

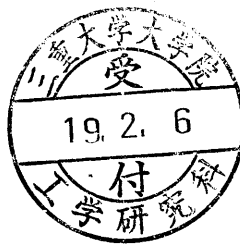
# 外場中Maier-Saupe格子模型のBethe近似による相図

平成18年度

三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 物理工学専攻

山田 隆 泰

# 外場中 Maier-Saupe 格子模型の Bethe 近似による相図



平成 18 年度  
三重大学大学院工学研究科  
物理工学専攻物性物理学講座  
山田 隆泰

## 目次

第 1 章	序論	1
第 2 章	Maier-Saupe 格子模型	2
2.1	ネマティック液晶	2
2.2	Maier-Saupe 格子模型	3
2.3	外場の影響	4
第 3 章	Bethe 近似による取り扱い	5
3.1	Bethe 近似	5
3.2	自由エネルギーの評価法	7
第 4 章	計算結果	8
4.1	結果	8
4.2	James-Krieger 法での結果	12
4.3	短距離相関と比熱	13
4.4	数値計算について	15
第 5 章	まとめ	16
	謝辞	17
	参考文献	18

# 第 1 章

## 序論

液晶分子間に働く相互作用の主たるものは van der Waals 引力と剛体斥力である。分子形状が異方的なため、これらの力は分子の方向が揃った配向秩序を形成するように働く。異方性を持つ分子間の van der Waals 引力の形は Maier-Saupe によって導出された。本研究では体系として、格子点上に棒状の液晶分子が配置し、分子間に Maier-Saupe の引力ポテンシャルのみを考える Maier-Saupe 格子模型を採用し、外場中のネマティック-等方相転移を分子論的に取り扱う。また、正の誘電異方性（または磁気異方性）を持つ体系に限定し、1 軸性ネマティック相についてのみ議論する。

Maier-Saupe 格子模型において、外場が無い場合、ネマティック-等方相転移は 1 次転移である。外場を印加すると 1 次転移の跳びが小さくなり、ある強さで臨界点が出現する（臨界外場）。これ以上の外場下では相転移は連続変化になる。平均場近似でこの体系の相図を評価したものは既になされている。<sup>1-3)</sup> ところで、相転移点付近では分子配向のゆらぎの影響が大きくなる。平均場近似ではこのゆらぎの影響が考慮されない。そこで本研究では、短距離相関を正確に考慮する Bethe 近似に基づく方法でこの体系の相図を評価し、短距離相関の影響を調べる。

Bethe 近似は 2 元合金の秩序-無秩序転移における短距離秩序の効果を扱うために考案された。平均場近似は分子間相互作用をすべて分子場で近似するものであり、平均からのずれであるゆらぎが大きい場合には適さない。それに対して Bethe 近似は、最近接分子との相互作用を正確に考慮し、さらにその外側の分子との相互作用は分子場で近似する方法であり、ゆらぎをある程度取り込むことができる。ネマティック液晶の場合、分子が取りうる配向状態は連続的である。Ypma-Vertogen は外場のない場合（1 次転移）について Bethe 近似で解析しているが、<sup>4-6)</sup> 臨界点を含む全域についての理解はまだ得られていない。本研究ではゆらぎの大きい臨界点を含む大域的な相図を Bethe 近似によって検討する。

## 第 2 章

### Maier-Saupe 格子模型

#### 2.1 ネマティック液晶

異方的な形をもつある種の分子から成る結晶は、温度上昇とともに融解し等方性液体へと転移する前に、結晶と液体の中間の秩序を持ったいくつかの相を経由する。この結晶と液体の中間に現れる相を液晶（相）という。液晶は分子の重心位置の並進秩序が結晶のように 3 次元的ではなく、少なくともひとつ以上の方向に関し並進秩序が失われている。また、分子配向が液体のように無秩序ではなく、秩序があり異方性を持っている。つまり、液晶とは異方性を持った流体である。

液晶には大きく分けて 3 つの相がある。1 つは並進秩序が無く配向秩序だけがあるネマティック相と呼ばれるものである。分子の向きは平均としてある方向を向いている。その分子の平均方向を単位ベクトル  $\mathbf{n}$  で表したものをディレクタという。他には、1 次元的並進秩序があるスメクティック相、2 次元的並進秩序があるカラムナー相（柱状相）がある。本研究では特にネマティック相について取り扱う。

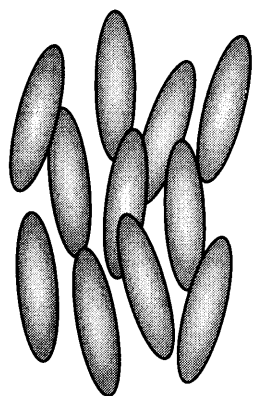


図 2.1 ネマティック相

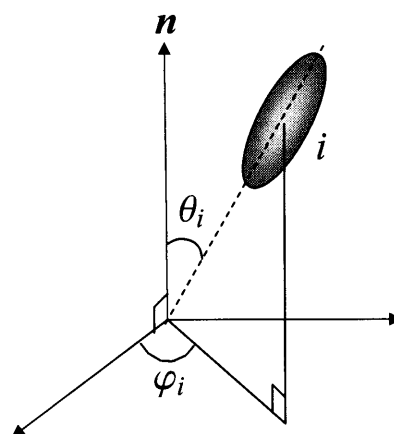


図 2.2 分子の方向を指定

ネマティック相は棒状分子により実現される。 $i$  番目の分子の方向は、長軸とディレクタとのなす角  $\theta_i$ 、ディレクタに垂直な面内の方位角  $\phi_i$  により指定される。（図 2.2）ただし、分子は長軸まわりの回転対称性を持つものとする。

ネマティック相と等方相の秩序具合の違いを定量的に表すために秩序パラメータを導入する。  $i$  番目の分子の秩序パラメータを以下のように定義する。

$$s_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle. \quad (2.1)$$

$s_i$  はネマティック相の 1 軸対称性より、極角  $\theta_i$  のみに依存する。括弧は熱平衡状態の統計平均を表す。 $P_2$  は 2 次の Legendre 関数であり、

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1). \quad (2.2)$$

$s_i = 0$  のとき分子の方向はランダムであり、 $s_i = 1$  のとき分子はディレクタの方向に完全配向している。

## 2.2 Maier-Saupe 格子模型

ネマティック液晶分子間の相互作用は、分子が接触したときに働く剛体斥力と van der Waals 引力である。 $i$  分子と  $j$  分子の間の van der Waals 引力  $\phi_{ij}$  は、

$$\phi_{ij} = -C(r_{ij}) - V(r_{ij})P_2(\cos \theta_{ij}). \quad (2.3)$$

(2.3) の第 1 項は、分子間距離のみに依存する、通常の van der Waals 引力である。第 2 項は分子形状が異方的なために現れる、 $i, j$  分子の長軸間のなす角  $\theta_{ij}$  に依存する引力を表す。この形を導いたのは Maier-Saupe であり、(2.3) の引力ポテンシャルのみを考えた模型を Maier-Saupe 模型という。Maier-Saupe 模型はネマティック相の分子論でよく用いられる。

本研究では、分子は一定間隔の格子点上に位置しているものとし、 $V(r_{ij})$  を平均化した定数  $V$  を用いる。したがって、 $i$  と  $j$  の隣り合う 2 つの分子の長軸がなす角が  $\theta_{ij}$  のときの相互作用エネルギー  $E_{ij}$  は、

$$E_{ij} = -VP_2(\cos \theta_{ij}). \quad (2.4)$$

このような格子模型化された Maier-Saupe 模型を Maier-Saupe 格子模型と呼ぶことにする。

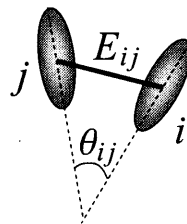


図 2.3 相互作用

## 2.3 外場の影響

一軸性であるネマティック相の磁化率  $\chi$  は、ディレクタ  $\mathbf{n}$  に垂直な成分  $\chi_{\perp}$  と平行な成分  $\chi_{\parallel}$  に分解される。磁化率の異方性は

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}. \quad (2.5)$$

磁場  $\mathbf{H}$  を印加したとき、磁化  $\mathbf{M}$  は

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \chi \mathbf{H} \\ &= \chi_{\parallel} (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} + \chi_{\perp} \{ \mathbf{H} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{n} \} \\ &= \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{n} + \chi_{\perp} \mathbf{H}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

このときのエネルギーは

$$\begin{aligned} - \int_0^{\mathbf{H}} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} &= - \int_0^{\mathbf{H}} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}) \mathbf{n} \cdot d\mathbf{H} - \int_0^{\mathbf{H}} \chi_{\perp} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} \\ &= - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2. \end{aligned} \quad (2.7)$$

第2項は配向に関係ないので無視する。  $N$  を全分子数として、

$$- \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H})^2 = \frac{1}{3} \chi_a H^2 \sum_i \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_i - 1) - \frac{N}{6} \chi_a H^2. \quad (2.8)$$

第2項は等方相とネマティック相で共通の項なので無視する。よって、配向に関するエネルギーは以下ようになる。電場の場合も同様の形になる。

$$\mathcal{H}_{\text{ext}} = -h_e \sum_i P_2(\cos \theta_i). \quad (2.9)$$

$$h_e = \begin{cases} \frac{1}{3} \chi_a H^2 & (\text{磁場のとき}) \\ \frac{1}{3} \epsilon_a E^2 & (\text{電場のとき}) \end{cases} \quad (2.10)$$

(2.9) より、  $h_e$  が正ならば、すなわちネマティック液晶が正の磁気異方性あるいは誘電異方性を持つならば、分子の長軸は外場の方向に揃い易くなる。

## 第 3 章

### Bethe 近似による取り扱い

#### 3.1 Bethe 近似

分子  $O$  の周りには平均して  $z$  個の最近接分子があるとする。中心分子  $O$  とその最近接分子からなる  $z+1$  個の分子のクラスターを考える。ここで、クラスター内では  $O$  分子と最近接分子との間でのみ相互作用が起こると仮定する。クラスターの外殻分子同士は互いに最近接にはならない。最近接分子とクラスター外の分子との相互作用は分子場で近似する。

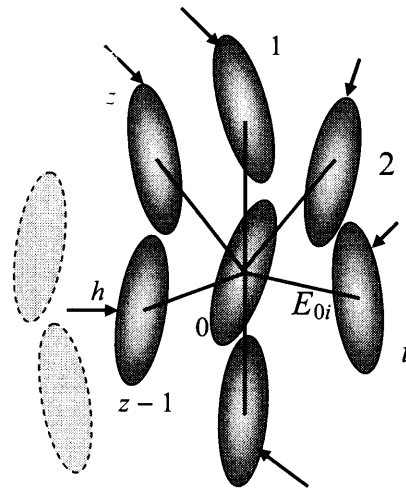


図 3.1 Bethe 近似

したがって、クラスターあたりのハミルトニアン  $\mathcal{H}$  は、

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^z \{VP_2(\cos \theta_{0i}) + (h + h_e)P_2(\cos \theta_i)\} - h_e P_2(\cos \theta_0). \quad (3.1)$$

$h$  はクラスター外の分子の影響を近似した分子場であり、 $h_e$  は外場である。中括弧の中の第 1 項は中心分子と最近接分子の相互作用を表し、第 2 項は最近接分子に働く分子場と外場のポテンシャルを表す。最後の項は中心分子に働く外場のポテンシャルを表す。



次に分配関数  $Z$  を求める。このとき、後で自由エネルギーを秩序パラメータの関数として求めるために、中心分子に対称破り場  $\eta$  を加える。

$$\begin{aligned} Z &= \int \cdots \int d\Omega_0 d\Omega_1 \cdots d\Omega_z \exp\{-\beta\mathcal{H} + \eta P_2(\cos \theta_0)\} \\ &= \int d\Omega_0 e^{(\beta h_c + \eta) P_2(\cos \theta_0)} \prod_{i=1}^z \int d\Omega_i \exp\{\beta[V P_2(\cos \theta_{0i}) + (h + h_c) P_2(\cos \theta_i)]\}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

ただし、 $\beta = 1/k_B T$ 、 $d\Omega_i$  は微小立体角である。中心分子 0、最近接分子 1～ $z$  に関して全方位にわたって積分する。1 から  $z$  の最近接分子は区別されないので、

$$Z = \int d\Omega_0 e^{(\beta h_c + \eta) P_2(\cos \theta_0)} \left[ \int d\Omega_1 \exp\{\beta[V P_2(\cos \theta_{01}) + (h + h_c) P_2(\cos \theta_1)]\} \right]^z. \quad (3.3)$$

(3.3) より、中心分子とその最近接分子の秩序パラメータを以下のように書くことができる。

$$s_0 = \langle P_2(\cos \theta_0) \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \eta}, \quad (3.4)$$

$$s_1 = \langle P_2(\cos \theta_1) \rangle = \frac{1}{z} \frac{\partial \ln Z}{\partial (\beta h)}. \quad (3.5)$$

分子の配向の平均は場所に依らず一様である。すなわち、中心分子の秩序パラメータ  $s_0$  と最近接分子の秩序パラメータ  $s_1$  は等しいはずである。したがって、平衡状態を表す  $\eta = 0$  の条件下で、

$$s_0 = s_1. \quad (3.6)$$

ここで  $P_2(\cos \theta_{01})$  は、 $\varphi = \varphi_0 - \varphi_1$  とおくと

$$\begin{aligned} P_2(\cos \theta_{01}) &= \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta_{01} - 1) \\ &= \frac{1}{2}\{3(\sin \theta_0 \sin \theta_1 \cos \varphi + \cos \theta_0 \cos \theta_1)^2 - 1\}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

よって、(3.6) は、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{Z} \int_0^\pi d\theta_0 \sin \theta_0 P_2(\cos \theta_0) F^z(\theta_0) e^{\beta h_c P_2(\cos \theta_0)} \\ &= \frac{1}{Z} \int_0^\pi d\theta_0 \sin \theta_0 F^{z-1}(\theta_0) e^{\beta h_c P_2(\cos \theta_0)} \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 P_2(\cos \theta_1) e^{\beta(h+h_c) P_2(\cos \theta_1)} G(\theta_0, \theta_1), \end{aligned} \quad (3.8)$$

ただし、

$$F(\theta_0) = \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \exp\{\beta(h + h_c) P_2(\cos \theta_1)\} G(\theta_0, \theta_1), \quad (3.9)$$

$$G(\theta_0, \theta_1) = \int_0^{2\pi} d\varphi \exp\left[\beta V \left\{ \frac{3}{2}(\sin \theta_0 \sin \theta_1 \cos \varphi + \cos \theta_0 \cos \theta_1)^2 - \frac{1}{2} \right\}\right]. \quad (3.10)$$

平均最近接分子数  $z$ 、相互作用エネルギー  $V$ 、外場  $h_c$ 、温度が与えられたとき、自己無撞着方程式 (3.8) は分子場  $h$  について解くことができる。

## 3.2 自由エネルギーの評価法

自己無撞着方程式 (3.8) の解が複数ある場合, それぞれの解に対応する自由エネルギーを比較し, 最小のものを選ぶことにより実現される相を決定する. 本研究では, 対称破りポテンシャル法と James-Krieger の方法を用いた. Bethe 近似で外場がない場合の相転移温度  $T_c$  を評価した Ypma-Vertogen が用いたのは後者の方法である.<sup>6)</sup>

### 3.2.1 対称破りポテンシャル法<sup>7)</sup>

$\eta$  を与え (3.6) を解くことにより, 対称破りポテンシャル  $\eta$  を  $s$  の関数として得る. 秩序パラメータが  $s$  である相の自由エネルギー  $\Phi(s)$  は

$$\Phi(s) = k_B T \int_0^s \eta(s) ds + \Phi(0). \quad (3.11)$$

$\Phi(0)$  は等方相の自由エネルギーである.

### 3.2.2 James-Krieger の方法<sup>8)</sup>

1 分子あたりの内部エネルギー  $U$  は,  $\eta = 0$  として,

$$U = -\frac{zV}{2} \langle P_2(\cos \theta_{01}) \rangle - h_e \langle P_2(\cos \theta_0) \rangle \quad (3.12)$$

と仮定する. これをもとに, 自由エネルギー  $F$  は熱力学的関係式

$$\frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} = U \quad (3.13)$$

を満たすようにして決められる. ただし,

$$\langle P_2(\cos \theta_{01}) \rangle = \frac{1}{z} \frac{\partial \ln Z}{\partial(\beta V)} \quad (\eta = 0) \quad (3.14)$$

である.

## 第 4 章

### 計算結果

#### 4.1 結果

数値計算の結果を示す。今回の計算は平均最近接分子数  $z = 6$  として行った。

図 4.1 は外場  $h_e = 0$  のときの自由エネルギーである。  $k_B T/V = 1.1594$  において低温相（ネマティック相）と高温相（等方相）が共存している。この転移温度より低温ではネマティック相が安定であり、高温では等方相が安定である。

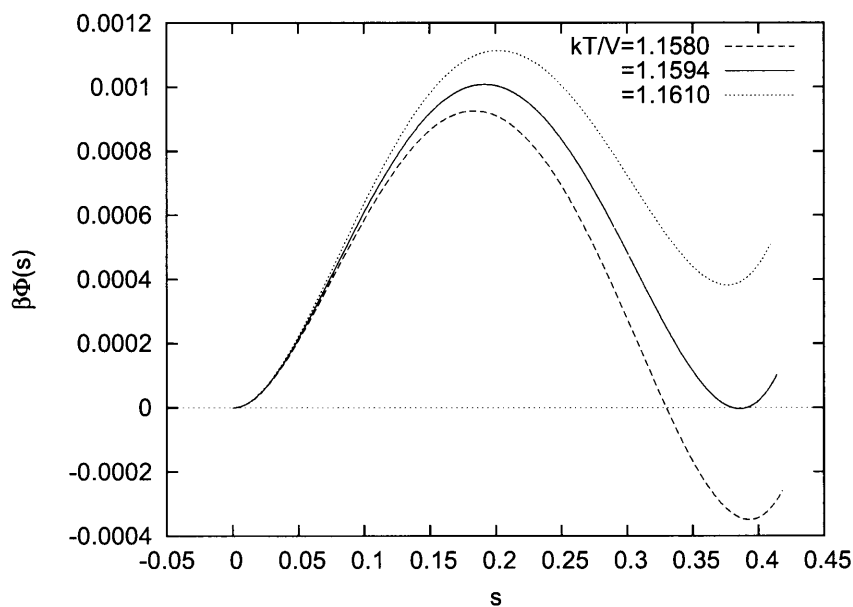


図 4.1 自由エネルギー ( $h_e = 0, z = 6$ )

以下同様に、ある強さの外場を印加したときの相転移温度  $T_c$  を求めた。図 4.2 は外場を加えていったときの  $T_c$  での自由エネルギーである。外場をかけると高温相も秩序を持つ。秩序パラメータの温度依存性は図 4.3 に示す。外場が大きくなるにしたがって、相転移のとき、秩序パラメータの跳び幅は小さくなり、  $h_e/V = 0.0254$  になると連続変化になる（臨界点）。相図を図 4.4 に示

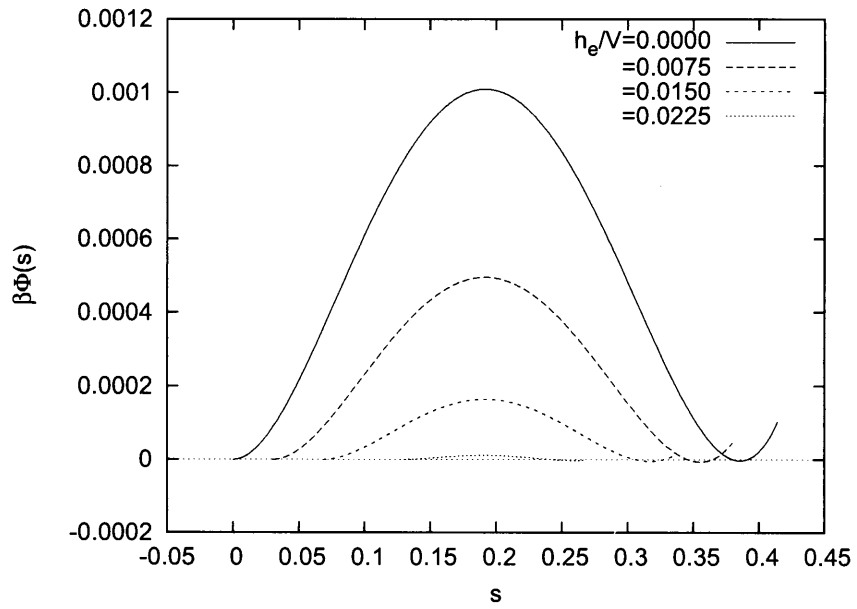


図 4.2 外場ごとの  $T_c$  での自由エネルギー ( $z = 6$ )

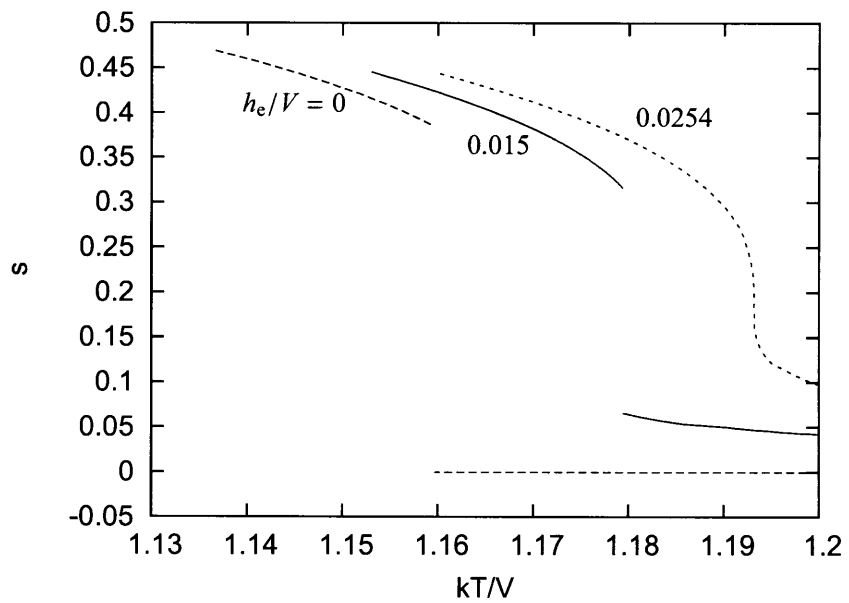


図 4.3 秩序パラメータ ( $z = 6$ )

す。実線は1次転移点を表す。比較のために平均場近似での結果 ( $z = 6$ ) を併せて示す。Bethe 近似では平均場近似と比べて  $T_c$  が約 12% ほど補正されている。また臨界外場  $h_c^*$  が半分以下になっている。

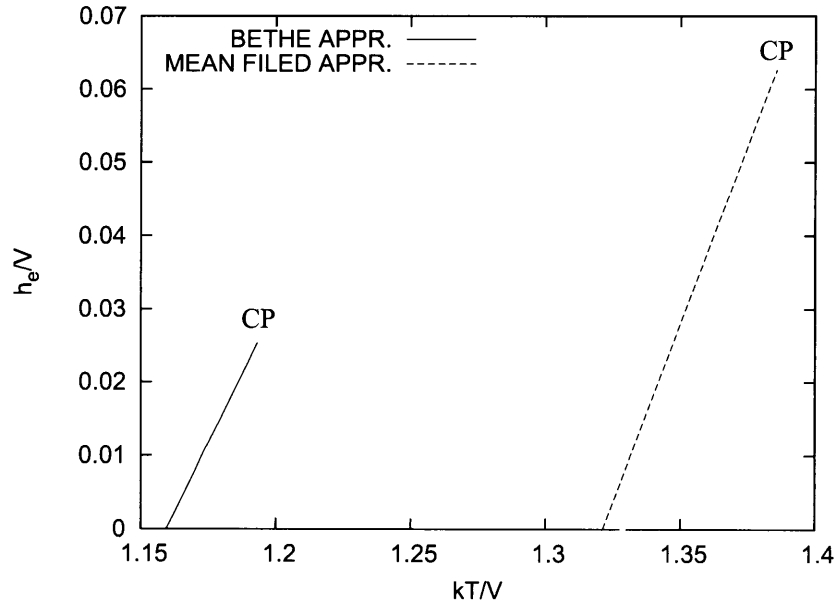


図 4.4 相図 ( $z = 6$ )

表 4.1 臨界外場と相転移温度 ( $z=6$  のとき)

	$h_c^*/V$	$k_B T_c^*/V$	$k_B T_c/V$ (外場無しするとき)
Bethe 近似	0.02540	1.1932	1.1594
平均場近似	0.06272	1.3856	1.3212

#### 4.1.1 平均場近似

図 4.4 で比較のために示した平均場近似での定式化<sup>2)</sup>について概説する。まず、秩序パラメータ  $s$  を以下のように定義する。

$$s = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle. \quad (4.1)$$

ここで、 $N$  は全分子数である。ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}_0 = -V \sum_{(i,j)} P_2(\cos \theta_{ij}), \quad (4.2)$$

ただし、和は分子対の数だけとる。ところで、2 次の Legendre 関数  $P_2(\cos \theta_{ij})$  は、 $i, j$  両分子の極角  $\theta$ 、方位角  $\varphi$  を使って次のように書ける。

$$P_2(\cos \theta_{ij}) = P_2(\cos \theta_i)P_2(\cos \theta_j) + \frac{3}{4} \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_j \cos 2(\varphi_i - \varphi_j) + \frac{3}{4} \sin 2\theta_i \sin 2\theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j). \quad (4.3)$$

対称破り場  $\eta (= \eta' + \beta h_e)$  を加えると、分配関数は

$$Z(\eta, T) = \prod_i \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \exp\{\eta P_2(\cos \theta_i)\} \right] e^{-\beta \mathcal{H}_0} \\ \simeq \prod_i \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \exp\{\eta P_2(\cos \theta_i)\} \right] (1 - \beta \mathcal{H}_0 + O(\beta^2)). \quad (4.4)$$

ここで1分子の分配関数  $z(\eta)$  を導入する。

$$z(\eta) = \int_0^{2\pi} d\varphi_i \int_0^\pi d\theta_i \sin \theta_i \exp\{\eta P_2(\cos \theta)\}. \quad (4.5)$$

$f(\eta) = \partial \ln z(\eta) / \partial \eta$  と定義すると、

$$Z(\eta, T) = z^N(\eta) \left[ 1 + \frac{N\beta V z}{2} f^2(\eta) \right] + O(\beta^2). \quad (4.6)$$

ただし  $z$  は最近接分子数である。  $\ln Z(\eta, T)$  を  $\beta$  の1次の項まで求めると、

$$\ln Z(\eta, T) = N \ln z(\eta) + \frac{N\beta V z}{2} f^2(\eta). \quad (4.7)$$

秩序パラメータ  $s$  は

$$s = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z(\eta, T)}{\partial \eta} \\ = f(\eta) + \beta V z f(\eta) \frac{\partial f(\eta)}{\partial \eta}. \quad (4.8)$$

$\beta$  の1次までを考えたときの自己無撞着方程式は

$$s = f(\eta + \beta V z s) \\ = f(\beta(V z s + h)) \quad (4.9)$$

ただし  $h = \eta/\beta$  である。自由エネルギー  $F(s) (= k_B T \int_0^s \eta'(s) ds)$  は

$$F(s) = F(0) + k_B T \int_0^s f^{-1}(s) ds - \frac{V z}{2} s^2 - h s \quad (4.10)$$

となる。

## 4.2 James-Krieger 法での結果

対称破りポテンシャル法とは別に, James-Krieger 法でも自由エネルギーの評価を行った. (3.12) をもとに 1 分子あたりの内部エネルギーを逆温度でプロットしたものが図 4.5, 4.6 である. ある温度に対して 3 つの内部エネルギーがあるとき, エネルギーが高い方から順に高温相, 不安定相, 低温相に対応している. (3.13) より,  $U_1, U_2$  にそれぞれ対応した 2 つの相の自由エネルギーの差  $\Delta F$  は

$$\beta_2 \Delta F = \int_{\beta_1}^{\beta_2} \{U_1(\beta) - U_2(\beta)\} d\beta \quad (4.11)$$

となる. すなわち図 4.5 において, 縦の線分に閉じられた領域の面積が等しいとき, 高温相と低温相は共存する. 外場を大きくしていくと 3 つの解が現れる温度領域が狭くなっていき, 臨界外場のとき 2 つの相は連続変化になっている (図 4.6).

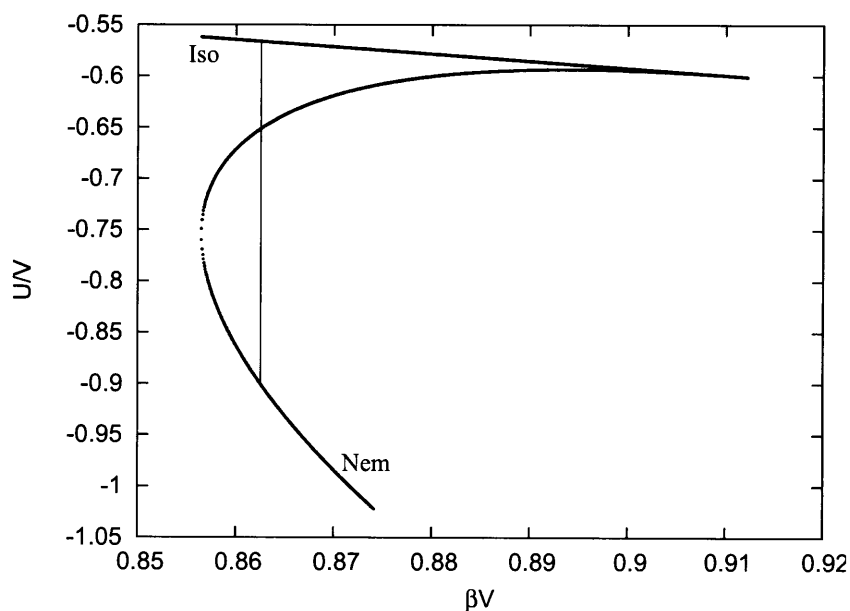


図 4.5  $h_e/V = 0$  のときの内部エネルギー  $\frac{U}{V}$

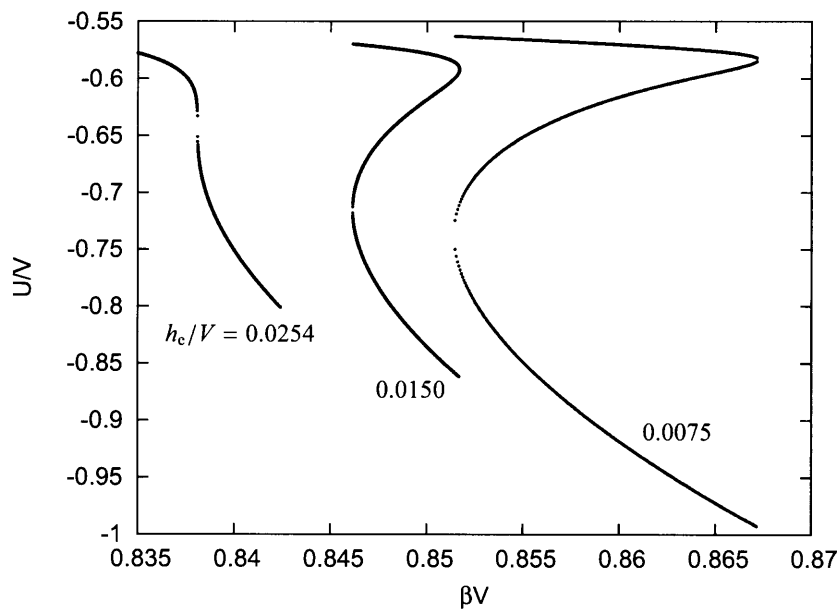


図 4.6 外場があるときの内部エネルギー

### 4.3 短距離相関と比熱

各外場ごとの短距離秩序 (3.14) の温度依存性を表したのが図 4.7 である。外場が無い場合 ( $h_e = 0$ ) の短距離秩序は不連続に変化する。外場を大きくするにつれて跳び幅が小さくなり ( $h_e = 0.738h_e^*$ )、臨界外場に達すると連続変化になる ( $h_e = h_e^*$ )。さらに外場を大きくすると、より滑らかに変化する ( $h_e = 1.181h_e^*$ )。次に、(3.12) をもとに比熱  $C_v (= \partial U / \partial T)$  の温度依存性を調べた (図 4.8)。臨界外場のとき、比熱は転移温度で発散している。この比熱の発散の冪 (臨界指数) を検討した。図 4.9 は比熱の  $-3/2$  乗を、横軸を  $T - T_c$  としてプロットしたものである。このとき  $C_v^{-3/2}$  をプロットした線は有限の角度で横軸と交差している (また対数プロットしたものは図 4.10 であって、実線は傾き  $-3/2$  の直線である)。したがって、

$$C_v \propto |T - T_c|^{-2/3} \quad (4.12)$$

であるといえる。



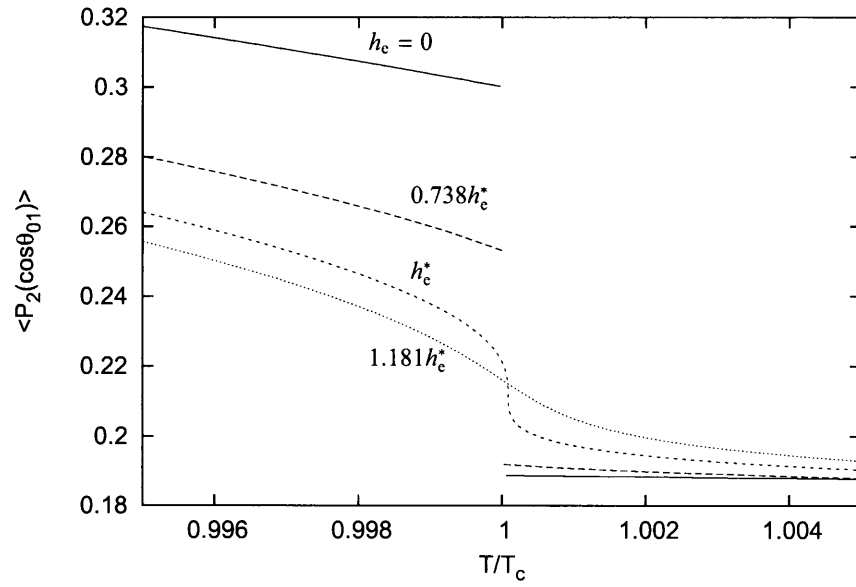


図 4.7 短距離秩序  $\langle P_2(\cos\theta_{01}) \rangle$  の温度依存性

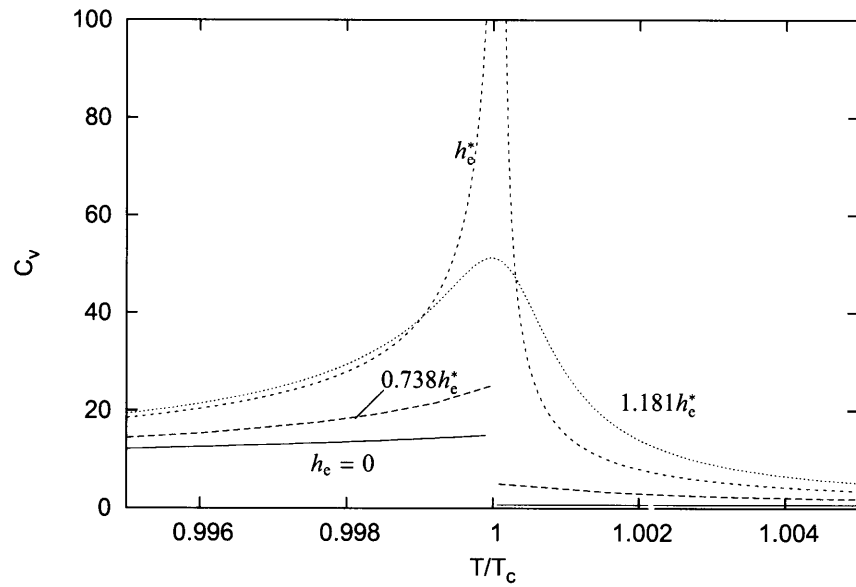


図 4.8 比熱の温度依存性

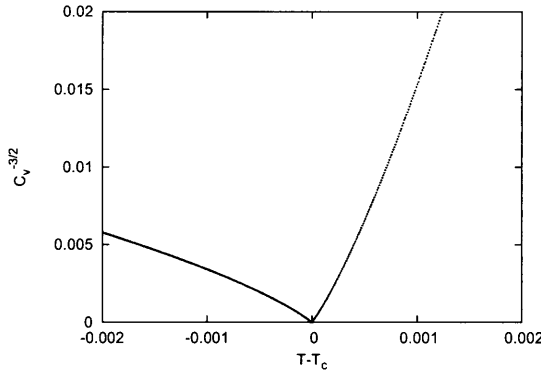


図 4.9 臨界点での比熱の  $-\frac{3}{2}$  乗

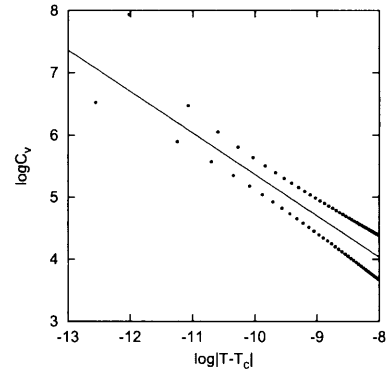


図 4.10 臨界点での比熱 (対数プロット)

#### 4.4 数値計算について

数値計算用に式を簡単化する. 自己無撞着方程式  $s_0 = s_1$  は

$$\langle \cos^2 \theta_0 \rangle = \langle \cos^2 \theta_1 \rangle \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi d\theta_0 \sin \theta_0 \cos^2 \theta_0 f^z(\theta_0) e^{(\tilde{\beta}\tilde{h}_e + \eta) \cos^2 \theta_0} \\ &= \int_0^\pi d\theta_0 \sin \theta_0 f^{z-1}(\theta_0) e^{(\tilde{\beta}\tilde{h}_e + \eta) \cos^2 \theta_0} \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \cos^2 \theta_1 e^{\tilde{\beta}(\tilde{h} + \tilde{h}_e) \cos^2 \theta_1} g(\theta_0, \theta_1), \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$f(\theta_0) = \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \exp\{\tilde{\beta}(\tilde{h} + \tilde{h}_e) \cos^2 \theta_1\} g(\theta_0, \theta_1), \quad (4.15)$$

$$g(\theta_0, \theta_1) = \int_0^{2\pi} d\varphi \exp[\tilde{\beta}(\sin \theta_0 \sin \theta_1 \cos \varphi + \cos \theta_0 \cos \theta_1)^2]. \quad (4.16)$$

$$\tilde{\beta} = \frac{3}{2}\beta V, \quad (4.17)$$

$$\tilde{h} = \frac{h}{V}, \quad (4.18)$$

$$\tilde{h}_e = \frac{h_e}{V}. \quad (4.19)$$

自己無撞着方程式, 各統計平均における数値積分は Gauss-Legendre 法を用いた. Gaussian point は 60 点で行い,  $\tilde{h}$  は 7 桁まで求めた. 自由エネルギーの計算での数値積分は, 対称破りポテンシャル法, James-Krieger 法ともに台形公式によるものである. 逆温度  $\tilde{\beta}$  は 5 桁, 一部 6 桁まで求めた.

## 第 5 章

### まとめ

Bethe 近似により外場と温度に対する大域的相図を得た。その結果を平均場近似のものとは比べると、相転移温度では約 12% の補正に対して臨界外場は半分以下になっている。このことは、短距離相関が臨界点に与える影響が非常に大きいことを示している。

今回得た臨界外場  $h_c^*/V$  の値をもとに、実験との対応で  $V$  の値を定め、 $\epsilon_a, \chi_a$  を与えると (2.10) より、臨界電場  $E^*$ 、臨界磁場  $H^*$  が評価できる。これは実験的研究計画ための基礎事実となるものである。ただし、本研究では最近接分子数  $z = 6$  としての計算のみを行ったので、 $z$  を変えての計算も必要であるかもしれない。

また、方法論的問題として、本来 2 次転移する体系のために工夫された Bethe 近似を 1 次転移する体系に適用するにあたって、自由エネルギーの評価方法の検討が必要であった。今回は対称破りポテンシャル法と James-Krieger 法の 2 つの方法を用いた。前者は統計力学的方法に基礎づけられて導出されたものであるが、後者についてのエネルギー評価の式 (3.12) は、平均場理論の敷衍であって、検討の余地が残るものである。両方法による転移温度の評価は 5 桁の精度で一致した。このことから仮説 (3.12) は本数値計算の範囲で正当なものであると評価される。

また、臨界指数  $2/3$  については現象論での評価と一致する。

## 謝辞

本研究を行うにあたり，ご指導を頂いた三重大学工学部物理工学科山下護教授，鳥飼正志助手，ご助言を下さった佐野和博助教授に深く感謝いたします。ヤセン・ムニルディン博士には平均場近似のデータをご提供いただきました。ありがとうございました。また，数々のご協力を頂いた物性物理学研究室の諸氏に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72** (2003) 1682.
- 2) M. Yasen and M. Yamashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73** (2004) 2453.
- 3) M. Yasen and M. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **438** (2005) 77.
- 4) J.G.J. Ypma and G. Vertogen, *Solid. State. Commun.*, **18** (1976) 475.
- 5) J.G.J. Ypma and G. Vertogen, *Journ. de Physique*, **37** (1976) 557.
- 6) J.G.J. Ypma and G. Vertogen and H.T. Koster, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37** (1976) 57.
- 7) H. Nakano and M. Hattori, *Prog. Theor. Phys.*, **49** (1973)
- 8) T.J. Krieger and H.M. James, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 796. 1572.
- 9) M. Yamashita, *Prog. Theor. Phys.*, **67** (1982) 375.
- 10) P. A. Lebowitz and G. Lasher, *Phys. Rev. A*, **6** (1972) 426.
- 11) P. Sheng and P. J. Wojtowicz, *Phys. Rev. A*, **14** (1976) 1883.
- 12) H. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37** (1974) 1204.
- 13) C. Fan and M. J. Stephen, *Phys. Rev. Lett.*, **25** (1970) 500.
- 14) S. チャンドラセカール, 液晶の物理学, 木村初男, 山下護共訳, 吉岡書店, 1995.
- 15) 小口武彦, 磁性体の統計理論, 裳華房, 1976.