

平面壁面間のネマティック液晶の 配向相転移

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程物理工学専攻

熊澤 宏基

平成 23 年度修士論文

目次

1	序論	2
1.1	はじめに	2
1.2	研究背景	3
2	模型	6
2.1	分子間相互作用	6
2.2	分子-壁面間相互作用	7
3	定式化	9
3.1	分布関数と熱力学的関係	9
3.2	内在ヘルムホルツの自由エネルギー	10
3.3	近似	12
3.4	密度汎関数法	14
3.5	x, y 依存性の消去	15
3.6	バルク	16
3.7	分布関数と排除体積の対称性	17
3.8	数値積分	21
3.9	秩序パラメーター	22
4	結果	23
4.1	バルク	23
4.2	粒子間相互作用 (剛体 + 引力)、粒子壁面間相互作用 (剛体) .	27
4.3	粒子間相互作用 (剛体)、剛体壁 + 配向ポテンシャル	34
5	結論	42
付録 A	排除面積	44

1 序論

1.1 はじめに

物質の基本三相は気体、液体そして固体であるが、分子の形が球形ではなく、有機物質のように異方性がある場合、その他に様々な相が現れことがある。液体と固体の間に現れるこれらの相は対称性や物理的な性質が液体と固体の双方の性質をあわせもつので液晶と呼ばれる。

液晶相は分子形状に関する配向の秩序をもつ。分子の重心位置の秩序も配向秩序もない相は等方相とよばれる図 1(a)。これは物質の基本三相の液体に相当する相である。等方相から温度を下げていくと固体になる温度より高い温度で液晶相が現れる。分子形状が棒状の分子で最も一般的な液晶相はネマティック相である。ネマティック相は図 1(b) のように液晶分子の重心位置は液体のように秩序はないが、分子の長軸方向が一定方向に揃っている相である。ネマティック相に対してスメクティック相は分子の重心位置が層構造を形成する。スメクティック相の中で最も単純な構造はスメクティック A 相 (SmA) と呼ばれる相である。SmA では層内での 2 次元の秩序は存在しないが、図 1(c) のように分子軸が層と垂直方向にそろった秩序が存在する。

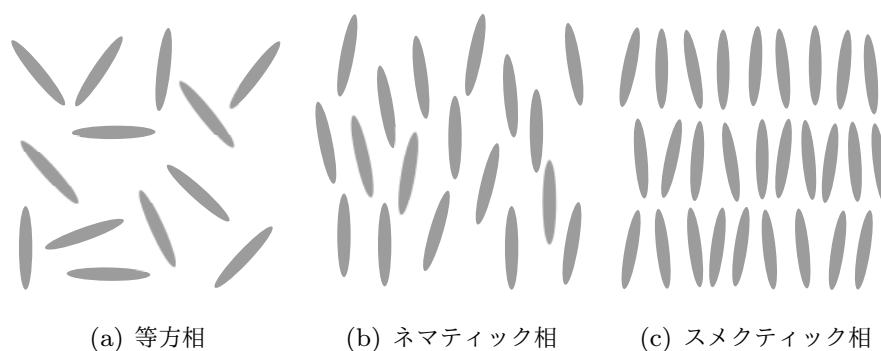


図 1 基本的な液晶相

1.2 研究背景

前節でも述べたように液晶は固体と液体の中間的な性質をもつ。特にネマティック相は液体のような流動性をもちながら光学的な異方性を有する。また電場などの外場によって光学的性質を容易に制御できることがネマティック液晶の利点である。液晶ディスプレイはこの性質を応用して作られている。液晶ディスプレイ中では液晶に電場をかけることで液晶分子の配向をコントロールして光の透過を制御している。

液晶ディスプレイ中では液晶は数 μm ~ $10\mu\text{m}$ 程度の間隔で平行に貼られたガラスパネルの間に注入されている。液晶分子の長軸の長さはだいたい 2nm 程度である。液晶分子の配向はこの壁面から大きな影響をうける。実際、液晶ディスプレイ中では電場だけではなく壁面によっても液晶の配向方向を制御している。壁面を用いて分子配向をコントロールすることをアンカリングという。

壁面付近での分子配向には様々なものがある。それらを壁面付近での分子のダイレクタと壁面がなす角度 θ_p (プレチルト角) を用いて分類する。 $\theta_p = 0^\circ$ のタイプは平行配向 (ホモジニアス配向) とよばれ図 2 の通りである。それに対して図 3 のように $\theta_p = 90^\circ$ のものを垂直配向 (ホメオトロピック配向) と呼ばれる [2]。

壁面の状態や液晶の性質によってこれらの壁面付近での配向が決まる。液晶分子の配向を制御するために壁面に対して加工が加えられる。平行配向かつ、平面内で一方向に配向を向ける方法としてラビング法がある。これは壁面に対して一方向にこすって細かい溝を作り、その溝にそって分子が配向させる方法である。この他にもプレチルト角 θ_p を制御する方法として斜方蒸着法などがある。

次に壁面に何も加工が加えられていない固体平面壁面での実験の結果について述べる [6]。この実験の中で用いられている液晶物質は CCN-47 である。バルクでは CCN-47 の液晶相としてネマティック相だけではなくスメクティック相が表れる。バルクでの CCN-47 の転移温度は下記の表にまとめてある。

図 4 に透過強度の変化が温度の関数として示してある。高温では等方相で温度を下げていくと平行配向のネマティック相が表れる。温度をさらに

下がると冷却過程は 45°C で、加熱過程では 50°C で垂直配向に 1 次転移している。

平行配向が出現する理由は排除体積効果によって説明することができる。これに対して垂直配向については分子間の引力、または壁面-分子間の配向に関する相互作用によって安定となっていると考えられる。

壁面の効果を取り入れた理論としては液晶を連続体とみなして取り扱うものがある [1]。また分子論的に平行配向-垂直配向間の温度変化を説明する試みとしては木村が平均場近似を用いて説明している [5]。しかしこの方法は系の粒子数密度、秩序パラメーターそしてダイレクターの向きは壁から粒子長の長さ以上離れたところでは一様としているので壁面間の系の非一様性と壁面との関係を知ることはできない。また壁面から離れた粒子を考慮に入れた平均場による扱いの理論もあるが、粒子は格子上に配置されていて粒子の分布を知ることはできない。

本研究では密度汎関数法を用いて温度変化による垂直配向-平行配向間の配向相転移を調べた。密度汎関数法を用いることにより系の非一様性を詳しく知ることができる。モデルとしては剛体棒、剛体壁に加えて粒子間の引力相互作用を加えたモデルと壁面-分子間の配向ポテンシャルを加えたモデルの 2 つを用いた。使ったモデルをまとめる

1. 剛体棒 剛体壁 + 粒子間引力相互作用
2. 剛体棒 剛体壁 + 粒子-壁面間配向ポテンシャル

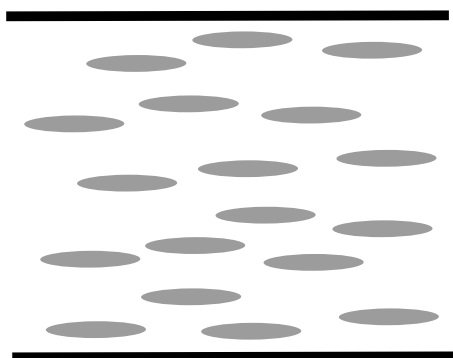


図 2 平行配向

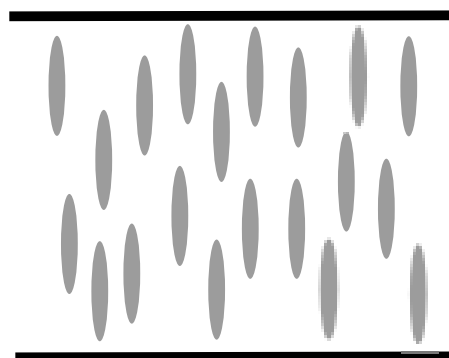


図 3 垂直配向

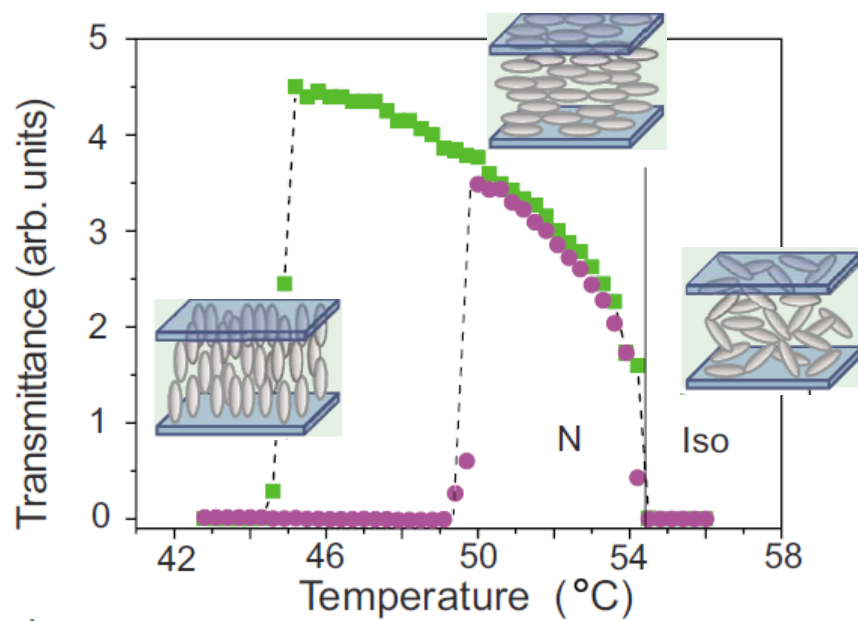
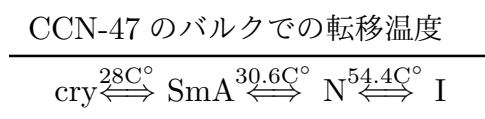


図 4 壁面付近での配向転移の実験 縦軸が透過強度、横軸が温度
●は加熱過程、■は冷却過程



2 模型

2.1 分子間相互作用

液晶分子として長軸まわりの回転に対して対称性のあるモデルを採用する。具体的な液晶分子モデルの形については後述する。液晶分子 i の重心位置を \mathbf{r}_i 、長軸の単位方向ベクトルを $\boldsymbol{\omega}_i$ とする。この 2 つの変数をまとめて $\gamma_i = (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\omega}_i)$ と書く。

分子間相互作用を剛体斥力部分 $v_{hc}(\gamma_1, \gamma_2)$ と非剛体引力相互作用部分 $\omega(r_{12})$ に分ける。本研究では引力相互作用は分子間の重心の距離 $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ にのみ依存するポテンシャルを用いた。

$$v(\gamma_1, \gamma_2) = v_{hc}(\gamma_1, \gamma_2) + \omega(r_{12}) \quad (2.1)$$

分子間の剛体相互作用 $v_{hc}(\gamma_1, \gamma_2)$ には hard Gaussian overlap (HGO) ポテンシャルを用いた。これは回転楕円体の形をした分子どうしの剛体相互作用を記述するポテンシャルである。ここで $\hat{\mathbf{r}}_{12} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/r_{12}$ として HGO ポテンシャルは以下ようになる。

$$v_{hc}(\gamma_1, \gamma_2) = \begin{cases} 0 & r_{12} \geq \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{12}, \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2) \\ \infty & r_{12} < \sigma(\hat{\mathbf{r}}_{12}, \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2) \end{cases} \quad (2.2)$$

分子の長さ σ_L 、幅を σ_0 とし、その比を $\kappa = \sigma_L/\sigma_0$ 、 $\chi = (\kappa^2 - 1)/(\kappa^2 + 1)$ としてパラメタ $\sigma(\hat{\mathbf{r}}_{12}, \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2)$ は次のように表される。

$$\sigma(\hat{\mathbf{r}}_{12}, \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2) = \sigma_0 \left[1 - \frac{1}{2} \chi \left\{ \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \boldsymbol{\omega}_1 + \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \boldsymbol{\omega}_2)^2}{1 + \chi(\boldsymbol{\omega}_1 \cdot \boldsymbol{\omega}_2)} + \frac{(\hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \boldsymbol{\omega}_1 - \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \boldsymbol{\omega}_2)^2}{1 - \chi(\boldsymbol{\omega}_1 \cdot \boldsymbol{\omega}_2)} \right\} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

分子の軸を反転 $\boldsymbol{\omega} \Rightarrow -\boldsymbol{\omega}$ させてもパラメタ σ は変わらないので、HGO ポテンシャルでは分子軸方向の反転対称性があることがわかる。

次に非剛体引力相互作用 $\omega(r_{12})$ のモデルについて述べる。これには Lennard-Jones 型のポテンシャルの引力部分を用いた。

$$\omega(r_{12}) = \begin{cases} -\omega_0 \left(\frac{\sigma_0}{r_{12}} \right)^6 & r_{12} \geq \sigma_0 \\ -\omega_0 & r_{12} < \sigma_0 \end{cases} \quad (2.4)$$

前述の通り、このポテンシャルの強さは粒子の重心間の距離 r_{12} にしか依存しない。粒子の短径内部でポテンシャルは一定値 ω_0 に設定した。

2.2 分子-壁面間相互作用

次に分子と壁面の間の相互作用について述べる。本研究では外場 $\phi(\mathbf{r})$ として壁面の効果のみを導入する。この壁面の効果により空間的な非一様性が生まれ、バルクとは異なる現象が起こる。

壁面は無限に広がった平面壁面を考える。この平面壁面は直交座標系に対して図 5 のように置く。平面は z 軸に対して垂直を向き、原点から $+z_0$ 、 $-z_0$ の地点に置く。この平面壁面に液晶が挟まれている。

分子と壁面間の相互作用も粒子間の相互作用と同様に剛体部分 $\phi_{hc}(\gamma)$ と非剛体部分 $\psi(\gamma)$ に分ける。

$$\phi(\gamma) = \phi_{hc}(\gamma) + \psi(\gamma) \quad (2.5)$$

最初に剛体部分 $\phi_{hc}(\gamma)$ について述べる。剛体相互作用なので壁面の位置と粒子の位置と配向のみを使って次のようにかける。

$$\phi_{hc}(\gamma) = \begin{cases} \infty & |\pm z_0 - z| \geq \frac{\sigma_L}{2} \cos \theta \\ 0 & |\pm z_0 - z| < \frac{\sigma_L}{2} \cos \theta \end{cases} \quad (2.6)$$

ここで θ とは z 軸と粒子の長軸がなす角度である。粒子間相互作用では HGO ポテンシャル (2.2) を用いて粒子は幅がある回転楕円体としたが、上の式からもわかる通り、壁との相互作用では粒子は幅がない線として扱う。

次に非剛体部分 $\psi(\gamma)$ について説明する。 $\psi(\gamma)$ については壁から一定の距離 c より壁に近い位置に重心位置がある粒子に対してのみ働くとする。またこの領域で粒子は壁に対して垂直で安定となるポテンシャルとする。

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & |z_0 \pm z| \geq c \\ -\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) & |z_0 \pm z| < c \end{cases} \quad (2.7)$$

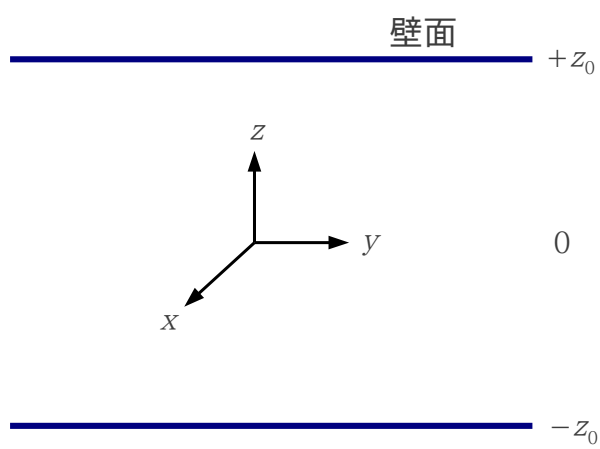


図 5 壁のモデル

3 定式化

本研究では壁面に挟まれた液晶の空間的な非一様性がアンカリングに及ぼす影響を調べるため密度汎関数法を用いて体系の平衡分布を計算した。まず分布関数について述べ、密度汎関数法、次に近似について述べる。

3.1 分布関数と熱力学的関係

分布関数 $\rho(\gamma)$ の定義は

$$\rho(\gamma) = \left\langle \sum_i \delta(\gamma - \gamma_i) \right\rangle \quad (3.1)$$

である。カッコ $\langle \dots \rangle$ はグランドカノニカル分布による平均を表す。つまり系は体積 V であり、また温度 T 、化学ポテンシャル μ の浴と接している。 $\delta(\gamma)$ はデルタ関数である。定義からわかるように分布関数 $\rho(\gamma)$ は座標 γ にある粒子の個数とみなすことができ、微視的粒子数密度とも呼ばれる。分布関数を使って空間的な変化がある種々の熱力学量も計算することができる。分布関数は

$$\int \rho(\gamma) d\gamma = \langle N \rangle \quad (3.2)$$

を満たす。 N は粒子数である。

外場 $\phi(\gamma)$ による全ポテンシャルエネルギー Φ は分布関数 $\rho(\gamma)$ を使って次のようにかける。

$$\Phi = \int \rho(\gamma) \phi(\gamma) d\gamma \quad (3.3)$$

外場としては電場や磁場のようなものだけではなく粒子を閉じ込めている粒子と壁面との接触も含める。外場によって粒子が侵入できる空間を制限することにより、熱力学量である体積 V も外場 $\phi(\gamma)$ によって置き換えることができる。これを用いることにより平衡状態のヘルムホルツの自由エネルギー F の無限小変化は次のように書き換えることができる。

$$\delta F = -T\delta S + \int \rho(\gamma) \delta \phi(\gamma) d\gamma + \mu \delta N \quad (3.4)$$

外場によるポテンシャルは式 (3.3) を用いて、体積の変化は外場 $\phi(\gamma)$ の変化に置き換えられている。この式からヘルムホルツの自由エネルギーは F は外場 $\phi(\gamma)$ の汎関数であることがわかる。

外場の汎関数では扱いづらいので分布関数 $\rho(\gamma)$ である内在ヘルムホルツ自由エネルギー \mathcal{F} を導入する。

$$\mathcal{F} = F - \int \rho(\gamma)\phi(\gamma)d\gamma \quad (3.5)$$

また無限小変化は次のようになる。

$$\delta\mathcal{F} = -S\delta T - \int \delta\rho(\gamma)\phi(\gamma)d\gamma + \mu N \quad (3.6)$$

内在ヘルムホルツ自由エネルギー \mathcal{F} は分布関数 $\rho(\gamma)$ の汎関数であることがわかる。また、グランドポテンシャル Ω の無限小変化は次のようにかける。

$$\Omega = \mathcal{F} + \int \delta\rho(\gamma)\phi(\gamma)d\gamma - N\mu \quad (3.7)$$

$$\delta\Omega = -S\delta T - \int \delta\psi(\gamma)\rho(\gamma)d\gamma \quad (3.8)$$

ここで式 (3.2) を用いた。また $\psi(\gamma)$ は内在化学ポテンシャルと呼ばれ、次のように定義される。

$$\psi(\gamma) = \mu - \phi(\gamma) \quad (3.9)$$

3.2 内在ヘルムホルツの自由エネルギー

理想気体の内在自由エネルギー \mathcal{F}^{id} を求める。まず理想気体の大分配関数 Ξ^{id} は

$$\Xi^{\text{id}} = \exp\left[\frac{1}{\Lambda^3} \int d\gamma e^{\beta\psi(\gamma)}\right] \quad (3.10)$$

のように計算できる。ここで $\beta = 1/k_B T$ は逆温度、 Λ はド・ブロイ熱波長で次のようになる。

$$\Lambda = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi\beta\hbar}{I}\right)^{1/3} \quad (3.11)$$

m は粒子の質量、 \hbar はプランク定数である。また I は回転モーメントで、これは棒状分子の回転からの寄与を含んでいることから現れている。理想気体のグランドポテンシャル Ω^{id} は

$$\Omega^{\text{id}} = -\frac{k_B T}{\Lambda^3} \int d\gamma e^{\beta\psi(\gamma)} \quad (3.12)$$

式 (3.8) から理想気体の分布関数 $\rho^{\text{id}}(\gamma)$ がわかる。

$$\begin{aligned}\rho^{\text{id}}(\gamma) &= -\frac{\delta\Omega^{\text{id}}[\psi]}{\delta\psi(\gamma)} \\ &= \frac{e^{\beta\psi(\gamma)}}{\Lambda^3}\end{aligned}\tag{3.13}$$

これを用いて Ω^{id} を書き直すと

$$\Omega^{\text{id}} = -k_B T \int \rho(\gamma) d\gamma \tag{3.14}$$

また理想気体の化学ポテンシャル μ^{id} が計算できて

$$\mu^{\text{id}} = k_B T \ln[\Lambda^3 \rho(\gamma)] + \phi(\gamma) \tag{3.15}$$

内在自由エネルギーの定義と式 (3.14)、(3.15) を用いて理想気体の内在自由エネルギーは次のように計算できる。

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{\text{id}} &= \Omega - \int \phi(\gamma) \rho(\gamma) d\gamma + \int \mu \rho(\gamma) d\gamma \\ &= -k_B T \int \rho(\gamma) d\gamma - \int \phi(\gamma) \rho(\gamma) d\gamma \\ &\quad + \int \rho(\gamma) \{k_B T \ln[\Lambda^3 \rho(\gamma)] + \phi(\gamma)\} d\gamma \\ &= k_B T \int \rho(\gamma) (\ln[\Lambda^3 \rho(\gamma)] - 1) d\gamma\end{aligned}\tag{3.16}$$

内在ヘルムホルツ自由エネルギーを理想気体部分 \mathcal{F}^{id} とそれ以外の部分 (excess part) \mathcal{F}^{ex} に分割する。

$$\mathcal{F}^{\text{ex}} = \mathcal{F} - \mathcal{F}^{\text{id}} \tag{3.17}$$

粒子間相互作用を 2 体間相互作用 $v(\gamma, \gamma')$ のものに限る。つまり全ての粒子間のポテンシャル V_N は

$$V_N = \sum_{i>j} v(\gamma_i, \gamma_j) \tag{3.18}$$

となり、グランドポテンシャル ω を粒子間ポテンシャル $v(\gamma, \gamma')$ で汎関数微分すると

$$\frac{\delta\Omega}{\delta v(\gamma, \gamma')} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\gamma, \gamma') \tag{3.19}$$

となる。 $\rho^{(2)}(\gamma, \gamma')$ は 2 体の分布関数である。式 (3.7) より粒子間相互作用 $v(\gamma, \gamma')$ は \mathcal{F}^{ex} の中にしかないので

$$\frac{\delta \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]}{\delta v(\gamma, \gamma')} = \frac{1}{2} \rho^{(2)}(\gamma, \gamma') \quad (3.20)$$

と書き直せる。この式の両辺を汎関数積分することにより $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$ の形式的な形がわかる。ポテンシャル $v_\lambda(\gamma, \gamma')$ を

$$v_\lambda(\gamma, \gamma') = v_0(\gamma, \gamma') + \lambda \omega(\gamma, \gamma') \quad (3.21)$$

とかく。 v_0 は基準のポテンシャルで、 ω は摂動部分である。式 (2.1) のように v_0 は剛体相互作用、 ω は非剛体相互作用とする。パラメタ λ は 0 から 1 の間の値をとる。ポテンシャルが v_λ のときの 2 体の分布関数を $\rho^{(2)}(\lambda, \gamma, \gamma')$ とする。式 (3.20) の両辺を汎関数積分すると、

$$\begin{aligned} \mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] &= \mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint d\gamma d\gamma' \rho^{(2)}(\lambda, \gamma, \gamma') \omega(\gamma, \gamma') \\ &= \mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho] + \frac{1}{2} \iint d\gamma d\gamma' \rho(\gamma) \rho(\gamma') \omega(\gamma, \gamma') + \mathcal{F}^{\text{corr}}[\rho] \quad (3.22) \\ \mathcal{F}^{\text{corr}}[\rho] &= \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \iint d\gamma d\gamma' h^{(2)}(\lambda, \gamma, \gamma') \rho(\gamma) \rho(\gamma') \omega(\gamma, \gamma') \end{aligned}$$

となる。 $\mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho]$ は粒子間相互作用が v_0 のときの内在自由エネルギーの excess part である。ここで $h^{(2)}$ は 2 体の相関関数で、次のように定義されている。

$$h^{(2)}(\gamma, \gamma') = \frac{\rho^{(2)}(\gamma, \gamma')}{\rho(\gamma)\rho(\gamma')} - 1 \quad (3.23)$$

3.3 近似

理想気体の場合と異なり、式 (3.22) の厳密な形を求めることは難しいので、系が低密度だとみなしてこの項に対して近似を行う。分子間相互作用は式 (2.1) のように剛体相互作用 v_0 と非剛体相互作用 ω に分けた。 ω が v_0 に比べて小さい時 ω は剛体部分に対する摂動とみなすことができる。分子間相互作用が剛体部分 v_0 のみからなるとき、この系を参照系とよぶ。式 (3.30) の $\mathcal{F}_0^{\text{ex}}$ の項は参照系の内在ヘルムホルツ自由エネルギーの excess part である。最初にこの項に注目する。

一様密度 ρ_c のまわりで $\mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho]$ を展開する。

$$\beta\mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho] = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \dots \int d\gamma_1 \dots d\gamma_n c_c^{(n)}(\gamma_1 \dots \gamma_n) \prod_{i=1}^n [\rho(\gamma_i) - \rho_c] \quad (3.24)$$

ここで $c^{(n)}$ は直接相関関数で次のように定義される。

$$c_c^{(n)}(\gamma_1 \dots \gamma_n) = -\beta \frac{\mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho]}{\delta\rho(\gamma_1) \dots \delta\rho(\gamma_n)} \Bigg|_{\rho(\gamma)=\rho_c} \quad (3.25)$$

$\rho_c = 0$ として ρ の 2 次まで残すと次のようになる。

$$\beta\mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho] = - \int d\gamma c^{(1)}(\gamma) \rho(\gamma) - \frac{1}{2} \iint d\gamma d\gamma' c^{(2)}(\gamma, \gamma') \rho(\gamma) \rho(\gamma') \quad (3.26)$$

$c^{(1)}(\gamma)$ は ρ_c のオーダーなので 0 である。また $\rho_c = 0$ のとき $c^{(2)}(\gamma, \gamma')$ はメイヤーの f 関数、 $f_0(\gamma, \gamma') = \exp[-\beta v_0(\gamma, \gamma')] - 1$ であることから

$$\beta\mathcal{F}_0^{\text{ex}}[\rho] = -\frac{1}{2} \iint d\gamma d\gamma' f(\gamma, \gamma') \rho(\gamma) \rho(\gamma') \quad (3.27)$$

次に $\mathcal{F}^{\text{corr}}[\rho]$ の項に注目する。低密度極限の時、Orstein-Zernike の関係式より相関関数はメイヤーの f 関数と等しくなる、つまり $h^{(2)}(\lambda, \gamma, \gamma') = f(\lambda, \gamma, \gamma')$ である。このメイヤーの f 関数は分子間相互作用が v_λ のときのメイヤーの f 関数である。このとき λ に関する積分は実行できて

$$\begin{aligned} \beta\mathcal{F}^{\text{corr}}[\rho] = & -\frac{1}{2} \iint \{f_0(\gamma, \gamma') + 1\} \\ & \times [\{e^{-\beta\omega(\gamma, \gamma')} - 1\} - \beta\omega(\gamma, \gamma')] \rho(\gamma) \rho(\gamma') d\gamma d\gamma' \end{aligned} \quad (3.28)$$

$f_0(\gamma, \gamma')$ は分子間相互作用が剛体ポテンシャル v_0 の時のメイヤーの f 関数である。さらに摂動項 $\beta\omega(\gamma, \gamma')$ が小さいとして、これを 1 次まで残す。

$$\beta\mathcal{F}^{\text{corr}}[\rho] = \frac{\beta}{2} \iint d\gamma d\gamma' f_0(\gamma, \gamma') \omega(\gamma, \gamma') \rho(\gamma) \rho(\gamma') \quad (3.29)$$

となる。摂動項 $\beta\omega(\gamma, \gamma')$ が小さく、また積分範囲が $f_0(\gamma, \gamma')$ によって粒子内の領域内に限られるのでこの項は寄与は小さい。以後この項は無視する。

まとめると $\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho]$ は具体的に次のような形になる。

$$\begin{aligned} \beta\mathcal{F}^{\text{ex}}[\rho] = & -\frac{1}{2} \iint d\gamma d\gamma' f_0(\gamma, \gamma') \rho(\gamma) \rho(\gamma') \\ & + \frac{\beta}{2} \iint d\gamma d\gamma' \omega(\gamma, \gamma') \rho(\gamma) \rho(\gamma') \end{aligned} \quad (3.30)$$

3.4 密度汎関数法

次に密度汎関数法を用いて平衡状態の分布関数 $\rho(\gamma)$ を求める問題が積分方程式に帰着されることを示す。

平衡状態でなくてもよい任意の分布関数を $n(\gamma)$ とする。この分布関数 $n(\gamma)$ の汎関数 $\Omega_\phi[n(\gamma)]$ を次のように定義する。

$$\Omega_\phi[n] = \mathcal{F}[n] + \int n(\gamma)\phi(\gamma)d\gamma - \mu \int n(\gamma)d\gamma \quad (3.31)$$

$n(\gamma)$ が平衡状態の分布 $\rho(\gamma)$ のとき $\Omega[\rho]$ は平衡状態のグランドポテンシャルに一致する。また

$$\Omega_\phi[n] \geq \Omega_\phi[\rho] \quad (3.32)$$

が成り立つので平衡分布を求めるには式 (3.34) を最小化する $n(\gamma)$ を求めればよい [3]。 $\Omega_\phi[n]$ がある $n(\gamma)$ に対して最小であるため必要条件は

$$\frac{\delta\Omega_\phi[n]}{\delta\rho(\gamma)} = 0 \quad (3.33)$$

である。

内在ヘルムホルツ自由エネルギー \mathcal{F} の理想気体部分 (3.16)、とそれ以外の部分 (3.30) をそれぞれもとめたので、それらを用いて式 (3.34) を汎関数微分すると

$$\begin{aligned} \beta\Omega_\phi[n] = & \int n(\gamma)(\ln n(\gamma) - 1)d\gamma - \frac{1}{2} \iint d\gamma d\gamma' f_0(\gamma, \gamma') n(\gamma)n(\gamma') \\ & + \frac{\beta}{2} \iint d\gamma d\gamma' \omega(\gamma, \gamma') n(\gamma)n(\gamma') + \int n(\gamma)\phi(\gamma)d\gamma \\ & - \beta\mu_\Lambda \int n(\gamma)d\gamma \end{aligned} \quad (3.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta\beta\Omega_\phi[n]}{\delta n(\gamma)} = & \ln n(\gamma) - \int f_0(\gamma, \gamma') n(\gamma') d\gamma' + \beta \int \omega(\gamma, \gamma') n(\gamma') d\gamma' \\ & + \beta\phi(\gamma) - \beta\mu_\Lambda \\ = & 0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

となり、この積分方程式を解くことにより平衡分布が得られる。ここでド・ブロイ熱波長 Λ を化学ポテンシャルに繰り込んだ、

$$\mu_\Lambda = \mu - k_B T \ln \Lambda^3 \quad (3.36)$$

を用いた。

3.5 x, y 依存性の消去

図 (5) のように壁面は z 軸と垂直になるように置かれている。系の xy 平面の面積は十分大きく xy 面内で系は一様だと仮定する。つまり分布関数は x, y 座標には依存せず $\rho(\gamma) = \rho(z, \omega)$ とする。このことから式 (3.34) の x, y 積分は実行できて次のようになる [4]。

$$\begin{aligned} \frac{\beta\Omega_\phi[n]}{S_{xy}} &= \iint n(z_1, \omega_1) \{\ln n(z_1, \omega_1) - 1\} dz_1 d\omega_1 \\ &\quad - \frac{1}{2} \iiint \Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) n(z_1, \omega_1) n(z_2, \omega_2) dz_1 d\omega_1 dz_2 d\omega_2 \\ &\quad + \frac{\beta}{2} \iiint \Theta(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) n(z_1, \omega_1) n(z_2, \omega_2) dz_1 d\omega_1 dz_2 d\omega_2 \\ &\quad + \iint n(z_1, \omega_1) \phi(z_1, \omega_1) dz_1 d\omega_1 - \beta\mu_\Lambda \iint n(z_1, \omega_1) dz_1 d\omega_1 \end{aligned} \quad (3.37)$$

ここで S_{xy} は系の xy 面の面積である。また $\Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2)$ と $\Theta(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2)$ は次のように定義されている。

$$\Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = \frac{1}{S_{xy}} \iiint f_0(\gamma_1, \gamma_2) dx_1 dy_1 dx_2 dy_2 \quad (3.38)$$

$$\Theta(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = \frac{1}{S_{xy}} \iiint \omega(\gamma_1, \gamma_2) dx_1 dy_1 dx_2 dy_2 \quad (3.39)$$

両方共、解析的に積分が実行できて $\Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2)$ は次のようになる。導出の詳細は付録 A に譲る。

$$\Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = -\frac{\pi\{b^2(z) - 4ac(z)\}}{4\beta_{22}(-a)^{3/2}} \quad (3.40)$$

ここで $z = z_1 - z_2$ 、分子の長軸の単位方向ベクトルの各成分を $\omega_i = (\omega^1, \omega^2, \omega^3)$ 、のようにかき、式 (2.2) の χ を使って上式の記号は次のよう

に表される。

$$b^{\pm} = \frac{\chi}{2(1 \pm \chi \boldsymbol{\omega}_1 \cdot \boldsymbol{\omega}_2)} \quad (3.41)$$

$$\Omega_{ij} = b^+(\omega_1^i + \omega_2^i)(\omega_1^j + \omega_2^j) + b^-(\omega_1^i - \omega_2^i)(\omega_1^j - \omega_2^j) \quad (3.42)$$

$$\beta_{ij} = \delta_{ij} - \Omega_{ij} \quad (3.43)$$

$$a = \beta_{12}^2 - \beta_{11}\beta_{22} \quad (3.44)$$

$$b(z) = 2(\beta_{12}\beta_{23} - \beta_{13}\beta_{22})z \quad (3.45)$$

$$c(z) = (\beta_{23}^2 - \beta_{22}\beta_{33})z^2 + \beta_{22}\sigma_0^2 \quad (3.46)$$

非剛体部分 $\Theta(z_1, \boldsymbol{\omega}_1, z_2, \boldsymbol{\omega}_2)$ は次のようになる。この部分の導出の詳細も付録 A に譲る。

$$\Theta(z_1, \boldsymbol{\omega}_1, z_2, \boldsymbol{\omega}_2) = \begin{cases} -\frac{\pi\omega_0\sigma_0^2}{2}\left(\frac{a}{z}\right)^4 & z \geq \sigma_0 \\ \pi\omega_0\sigma_0^2\left\{\frac{3}{2} - \left(\frac{z}{\sigma_0}\right)^2\right\} & z < \sigma_0 \end{cases} \quad (3.47)$$

3.6 バルク

今まで平行壁面に囲まれた系について議論してきたが、粒子間相互作用が同じ粒子のバルクがどのように定式化されるかを説明する。

バルクなので外場は $\phi = 0$ する。またバルクではスメクティック相など重心位置の秩序は現れないと仮定する。つまりバルクではネマティック相、等方相しか現れず、重心位置の分布は一様だとする。このことから分布関数は分子のダイレクターの方向単位ベクトル $\boldsymbol{\omega}$ のみの関数となる。
($\rho(\gamma) = \rho(\boldsymbol{\omega})$)

以上の仮定から前の節と同じ議論でバルクの平衡分布関数 ρ に関する積分方程式が導出できる。式 (3.34) の x, y, z 積分が実行できて次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\beta\Omega_\phi[n]}{V} = & \int n(\boldsymbol{\omega}_1)(\ln n(\boldsymbol{\omega}_1) - 1)d\boldsymbol{\omega}_1 \\ & - \frac{1}{2} \iint \Xi_v(\boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2)n(\boldsymbol{\omega}_1)n(\boldsymbol{\omega}_2)d\boldsymbol{\omega}_1d\boldsymbol{\omega}_2 \\ & + \frac{\beta}{2} \iint \Theta_v(\boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2)n(\boldsymbol{\omega}_1)n(\boldsymbol{\omega}_2)d\boldsymbol{\omega}_1d\boldsymbol{\omega}_2 \\ & - \beta\mu_\Lambda \int n(\boldsymbol{\omega}_1)d\boldsymbol{\omega}_1 \end{aligned} \quad (3.48)$$

V は系の体積である。この式を汎関数微分することにより積分方程式を得る。

$$\ln n(\omega_1) - \int \Xi_v(\omega_1, \omega_2) n(\omega_2) d\omega_2 + \beta \int \Theta_v(\omega_1, \omega_2) n(\omega_2) d\omega_2 + \mu_\Lambda = 0 \quad (3.49)$$

ここで $\Xi_v(\omega_1, \omega_2), \Theta_v(\omega_1, \omega_2)$ は次のように定義されている。

$$\Xi_v(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{V} \iint f_0(\gamma_1, \gamma_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.50)$$

$$\Theta_v(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{V} \iint \omega(\gamma_1, \gamma_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.51)$$

$\Xi_v(\omega_1, \omega_2)$ は排除体積と呼ばれている。 $\Theta_v(\omega_1, \omega_2)$ については簡単に積分が実行できる。これらも解析的に積分ができて次のようになる。排除体積の導出の詳細は付録 A に譲る。

$$\Xi_v(\omega_1, \omega_2) = -8z_+ \left(\frac{d}{3} z_+^2 - e \right) \quad (3.52)$$

$$\Theta_v(\omega_1, \omega_2) = -\frac{8}{3} \pi \omega_0 \sigma_0^3 \quad (3.53)$$

ここで上式の記号は式 (3.43) を用いて次のように表される。

$$d = \beta_{22}(\beta_{12}^2 \beta_{33} + \beta_{11} \beta_{23}^2 - \beta_{11} \beta_{22} \beta_{33} - 2\beta_{12} \beta_{13} \beta_{23} + \beta_{13}^2 \beta_{22}) \quad (3.54)$$

$$e = \beta_{22}(\beta_{12}^2 - \beta_{11} \beta_{22}) \quad (3.55)$$

$$z_+ = \sqrt{\frac{d}{e}} \quad (3.56)$$

3.7 分布関数と排除体積の対称性

この節では系の対称性を利用してグランドポテンシャル Ω がどのように式変形できるかを考える。分子の長軸方向を表すのに今までベクトル ω を用いてきたが、これからは円筒座標系 (u, φ) を用いて表すことにする。(極角 θ 、方位角 φ として $u = \cos \theta$ である。) すべての関数は φ にかんして 2π の周期性をもつ。

最初に分布関数の対称性について考える。図 (5) のように壁面は xy 面に対して対称に置かれているので分布関数も xy 面に対して対称と仮定する。分子軸をベクトルを反転 ($\omega \rightarrow -\omega$) しても分子間ポテンシャルも壁面分子

間ポテンシャルも変化しない。以上のことから分布関数について以下のことを要請する。

$$\rho(-z, \omega) = \rho(z, \omega) \quad xy \text{ 平面に関する対称性} \quad (3.57)$$

$$\rho(z, -u, \varphi) = \rho(z, u, \varphi + \pi) \quad \text{分子軸ベクトルの反転対称性} \quad (3.58)$$

密度汎関数法で使う分布関数 $n(\gamma)$ についても同じ対称性を要請する。このことから $\rho(z, u, \varphi)$ の全領域について求めるためには $z \in [0, d], u \in [0, 1], \varphi \in [0, 2\pi]$ の範囲についてわかれば十分であることがわかる。

排除体積 $\Xi(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)$ (非剛体部分 $\Theta(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)$ も対称性については同じなので以下では省略する。) も分布関数のときと同じく分子軸の反転対称性をもつ。また排除体積は2つの粒子の相対的な位置と分子軸に依存する。以上のことから $\Xi(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \psi_2)$ は次のような引数の置換に対して値を変えない。

$$(z_1, -z_2) \rightarrow (-z_1, z_2) \quad (-z_1, -z_2) \rightarrow (z_1, z_2) \quad (3.59)$$

$$(-u, \varphi) \rightarrow (u, \varphi + \pi) \quad (3.60)$$

このことから $\Xi(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)$ の全領域について求めるためには $z \in [0, d], u \in [0, 1], \varphi \in [0, 2\pi]$ の範囲についてわかれば十分であることがわかる。

次に式 (3.37) の積分範囲を上記の対称性にしがって限定していく。以下では煩雑さを避けるため必要ではない引数を省略する。まず排除体積 (剛体部分) が関与する項について考える。最初に z 座標の対称性について注目する。式 (3.57), (3.59) より

$$\begin{aligned} & \iint_{-d}^d dz_1 dz_2 n(z_1) n(z_2) \Xi(z_1; z_2) \\ &= \left[\int_{-d}^0 \int_{-d}^0 + \int_0^d \int_{-d}^0 + \int_{-d}^0 \int_0^d + \int_0^d \int_0^d \right] dz_1 dz_2 n(z_1) n(z_2) \Xi(z_1; z_2) \\ &= 2 \int_{-d}^0 \int_0^d dz_1 dz_2 n(z_1) n(z_2) [\Xi(z_1; z_2) + \Xi(z_1; -z_2)] \end{aligned} \quad (3.61)$$

となる。次に分子軸の反転対称性が関わる部分に注目する。式 (3.58)、

(3.60) より

$$\begin{aligned}
& \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \iint_{-1}^1 du_1 du_2 n(u_1, \varphi_1) n(u_2, \varphi_2) \Xi(u_1, \varphi_1; u_2, \varphi_2) \\
&= \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \iint_0^1 du_1 du_2 [n(u_1, \varphi_1) n(u_2, \varphi_2) \Xi(u_1, \varphi_1; u_2, \varphi_2) \\
&\quad + n(u_1, \varphi_1) n(-u_2, \varphi_2) \Xi(u_1, \varphi_1; -u_2, \varphi_2) \\
&\quad + n(-u_1, \varphi_1) n(u_2, \varphi_2) \Xi(-u_1, \varphi_1; u_2, \varphi_2) \\
&\quad + n(-u_1, \varphi_1) n(-u_2, \varphi_2) \Xi(-u_1, \varphi_1; -u_2, \varphi_2)] \\
&= \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \iint_0^1 du_1 du_2 [n(u_1, \varphi_1) n(u_2, \varphi_2) \Xi(u_1, \varphi_1; u_2, \varphi_2) \\
&\quad + n(u_1, \varphi_1 + \pi) n(u_2, \varphi_2) \Xi(u_1, \varphi_1 + \pi; u_2, \varphi_2) \\
&\quad + n(u_1, \varphi_1) n(u_2, \varphi_2 + \pi) \Xi(u_1, \varphi_1; u_2, \varphi_2 + \pi) \\
&\quad + n(u_1, \varphi_1 + \pi) n(u_2, \varphi_2 + \pi) \Xi(u_1, \varphi_1 + \pi; u_2, \varphi_2 + \pi)] \\
&= 4 \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 \iint_0^1 du_1 du_2 n(u_1, \varphi_1) n(u_2, \varphi_2) \Xi(u_1, \varphi_1; u_2, \varphi_2)
\end{aligned} \tag{3.62}$$

となり上式の2つをあわせると剛体部分は結局、次のようになる。

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \iint_{-d}^d dz_1 dz_2 \iint_{-1}^1 du_1 du_2 \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 n(z_1, u_1, \varphi_1) n(z_2, u_2, \varphi_2) \\
&\quad \times \Xi(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2) \\
&= 2 \iint_0^d dz_1 dz_2 \iint_0^1 du_1 du_2 \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 n(z_1, u_1, \varphi_1) n(z_2, u_2, \varphi_2) \\
&\quad \times Z(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)
\end{aligned} \tag{3.63}$$

ここで $Z(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)$ を次のように定義した。

$$\begin{aligned}
Z(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2) &= 2[\Xi(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2) \\
&\quad + \Xi(z_1, u_1, \varphi_1; -z_2, u_2, \varphi_2)]
\end{aligned} \tag{3.64}$$

このように積分範囲を限定することができた。ほかの項の積分範囲についても同様に限定することができる。非剛体部分が関与する項は次のように

なる。

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \iint_{-d}^d dz_1 dz_2 \iint_{-1}^1 du_1 du_2 \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 n(z_1, u_1, \varphi_1) n(z_2, u_2, \varphi_2) \\
& \quad \Theta(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2) \\
& = 2 \iint_0^d dz_1 dz_2 \iint_0^1 du_1 du_2 \iint_0^{2\pi} d\varphi_1 d\varphi_2 n(z_1, u_1, \varphi_1) n(z_2, u_2, \varphi_2) \\
& \quad W(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)
\end{aligned} \tag{3.65}$$

ここで $W(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2)$ を次のように定義した。

$$\begin{aligned}
W(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2) = & 2[\Theta(z_1, u_1, \varphi_1; z_2, u_2, \varphi_2) \\
& + \Theta(z_1, u_1, \varphi_1; -z_2, u_2, \varphi_2)]
\end{aligned} \tag{3.66}$$

理想気体 \mathcal{F}_{id} については次のようになる。

$$\frac{\beta \mathcal{F}_{\text{id}}[n]}{S_{xy}} = 4 \int_0^d dz_1 \int_0^1 du_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 n(z_1, u_1, \varphi_1) [\ln n(z_1, u_1, \varphi_1) - 1] \tag{3.67}$$

化学ポテンシャル μ_Λ 、外場 ϕ が関与する部分も同様に

$$4 \int_0^d dz_1 \int_0^1 du_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 (\phi(z_1, u_1, \varphi_1) - \mu_\Lambda) \tag{3.68}$$

となる。

以上をすべてまとめて大分配自由エネルギー式 (3.37) は次のようになる。

$$\begin{aligned}
\frac{\beta \Omega_\phi[n]}{S_{xy}} = & 4 \int d\gamma_1 d\gamma_1 [\ln n(\gamma_1) - 1] - 2 \iint d\gamma_1 d\gamma_2 n(\gamma_1) n(\gamma_2) \xi(\gamma_1, \gamma_2) \\
& + 4\beta \int d\gamma_1 [\phi(\gamma_1) - \mu_\Lambda]
\end{aligned} \tag{3.69}$$

ここで $\xi(\gamma_1, \gamma_2)$ は次のように定義した。

$$\xi(\gamma_1, \gamma_2) = Z(\gamma_1, \gamma_2) - \beta W(\gamma_1, \gamma_2) \tag{3.70}$$

ここで γ は変数の組 (z, u, φ) を表す。積分範囲はすべて次のような範囲である。

$$z \in [d, 0] \quad u \in [1, 0] \quad \varphi \in [2\pi, 0] \tag{3.71}$$

この式を汎関数微分することで n に関する積分方程式が得られて次のようになる。

$$\ln n(\gamma) = \int d\gamma_2 n(\gamma_2) \xi(\gamma_1, \gamma_2) + \beta[\phi(\gamma_1) - \mu_\Lambda] \quad (3.72)$$

積分範囲は式 (3.71) と同じである。

3.8 数値積分

式 (3.69) をみると分かるようにグランドポテンシャル Ω を計算するには 6 重積分が必要である。これを普通に数値積分すると計算時間がかかりすぎる。そこで本研究では Gauss-Legendre 求積法を用いて分点の数を減らして計算時間を短縮した。

ガウス-ルジャンドル求積法を式で表すと次のようになる。

$$\int f(x) dx \approx \sum_i^N f(x_i) w_i \quad (3.73)$$

ここで x_i 、 w_i はガウス・ルジャンドル求積法で使われる分点と重みである。本研究では z 、 u および φ の分点と荷重の組みが必要である。これらの組みをそれぞれ $\{z_i, w_i^{(z)}\}$ 、 $\{u_i, w_i^{(u)}\}$ そして $\{\varphi_i, w_i^{(\varphi)}\}$ とする。分点の数はそれぞれ L 、 M および N

また分布関数は式 (2.6) 剛体壁の影響により 0 になる領域がある。数値積分するさいにはこの領域を除くことにする。つまり、 u の積分範囲は z に依存することになる。このことを考慮して式 (3.72) の第 1 項を式 (3.73) と同じ記法でかくと次のようになる。

$$\sum_l^L \sum_m^M \sum_n^N n_{lmn} \xi_{ijklmn} w_l^{(z)} w_{m;l}^{(u)} w_n^{(\varphi)} \quad (3.74)$$

となる。ここで

$$n_{lmn} = n(z_l, u_{m;l}, \varphi_n) \quad \xi_{ijklmn} = \xi(z_i, u_{j;i}, \varphi_k, z_l, u_{m;l}, \varphi_n) \quad (3.75)$$

である。また前に述べたように u の分点は z に依存するので、その依存性をあらわにするために $u_{j;i}$ のように z に関連する添字を追加した。

3.9 秩序パラメター

ネマティック液晶の秩序パラメタは次の式のように定義される。

$$Q_\alpha = \langle P_2(\cos \theta_\alpha) \rangle \quad (3.76)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は熱平衡での熱平均を表し、 $P_2(x)$ は 2 次の Legendre 関数で次のように表される。

$$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1) \quad (3.77)$$

θ_α は任意の主軸 α と分子の長軸がなす極角を表す。主軸 α をダイレクタともいう。この秩序パラメタは -0.5 から 1 の間の値をとる。等向相では $Q_\alpha = 0$ 、すべての粒子が主軸 α と同じ向きに揃っている完全なネマティック相では $Q_\alpha = 1$ 、主軸と垂直な平面内にすべての粒子が向いている場合は $Q_\alpha = -0.5$ の値をとる。磁性の秩序パラメタと違いネマティック液晶の秩序パラメタ Q_α には反転対称性がない。本研究では液晶構造の空間的な変化を調べたいので秩序パラメタは位置 \mathbf{r} の関数として表す。

4 結果

まず、各パラメターの値についてのべる。粒子の長さ、幅はそれぞれ $\sigma_L = 5, \sigma_0 = 1$ である。壁面間の距離は 40 とし、 $z_0 = 20$ とする。式 (2.4) の分子間引力の ω_0 については 1 とする。また式 (2.7) の配向ポテンシャル壁の効果が及ぶ範囲 c については 5 とする。

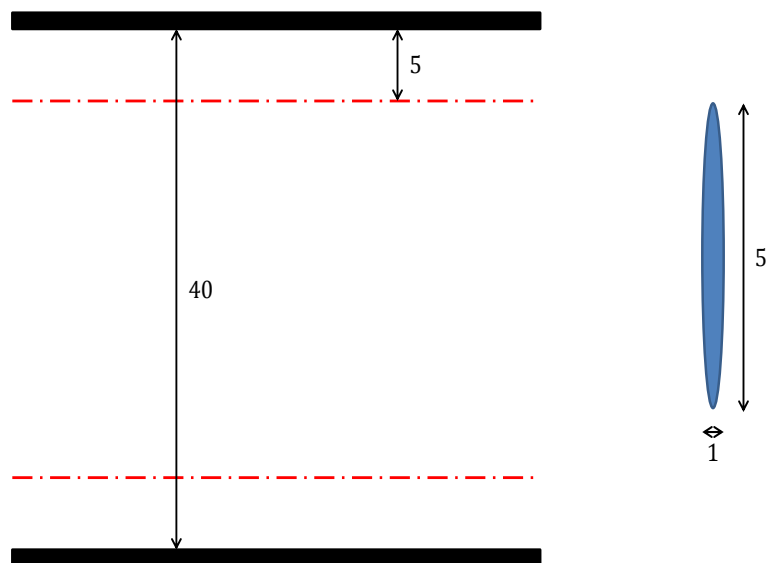


図6 壁と粒子の大きさ

4.1 バルク

式 (3.49) を数値計算によって解いた結果について述べる。粒子間ポテンシャルは剛体、非剛体相互作用を両方共含んだものである。ガウス・ルジャンドル求積法を用いたときのそれぞれの分点の数は u, φ とともに 16 個である。ピカル法による反復回数は 1000 回である。また分布関数 $\rho(\gamma)$ の初期条件には $\rho(\gamma) = 0.1$ を用いた。

図 7 は温度 $T = 1$ のときの化学ポテンシャル μ に対する等方相とネマティック相の自由エネルギー Ω を示したグラフである。ここからわかるように $\mu = 3.5$ 付近で相転移している。また自由エネルギー Ω の 1 回微分に不連続が生じていることから 1 次転移であることもわかる。図 9 は $t = 1.0$ のときの横軸を μ 、縦軸を x 軸を主軸にとったときの秩序パラメーター Q_x のグラフである。ここから等方相からネマティック相へ転移していることがわかる。また図 8 はネマティック相のときの分布関数である。

図 10 は各温度での μ に対する粒子数密度 ρ をプロットしたグラフである。相転移するときに粒子数の飛びがあることがわかる。表からもわかるように温度があがるにしたがって相転移したときの粒子数密度 ρ のとびが粒子間相互作用が剛体のみの値に近づいていくことがわかる。これは温度無限大の極限で式 (3.49) の剛体相互作用の項のみが残るからである。

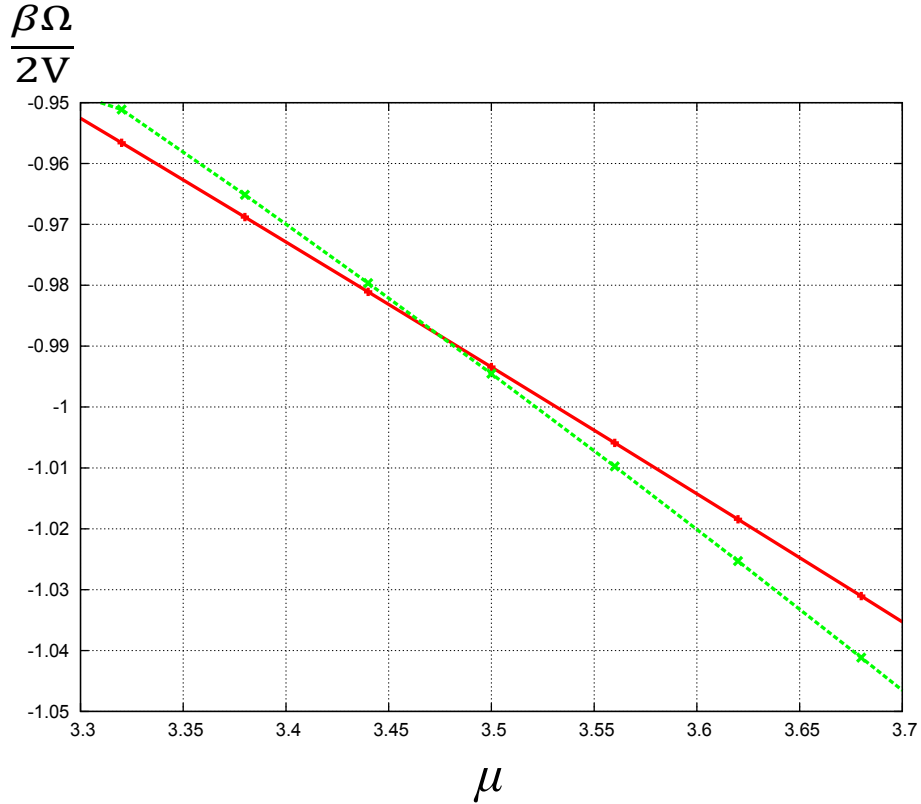


図 7 $T = 1.0$ での等方相とネマティック相の自由エネルギー Ω

+ は等方相、x はネマティック相

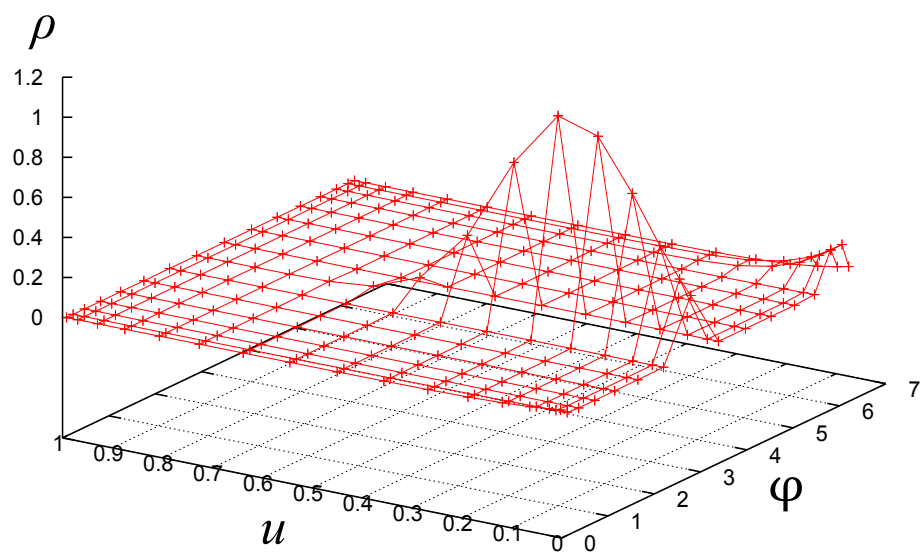


図8 $T = 1.0, \mu = 3.5, \rho = 2.5$ での分布関数 $\rho(u, \varphi)$

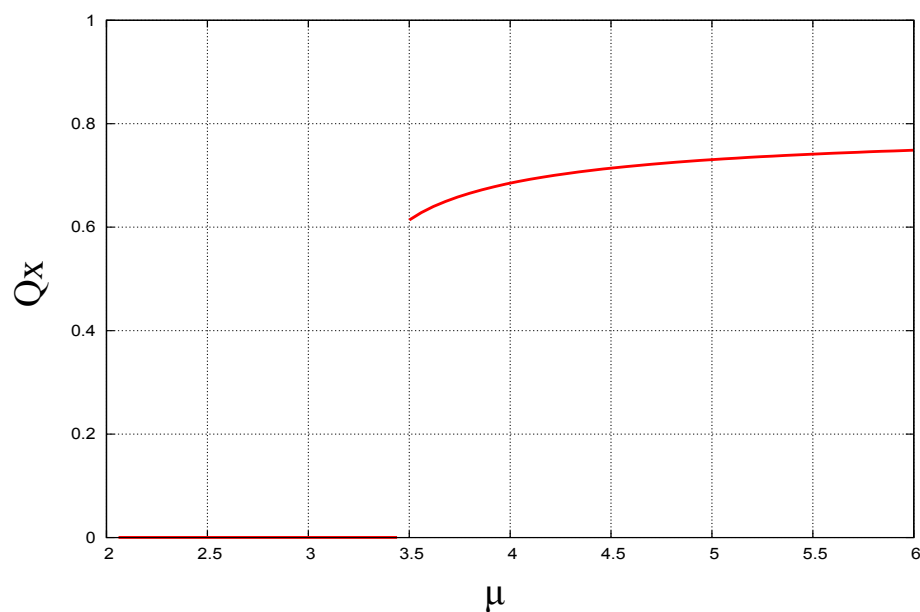


図9 $T = 1.0$ での秩序パラメタ Q_x の化学ポテンシャル μ による変化

バルクでの各温度における粒子数密度 ρ のとび

温度 T	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	剛体
密度のとび $\Delta\rho(\times 10^{-2})$	9.28	4.56	3.65	3.28	3.16	2.92
相転移するときの密度 ρ	0.20	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21

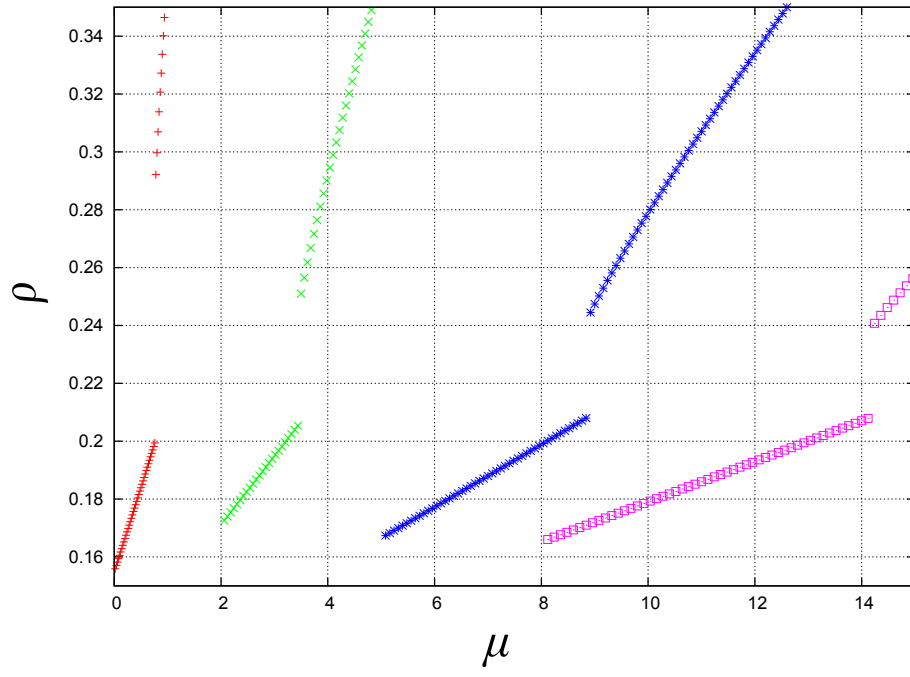


図 10 バルクでの相転移時の粒子数密度のとび $+$: $T = 0.5$ 、 \times : $T = 1.0$ 、 $*$: $T = 2.0$ 、 \square : $T = 3.0$

4.2 粒子間相互作用 (剛体 + 引力)、粒子壁面間相互作用 (剛体)

次に平面壁面間に挟まれた系の結果について述べる。数値計算した積分方程式は式 (3.72) で壁との相互作用は剛体部分のみで粒子間相互作用は剛体、非剛体相互作用を両方とも含む。ガウス・ルジャンドル求積法を用いたときのそれぞれの分点の数は z は 64 個で u 、 φ ともに 16 個である。ピカル法による反復回数は 500 回で、分布関数の初期条件として平面的な分布 $\rho(\gamma) = 0.1$ と粒子の長軸方向が壁に対して立っていて、かつ重心位置に周期性がある

$$\rho(z, u, \varphi) = \left\{ 1 - \cos\left(\frac{2\pi z}{\sigma_L}\right) \right\} \Theta(u - 0.5) \quad (4.1)$$

を用いた。ここで $\Theta(x)$ は階段関数で、次のように定義する。

$$\Theta = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

図 11(a) は z 方向を主軸にとったときの秩序パラメータ Q_z の z 方向の分布である。図 11(b) は密度 ρ の z 軸上の分布である。3.7 節での対称性の議論から z の正の方向だけについて表した。2 つの図は両方、温度 $T = 2.0$ 、化学ポテンシャル $\mu = 8.36$ である。

赤色の線は $N/S_{xy} = 8.24$ のときの分布で、図 11(b) の密度分布では系の内部で一様に分布していることがわかる。また図 11(a) では系の内部で秩序パラメータは 0 であることからこの状態は等方相であることがわかる。緑色の線は $N/S_{sx} = 11.02$ のときの分布で密度分布は分子長 5 と同じ周期で層構造を作っていることがわかる。また秩序パラメータは系の内部でだいたい 0.8 と大きな値であることがわかり、ここから粒子は壁と垂直方向を向いていることがわかる。以上のことからこの状態は SmA 相であることがわかる。

図 14 は $T = 2.0$ のときの縦軸が等方相と SmA 相の自由エネルギー Ω で横軸が μ である。 $\mu = 8.3$ 付近で相転移していることがわかる。また、自由エネルギー Ω の 1 回微分に不連続が生じているので 1 次相転移であることもわかる。

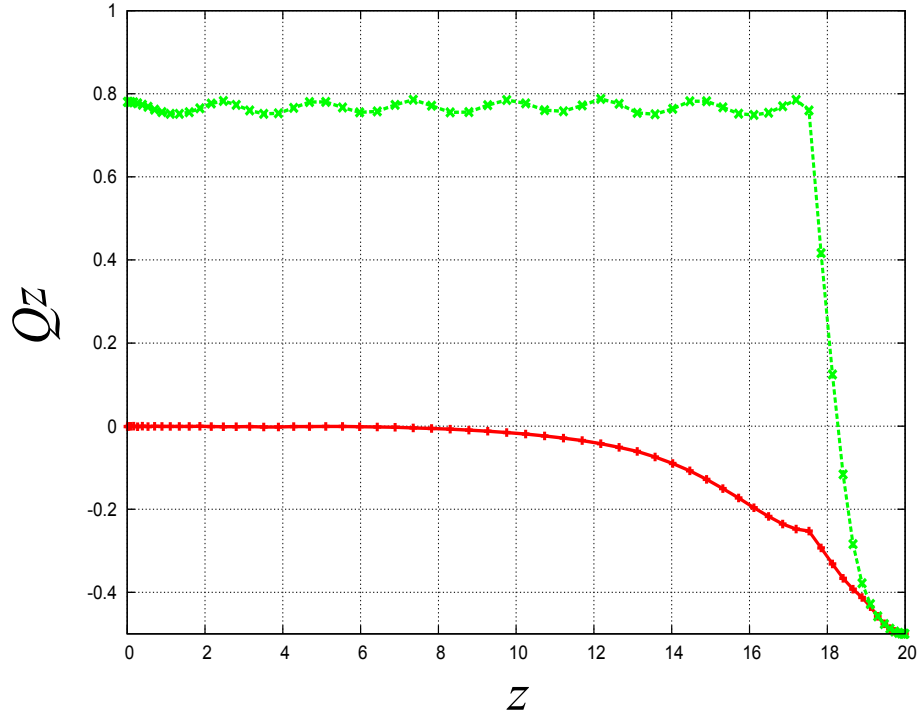
図 20 は $T = 3.0$ 、 $\mu = 14.20$ のときのさまざまな物理量の z 軸方向に対する分布である。赤色の線は $N/S_{xy} = 8.61$ 、緑色の線は $N/S_{xy} = 9.70$ である。物理量はそれぞれ、図 13(b) は z 軸を主軸にとったときの秩序パラメーター Q_z の分布、図 20(a) は x 軸を主軸にとったときの秩序パラメーター Q_x の分布、そして図 20(b) は密度分布である。

まず $N/S_{xy} = 8.61$ (赤色の線) に注目する。図 20(b) の密度分布は系の内部で一様になっていることがわかる。また秩序パラメーターのグラフ、図 13(b)、図 20(a) それぞれ系の内部では 0 なので $N/S_{xy} = 8.61$ は等方相であることがわかる。次に $N/S_{xy} = 9.70$ (緑色の線) に注目する。図 20(b) の密度分布は系の内部で一様になっていることがわかる。また Q_z は系の内部で負の値になっているので z 軸と垂直な面内(壁面と平行)に配向が向いていることがわかる。 Q_x は系の内部でだいたい 0.6 ぐらいのあたいなので配向は x 軸方向をむいていることがわかる。このことから $N/S_{xy} = 8.61$ は壁と平行な配向のネマティック相であることがわかる。

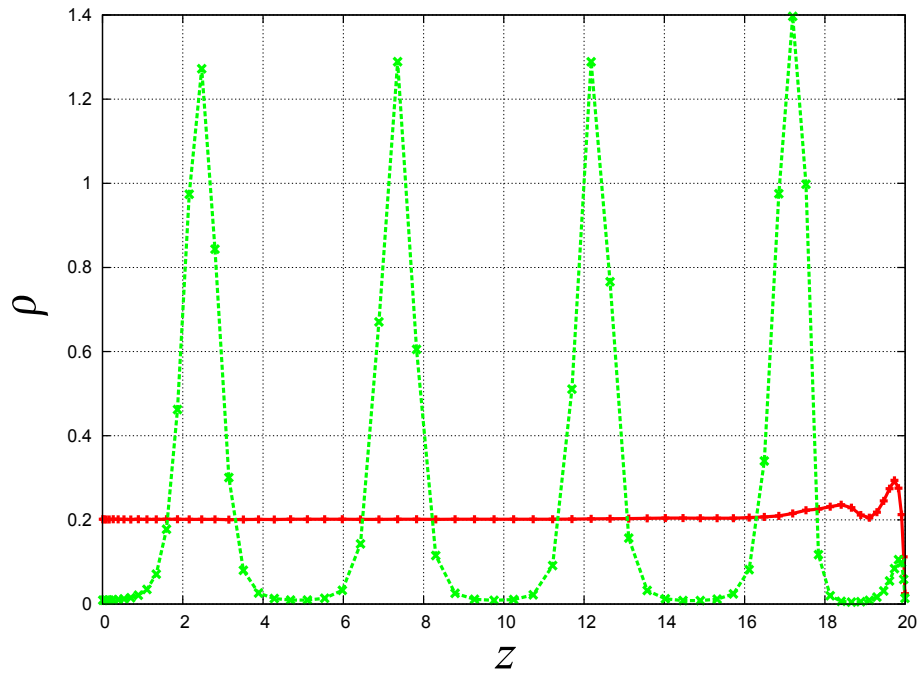
図 14 は $T = 3.0$ での等方相と平行配向の自由エネルギーである。 $\mu = 14$ あたりで自由エネルギーの大小が入れ替わり相転移していることがわかる。ここから自由エネルギーの 1 回微分に不連続が生じていることがわかり、相転移は 1 次転移であることが確認できる。

図 15 は横軸 T 、縦軸 μ にとった相図である。同じ値の μ では高温側では等方相、温度が下がるにしたがって平行配向、低温側では SmA 相が出現することがわかる。同じ温度だと低温側では μ が低いと等方相で、 μ が上がると SmA 相に直接転移することがわかる。これに対して高温では等方相から平行配向、SmA 相と相転移していく様子が見える。

図 16 は横軸 T 、系の全粒子数 N を系の壁面と平行な平面 S_{xy} でわった N/S_{xy} を縦軸にとった相図である。ここから一定密度での相の温度変化がわかる。低密度すぎると等方相しか現れない。十分、密度が高ければ低温で SmA 相、高温になると平行配向に相転移することがわかる。



(a) 秩序パラメター Q_z



(b) 密度分布 ρ

図 11 $T = 2.0, \mu = 8.36$

+ : 等方相 ($N/S_{xy} = 8.24$)、 \times : SmA 相 ($N/S_{xy} = 11.02$)

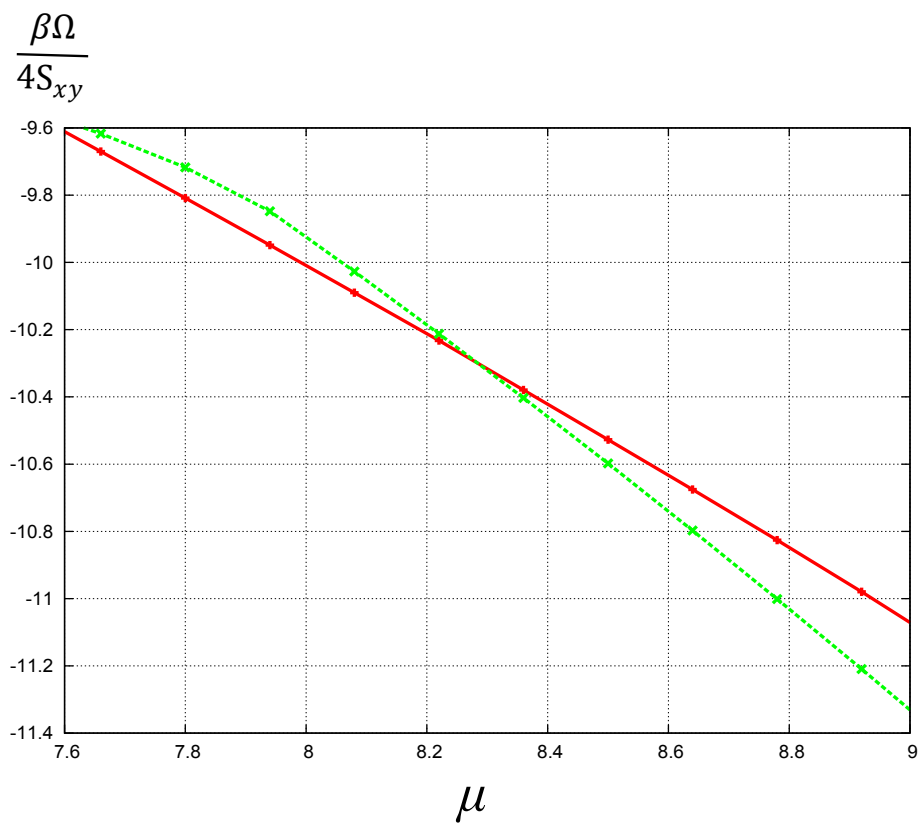
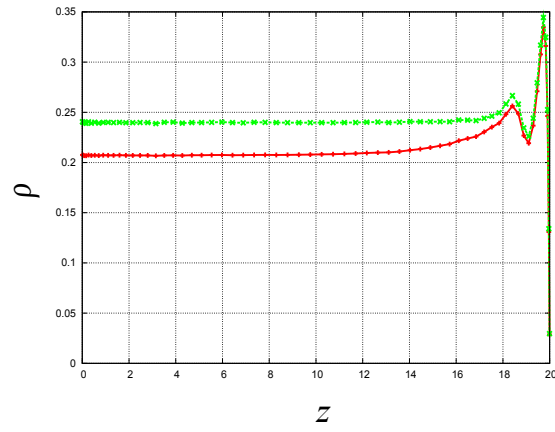
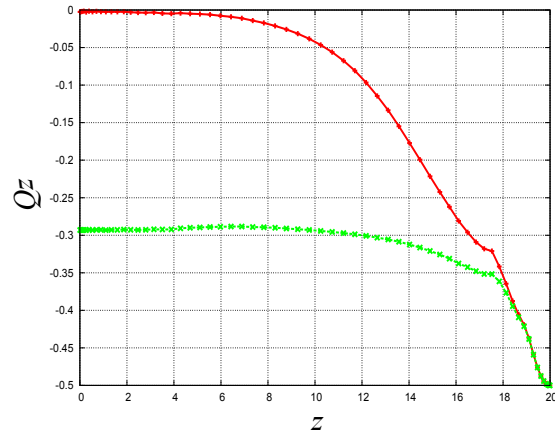


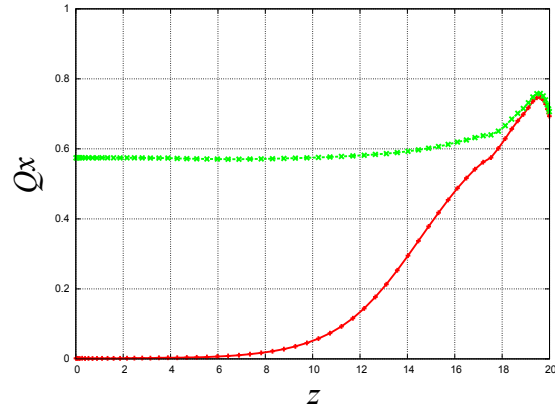
図 12 $T = 2.0$ での等方相とスメクティック相の自由エネルギー
 +:等方相、x:スメクティック相



(a) 密度分布 ρ



(b) 秩序パラメーター Q_z



(c) 秩序パラメーター Q_x

図 13 相転移前後の秩序パラメーターと密度分布 $T = 3.0$
 $\mu = 14.20$ +:等方相 ($N/S_{xy} = 8.61$)、 \times :平行配向 ($N/S_{xy} = 9.70$)

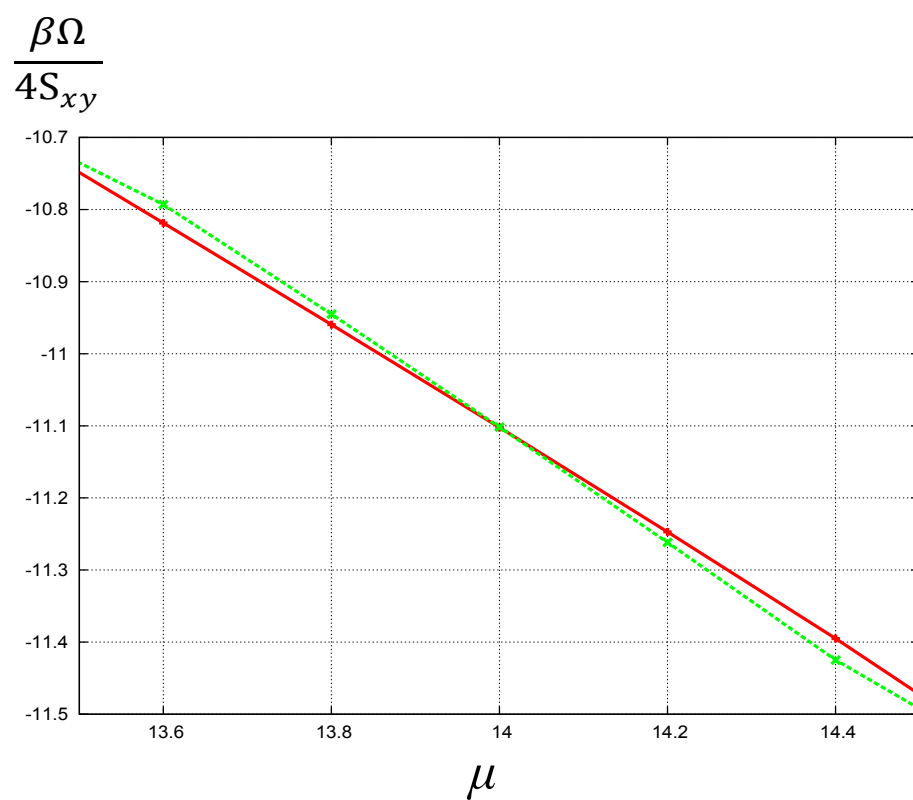


図 14 $T = 3.0$ での等方相と平行相の自由エネルギー
 +:等方相、×:平行相

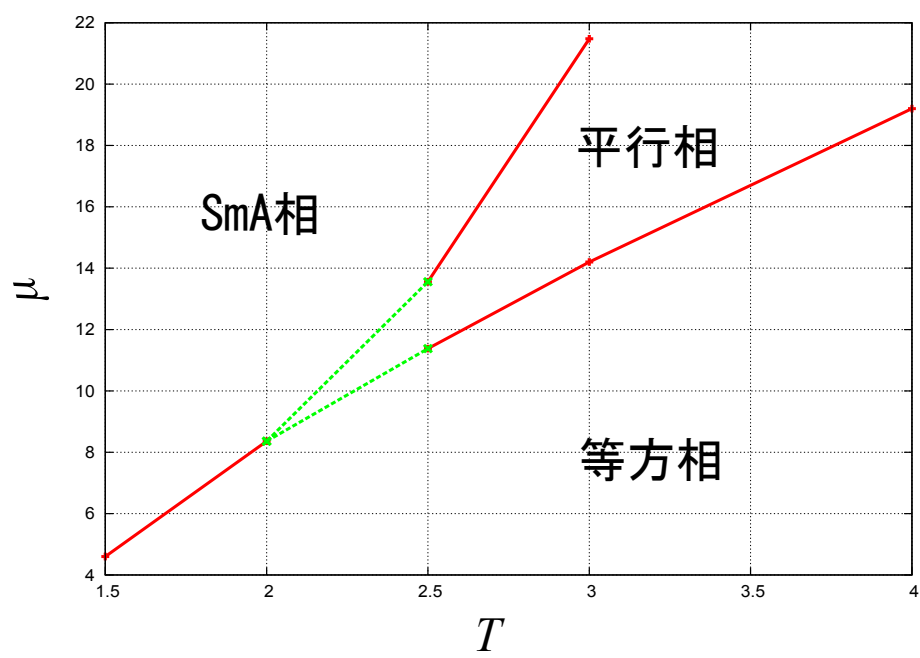


图 15 相图

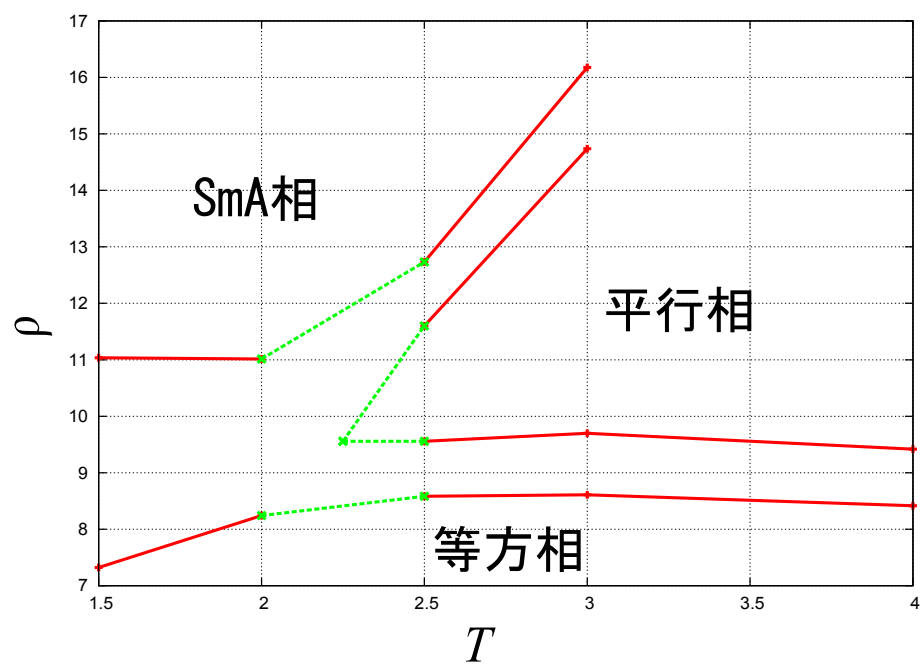


图 16 相图

4.3 粒子間相互作用 (剛体)、剛体壁 + 配向ポテンシャル

次に粒子が壁から剛体だけではなく式 (2.7) の配向相互作用を受ける場合の結果についてのべる。粒子間の相互作用については剛体相互作用のみとする。 z 、 u そして φ の分点の数、ピカル法の繰り返し回数は前節と同じ数だけ用いた。

図 17 は $T = 2.25$ 、 $\mu = 12.48$ のときの秩序パラメーターと密度の z 軸に対する分布である。図 17(b) は z 軸を主軸にとったときの秩序パラメーター Q_z で図 17(a) は密度分布 ρ である。赤色の線は $N/S_{xy} = 8.61$ で緑色の線は $N/S_{xy} = 9.19$ である。

最初に $\mu = 12.48$ (赤色) に注目すると ρ の図では壁付近の非一様性が壁から離れたところでも現れているが、壁から離れるに従って一様になっていくことがわかる。また Q_z の図では系の内部で 0 なので、これは等方相であることがわかる。次に $N/S_{xy} = 9.19$ に注目すると ρ の図では系の内部で一様であることがわかる。これに対して Q_z の図では系の内部で 0.6 あたりの値をとっているので、これは壁と垂直方向を向いたネマティック相であることがわかる。

図 18 は $T = 2.25$ での等方相と垂直配向の自由エネルギーである。自由エネルギーの 1 回微分に不連続が生じていて、転移は 1 次転移であることがわかる。

図 19 は $T = 2.25$ 、 $\mu = 13.40$ のときの秩序パラメーターと密度の z 軸に対する分布である。図 19(a) は z 軸を主軸にとったときの秩序パラメーター Q_z で、図 19(b) は x 軸を主軸にとったときの秩序パラメーター Q_x そして図 19(c) は密度分布 ρ である。図 17、図 18 より μ が高い領域ある。赤色の線は $N/S_{xy} = 9.97$ で緑色の線は $N/S_{xy} = 10.73$ である。

まず $N/S_{xy} = 9.97$ (赤色) に注目する。これは前と同じで図をみると垂直配向であることがわかる。次に $N/S_{xy} = 10.73$ (緑色) に注目する。 ρ の図を見ると系の内部では一様なことがわかる。 Q_z の図では負の大きな値をとっていて分子配向は壁と平行な面内をむいていることがわかる。また Q_x から x 軸方向に配向がそろっていることがわかる。以上のことから $N/S_{xy} = 10.73$ では系は壁と平行方向をむいたネマティック相であることがわかる。

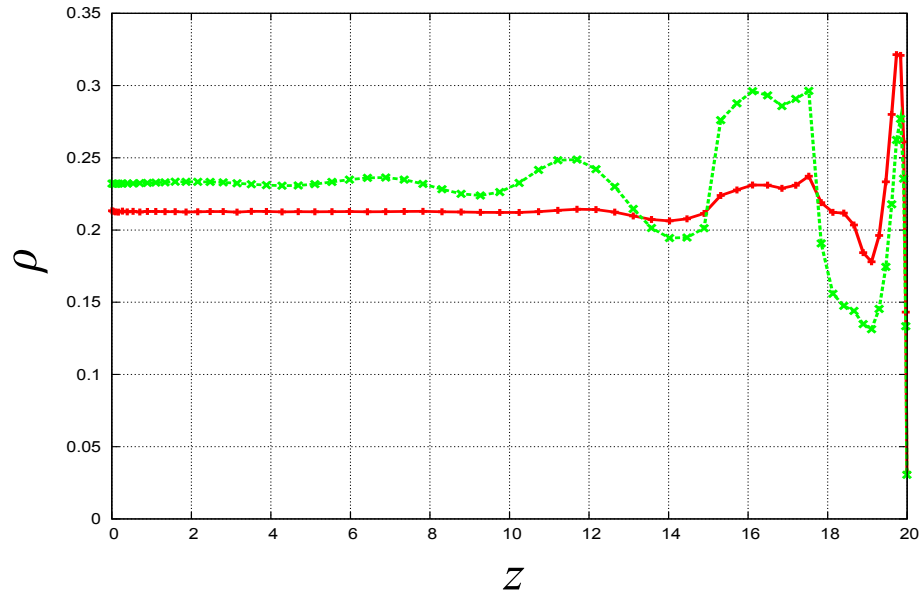
等方相、垂直配向転移は $\mu = 12.45$ あたりで相転移していたが垂直配向、平行配向相転移は $\mu = 13.35$ で相転移していることがわかる。つまり $T = 2.25$ では低密度では等方相、密度が上がっていくと垂直配向、平行配向に転移していく。

図 20 は $T = 3.0$ 、 $\mu = 16.20$ のときの密度と秩序パラメターの z 軸方向の分布である。赤色の線が $N/S_{xy} = 8.44$ で、緑色の線が $N/S_{xy} = 9.58$ である。図 20(b) が密度 ρ 、図 20(a) が x 軸を主軸にとったときの秩序パラメター Q_x の分布である。

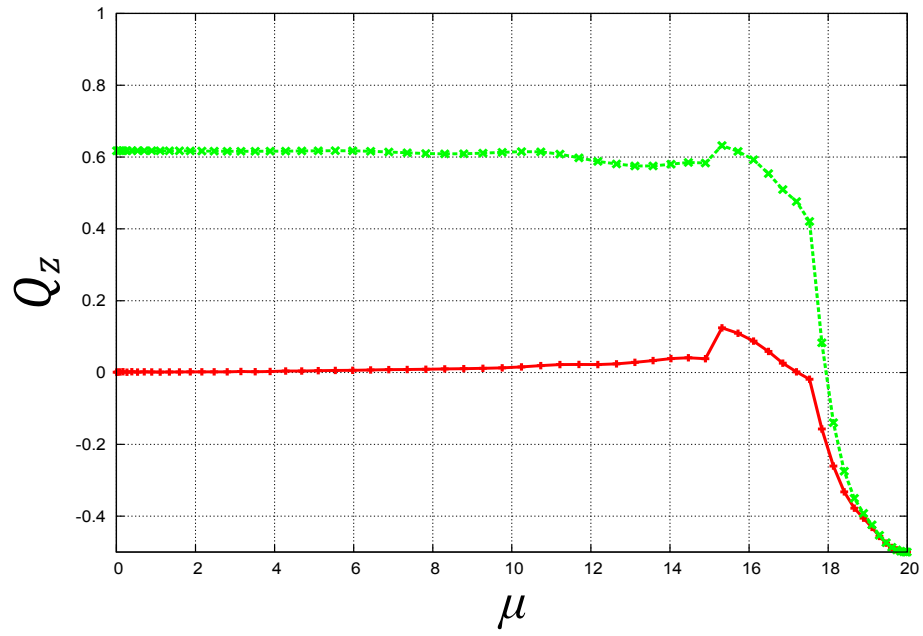
最初に $N/S_{xy} = 8.44$ (赤色) に注目する。 ρ の図では系の内部で一様で、 Q_x は系の内部で 0 に近いことから $N/S_{xy} = 8.44$ の状態は等方相であることがわかる。次に $N/S_{xy} = 9.58$ (緑色) に注目する。 ρ の図では前と同じく系の内部で一様で Q_x は正の大きな値をとっていることから $N/S_{xy} = 9.58$ の状態は壁と平行なネマティック相であることがわかる。

図 21 は $T = 3.0$ での等方相と平行配向の自由エネルギーである。ここから等方相- 平行相間の転移は 1 次転移であることがわかる。図 20(a) の x 軸を主軸にとった秩序パラメターの分布から等方相から平行相に転移していることがわかる。図 20(b) はから系の中央付近では粒子の分布は一様であることもわかる。 $T = 2.25$ のときと比較して高温の $T = 3.0$ では垂直配向を経ずに等方相から直接、平行配向に転移していることがわかる。

図 22 は T を横軸に μ を縦軸にとった相図である。この図から高温域では垂直配向が消えて平行配向が現れることがわかる。これは温度があがり自由エネルギーに対するエントロピーの寄与が大きくなったためと考えられる。図 23 は横軸を T 、系全体の粒子数 N を壁と平行な平面の面積 S_{xy} で割った N/S_{xy} を縦軸にとった相図である。粒子数一定の系で低温で垂直配向、高温で平行配向が出現することがわかる。



(a) 密度分布 ρ



(b) 秩序パラメーター Q_z

図 17 $T = 2.25, \mu = 12.48$

+ : 等方相 ($N/S_{xy} = 8.61$)、 \times : 垂直配向 ($N/S_{xy} = 9.19$)

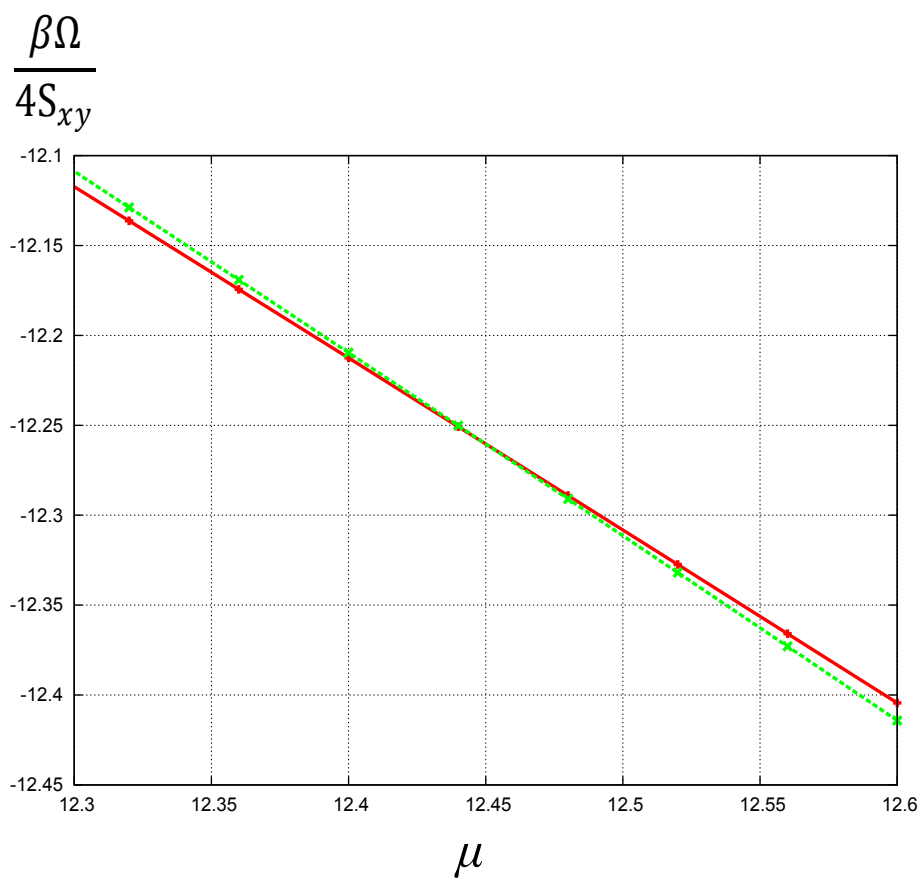
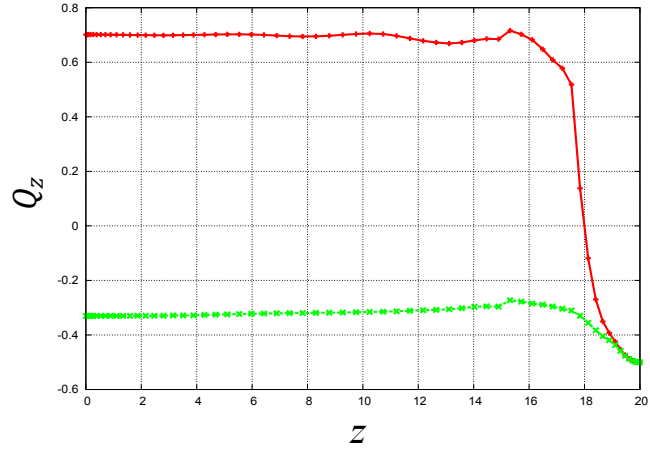
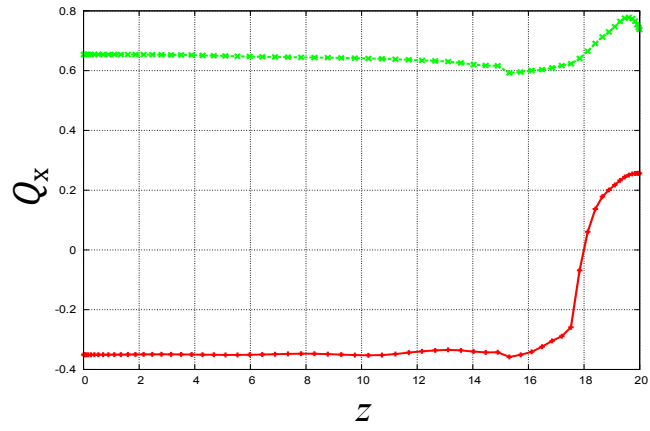


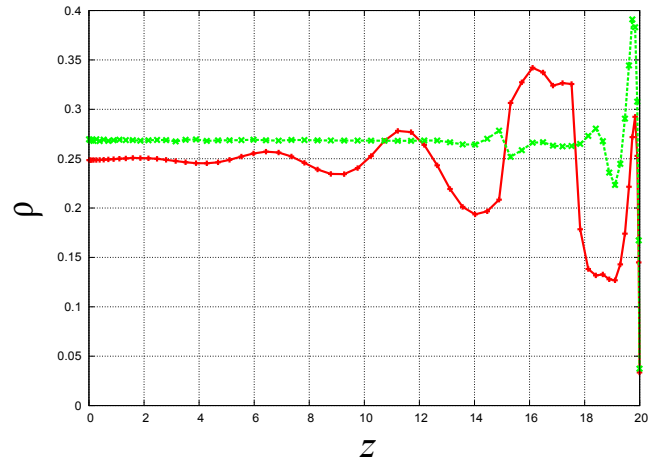
図 18 $T = 2.25$ での等方相と垂直配向の自由エネルギー
 +:等方相、x:垂直配向



(a) 秩序パラメター Q_z



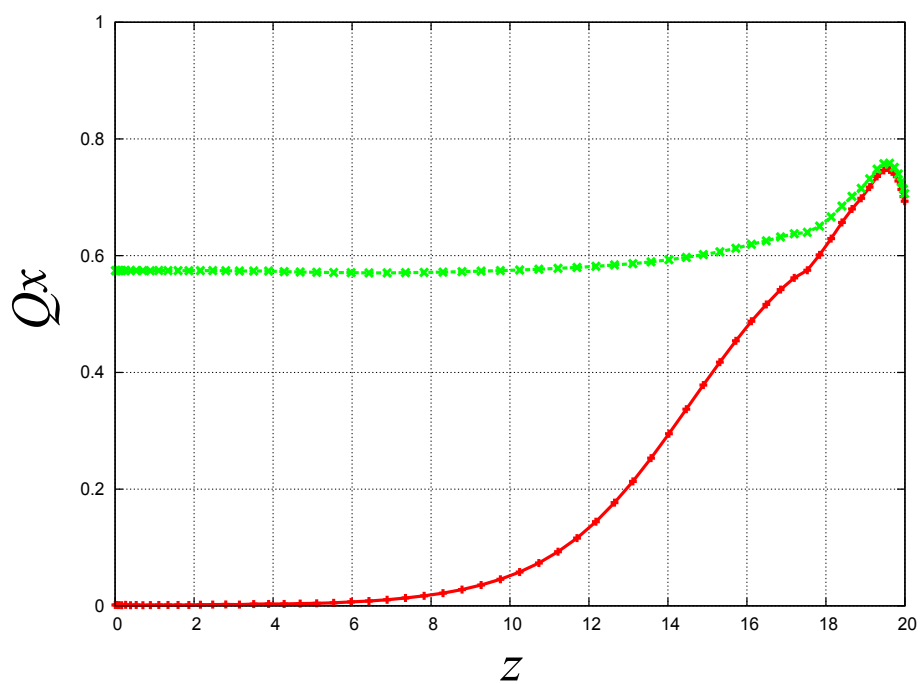
(b) 秩序パラメター Q_x



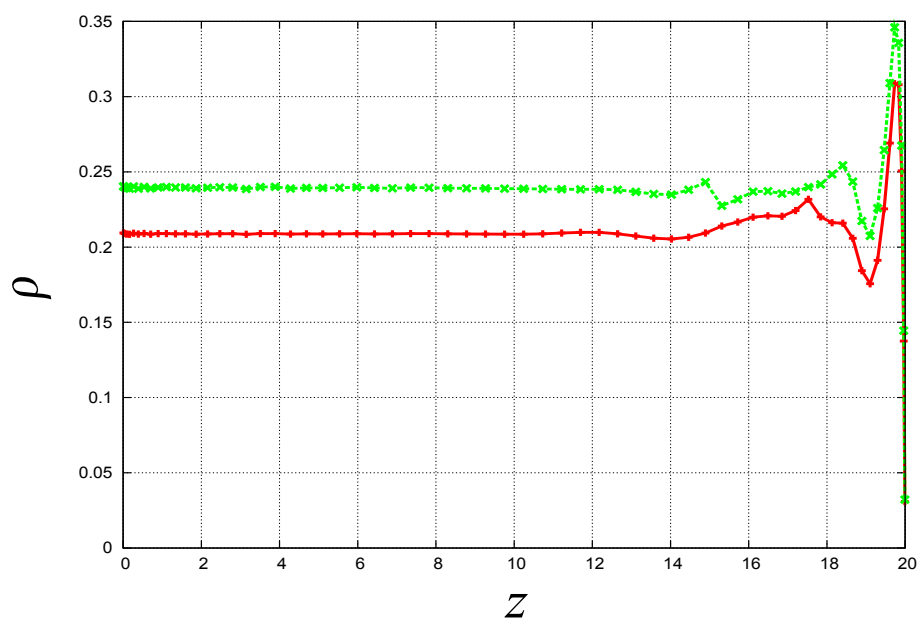
(c) 密度分布 ρ

図 19 $T = 2.25, \mu = 13.40$

+ : 等方相 ($N/S_{xy} = 9.97$)、 \times : 垂直配向 ($N/S_{xy} = 10.73$)



(a) 秩序パラメーター Q_z



(b) 密度分布 ρ

図 20 $T = 3.0, \mu = 16.20$

+ : 等方相 ($N/S_{xy} = 8.44$)、 \times : 垂直配向 ($N/S_{xy} = 9.58$)

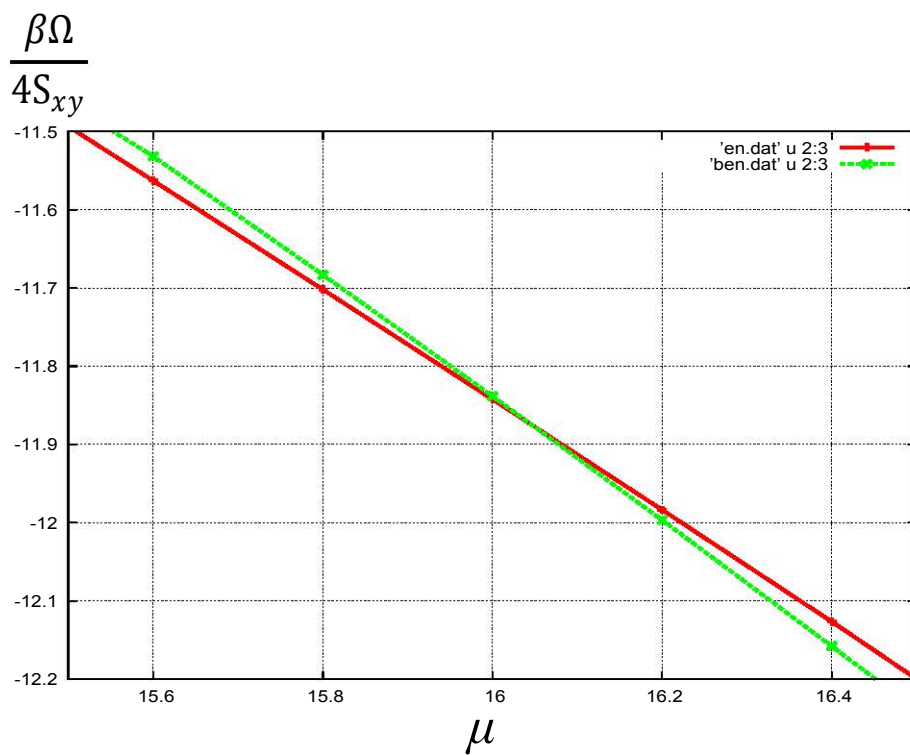


図 21 $T = 3.0$ での等方相と平行配向の自由エネルギー
 +:等方相、x:平行配向

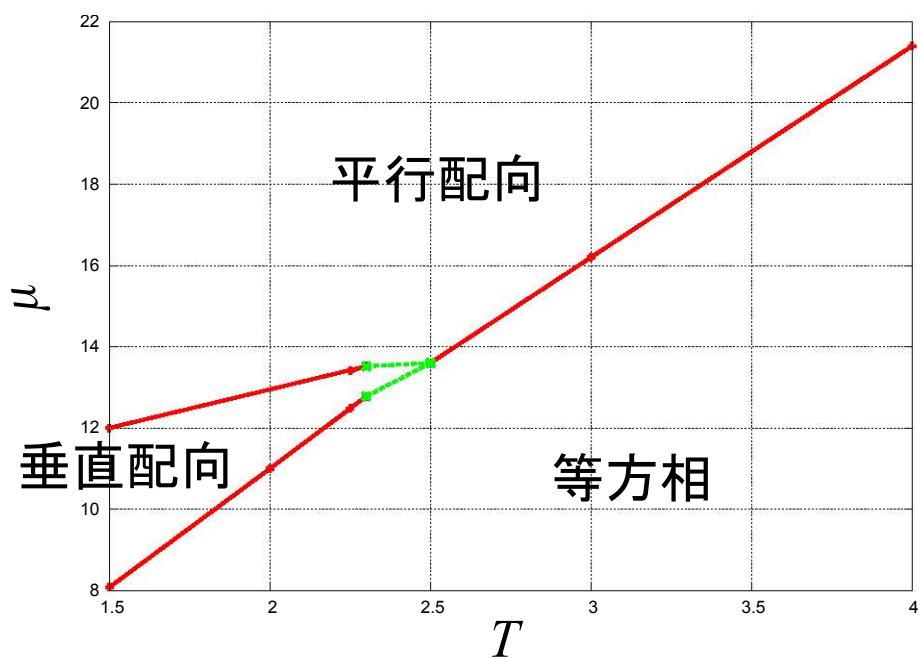
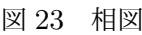


図 22 相図



5 結論

HGO ポテンシャルに加え、粒子間の Lennard Jones 型のポテンシャルと粒子壁面間のポテンシャルを導入し、汎関数自由エネルギーをオンサーガー近似によって書き下した。次に粒子の反転対称性、系の対称性を用いて自由エネルギーの積分範囲を限定することができた。

粒子間に Lennard Jones 型のポテンシャルを加え、粒子と壁面は剛体相互作用のみの場合には壁面とダイレクターが垂直な SmA 相が現れることがわかった。バルクでネマティック相が出現するのに十分な密度であるとする、同じ密度だと低温で SmA 相、高温で平行相が出現することがわかった。これは自由エネルギー Ω の表式

$$\Omega = U - TS - N\mu \quad (5.1)$$

より、低温だとエントロピー S より内部エネルギー U を下げるほうが自由エネルギーに対する寄与が大きいので SmA 相が安定、また高温だとこの逆で平行配向が安定となる。

低温だと μ の変化に対して等方相から SmA 相に直接、相転移する。また高温だと平行配向を経て SmA 相へと転移することがわかった。

壁面に対して粒子が垂直である方が安定なポテンシャルを導入し、粒子間では剛体相互作用しかない系では低温で垂直配向、高温で平行配向が現れることがわかった。これも式 (5.1) でわかるように粒子-壁面相互作用に関する内部エネルギー U と壁面とエントロピー S との競合で安定な配向が決まっていると考えられる。また垂直配向では壁面間での粒子重心の分布の非一様性が壁面付近だけでなく内部まで現れていた。

図 23 の相図からわかるように密度一定では低温で垂直配向、高温で平行配向が現れていることから実験結果と定性的には同じ結果が得られた。また平行配向が現れる温度より高い温度で等方相が現れないのはネマティック相の出現機構が排除体積効果しかないからである。

謝辞

本研究にあたり、懇切丁寧なご指導をしてくださった鳥飼正志助教に深く感謝いたします。また講義やセミナーで助言を頂いた佐野和博教授、内海裕洋准教授に感謝いたします。物性物理学研究室の各先生方のご指導により物事を多面的に見る力、問題を筋道立てて解決する方法などを学ぶことができました。

最後に修士課程の2年間を共に過ごした、伊奈拓也さんと芝田光敏さんに感謝いたします。同じ研究室で共に研究し、大学生活をととても有意義なものにすることができました。

付録 A 排除面積

ここでは排除面積 (3.38)、排除体積 (3.50)、また非剛体相互作用に関する部分 (式 (3.39)) の導出を行う [7]。

$f_0(\gamma_1, \gamma_2)$ 、 $\omega(\gamma_1, \gamma_2)$ とともに 2 粒子の重心座標 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ に関してはその差 $(\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ にしか依存しないので座標変換を行う。

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (\text{付録 A.1})$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}_2 \quad (\text{付録 A.2})$$

x', y' についての積分を実行すると式 (3.38)、式 (3.50) は次のようになる。

$$\Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = \iint f_0(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) dx dy \quad (\text{付録 A.3})$$

$$\Theta(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = \iint \omega(\mathbf{r}, \omega_1, \omega_2) dx dy \quad (\text{付録 A.4})$$

排除面積の部分から計算する。メイヤーの f 関数 f_0 はこの場合粒子どうしが重なっているとき -1 、重なっていないときは 0 となる。よって 2 粒子のダイレクターがそれぞれ (ω_1, ω_2) を向いているとき、粒子が接触する x, y 座標をそれぞれ x_{\pm}, y_{\pm} とすれば式 (付録 A.3) は次のように書き直せる。

$$\Xi(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = - \int_{x_-}^{x_+} dx \int_{y_-}^{y_+} dy \quad (\text{付録 A.5})$$

次に x_{\pm}, y_{\pm} を求める。HGO ポテンシャルのパラメター σ (式 (2.3)) を 3.5 節で使った表記を使って次のように書きなおす。

$$\sigma(\hat{\mathbf{r}}, \omega_1, \omega_2) = \sigma_0 \left(1 - \frac{1}{r_{12}} \sum_{ij} x_i x_j \Omega_{ij} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{付録 A.6})$$

ここで $(x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$ 、 $r_{12} = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ を用いた。 r_{12} は重心間距離である。 $\sigma(\hat{\mathbf{r}}, \omega_1, \omega_2) = r_{12}$ のとき、粒子どうしが接触しているということなので

$$r_{12} = \sigma_0 \left(1 - \frac{1}{r_{12}} \sum_{ij} x_i x_j \Omega_{ij} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{付録 A.7})$$

とにおいて x, y について解けば x_{\pm}, y_{\pm} を求めることができる。上の式を式変形すると次のようになる。

$$\sum_{ij} \beta_{ij} x_i x_j - \sigma_0^2 = 0 \quad (\text{付録 A.8})$$

ここで $r_{ij}^2 = \sum_{ij} x_i x_j \delta_{ij}$ を用いた。これを y についてまとめなおすと次のようになる。

$$\beta_{22} y^2 + \Lambda(x, z) y + \Psi(x, z) = 0 \quad (\text{付録 A.9})$$

ここで $\Lambda(x, z), \Psi(x, z)$ は次のようになる。

$$\Lambda(x, z) = 2(\beta_{12} x + \beta_{23} z) \quad (\text{付録 A.10})$$

$$\Psi(x, z) = \beta_{11} x^2 + 2\beta_{13} x z + \beta_{33} z^2 - \sigma_0^2 \quad (\text{付録 A.11})$$

y_{\pm} は次のようになることがわかる。

$$y_{\pm} = \frac{\Lambda(x, z) \pm \sqrt{\Lambda^2(x, z) - 4\beta_{22}\Psi(x, z)}}{2\beta_{22}} \quad (\text{付録 A.12})$$

また y_{\pm} が実の解である範囲から x_{\pm} を求めることができる。

$$\begin{aligned} \Lambda^2(x, z) - 4\beta_{22}\Psi(x, z) &= 4(ax^2 - b(z)x + c(z)) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{付録 A.13})$$

$a, b(z), c(z)$ については 3.5 節に記してある。ここで $x_- < x < x_+$ の範囲で y_{\pm} が実になるという条件から a は負でなければいけないことがわかる。これを解くと x_{\pm} がわかる。

$$x_{\pm} = \frac{-b(z) \mp \sqrt{b^2(z) - 4ac(z)}}{2a} \quad (\text{付録 A.14})$$

次に積分に移る。

$$\begin{aligned} \int_{x_-}^{x_+} dx \int_{y_-}^{y_+} dy &= \frac{2\sqrt{-a}}{\beta_{22}} \int_{x_-}^{x_+} \sqrt{-x^2 - \frac{b(z)}{a}x - \frac{c(z)}{a}} \\ &= \frac{\pi\{b^2(z) - 4ac(z)\}}{4\beta_{22}(-a)^{3/2}} \end{aligned} \quad (\text{付録 A.15})$$

排除体積 (式 (3.50)) についても同様に上の式に続いて z_{\pm} の間で積分すれば求めることができる。まず z_{\pm} をもとめる。

$$\begin{aligned} b^2(z) - 4ac(z) &= 4(dz^2 - e) \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{付録 A.16})$$

$$z_{\pm} = \pm \sqrt{\frac{e}{d}} \quad (\text{付録 A.17})$$

ここから積分が実行できて次のようになる。

$$\begin{aligned} \int_{z_-}^{z_+} dz \int_{x_-}^{x_+} dx \int_{y_-}^{y_+} dy &= \int_{z_-}^{z_+} dz \frac{\pi \{b^2(z) - 4ac(z)\}}{4\beta_{22}(-a)^{3/2}} \\ &= \frac{8d}{3} z_+^3 - 8cz_+ \end{aligned} \quad (\text{付録 A.18})$$

次に式 (付録 A.4) の積分に移る。円筒座標系に座標変換する。

$$\begin{aligned} x &= u \cos \theta \\ y &= u \sin \theta \\ z &= z \end{aligned} \quad (\text{付録 A.19})$$

ここから式 (付録 A.4) は次のように書き換えることができる。

$$\iint \omega(\mathbf{r}, \boldsymbol{\omega}_1, \boldsymbol{\omega}_2) dx dy = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} du u \omega(\sqrt{z^2 + u^2}) \quad (\text{付録 A.20})$$

式からわかるようにここからは u に関する積分のみを考える。非剛体相互作用は式 (2.4) からわかるように $r = \sigma_0$ を境にして関数型がかわるのでここで場合分けをする。

・ $z \geq \sigma_0$ のとき

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} du u \omega(\sqrt{z^2 + u^2}) &= -2\omega_0 \sigma_0^6 \pi \int_0^{\infty} du \frac{u}{(z^2 + u^2)^3} \\ &= -\frac{\omega_0 \sigma_0^2 \pi}{2} \left(\frac{\sigma_0}{z} \right)^4 \end{aligned} \quad (\text{付録 A.21})$$

・ $z < \sigma_0$ のとき

関数型が変わる境 $u^2 = \sigma_0^2 - z^2$ を考慮にいれて積分する。

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} du u \omega(\sqrt{z^2 + u^2}) &= 2\pi \int_0^{u_0} du u \omega(\sqrt{z^2 + u^2}) \\ &\quad + 2\pi \int_{u_0}^{\infty} du u \omega(\sqrt{z^2 + u^2}) \\ &= -\omega_0 \pi (\sigma_0^2 - z^2) - \omega_0 \sigma_0^2 \pi \left\{ \frac{3}{2} - \left(\frac{z}{\sigma_0} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (\text{付録 A.22})$$

以上のことをまとめると次のようになる。

$$\Theta(z_1, \omega_1, z_2, \omega_2) = \begin{cases} -\omega_0 \sigma_0^2 \pi \left\{ \frac{3}{2} - \left(\frac{z}{\sigma_0} \right)^2 \right\} & z < \sigma_0 \\ -\frac{\omega_0 \sigma_0^2 \pi}{2} \left(\frac{\sigma_0}{z} \right)^4 & z \geq \sigma_0 \end{cases} \quad (\text{付録 A.23})$$

参考文献

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993) 2nd
- [2] 吉野勝美、尾崎政則 『液晶とディスプレイ応用の基礎』 (コロナ社 1997)
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, 2006) 3rd
- [4] A. Chrzanowska, P. I. C. Teixeira, H. Ehrentraut and D. J. Cleaver, J. Phys.: Condens. Matter **13** (2001) 4715-4726
- [5] H. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn **62** 8 (1993) 2725-2733
- [6] S. Dhara, J. K. Kim, S. M. Jeong, R. Kogo, F. Araoka, K. Ishikawa, and H. Takezoe, Phys. Rev. E **79**, 060701 (R) (2009)
- [7] E. Velasco, L. Mederos, J. Chem. Phys, **109** 6 (1998)