

$$k_i = \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k_3 \\ k_4 & k_5 & k_6 \\ k_7 & k_8 & k_9 \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。このように 9 個の成分を持つが、液晶の対称性から数を減らすことができる。任意の点の周りで分子の分布は円柱対称であるため、配向軸  $z$  に対して、 $x$  軸の選び方は任意であるため、

$$k_{ij} = \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & 0 \\ -k_2 & k_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

と書き換えることができる。 $k_{ijkl}$  は一般には 81 個の成分を持つが  $a_7, a_8, a_9$  がゼロであるため、36 個の成分が残る。また円柱対称であることから、数は 18 個に減り、独立な成分は 5 個となる。添え字を 2 つで書き表すと、

$$k_{ij} = \begin{pmatrix} k_{11} & k_{12} & 0 & -k_{12} & k_{15} & 0 \\ k_{12} & k_{22} & 0 & k_{24} & k_{12} & 0 \\ 0 & 0 & k_{33} & 0 & 0 & 0 \\ -k_{12} & k_{24} & 0 & k_{22} & -k_{12} & 0 \\ k_{15} & k_{12} & 0 & -k_{12} & k_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & k_{33} \end{pmatrix} \quad (6)$$

となる。ここで  $k_{15} = k_{11} - k_{22} - k_{24}$  である。したがって、変形の自由エネルギーは

$$g_d = k_1(a_1 + a_5) + k_2(a_2 + a_4) + \frac{1}{2}k_{11}(a_1 + a_5)^2 + \frac{1}{2}k_{22}(a_2 + a_4)^2 + \frac{1}{2}k_{33}(a_3^2 + a_6^2) + k_{12}(a_1 + a_5)(a_2 + a_4) - (k_{22} + k_{24})(a_1 a_5 + a_2 a_4) \quad (7)$$

と書ける。ネマティック相の物質は  $\mathbf{n}$  の方向に物理的極性はないと言える。分子自身は極性であるが強誘電性が存在しないことから分子が2つの向きのうちどちらを向くかは等確率であることが明らかである。これによって  $k_1 = k_{12} = 0$  とおく。また  $a_1 a_5 + a_2 a_4$  は面積分を表すため落とす。これをベクトル記法で表すと

$$\begin{aligned} a_1 + a_5 &= \nabla \cdot \mathbf{n} \\ a_2 + a_4 &= \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} \\ a_3^2 + a_6^2 &= (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \end{aligned} \quad (8)$$

であるため自由エネルギーは

$$g_d = k_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) + \frac{1}{2}k_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (9)$$

と書ける。ここで  $k_2$  の項はネマティック構造が螺旋状に回転したコレステリック構造を示すもので、ネマティック相では  $k_2 = 0$  である。弾性定数の添え字を簡単に直し、ネマティック相の変形の自由エネルギー密度はより簡潔な形で

$$g_d = \frac{1}{2}k_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}k_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (10)$$

と表すことができる。これをフランクの弾性エネルギーという。

## 2.2 フレデリクス転移

磁場の印加された基板間のネマティック液晶の変形を弾性論によって示す。ネマティック液晶の磁化率  $\chi$  は分子方位と磁場の方向に依存する。磁場の方向と分子方位が平行な場合の磁化率を  $\chi_{\parallel}$ 、垂直な場合の磁化率を  $\chi_{\perp}$  とすると、 $\chi_{\parallel}$  は  $\chi_{\perp}$  より大きいため、これによって磁気異方性  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  を示し、 $\mathbf{n}$  の方向に磁化  $\Delta\mathbf{M} = \chi_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})$  が生じる。この磁化によって単位体積あたりのトルク  $\Gamma_m = \chi_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})\mathbf{n} \times \mathbf{H}$  が生じ、磁場によってネマティック液晶は歪を受け、長軸方向が磁場の方向に向けられる。平衡状態は磁場のトルクと弾性トルクが安定した状態になることによって生まれる。この安定状態は全自由エネルギーの最小値を見つけることによって得られる。磁場による単位体積当たりの自由エネルギーは磁化の積分で求められ、

$$g_m = -\frac{1}{2}\chi_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 \quad (11)$$

となる。(10)式と(11)式から、厚さ  $d$  の基板に挟まれた場合を考える。デカルト座標において、基板と垂直方向を  $z$  軸とし、自由エネルギーを  $z$  方向に積分すると、単位面積当たりの全自由エネルギーは

$$G = \frac{1}{2} \int_0^d \{k_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + k_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + k_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - \chi_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2\} dz \quad (12)$$

となる。これを用いて、本研究で用いるモデルを弾性論で議論する。基板の界面効果によってホモジニアス配向したネマティック液晶に基板と垂直方向 ( $z$  軸方向) に磁場を印加する。 $x$  軸からのダイレクタの角度を  $\varphi$  とする。このとき、 $z=0$ 、 $z=d$  で  $\varphi=0$  とする。系の中央で  $\varphi$  は最大値を取り、 $\varphi_m$  とする。ダイレクタの成分は、

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ 0 \\ \sin \varphi \end{pmatrix} \quad (13)$$

である。このモデルにおいてねじれ変形は起こらないため、Twist項は落とし、Splay、Bend項は、

$$\begin{aligned} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 &= \left(\frac{\partial n_z}{\partial z}\right)^2 \\ (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 &= \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2 \end{aligned} \quad (14)$$

と書ける。これによって自由エネルギーは、

$$G = \frac{1}{2} \int_0^d \left\{ k_1 \left(\frac{\partial n_z}{\partial z}\right)^2 + k_3 \left(\frac{\partial n_y}{\partial z}\right)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \varphi \right\} dz \quad (15)$$

となり(13)式より、

$$G = \frac{1}{2} \int_0^d \left\{ [k_1 \cos^2 \varphi + k_3 \sin^2 \varphi] \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \varphi \right\} dz \quad (16)$$

となる。自由エネルギーが最小の秩序が系の安定な状態となるため、この積分汎関数においてオイラー・ラグランジュ方程式を用い、

$$(k_1 \cos^2 \varphi + k_3 \sin^2 \varphi) \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + (k_3 - k_1) \cos \varphi \sin \varphi \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \chi_a H^2 \sin \varphi \cos \varphi = 0 \quad (17)$$

を得る。またこれを積分することによって、

$$(k_1 \cos^2 \varphi + k_3 \sin^2 \varphi) \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \chi_a H^2 \sin^2 \varphi = \text{const} \quad (18)$$

を得ることができる。この定数は、 $z = \frac{d}{2}$  において  $\varphi = \varphi_m$  であることから、 $\text{const} = \chi_a H^2 \sin^2 \varphi_m$  と求まる。これより、

$$\frac{d\varphi}{dz} = \left\{ \frac{\chi_a H^2 (\sin^2 \varphi_m - \sin^2 \varphi)}{k_1 \cos^2 \varphi + k_3 \sin^2 \varphi} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

と書き換えることができる。ここで  $\sin \varphi = \sin \varphi_m \sin \psi$  とすると、

$$d\varphi = \frac{\sin \varphi_m \cos \psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi}} d\psi \quad (20)$$

であり、 $\frac{k_3 - k_1}{k_1} = \kappa$  として (19) 式は、

$$H \left( \frac{d}{\pi} \right) \left( \frac{\chi_a}{k_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left\{ \frac{(1 + \kappa \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi)}{(1 - \sin^2 \varphi_m \sin^2 \psi)} \right\}^{\frac{1}{2}} d\psi \quad (21)$$

となる。(21) 式右辺は常に 1 以上であるため、方程式の解は  $H$  が臨界場、

$$H_c = \left( \frac{\pi}{d} \right) \left( \frac{k_1}{\chi_a} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

を越えた時のみ存在する。このように臨界場を越える場を与えるとネマティック液晶は 2 次転移を起こし変形する。この 2 次転移をフレデリクス転移と言う。臨界場  $H_c$  は  $d^{-1}$  に比例することがわかる。

### 3 外場中のホモジニアス壁面に挟まれたネマティック液晶の分子論

#### 3.1 定式化

##### 3.1.1 秩序変数

ネマティック液晶は位置の秩序が液体的で配向に関して異方的な物質である。ネマティック相-等方相転移において、位置の秩序はどちらも液体的であるため、分子の配向秩序の変化に注目して配向を表す秩序変数を導入する。主軸方向 ( $z$  軸) に電場 (磁場) を印加した場合、正の誘電 (磁気) 異方性を示すネマティック液晶は、主軸方向での対称性の破れによって主軸方向に配向する相となる。この配向方向をダイレクタという。1 軸異方性を表す秩序変数  $s$  を

$$s = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle \quad (23)$$

とする。ここで  $P_2(\cdot)$  は 2 次の Legendre 関数で

$$P_2(\cos \theta_i) = \frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2}$$

であり、 $\theta_i$  は  $i$  番目の分子の主軸からの傾きを表す極角、 $N_t$  は全分子数、 $\langle \dots \rangle$  は熱平衡状態における平均値を表す。 $s$  は主軸に対して軸対称であり、かつ分子が上向きである場合と下向きである場合が同等であるという事実を実現している。 $s = 1$  で完全配向、 $s = 0$  で等方相、 $s = -\frac{1}{2}$  で  $xy$  面に広がった状態を表す。

主軸に対して垂直に外場を印加した場合、ネマティック液晶は主軸に対して垂直方向に配向する。この時主軸に対して軸対称で、かつ  $xy$  面内で一方向を向くという 2 軸性を示すため、主軸に対する対称性の破れに加えて面内での対称性の破れを評価する必要がある。このため 2 軸性を示す秩序変数を導入し、

$$\sigma = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \langle \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i \rangle \quad (24)$$

と定義する。 $\varphi_i$  は  $i$  番目の分子の  $x$  軸からの傾きをあらわす方位角である。 $\sigma = 1$  で  $x$  軸に完全配向、 $\sigma = -1$  で  $y$  軸に完全配向、 $\sigma = 0$  で面内で等方的であることを示す。

主軸に対して外場を斜め方向に印加した場合、上の 2 つの秩序変数だけでは評価することができない。主軸方向からずれた軸に対する対称性の破れによって相が出現するため、これを表す斜方軸秩序変数

$$\rho = \frac{1}{N_t} \sum_{i=1}^{N_t} \langle \sin 2\theta_i \cos \varphi_i \rangle \quad (25)$$

を導入する。 $\rho = 1$  で極角  $\theta = \frac{\pi}{4}$ 、方位角  $\varphi = 0$  方向に完全配向であり、 $\rho = -1$  で  $\theta = \frac{\pi}{4}$ 、 $\varphi = \pi$  方向に完全配向、 $\rho = 0$  で  $\theta = \frac{\pi}{4}$  方向で等方的であることを示す。



上の3つの秩序変数によって  $xz$  面内の任意の方向に外場  $\mathbf{h}$  を印加した場合の系の外場によるエネルギーは

$$H_{\text{ext}} = - \sum_i^N \{h_u P_2(\cos \theta_i) + h_b \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i + h_o \sin 2\theta_i \cos \varphi_i\} \quad (26)$$

と記述することができる。ここで  $h_u$ 、 $h_b$ 、 $h_o$  は

$$\begin{aligned} h_u &= h P_2(\cos \alpha) \\ h_b &= \frac{3}{4} h \sin^2 \alpha \\ h_o &= \frac{3}{4} h \sin 2\alpha \end{aligned} \quad (27)$$

と書ける。

またこの3つの秩序変数から  $z$  軸からのダイレクタの傾き角  $\delta$  を計算することができ、

$$\tan \delta = \frac{2\rho}{\sqrt{(2s - \sigma)^2 + 4\rho^2 + 2s - \sigma}} \quad (28)$$

で与えられる。

### 3.1.2 バルクの系

ネマティック液晶の分子間相互作用としてマイヤー・ザウペ模型を採用する。液晶分子は液体的であるため分子間には引力ポテンシャルが働いているとし、また棒状分子であることから2分子間距離に関するポテンシャルに、2分子間の傾きによる、配向に関するポテンシャルを加えたもので、

$$V_0(\mathbf{r}_{ij}, \theta_{ij}) = -V_1(\mathbf{r}_{ij}) - V_2(\mathbf{r}_{ij}) P_2(\cos \theta_{ij}) \quad (29)$$

で表される。ここで  $\mathbf{r}_{ij}$  は2分子の重心間距離、 $\theta_{ij}$  は2分子の長軸間の傾きである。等方相-ネマティック相転移では配向に関するポテンシャルが必要になるため第一項を落とす。全分子に対するハミルトニアンは

$$H_0 = - \sum V_2(\mathbf{r}_{ij}) P_2(\cos \theta_{ij}) \quad (30)$$

となる。また平均場理論から、併進自由度は方位自由度によらないため1分子の周りの分子から受ける分散力の平均的な強さを  $V$  としてハミルトニアンを

$$H_0 = -V \sum_{(i,j)} P_2(\cos \theta_{ij}) \quad (31)$$

と与える。 $P_2(\cos \theta_{ij})$  を展開することによって、

$$H_0 = -V \sum_{(i,j)} \left\{ P_2(\cos \theta_i) P_2(\cos \theta_j) + \frac{3}{4} \sin 2\theta_i \sin 2\theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) + \frac{3}{4} \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_j \cos 2(\varphi_i - \varphi_j) \right\} \quad (32)$$

と書ける。これにより対称破りポテンシャル法を用いて自由エネルギーを求める。仮想的な対称破りポテンシャル  $\xi'$ 、 $\eta'$ 、 $\zeta'$  を用いて、分配関数は、

$$Z(\xi, \eta, \zeta) = \prod_i \left[ \int d\omega_i \exp\{\xi P_2(\cos \theta_i) + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i + \zeta \sin 2\theta_i \cos \varphi_i\} \exp(-\beta H_0) \right] \quad (33)$$

と記述することができる。ここで  $\omega_i$  は立体角、 $\beta = \frac{1}{k_B t}$  は逆温度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $t$  は温度、 $\xi = \xi' + h_u$ 、 $\eta = \eta' + h_b$ 、 $\zeta = \zeta' + h_o$  である。平均場理論では  $\beta$  の 1 次の項までの展開を用い、

$$Z(\xi, \eta, \zeta) = \prod_i \left[ \int d\omega_i \exp\{\xi P_2(\cos \theta_i) + \eta \sin^2 \theta_i \cos 2\varphi_i + \zeta \sin 2\theta_i \cos \varphi_i\} \right] (1 - \beta H_0) \quad (34)$$

とする。ここで 1 粒子の分配関数

$$z_0(\xi, \eta, \zeta) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp\{\xi P_2(\cos \theta) + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi + \zeta \sin 2\theta \cos \varphi\} \quad (35)$$

から

$$Z(\xi, \eta, \zeta) = z_0^{N_t}(\xi, \eta, \zeta) \left[ 1 + \frac{N_t \beta V z}{2} (I_\xi^2 + \frac{3}{4} I_\eta^2 + \frac{3}{4} I_\zeta^2) \right] \quad (36)$$

と書ける。 $z$  は再隣接分子数を表す。ここで

$$\begin{aligned} I_\xi(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{\partial \ln z_0(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \xi} \\ I_\eta(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{\partial \ln z_0(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \eta} \\ I_\zeta(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{\partial \ln z_0(\xi, \eta, \zeta)}{\partial \zeta} \end{aligned} \quad (37)$$

である。これから自己無撞着方程式、

$$\begin{aligned} s &= I_\xi(\xi + \beta V z s, \eta + \frac{3}{4} \beta V z \sigma, \zeta + \frac{3}{4} \beta V z \rho) \\ \sigma &= I_\eta(\xi + \beta V z s, \eta + \frac{3}{4} \beta V z \sigma, \zeta + \frac{3}{4} \beta V z \rho) \\ \rho &= I_\zeta(\xi + \beta V z s, \eta + \frac{3}{4} \beta V z \sigma, \zeta + \frac{3}{4} \beta V z \rho) \end{aligned} \quad (38)$$

を得ることができる。自由エネルギーは  $s\sigma\rho$  空間における積分によって、

$$\begin{aligned} \Phi(s, \sigma, \rho) &= k_B T \left[ \int_0^s \xi(s', 0, 0) ds' + \int_0^\sigma \eta(s, \sigma', 0) d\sigma' + \int_0^\rho \zeta(s, \sigma, \rho') d\rho' \right] \end{aligned} \quad (39)$$

と求まる。この解析によって自由エネルギーの最小値から各秩序の値が決まる。また  $s, \sigma, \rho$  の展開によって対称破り場  $\xi'(s, \sigma, \rho), \eta'(s, \sigma, \rho), \zeta'(s, \sigma, \rho)$  は、

$$\begin{aligned} \xi'(s, \sigma, \rho) &= as - bs^2 + cs^3 + \frac{3}{4} b\sigma^2 + \frac{3}{4} cs\sigma^2 - \frac{3}{8} b\rho^2 + \frac{3}{4} cs\rho^2 - \beta h_u \\ \eta'(s, \sigma, \rho) &= \frac{3}{4} a\sigma + \frac{9}{16} c\sigma^3 + \frac{3}{2} bs\sigma + \frac{3}{4} cs^2\sigma - \frac{9}{16} b\rho^2 + \frac{9}{16} c\sigma\rho^2 - \beta h_b \\ \zeta'(s, \sigma, \rho) &= \frac{3}{4} a\rho + \frac{9}{16} c\rho^3 - \frac{3}{4} bs\rho - \frac{9}{8} b\sigma\rho + \frac{3}{4} cs^2\rho + \frac{9}{16} c\sigma^2\rho - \beta h_o \end{aligned} \quad (40)$$

と求まる。ここで、

$$a = 5 - \beta V z \quad , \quad b = \frac{25}{7} \quad , \quad c = \frac{425}{49}$$

である。 $\xi'(s, \sigma, \rho) = \eta'(s, \sigma, \rho) = \zeta'(s, \sigma, \rho) = 0$  において平衡状態が与えられるため、自由エネルギーは、

$$\begin{aligned} \Phi(s, \sigma, \rho) = & k_B T \left[ \frac{1}{2} a \{s^2 + \frac{3}{4} (\sigma^2 + \rho^2)\} - \frac{1}{3} b \left( s + \frac{3}{2} \sigma \right) \left\{ s \left( s - \frac{3}{2} \sigma \right) + \frac{9}{8} \rho^2 \right\} \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} c \{s^2 + \frac{3}{4} (\sigma^2 + \rho^2)\}^2 \right] - h_u s - h_b \sigma - h_o \rho \end{aligned} \quad (41)$$

と計算できる。これはランダウの自由エネルギーに他ならない。

ここで一様系での直交する2つの外場の印加されたバルクの問題に触れる。対称破り場 (40) 式が 0 で平衡状態であるためこの3式の連立方程式を解く。解が複数ある場合は系の自由エネルギー (41) 式を比較し安定解を得る。 $x$  軸方向に任意の外場  $h_x = 0.00525$  を印加し配向方向を  $x$  軸と決めておく。これに  $z$  軸方向の外場を印加したときの温度と外場における転移点をプロットしたものが図1である。ここでの温度は  $T = \frac{k_B T}{V_z}$ 、外場  $h_x = \frac{h_x}{V}$ 、 $h_z = \frac{h_z}{V}$  であり無次元量である。実線はネマティック相-等方相の1次転移点である。図のように点線 ( $h_x = h_z$ ) において、ネマティック液晶のダイレクタの方向が  $x$  軸方向から  $z$  軸方向へと不連続に変化する。

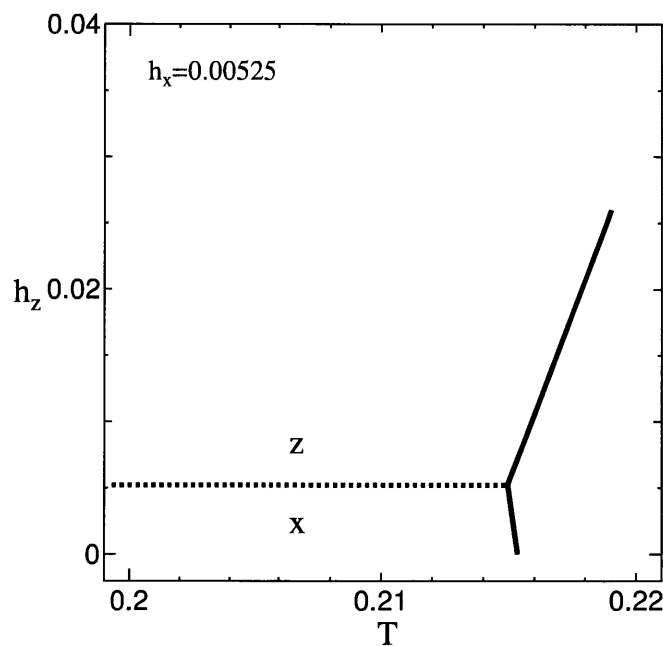


図1 相図 ( $h_x = 0.00525$ )

### 3.1.3 基板のある系

3.1.2 で求めたバルクの系を境界壁のある不均一系へと拡張する。2つの基板によって挟まれたネマティック液晶は境界付近の分子が界面効果を大きく受け、基板と垂直方向にその効果は浸透する。よって基板と平行な1分子長程度の $N$ 層構造に体系を離散化し、各層毎の秩序は均一として、隣り合う層との相互作用を取り入れることによって表現する。ある分子に注目し、再隣接分子が $z$ 個であるとし、この内、各層内には $z-2$ 個、上層と下層に各1個の分子が再隣接であると仮定する。また基板と垂直に外場 $h_z$ を印加することによって、自己無撞着方程式は、

$$\begin{aligned}
 s_n &= I_\xi \left( \xi_n + \beta V \{ (z-2)s_n + s_{n+1} + s_{n-1} \} + \beta h_z, \right. \\
 &\quad \left. \eta + \frac{3}{4} \beta V \{ (z-2)\sigma_n + \sigma_{n+1} + \sigma_{n-1} \}, \zeta + \frac{3}{4} \beta V \{ (z-2)\rho_n + \rho_{n+1} + \rho_{n-1} \} \right) \\
 \sigma_n &= I_\eta \left( \xi_n + \beta V \{ (z-2)s_n + s_{n+1} + s_{n-1} \} + \beta h_z, \right. \\
 &\quad \left. \eta + \frac{3}{4} \beta V \{ (z-2)\sigma_n + \sigma_{n+1} + \sigma_{n-1} \}, \zeta + \frac{3}{4} \beta V \{ (z-2)\rho_n + \rho_{n+1} + \rho_{n-1} \} \right) \\
 \rho_n &= I_\zeta \left( \xi_n + \beta V \{ (z-2)s_n + s_{n+1} + s_{n-1} \} + \beta h_z, \right. \\
 &\quad \left. \eta + \frac{3}{4} \beta V \{ (z-2)\sigma_n + \sigma_{n+1} + \sigma_{n-1} \}, \zeta + \frac{3}{4} \beta V \{ (z-2)\rho_n + \rho_{n+1} + \rho_{n-1} \} \right)
 \end{aligned} \tag{42}$$

と書き換えることができる。ここで界面は、簡単のため壁を1つの層としてネマティック液晶分子を並べたものとしホモジニアス配向させるために $x$ 軸に完全配向したものとする。ネマティック液晶分子と界面の相互作用の強さは界面ポテンシャルを特徴付けるために $V\alpha$ とする。この $\alpha$ の値によって界面ポテンシャルと弾性エネルギーの影響による境界層転移が起こることが既に研究されているが、本研究の狙いとはずれるため境界層転移の起こらない $\alpha=1$ 、つまり液晶分子間相互作用と同じ相互作用で計算する。これによって対称破り場は

$$\begin{aligned}
 \xi_n &= as_n - bs_n^2 + cs_n^3 + \frac{3}{4}b\sigma_n^2 + \frac{3}{4}cs_n\sigma_n^2 - \frac{3}{8}b\rho_n^2 + \frac{3}{4}cs_n\rho_n^2 - \beta V(s_{n+1} + s_{n-1} - 2s_n) - \beta h_z \\
 \eta_n &= \frac{3}{4}a\sigma_n + \frac{9}{16}c\sigma_n^3 + \frac{3}{2}bs_n\sigma_n + \frac{3}{4}cs_n^2\sigma_n - \frac{9}{16}b\rho_n^2 + \frac{9}{16}c\sigma_n\rho_n^2 - \frac{3}{4}\beta V(\sigma_{n+1} + \sigma_{n-1} - 2\sigma_n) \\
 \zeta_n &= \frac{3}{4}a\rho_n + \frac{9}{16}c\rho_n^3 - \frac{3}{4}bs_n\rho_n - \frac{9}{8}b\sigma_n\rho_n + \frac{3}{4}cs_n^2\rho_n + \frac{9}{16}c\sigma_n^2\rho_n - \frac{3}{4}\beta V(\rho_{n+1} + \rho_{n-1} - 2\rho_n)
 \end{aligned} \tag{43}$$

と書くことができ、系の自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
& \beta\Phi(\{s_n\}, \{\sigma_n\}, \{\rho_n\}) \\
&= \sum_{n=1}^N \left[ \frac{1}{2}(a+2\beta V)\{s_n^2 + \frac{3}{4}(\sigma_n^2 + \rho_n^2)\} - \frac{1}{3}b(s_n + \frac{3}{2}\sigma_n)\{s_n(s_n - \frac{3}{2}\sigma_n) + \frac{9}{8}\rho_n^2\} + \frac{1}{4}c\{s_n^2 + \frac{3}{4}(\sigma_n^2 + \rho_n^2)\}^2 - \beta h_z s_n \right] \\
&\quad - \frac{1}{2}\beta V \left[ \sum_{n=2}^{N-1} \{s_{n+1}s_n + s_{n-1}s_n + \frac{3}{4}(\sigma_{n+1}\sigma_n + \sigma_{n-1}\sigma_n + \rho_{n+1}\rho_n + \rho_{n-1}\rho_n)\} \right] \\
&\quad + \{s_1s_2 + s_{N-1}s_N + \frac{3}{4}(\sigma_1\sigma_2 + \rho_1\rho_2 + \sigma_{N-1}\sigma_N + \rho_{N-1}\rho_N)\} \\
&\quad - \beta V \{s_0s_1 + \frac{3}{4}(\sigma_0\sigma_1 + \rho_0\rho_1) + s_Ns_{N+1} + \frac{3}{4}(\sigma_N\sigma_{N+1} + \rho_N\rho_{N+1})\}
\end{aligned} \tag{44}$$

と書ける。第一行が層内の液晶分子間相互作用によるエネルギーと外場によるエネルギー、第二行、第三行が隣合う層から受けるエネルギーの項、連続体で言うところの弾性エネルギー、第三行が基板の分子と液晶分子の相互作用によるエネルギー、つまり界面ポテンシャルである。なお、基板での秩序は  $x$  軸に完全配向とするため、境界条件を

$$s_0 = s_{N+1} = -\frac{1}{2}, \quad \sigma_0 = \sigma_{N+1} = 1, \quad \rho_0 = \rho_{N+1} = 0 \tag{45}$$

とする。さらに、2つの基板間の中央から上下で系は対称であるため、計算を簡単にするために  $N$  を偶数とし、

$$s_n = s_{N-n+1}, \quad \sigma_n = \sigma_{N-n+1}, \quad \rho_n = \rho_{N-n+1} \tag{46}$$

の条件を用いる。

これらを数値解析する。任意の温度、外場を与え、(43) 式の  $3 \times N$  の方程式を Newton-Rapson 法によって求め、各層の秩序  $(s_1, \dots, s_N, \sigma_1, \dots, \sigma_N, \rho_1, \dots, \rho_N)$  のペアを得る。この時複数の解が得られた場合、系の自由エネルギー (44) 式を比較し、エネルギーの最小となる状態を選ぶ。これによって安定相の秩序を求め、構造変化のメカニズムを検討する。

### 3.2 解析結果

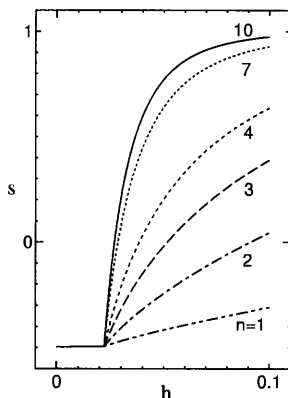


図2  $T = 0.1$  における  $s$  の外場依存性 ( $N=20$ )

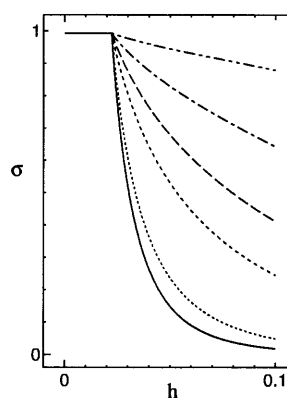


図3  $T = 0.1$  における  $\sigma$  の外場依存性 ( $N=20$ )

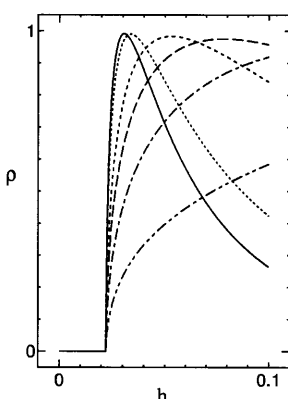


図4  $T = 0.1$  における  $\rho(+)$  の外場依存性 ( $N=20$ )

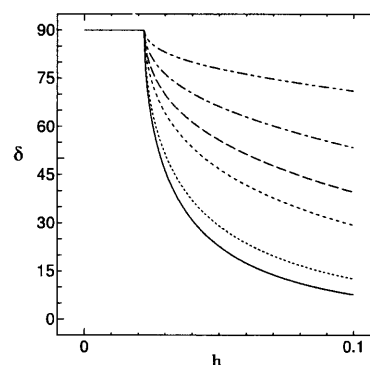


図5  $T = 0.1$  における  $\delta(+)$  の外場依存性 ( $N=20$ )

初めに弾性論との比較のため、十分低温のネマティック液晶が完全配向した状態での変形を議論する。計算結果は層数が 20 層、再隣接分子が 8 個の場合を示している。ここで  $T = \frac{k_B T}{V_z}$ 、 $h = \frac{h_z}{V_z}$  であり無次元化したものである。 $T = 0.1$  における各秩序変数の外場依存性を図 2,3,4 に示す。図では 1 層、2 層、3 層、4 層、7 層、10 層の秩序を示しており、1 層が境界面、10 層が系の中央となる。このように外場の小さいところでは 1 層から 10 層まで系全体が  $s = -\frac{1}{2}$ 、 $\sigma = 1$ 、 $\rho = 0$  という秩序を示しており、これは  $x$  軸に完全配向していることを表している。しかし  $h = 0.022$  を越えると斜方軸方向での対称性の破れが生じ、斜方軸秩序  $\rho$  が値を持つ。 $\rho$  は  $\theta = 45^\circ$  で完全配向の場合最大値 1 をとるため、系の内部ではダイレクタ角が 1 を越えて減少しているところでは、 $45^\circ$  を越えて  $z$  軸に傾いていることを表している。この斜方軸秩序の出現に伴い外場の増加に従って一軸性秩序は増加、2 軸性秩序は減少する。これは  $h = 0.022$  が臨界場であり、これを越えると曲がり

変形を起こすということを表している。各層の  $z$  軸からのダイレクタの傾き角  $\delta$  を見ると、外場の増加に従って系の中央では急激に傾き角が減少し、界面付近では緩やかに減少している。これは臨界場以下で系全体が  $90^\circ$  で  $x$  軸に完全配向していたものが、 $h = 0.1$  では系の内部はおよそ  $10^\circ$  とほぼ  $z$  軸方向に配向しており、界面付近では若干傾いており、曲がり変形構造が実現されていることが分かる。また斜方軸秩序は正と負の値を同等にとることができる。図 6 に負の値の斜方軸秩序変数、図 7 にその場合のダイレクタの  $z$  軸からの傾き角  $\delta$  を示す。このように  $\delta$  は負の値となり、斜方軸秩序が正の値の場合、 $+xz$  面内に傾いていたものが、負の値の場合、 $-xz$  面内に傾いた状態となる。この 2 つの状態は縮退しており、実際にはどちらかの状態を自発的に選び平衡な状態とすることを表している。

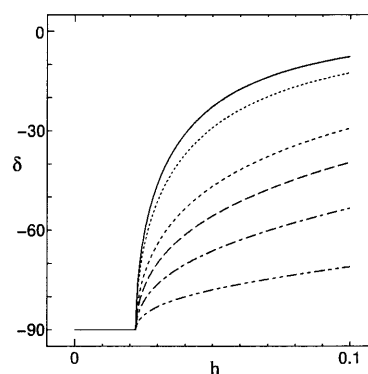
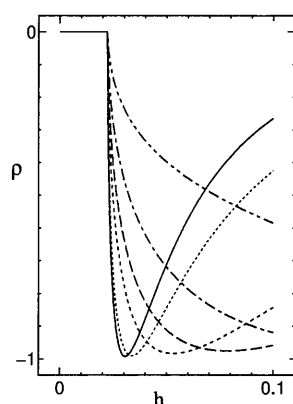


図 6  $T = 0.1$  における  $\rho(-)$  の外場依存性 ( $N=20$ )

図 7  $T = 0.1$  における  $\delta(-)$  の外場依存性 ( $N=20$ )

また  $T = 0.1$ 、任意の外場 ( $h = 0.02, 0.03, 0.05, 0.1$ ) での各層の秩序を図 8,9,10、 $\delta$  を図 11 に示す。 $n = 0$  が基板、 $n = 10$  が系の中央を表している。臨界場以下 ( $h = 0.02$ ) では系全体が  $x$  軸に配向しているが臨界場を越える外場 ( $h = 0.03, 0.05, 0.1$ ) では、ダイレクタが  $z$  軸方向で連続的に変化していることがわかる。これはフレデリクス転移を示しており弾性論で示されたフレデリクス転移を分子論で示した。

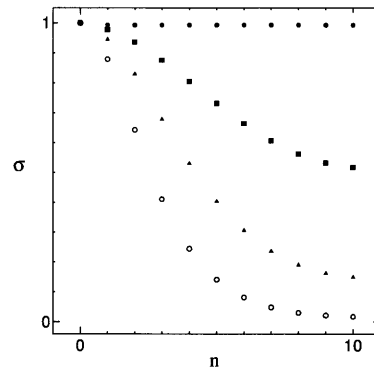
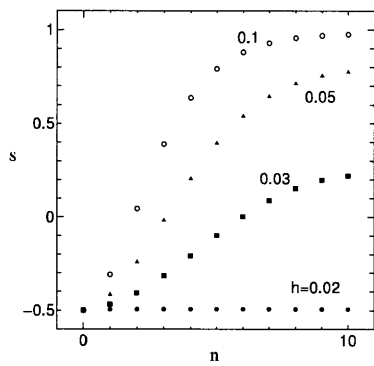


図 8  $T = 0.1$  における外場による各層ごとの  $s$  の値 図 9  $T = 0.1$  における外場による各層ごとの  $\sigma$  の値

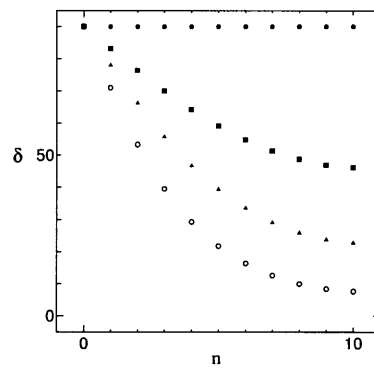
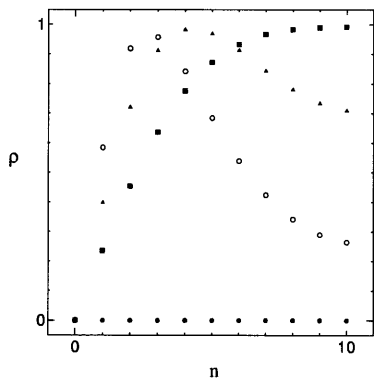


図 10  $T = 0.1$  における外場による各層ごとの  $\rho$  の値 図 11  $T = 0.1$  における外場による各層ごとの  $\delta$  の値



次に等方相転移温度付近の各秩序の温度依存性を示す。まず外場のない  $h=0$  における自由エネルギーを 12 に示す。2 状態が存在し、高温側が等方相、低温側がネマティック相である。図 13,14,15 に各秩序を示す。ネマティック相では系全体で  $s$  は負の値、 $\sigma$  は正の値、 $\rho$  は 0 である。このように外場の無い状態では等方相転移温度付近において秩序は小さいもののホモジニアス配向構造を示している。基板の効果が界面付近に強く影響を及ぼすため界面付近では強く  $x$  軸配向しており、内部で秩序は減少している。そして 1 次転移から秩序が大きな飛びを示し等方相となるが、界面の影響があるために界面付近では若干秩序が低下するだけで  $x$  軸配向しており、内部ではほぼ等方的であるが、 $x$  軸方向への異方性は残る。

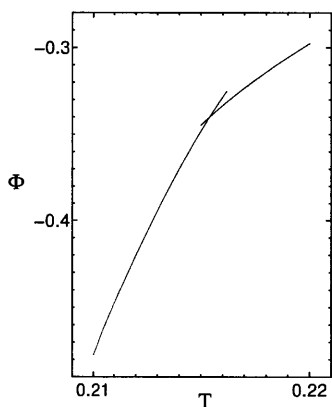


図 12  $h=0$  における自由エネルギー ( $N=20$ )

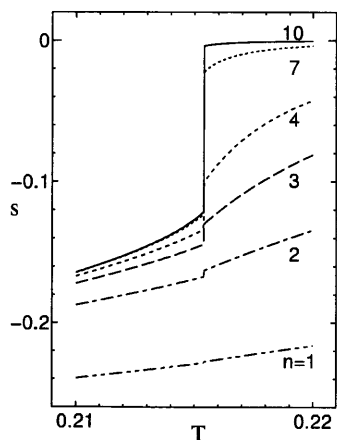


図 13  $h=0$  における  $s$  の温度依存性 ( $N=20$ )

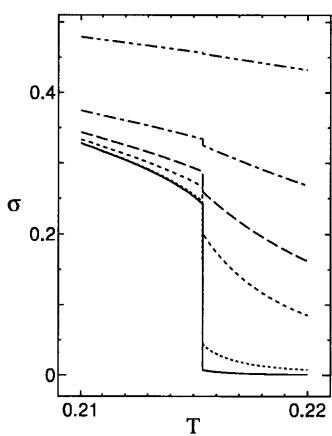


図 14  $h=0$  における  $\sigma$  の温度依存性 ( $N=20$ )

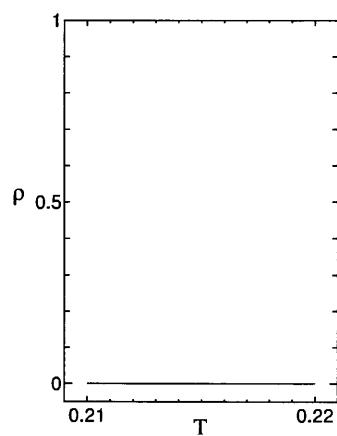


図 15  $h=0$  における  $\rho$  の温度依存性 ( $N=20$ )

次に外場  $h = 0.008$  における各秩序の外場依存性を示す。 $h = 0$  と同様、ホモジニアス構造と等方相が現れる。 $h = 0$  に比べ転移温度が減少していることが分かる。これはホモジニアス配向を安定とする構造に対し垂直に外場が印加することで  $x$  軸配向秩序が抑制されたため、転移温度は減少している。また等方相で系の中央では  $s$  が正の値を示しており、内部では外場の影響によって若干  $z$  軸配向していることがわかる。

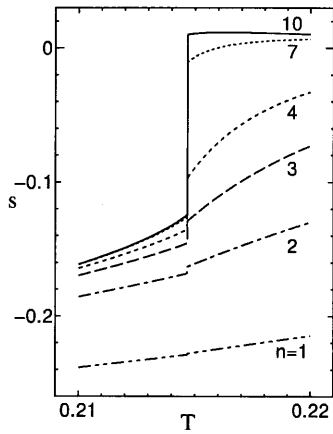


図 16  $h = 0.008$  における  $s$  の温度依存性 ( $N=20$ )

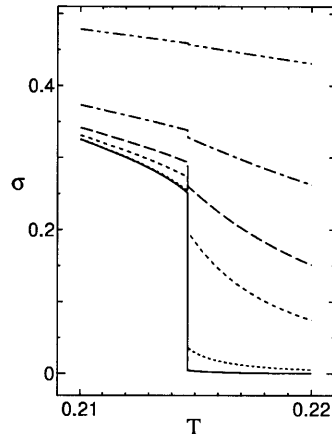


図 17  $h = 0.008$  における  $\sigma$  の温度依存性 ( $N=20$ )

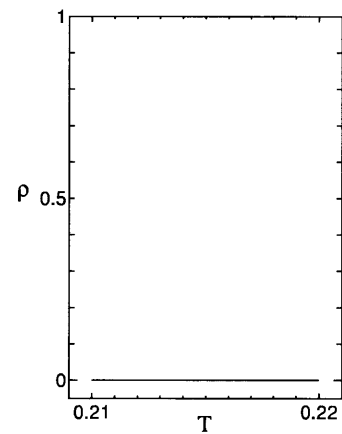


図 18  $h = 0.008$  における  $\rho$  の温度依存性 ( $N=20$ )

$h = 0.009$  での各秩序の温度依存性を図 20,21,22 に示す。3 状態存在し低温側からホモジニアス配向構造、臨界点を越えると斜方軸秩序の値を持った曲がり変形構造へ 2 次転移し、1 次転移を経て等方相となる。よって斜方軸秩序の存在する温度領域では臨界場を越えた状態といえる。斜方軸秩序の出現により、1 軸性、2 軸性秩序は折れ曲がりを示し、 $s$  は増加、 $\sigma$  は減少していることが見てとれる。また曲がり変形を起こした  $h = 0.009, T = 0.214$  における各層ごとの秩序を図 23,24,25,26 に示す。 $\delta$  は内部に進むにつれて曲がり角を大きくしていることがわかる。

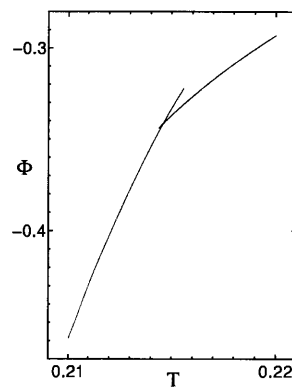


図 19  $h = 0.009$  の自由エネルギー ( $N=20$ )

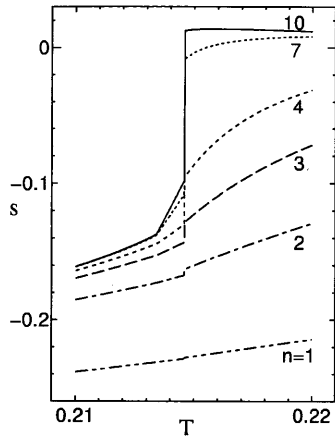


図 20  $h = 0.009$  における  $s$  の温度依存性 ( $N=20$ )

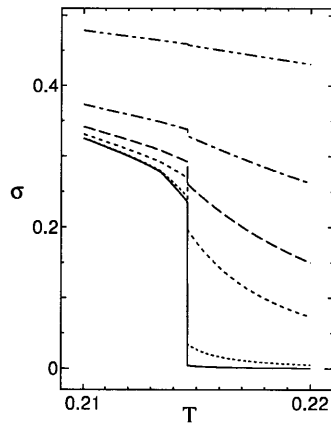


図 21  $h = 0.009$  における  $\sigma$  の温度依存性 ( $N=20$ )

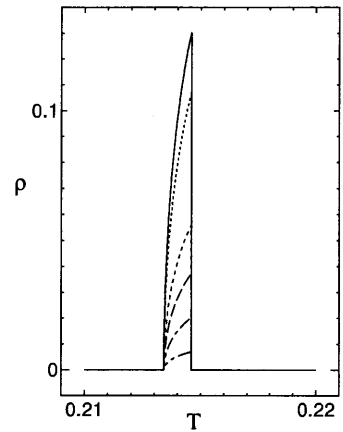


図 22  $h = 0.009$  における  $\rho$  の温度依存性 ( $N=20$ )

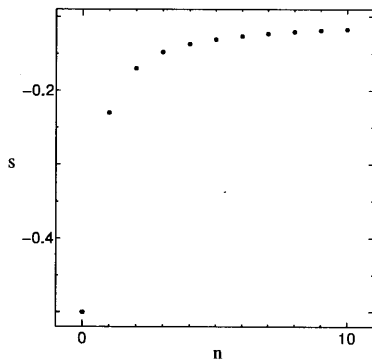


図 23  $h = 0.009, t = 0.214$  における各層ごとの  $s$  の値を示す。

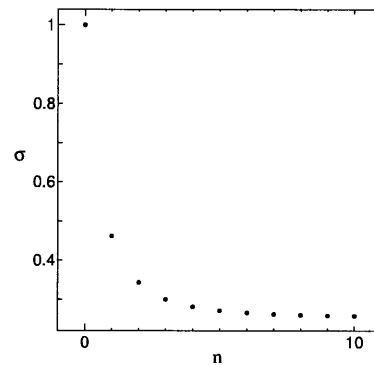


図 24  $h = 0.009, t = 0.214$  における各層の  $\sigma$  の値を示す。

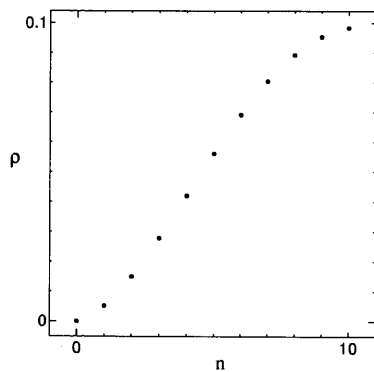


図 25  $h = 0.009, t = 0.214$  における各層の  $\rho$  を示す。

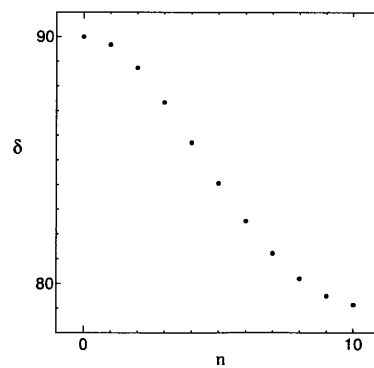


図 26  $h = 0.009, t = 0.214$  における各層の  $\delta$  を示す。

次に外場  $h = 0.02$  の各秩序温度の依存を示す。図 27 に自由エネルギーを示す。3つの状態が出現していることがわかる。低温で安定な状態では斜方軸秩序が値を持つため、曲がり変形構造である。これから1次転移を起こし次の状態へ移る。この状態で、斜方軸秩序は0であるため、ダイレクタの曲がり存在しない。そして一軸性秩序  $s$  は内部で値を増加させ正の値を持ち、界面付近で値を減少させ負の値である。2軸性秩序  $\sigma$  は内部でほぼ0の値であり、界面付近で正の値を示している。これは、界面付近で  $x$  軸配向、系の内部で  $z$  軸配向した2軸構造が出現していることを表している。そしてさらに高温側で1次転移を経て等方相となる。

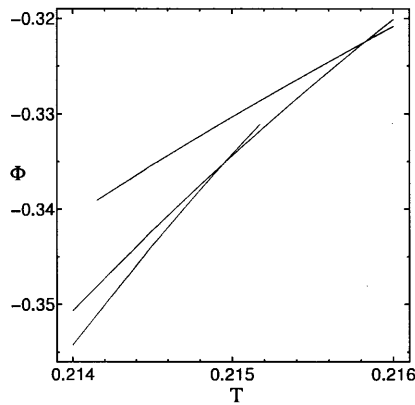


図 27  $h = 0.02$  の自由エネルギー ( $N=20$ )

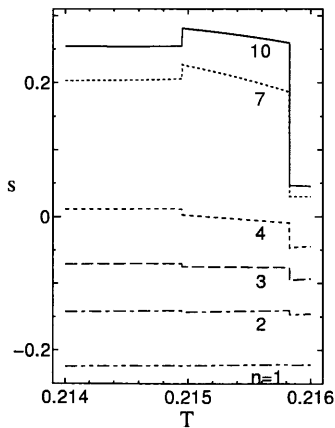


図 28  $h = 0.02$  における  $s$  の温度依存性 ( $N=20$ )

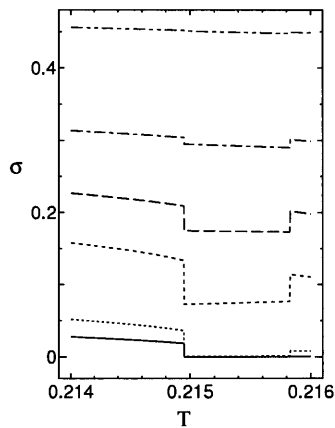


図 29  $h = 0.02$  における  $\sigma$  の温度依存性 ( $N=20$ )

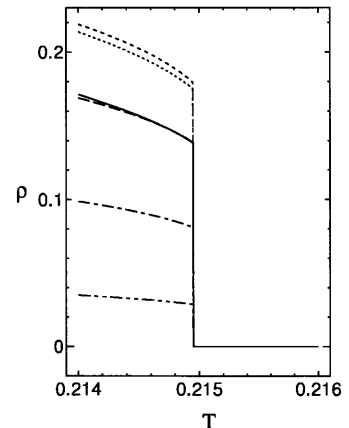


図 30  $h = 0.02$  における  $\rho$  の温度依存性 ( $N=20$ )

この新しい2軸構造を安定とする  $h = 0.02, T = 0.2155$  における層ごとの秩序を図 31, 32 に示す。斜方軸秩序  $\rho$  は 0 であるため示していない。このように一軸性秩序  $s$  は界面で負の値、内部で正の値を持ち、二軸性秩序  $\sigma$  は界面で正の値、内部でほぼ 0 となる。この秩序から  $z$  軸からのダイレクタの傾き角  $\delta$  を計算したものが図 33 である。界面付近の基板から 5 層目までは  $90^\circ$  で  $x$  軸配向であるが、内部の 6 層から 10 層は  $0^\circ$  で  $z$  軸配向となっていることがわかる。

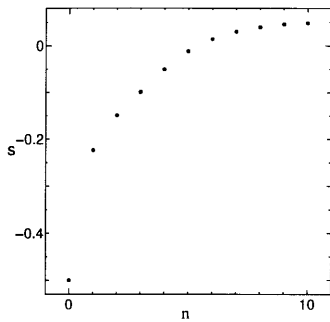


図 31  $h = 0.02, T = 0.2155$  における層ごとの  $s(N=20)$

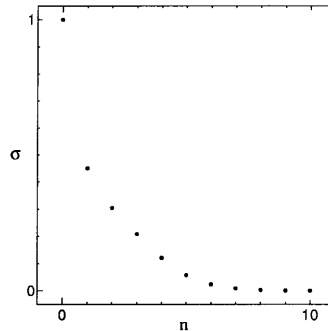


図 32  $h = 0.02, T = 0.2155$  における層ごとの  $\sigma(N=20)$

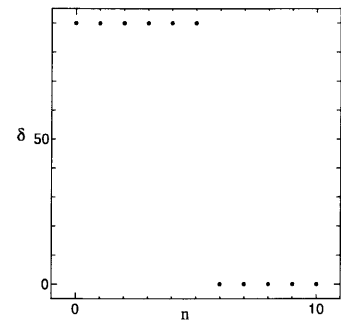


図 33  $h = 0.02, T = 0.2155$  における層ごとの  $\delta(N=20)$

つぎに  $h = 0.037$  の秩序の温度依存性を示す。低温側が斜方軸秩序に値があるため、曲がり変形構造であり、1次転移から2軸構造となる。その後高温側に行くと等方相となるのだが、この外場では臨界場を越えており、ジャンプは起こらず連続的に秩序が減少する。

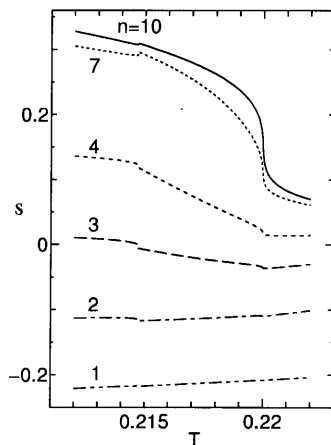


図 34  $h = 0.037$  における  $s$  の温度依存性 ( $N=20$ )

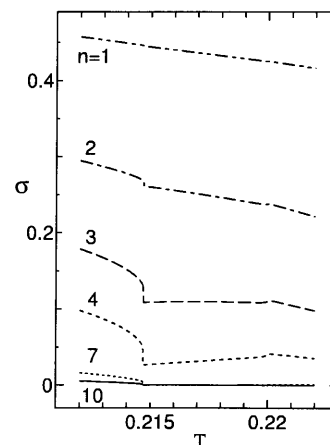


図 35  $h = 0.037$  における  $\sigma$  の温度依存性 ( $N=20$ )

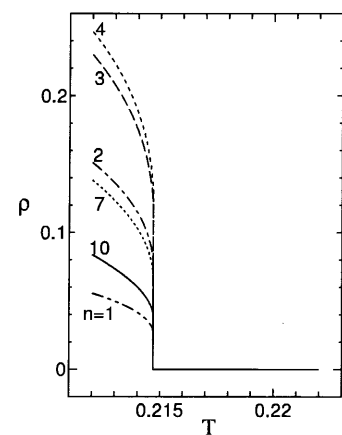


図 36  $h = 0.037$  における  $\rho$  の温度依存性 ( $N=20$ )

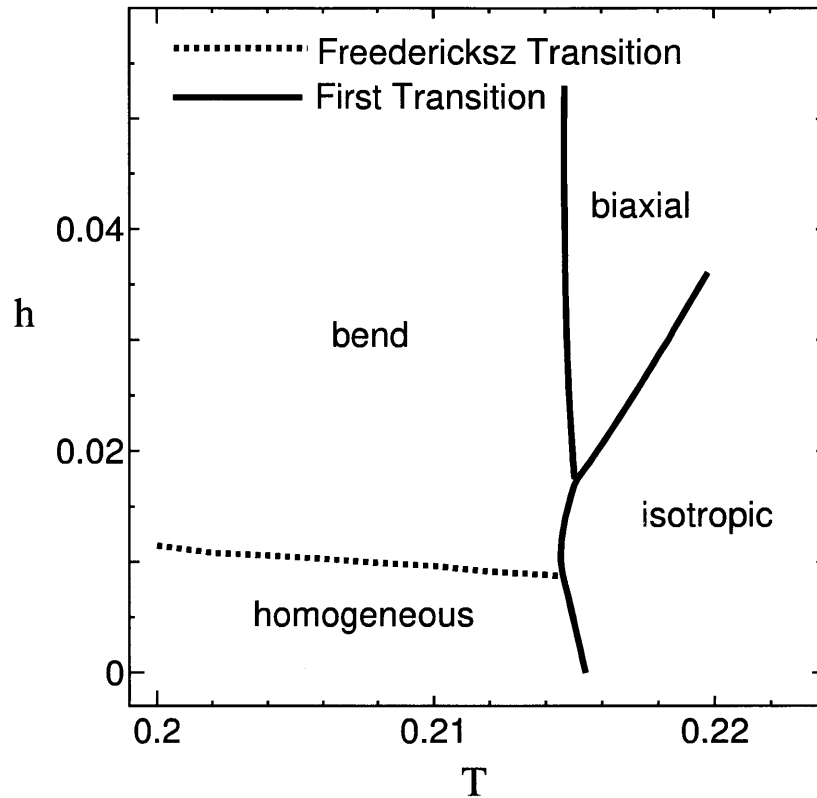


図 37 相図 (N=20)

$N = 20$  層での外場  $h$  と温度  $T$  に関する相図を図 37 に示す。実線が 1 次転移点、点線がフレデリクス転移を起こす臨界場をプロットしたものである。高温側が等方相、低温側がネマティック相であり、3 つの相が出現する。臨界場以下では界面の影響を強く受けたホモジニアス構造である。そして臨界場を越えると斜方軸方向の対称性の破れによる曲がり変形構造となる。また高温で、外場の強い系では外場の影響を強く受け界面付近でホモジニアス構造、系の中央でホメオトロピック構造をとる 2 軸構造が出現する。

この相図に、等しい対称性を破る効果のかかった一様系の問題、2つの直交する外場のかかったバルクの系で得られた相図を重ねたものが図 38 である。点線は 1 次転移線である。バルクでは点線より下で  $x$  軸配向構造、上で  $z$  軸配向構造であり、不連続に変化する。非一様系の基板と外場の直交する系では、 $x$  軸配向に対応するホモジニアス配向構造、 $z$  軸配向に対応する 2 軸構造が出現する。この 2 軸構造は界面で  $x$  軸配向、内部で  $z$  軸配向しているが、基板の影響は界面付近に強く働くため外場の強い状態でも界面の  $x$  軸配向は残る。よってこの 2 軸構造は一様系での  $z$  軸配向構造に一致するものである。そしてこの 2 つの相の間に曲がり変形構造が出現する。これは不均一さによって生じる弾性エネルギーに起因して出現するものである。バルクの相図は、 $x$  軸方向の外場と  $z$  軸方向の外場の強さに対応しているが、非一様系の問題では、 $x$  軸方向の界面の効果と  $z$  軸方向の外場に加えて、弾性エネルギーが加わる。この 3 つの効果の優劣で状態が 3 つ出現する。今回の計算で用いた基板と液晶分子の相互作用の強さ  $V$  は界面のエネルギーより弾性エネルギーが勝った値になっている。ホモジニアス構造は外場の効果よりも界面の効果が強い状態である。曲がり変形構造は界面の効果より外場の効果が勝っているが、より強い弾性エネルギーによって界面の効果を残しつつ、外場の方向に傾いた構造が出現する。そして 2 軸構造は弾性エネルギーよりも外場の効果が強く効いている為、体系の構造が 2 つに別れた状態といえる。これによって界面付近でホモジニアス構造、系の中央でホメオトロピック構造をとった 2 軸構造となる。

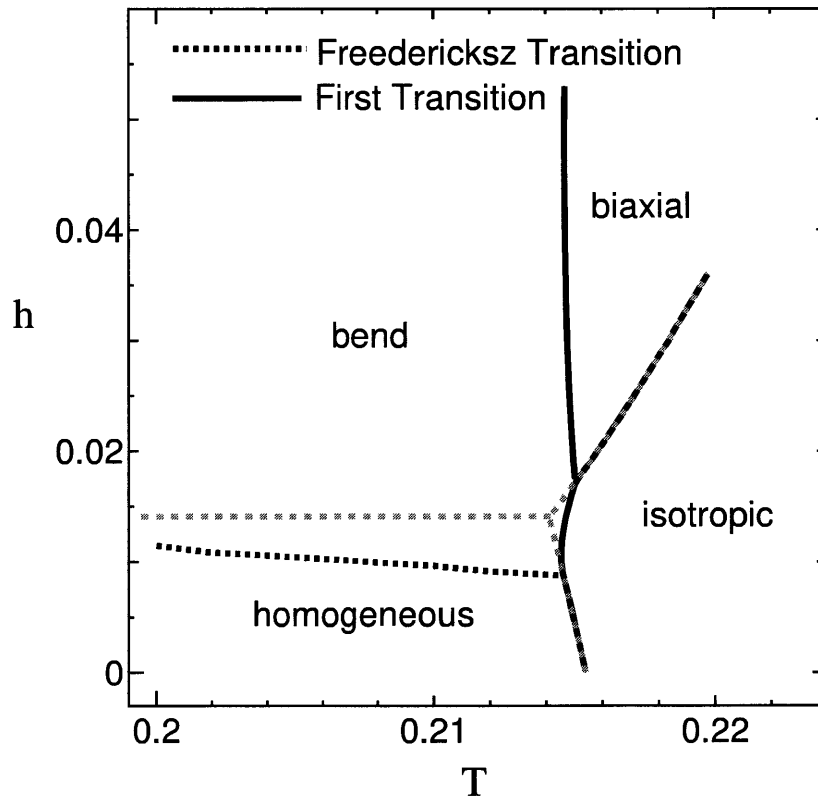


図 38 相図 ( $N=20$ )

次に  $N = 20$  の相図に  $N = 16, 24$  の相図を重ねたものが図 39 である。 $N = 20$  より薄い  $N = 16$  の系では、界面の効果が内部まで浸透し易くなる。界面の影響が強い体系といえるため、ホモジニアス構造の相が広くなり、2 軸構造の相は狭くなる。逆に  $N = 24$  の厚い系では、界面の効果が内部まで浸透しにくくなる。よって界面の影響が弱いため、ホモジニアス構造の相は狭まり、2 軸構造の相は広くなる。

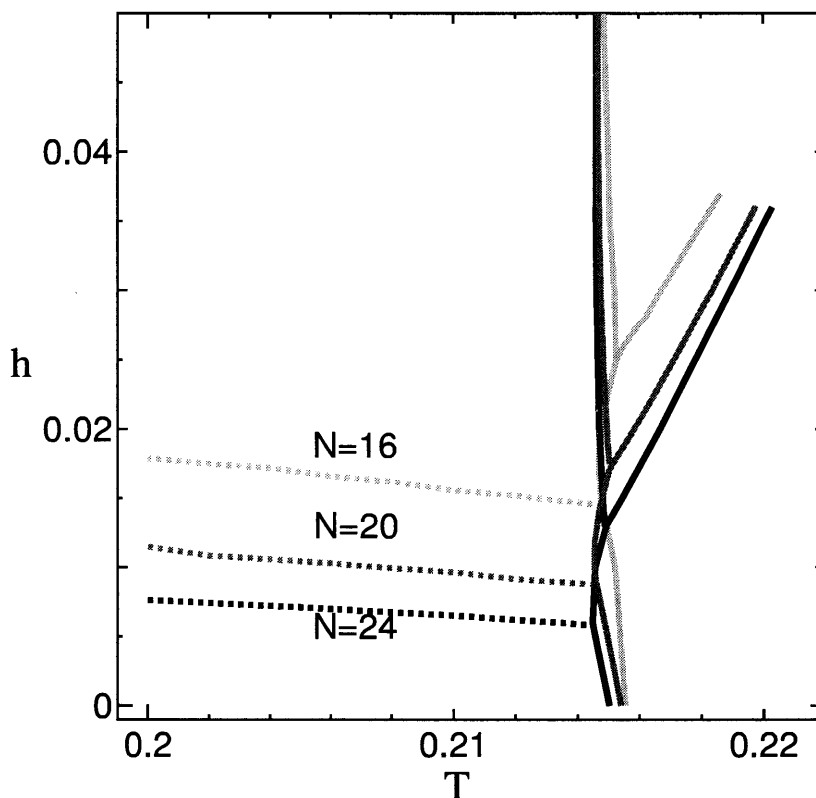


図 39 相図 ( $N=16, 20, 24$ )

つぎに臨界場の厚さ依存性を見る。弾性論では式 (22) で示される。ここで式 (11) から

$$g_m = -\frac{1}{3}\chi_a H^2 \left( P_2(\cos \theta) + \frac{1}{2} \right) \quad (47)$$

であり、これから分子論での外場は

$$h_z = \frac{1}{3}\chi_a H^2 \quad (48)$$

に対応している。よって弾性論では

$$h_c \propto \frac{1}{d^2} \quad (49)$$

の関係式が成り立つ。分子論での  $T = 0.21$  での臨界場の厚さ依存性を図 40 に示し、その両対数プロットが図 41 である。傾きは  $-2.18$  であり、 $h_c \propto \frac{1}{(N+1)^{2.18}}$  となる。弾性論では十分低温の完全配



向したネマティック液晶に対して解析されたものである。 $T = 0.21$  で、ネマティック液晶の秩序は低い  
ため、乗数に差が生じる。

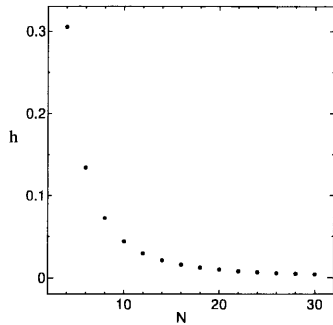


図 40 臨界場の厚さ依存性 ( $T=0.21$ )

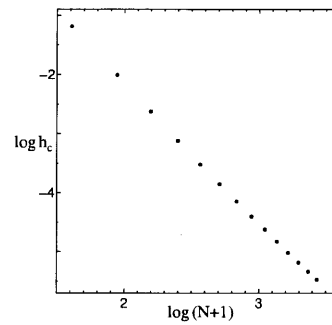


図 41 臨界場の厚さ依存  $\log(N+1) - \log h_c(T=0.21)$

次に  $T = 0.1$  での臨界場の厚さ依存性を図 42、の両対数を図 43 に示す。傾きは-1.99 となり、  
 $h_c \propto \frac{1}{(N+1)^{1.99}}$  である。十分低温では弾性論の結果とほぼ一致する。差は連続体理論と離散的な理  
論の違いによって生じる差であると考えられる。

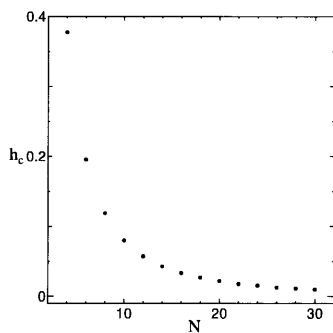


図 42 臨界場の厚さ依存性 ( $T=0.1$ )

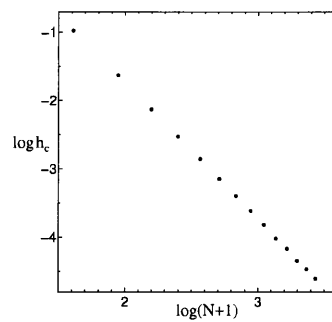


図 43 臨界場の厚さ依存  $\log(N+1) - \log h_c(T=0.1)$

## 4 まとめ

弾性論で解析されるフレデリクス転移では、完全配向したネマティック液晶を想定し分子長軸の方向ベクトルの微小変形から弾性エネルギーを求め解析するものである。これは十分低温での解析となる。本研究ではマイヤー・ザウペ分子間相互作用から基板に挟まれたネマティック液晶の自由エネルギーを離散的に扱うことで分子論として取り扱った。これにより秩序の低い高温での構造を知ることができた。弾性論ではホモジニアス配向構造から曲がり変形構造へ2次転移することが解析されているが、本研究で高温、強外場領域に界面付近でホモジニアス構造、内部でホメオトロピック構造をもつ2軸構造が実現されることが分かった。

また直交する2つの外場（種類の異なる合成できない外場）が印加されたネマティック液晶は、2つの外場によって連続的にダイレクタの方向を変えるのではなく、強い外場の方向のみを向き（ $x$ 軸方向の外場の強いところで $x$ 軸配向、 $z$ 軸方向の外場の強いところで $z$ 軸配向の構造をもつ相が安定となる）、強さの比によって不連続に変化することが分子論によって解析されている。この2つの直交する外場と等しい対称性を破る効果をもつホモジニアス基板と直交する外場の体系では、界面の強いところで $x$ 軸配向に対応したホモジニアス配向構造、外場の強いところで $z$ 配向に対応した2軸構造が実現する。そしてこの間に斜方軸方向の対称性の破れによって曲がり変形構造が出現することが分かった。

本研究で高温、強外場に出現した2軸構造は参考文献4、5でホメオトロピック基板とホモジニアス基板で挟んだ体系においても出現が予想されている。ホメオトロピック基板が $z$ 軸方向、ホモジニアス基板が $x$ 軸方向の対称性を破る効果として働き、2つの基板のポテンシャルの強さによって曲がり変形構造の相と2軸構造の相が不連続転移する。ここで界面ポテンシャルの強さが弾性エネルギーを勝った時に2軸構造が出現するが、これは参考文献7の境界層相転移（界面ポテンシャルが弾性エネルギーを勝った場合、界面付近と内部で等方相転移温度が異なり、界面付近でネマティック相、内部でパラネマティック相（等方的な相）が安定となり、界面と内部で異なる構造が出現する）と同じ現象であり、濡れ転移であると考えられる。

## 5 謝辞

本研究を行うにあたり、三重大学大学院工学研究科物理工学専攻物性物理学研究室の山下護教授、佐野和博助教授、鳥飼正志助手の多大なるご支援を承りまして深く感謝いたしております。また同研究室の皆様にも数多くのご助言を頂きまして大変感謝いたしております。

## 6 参考文献

- 1) M.Yamashita(2003).Mol.Cryst.liq.Cryst.,**398**.75.
- 2) M.Yamashita(2003)J.Phys.Soc.Jap.**72**.2421.
- 3) M.Yamashita and M.Torikai(2005)
- 4) A.Sarlah and S.Zumer(1999).Phys.Rev.E.,**60**.1821
- 5) I.Rodriguez-Ponce,J.M.Romero-Enrique,and L.F.Rull(2001)Phys.Rev.E.,**64**.051704.
- 6) P.Sheng(1976).Phys.Rev.Lett.,**37**.1059.
- 7) P.Sheng(1982).Phys.Rev.,**A26**,1610.
- 8) P.Sheng,B Zang Li and M Zhou(1992)Phys.Rev.A.,*bm***46**,946.
- 9) P.G.de Gennes and J.Prost(1993).The Physics of Liquid Crystals,2nd ed.(Clarendon Press,Oxford)
- 10) S.Chandrasekhar 著:木村初男・山下護 訳:液晶の物理学 (1995)
- 11) 液晶便覧編集委員会編：液晶便覧 丸善 (2000)