修士論文 (2010年度)

静電場によるハリネズミ型液晶液滴の構造相転移

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 菅家 正幹1

目次

第1章	序論。	218
1.1	ネマチック液晶	218
1.2	ネマチック液晶液滴	219
1.3	液晶液滴の配向分布の決定要因	220
1.4	液晶液滴を用いた応用例	225
1.5	液晶液滴の電場誘起相転移	226
第2章	研究目的	227
第3章	モデル	229
3.1	液晶の自由エネルギー	229
3.2	Euler-Lagrange 方程式と Maxwell 方程式	230
3.3	座標系	231
3.4	境界条件	234
第4章	計算方法	236
4.1	秩序パラメータと外部電場による展開	236
4.2	電場 E_0 に関する偶奇性	237
4.3	自由エネルギーのランダウ展開	239
4.4	逐次近似の方程式	241
4.5	境界条件の逐次近似	242

¹kanke@camp.apph.tohoku.ac.jp

静電場によるハリネズミ型液晶液滴の構造相転移

4.6	$v_0^{(1)}$ と $u_0^{(1)}$ の決定	245
4.7	$\chi_1^{(0)}$ の決定 \dots	247
4.8	高次の展開係数の決定	248
4.9	自由エネルギーの計算	253
第5章	結果および考察	255
5.1	対称性の破れた配向分布と電場分布	255
5.2	臨界電場 $E_{\rm cl}$	256
5.3	$L(arepsilon_{\parallel}, arepsilon_{\perp}, arepsilon_{ m med})$ の符号	257
5.4	相転移	258
第6章	まとめと今後の課題	259
6.1	まとめ	259
6.2	今後の課題	260
謝辞		260
参考文献		

第1章 序論

1.1 ネマチック液晶

液晶は個体と液体の中間の相で、液体の流動性と結晶の規則性・異方性を併せ持つ物質である。現在広く普及しているパーソナルコンピュータやテレビ、電子辞書といった各種電子機器のディスプレイパネルは液晶の特異な性質を利用した典型例であろう。

液晶は一般に細長い有機分子あるいは平板状有機分子から構成されており、分子間相互作用によって配向の仕方は異なるが、大きく分けてネマチック液晶、スメクティック液晶、コレステリック液晶の三つに分類され、それぞれ特有の性質を示す[1]. また同一の物質であっても温度や圧力を変えることで、ひとつの物質がネマチック相、スメクティック相、さらにはコレステリック相などいろいろな相状態をとることもある。



図 1.1: 配列秩序による液晶の分類

図1.1 に液晶の種類による配向秩序の概念図を示す. (a) に示したように、ネマチック液晶の分子の多くは細長い分子であり、図1.1(a) のように分子の長軸方向をそろえて配向しているが、分子の位置はランダムである. また、絶対零度でないため、分子の配向は完全にそろっているわけではなく、ある程度揺らぎがある. (b) はスメクチック相と呼ばれる. スメクチック液晶は図1.1(b) のように分子が層状の構造を形成しているが、分子の層内で位置の規則性はなく、分子の長軸方向をそろえて配向する. (c) はコレステリック液晶と呼ばれる. コレステリック液晶もスメクチック液晶同様に、層状構造を持つが、分子の長軸は各層で互いに平行に配向しており層ごとに配向方向が回転し、図1.1(c) のような螺旋構造をもつ.

ここではネマチック相を示すような液晶物質に注目しよう. 図 1.2 に典型的なネマチック液晶相を構成する有機分子の概形を示す. ネマチック液晶の多くはこのような細長い棒状の構造を持つことで知られている.

ネマチック液晶は図 1.3 に示すように,ある微小空間内に含まれる液晶分子の向きにある程度の規則性が見られる.このとき位置 r 付近の微小空間 dV 内の分子の配向する向き (長軸の方向) を平均した単位ベクトルをダイレクタと呼び,記号 n(r) で表す.

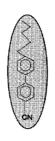


図 1.2: 有機分子の概形図

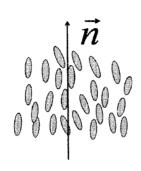


図 1.3: 液晶分子の秩序とダイレクタ

ただし、ある程度の数の分子が含まれる微小空間を考えるとき、そこにはダイレクタの方向に長軸のある一端(「頭」とする)を向けている分子と、もう一端(「尾」としよう)を向けている分子が、ほぼ均等に存在している。言い替えると、ダイレクタは頭尾の区別を持たず、 $n \ge -n$ は等価に扱われる。これ以降、液晶分子の配向する方位はこのダイレクタn を用いて、集合的に扱うことにする。

1.2 ネマチック液晶液滴

ネマチック液晶液滴とは、図 1.4 のように、ネマチック液晶相が球状の形をしたものである。液晶液滴は数マイクロメートル程度の直径を持ち、重水や誘電体中に分散している。液滴内の配向分布は、液晶の周りの媒質と界面付近における分子の相互作用エネルギーによって決まり、下図のような配向をとる [3][4].

液晶液滴を用いた応用例として,高分子分散型素子がある.これは従来の偏光板を利用する液晶ディスプレイとは異なる動作原理を持ち、液滴に電場をかけ液晶液滴の配向をコントロールすることで、デバイスとして用いられる可能性がある[7][8][9][10].

この高分子分散型ディスプレイについては、後ほど第1.4節で述べる.

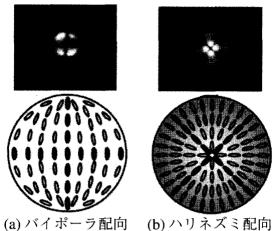


図 1.4: 液晶液滴内に現われる分子配向状態の偏光顕微鏡像と概念図 (文献 [3]: Reprinted with permission from N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa, Characterization of bipolar and radial nematic liquid crystal droplets using laser-tweezers: J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2923-2927 (2005) © 2005 IOP Publishing Ltd)



図 1.5: 電場中の誘電体の概念図

液晶液滴の配向分布の決定要因 1.3

前節で述べたように液晶液滴の配向分布、つまり、ダイレクタがある位置でどのような 方位を向いて配向しているかというと、以下で述べる自由エネルギーの総和を最小にする ような配向が実現しているのである.

1.3.1 電場中の誘電体の熱力学的関係式

電場中の液晶の自由エネルギーを記述するために、電場中の誘電体の熱力学的関係式を 始めに述べる [11].電場源は電荷 e とポテンシャル φ をもった導体であるとする (図 1.5 参 照). 誘電体中の電場は、この導体によって、つくられたものである. まずはじめに、熱的 に隔離された誘電体中の電場が微小変化するとき、この誘電体に対してなされる仕事を計 算する. 誘電体中の電場の変化は導体表面の電荷の変化と考えられる. 導体の電荷を δe だ け増やすために必要な仕事 δR は

$$\delta R = \varphi \delta e \tag{1.1}$$

と書ける.この仕事は、電荷 δe を無限遠点から、導体表面まで運ぶときに、電荷 δe になされる仕事を意味する.この仕事を誘電体中の電場の変化で表すことを次に行う.

D を電東密度, ρ を電荷密度とすると, Maxwell 方程式は

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho \tag{1.2}$$

である. 導体表面に平行な断面積Sの薄い円筒にこれを適用することで、導体表面の電荷密度は $D_n/4\pi$ と書くことができる. ここで D_n は誘電体中の電束密度の法線成分である. これを、表面積分することで、この系の電荷eは

$$e = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} \tag{1.3}$$

と表される. ただし、積分は導体表面上で行う. dS の向きは導体表面に対して外向きの法線方向である (図 1.5 参照). dS = -dS' で dS' を定義すると、 δR は、

$$\delta R = \varphi \delta e = -\frac{1}{4\pi} \int \varphi \delta \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S}' = -\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{\nabla} \cdot (\varphi \delta \mathbf{D}) dV$$
 (1.4)

と書くことができる。ただし、導体のポテンシャル φ が、導体の全表面に沿って一定であると仮定している。積分の範囲は、導体を除いた全範囲である。導体の外には電荷は存在しないので、電東密度だけでなく変化した電東密度 δD も $\nabla \cdot \delta D = 0$ を満たすことを考慮すると、

$$\nabla \cdot (\varphi \delta D) = \varphi \nabla \cdot \delta D + \delta D \cdot \nabla \varphi = -E \cdot \delta D. \tag{1.5}$$

したがって、電荷を δe だけ増やすのに必要な仕事 δR は誘電体中の電場の変化で書くと

$$\delta R = \int \frac{E \cdot \delta D}{4\pi} dV. \tag{1.6}$$

この系 (導体と誘電体を合わせた系) の全エネルギーを U とすると,系の全エネルギーの変化を表す熱力学の恒等式は,系になされた仕事が δR なので,

$$\delta U = T\delta S + \int \frac{E \cdot \delta D}{4\pi} dV \tag{1.7}$$

と書ける. ただし, T, S はこの系の温度とエントロピーを表す. 全自由エネルギー F = U - TS の変化は

$$\delta F = -S \,\delta T + \int \frac{\boldsymbol{E} \cdot \delta \boldsymbol{D}}{4\pi} dV \tag{1.8}$$

となる. 単位体積当たりのエネルギーとエントロピーをu, sとすると,

$$du = Tds + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} \tag{1.9}$$

が成立する. したがって、誘電体の単位体積当たりの自由エネルギーf = u - Tsに対しては

$$df = -sdT + \frac{1}{4\pi} \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} \tag{1.10}$$

である. u, f は,式(1.9),式(1.10)から、変数S, D およびT, D に関する熱力学ポテンシャルであることが分かる.

ベクトルDではなく,Eが変数の役割をするような熱力学的ポテンシャルを次にように定義する.

$$\tilde{u} = u - \frac{E \cdot D}{4\pi}, \quad \tilde{f} = f - \frac{E \cdot D}{4\pi}$$
 (1.11)

これを微分することで,

$$d\tilde{u} = Tds - \frac{1}{4\pi} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E}, \quad d\tilde{f} = -sdT - \frac{1}{4\pi} \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E}$$
 (1.12)

を得る. 次に \tilde{F} とF, \tilde{U} とUの関係について述べる. まずはじめに, $\int E \cdot D dV$ を導体のポテンシャル φ と電荷eで表すことにする. $\int E \cdot D dV$ は $\nabla \cdot D = 0$ と $\nabla \cdot (\varphi D) = \varphi \nabla \cdot D + D \cdot \nabla \varphi$, そして式(1.3) を用いると、次のように変換できる.

$$\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} dV = -\frac{1}{4\pi} \int \nabla \varphi \cdot \mathbf{D} dV = \frac{1}{4\pi} \int \varphi \mathbf{D} \cdot d\mathbf{S} = \varphi e. \tag{1.13}$$

したがって、内部エネルギーと自由エネルギーは

$$\tilde{U} = U - \int \frac{E \cdot D}{4\pi} dV = U - \varphi e, \quad \tilde{F} = F - \int \frac{E \cdot D}{4\pi} dV = F - \varphi e$$
 (1.14)

となる. また、等温変化における熱力学ポテンシャルF、 \tilde{F} の変分 $(\delta F)_T$ 、 $(\delta \tilde{F})_T$ は

$$(\delta F)_T = \delta R = \varphi \delta e, \quad (\delta \tilde{F})_T = (\delta F)_T - \delta(\varphi e) = -e \delta \varphi \tag{1.15}$$

と表すことができる.

熱平衡状態では、熱力学的ポテンシャルが最小になる。電場中でこの平衡状態を記述するには、電場源の導体の電荷が一定のときを考えているのか、導体のポテンシャルが一定の場合を考えているのかを、指定しなければいけない。これを指定することで、平衡状態が記述できる。電荷一定の等温変化に対して平衡状態ではFが極小値をとり、導体のポテンシャル一定のときには \tilde{F} が極小値をとる[11]。

ここでは、電場源である導体のポテンシャルを一定として、計算を進める、したがって、 熱力学ポテンシャル \tilde{F} を用いて、平衡状態を記述する.

1.3.2 液晶の弾性自由エネルギー

ネマチック液晶はその分子同士の相互作用により、近くにある分子同士が同じような方位を向こうとする性質を持つ。つまり液晶に、ひずみが生じた場合、その変化に抗う弾性的復元力が生じる。このため、分子の平均的配向方位を示すダイレクタに空間的不均一さが、なんらかの原因により現れた場合その領域の自由エネルギーが増大する。このときの増大する弾性自由エネルギー密度 f_d は、液晶を連続体とみなし、弾性体理論を用いることで式 (1.16) のように求められる [12].

$$f_{LC} = \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \boldsymbol{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\boldsymbol{n} \cdot (\nabla \times \boldsymbol{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\boldsymbol{n} \times (\nabla \times \boldsymbol{n}))^2$$
(1.16)

ここで K_1 , K_2 , K_3 はネマチック液晶の基本変形にあたる,広がり,ねじれ,曲がりの三つのモード (図 1.6 を参照) に対応する弾性定数である.この弾性定数 K_i は温度に依存し,また K_i はおおむね $1\sim 10pN$ のオーダーである [12].

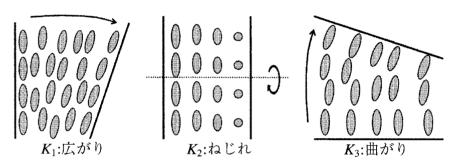


図 1.6: ネマチック液晶の基本変形モード

1.3.3 電場中の液晶のエネルギー

液晶はその分子構造を反映した誘電率異方性を示し、棒状の液晶分子の長軸方向の誘電率 ε_{\parallel} と短軸方向の誘電率 ε_{\perp} は一般に異なる、分子が等方相を示す場合 (つまり通常の液体として振る舞う場合)、棒状分子の向く方位は平均化され、電場に対して異方的な応答を示さない。しかし液晶相においてはこの誘電率異方性が顕著に発現する。これは液晶分子をダイレクタとして集合的に扱った際にも現われ、ダイレクタはその長軸方向に ε_{\parallel} 、短軸方向に ε_{\perp} の誘電率を持つ物質のように振舞う。二つの誘電率の差はよく誘電異方性

$$\varepsilon_a = \varepsilon_{\scriptscriptstyle \parallel} - \varepsilon_{\scriptscriptstyle \perp} \tag{1.17}$$

として表される。液晶物質が "正の誘電異方性を持つ"とは $\varepsilon_a>0$ を意味し、"負の誘電異方性を持つ"ということは、 $\varepsilon_a<0$ を意味するものとする。

図 1.7 のように、電場中にある液晶のもつ電気的エネルギー密度について考えよう. このとき電気的エネルギー密度 f_{de} は等温変化の場合,式 (1.12) を積分することで,

$$f_{\text{d-e}} = -\frac{1}{4\pi} \int \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E} \tag{1.18}$$



図 1.7: 電界中の液晶

と表される、異方的誘電率中の電東密度 D と電場 E の関係

$$D_i = \varepsilon_{ik} E_k \tag{1.19}$$

を使うと、この積分は次のように実行できる.ここで、 ϵ_{ik} は誘電率テンソルである.積分の結果は電場をゼロから $\mathbf{E}=(E_1,E_2,E_3)$ まで変える "経路"には依存しない.たとえば、パラメータ λ を用いて、

$$\mathbf{E}(\lambda) = (E_1, E_2, E_3)\lambda; \qquad 0 \le \lambda \le 1 \tag{1.20}$$

と表される経路を考えよう. この経路上では、電東密度は

$$D_i(\lambda) = \varepsilon_{ik} E_k(\lambda) = \varepsilon_{ik} E_k \lambda \tag{1.21}$$

と表されるので

$$\int \mathbf{D} \cdot d\mathbf{E} = \int_0^1 (\varepsilon_{ik} E_k \lambda) (E_i d\lambda) = \varepsilon_{ik} E_k E_i \int_0^1 \lambda d\lambda$$

$$= \frac{1}{2} \varepsilon_{ik} E_k E_i = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}$$
(1.22)

となる. したがって、 f_{de} は

$$f_{\text{d-e}} = -\frac{1}{8\pi} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_{ik} E_k E_i$$
 (1.23)

と表される.

液晶の誘電率はダイレクタ n を用いて

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{\perp} \delta_{ik} + \varepsilon_a n_i n_k \tag{1.24}$$

と表される [12]. これを式 (1.23) に代入すると、電場中の液晶の持つ電気的エネルギー密度は次のように表される。

$$f_{\text{d-e}} = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_{\perp} \mathbf{E}^2 - \frac{1}{8\pi} \varepsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2$$
 (1.25)

上式より,正の誘電異方性を持つ液晶ならば,電場印加によってダイレクタは電場の方向を向き,負の誘電異方性を持つ液晶ならば電場と垂直方向にダイレクタが向くことが分かる.

1.3.4 アンカリングエネルギー

前節で述べたように液晶液滴の分子配向は、液晶の周りの媒質との界面付近における分子の相互作用エネルギーに依存して、多彩な配向をとる。界面付近の様子を拡大してものを図1.8に示す。図1.8の左図はハリネズミ型配向の界面付近の様子を拡大したものであり、右図はバイポーラ型配向を拡大したものである。ダイレクタが界面に対して垂直配向のときにエネルギー的にもっとも安定ならば、ハリネズミ型配向が実現し、平行方向が安定ならばバイポーラ配向が実現する。

液滴表面における界面の法線と液晶のダイレクタの間の成す角度を ϕ とすると、界面自由エネルギー面密度 $f_{surface}$ は多くの場合、

$$f_{\text{surface}} = \frac{1}{2}W\sin^2\phi \tag{1.26}$$

と近似できる[2]. W は界面での分子の拘束の強さを示すパラメータで、アンカリングのエネルギーである. この W が正ならば界面法線方向に拘束されていたほうが、エネルギー的に安定であるが、W が負ならば界面平行方向の拘束を表す.

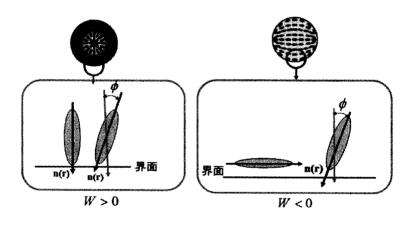


図 1.8: 液晶液滴の表面付近の概念図

1.4 液晶液滴を用いた応用例

第1.2節でのべたように液晶液滴を用いた応用例として,高分子分散型素子がある.ここでは,この高分子分散型素子[1]について簡単に説明する.

一般に、屈折率が不均一な物質に光を入射すると光が散乱される。そうした発想を用いて、液晶を分散させた素子表示が考えられた[1]。その動作原理の図1.9に示す。

高分子媒質内に正の誘電異方性を持つハリネズミ型液晶液滴が分散しており、液滴の屈 折率がまわりの媒質の屈折率と異なる場合には、この系に光を入射させると光は散乱され る.しかし、電場を印加して各液滴内の液晶分子を電場方向にそろえ、まわりの媒質の屈 折率と液滴の屈折率を一致させることで、屈折率の不均一性はなくなり光散乱が抑えられ

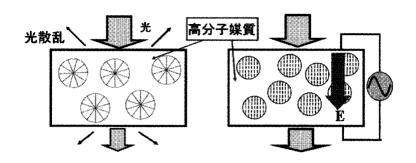


図 1.9: 高分子分散型素子の動作原理の例

る. 液晶の短軸方向の誘電率 ε_{\perp} と周りの媒質の誘電率を一致させることで、このようなことが可能となる.

この高分子分散型は従来の液晶ディスプレイに使われていた偏光子を必要としないため入射光を有効に活用することが出来、高輝度ディスプレイや調光器への応用が期待される。このように電場を印加し、液晶の配向分布をコントロールし、電場に対する液晶の振る舞いを理解することは液晶ディスプレイ等を開発する上で大切なことである。また、光ピンセットを用いて、配向分布を制御する技術も確立されつつある[17][18][19][20].

1.5 液晶液滴の電場誘起相転移

前節で述べたように、液晶液滴の配向分布を電場や光を用いて、制御する技術は応用上欠かすことのできないものになりつつある。しかしもっとも興味深いのは、液晶液滴に電場を印加した際に起きる電場誘起相転移であろう。これは、媒質中(媒質は等方的誘電体とする)の液晶液滴に対して、電場を印加すると、電場強度のあるしきい値をもって、大幅な配向変化が生じる現象である[4][6].

1.5.1 液晶液滴の電場誘起相転移の実験例

電場誘起相転移の具体例を、A. V. Koval'chuk らによって行われた実験 [6] に基づいて説明する.

ネマチック相の液晶液滴を等方的な誘電体中に分散させると、液晶液滴の配向分布は、図 1.10(a) のようなハリネズミ型配向を実現させることが出来る。液滴の直径は数マイクロメートル程度である。この例では液晶として ZhK-807、媒質としてシリコンエラストマーを用いている。

この系に静電場を印加すると、ある電場強度のしきい値において、図 1.10(b) のような赤道上に特異点が連なった軸対称配向へ一次相転移することが、理論的 [15] にも予言され、実験的 [6] にも観測された、電場を印加すると、配向場が電場と平行になろうする変形が生じ弾性エネルギーが増加するが、液晶と電場との相互作用エネルギーは下がる。この液晶液

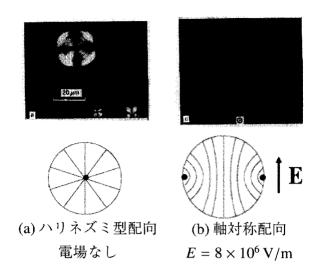


図 1.10: ハリネズミ型配向と軸対称配向の偏光顕微鏡像と概念図 (文献 [6]: Reprinted with permission from A. V. Koval'chuk, M. V. Kurik, O. D. Lavrentovich, and V. V. Sergan, Sov. Phys. JETP, Vol. 67, Page 5, 1988. © 1988, American Institute of Physics.)

滴の一次相転移は,変形によって生じる弾性エネルギーと,電場との相互作用エネルギーのせめぎ合いのために起こる.ある電場強度 E_{c2} より大きな電場では,配向場が電場による変形によって生じる弾性エネルギーの増加よりも,電場と平行な領域を増やしたほうがエネルギー的に得をするため,液晶液滴の中心の特異点が消失し図 1.10(b) のような配向へと転移する.実験で観測されたこの一次相転移の臨界電場 E_{c2} と液滴の半径 a の関係は図 1.11 で表される.図 1.11 から分かるように液滴の半径 a が小さいほど臨界電場 E_{c2} は大きくなる.これは半径が小さい液滴ほど構造変化による配向場の勾配が大きくなるため,弾性エネルギーが増加するためと考えられる.

Koval'chuk らは [6],配向の特異点が液滴の中心にある図 1.10(a) の構造から図 1.10(b) のような軸対称配向へと一次相転移すると考えているが,臨界電場 E_{c2} より小さな電場中にある液晶液滴の偏光顕微鏡像 (図 1.12) を見ると,配向の特異点が電場方向にずれているように見える.彼らはこうした構造を中心がずれないハリネズミ構造と考え,一次相転移すると結論付けているが,図 1.12 の偏光顕微鏡像は図 1.13 に示すような対称性の破れたハリネズミ構造に対応している可能性がある.

第2章 研究目的

序論を踏まえて、研究目的について述べる。序論で述べたように、等方的誘電体中のハリネズミ型液晶液滴に静電場を印加すると、配向の特異点は液滴の中心にあるハリネズミ構造から、赤道上に特異点が連なった軸対称構造へと一次相転移することが実験的に報告されている。しかし、図 1.12 を見る限り、図 1.13 のような中心のずれた構造の存在を否定

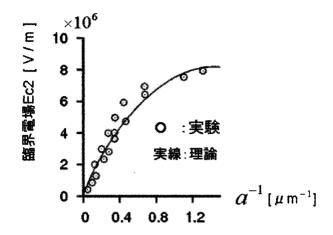


図 1.11: 臨界電場と半径 a の関係 (文献 [6] より)

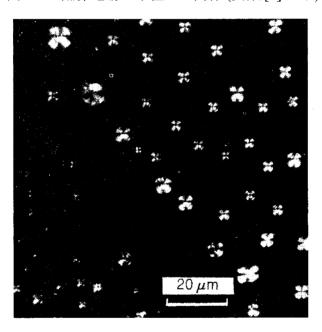
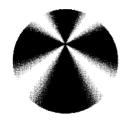


図 1.12: 電場 $E = 4.0 \times 10^5$ V/m 中の液晶液滴 (文献 [6]: Reprinted with permission from A. V. Koval'chuk, M. V. Kurik, O. D. Lavrentovich, and V. V. Sergan, Sov. Phys. JETP, Vol. **67**, Page 5, 1988. © 1988, American Institute of Physics.)

することはできない。そこで我々は、一次相転移の臨界電場 E_{c2} より小さな電場 E_{c1} でハリネズミ構造から図 1.13 のような中心のずれたハリネズミ構造へ二次相転移するのではないかと予想し、この中心のずれた構造の安定性の解析を行うことにする (図 2.1 参照).

中心のずれたハリネズミ構造の安定性の解析を行うため、相転移のLandau 理論 [14] を用いる。液晶液滴の半径をa、液滴の中心から配向場の特異点までの距離をcとして、秩序パラメータを

$$\delta = c/a \tag{2.1}$$



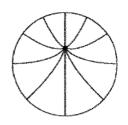


図 1.13: 対称性の破れた構造と偏光顕微鏡図

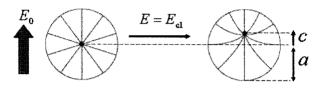


図 2.1: 研究目的

によって定義する、そして、以下のような段階を踏んで研究を行う。

- 1. 秩序パラメータ δ と印加電場 E_0 を与えて、中心のずれたハリネズミ型構造の配向分布 n(r) と電場分布E(r) を求める、そのため、Euler-Lagrange 方程式と Maxwell 方程式を連立させて解く、
- 2. 求めた配向分布 n(r) と電場分布 E(r) から、この中心のずれたハリネズミ構造の自由エネルギー $F(\delta, E_0)$ を

$$F(\delta, E_0) = F_0(0, E_0) + \alpha(E_0)\delta^2 + \beta(E_0)\delta^4 + \cdots$$
 (2.2)

と展開し、この構造の安定性を議論する。 $\alpha > 0$ ならば、対称なハリネズミ構造が安定であり、 $\alpha < 0$ ならば不安定である。電場の増加に伴って、 α が正から負へ変わるならば、対称なハリネズミ構造から、中心のずれた非対称なハリネズミ構造への相転移が起こり得る。

第3章 モデル

3.1 液晶の自由エネルギー

一様電場 E_0 中に半径 a の球形のハリネズミ型液晶液滴が一つだけ存在する系を考える。第 1.3 節で説明したように、電場源の静電ポテンシャルが一定のとき、液晶液滴内の熱力学的ポテンシャル密度は

$$\tilde{f}_{\rm in} = f_{\rm d} + f_{\rm d-e} \tag{3.1}$$

と表すことができる. ここで、 f_d は液晶の弾性エネルギー密度であり、三つの弾性定数が等しい $(K = K_1 = K_2 = K_3)$ という近似 (一定数近似) を用いると、

$$f_{\rm d} = \frac{1}{2}K[(\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{n})^2 + (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{n})^2]$$
 (3.2)

で与えられる. また、静電エネルギー密度 f_{de} は、式 (1.25)、すなわち

$$f_{\text{d-e}} = -\frac{1}{8\pi} \varepsilon_{\perp} \mathbf{E}^2 - \frac{1}{8\pi} \varepsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2$$
(3.3)

で与えられる。ここで、 ε_{\perp} はダイレクタに垂直方向の誘電率であり、 ε_a は式 (1.17)で定義される誘電率異方性である。液晶液滴の周りの媒質の熱力学的ポテンシャル密度は、媒質の誘電率を ε_{med} とすると、

$$\tilde{f_{\text{out}}} = -\frac{\varepsilon_{\text{med}} E_i E_i}{8\pi} \tag{3.4}$$

と表される.

電場分布 E が与えられると、この系の熱力学的ポテンシャル \tilde{F}

$$\tilde{F} = \int_{\text{in}} \tilde{f}_{\text{in}} dV + \int_{\text{out}} \tilde{f}_{\text{out}} dV \tag{3.5}$$

を最小にする配向分布 n が実現する.式 (3.5)の第一項と第二項の積分範囲は、それぞれ液 滴内と液滴外を意味する.ただし、数学的取り扱いを容易にするため、界面付近でダイレ クタは界面に対して垂直に固定されている強アンカリング条件を仮定して、界面のエネル ギーは考えない.

3.2 Euler-Lagrange 方程式と Maxwell 方程式

電場分布 E が与えられると、熱力学的ポテンシャル \tilde{F} を最小にするような配向 n が実現する. したがって、この熱力学的ポテンシャル \tilde{F} を最小にするような配向分布 n は、 $n^2=1$ の条件下での Euler-Lagrange 方程式

$$\delta \tilde{f}/\delta \mathbf{n} = 0 \tag{3.6}$$

を解くことで、決定される. しかし、配向分布 n が変われば、式 (1.24) により液晶の誘電率も変わるので、電場分布 E も変化する. 電場分布は Maxwell 方程式

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = 0 \tag{3.7}$$

を満たすため、Maxwell 方程式 (3.7) と Euler-Lagrange 方程式 (3.6) を同時に満たす配向分布 n が実現する. したがって、平衡状態における熱力学的ポテンシャルを決定するには、Maxwell 方程式 (3.7) と Euler-Lagrange 方程式 (3.6) を連立させて、配向分布 n と電場分布 E を求め、これらを、式 (3.5) に代入すればよい、ただし、電場分布と配向分布を決定する ときには、液滴の界面において、電東密度 D の法線成分と電場 E の接線成分が連続という境界条件と無限遠点で $E \to E_0$ 、ダイレクタ n が界面に垂直に固定されている強アンカリング条件を課す.

3.3 座標系

3.3.1 座標系の定義

相転移後の中心のずれたハリネズミ構造を記述するために、座標原点が配向場の特異点にある球座標 (r,θ,ϕ) を用いる (図 3.1 参照). ただし、一様電場 E_0 に対して平行にz 軸をとるものする. 電場 E_0 が z 軸に対して平行にかけられているため、配向分布 n と電場分布 E

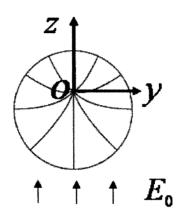


図 3.1: 座標系の定義

は、 z軸に関して対称であると仮定する. つまり、

$$n_{\phi} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial \phi} = 0, \quad E_{\phi} = 0, \quad \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \phi} = 0$$
 (3.8)

である. この仮定のもとでは、配向分布 n(r) と電場分布 E(r) は r 成分と θ 成分だけもち、それらは r, θ のみに依存する. それゆえ、z 軸とダイレクタ n(r) のなす角を $\psi(r,\theta)$ と定義すると、 $\psi(r,\theta)$ を用いて配向分布は次のように記述できる (図 3.2 参照).

$$n_r(r,\theta) = \cos(\psi(r,\theta) - \theta), \quad n_\theta(r,\theta) = \sin(\psi(r,\theta) - \theta).$$
 (3.9)

したがって、平衡状態における配向分布を求めることは $\psi(r,\theta)$ を求めることに相当する。式 (3.8) と式 (3.9) を式 (3.2) と式 (3.3) に代入することで、液滴内の弾性自由エネルギー f_d と静

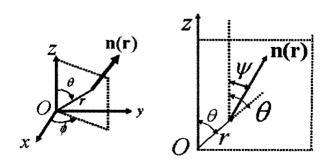


図 3.2: $\psi(r,\theta)$ の定義

電エネルギーfde は

$$f_{\rm d} = \frac{K}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{2 \sin \psi}{r \sin \theta} \left[-\sin(\psi - \theta) \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos(\psi - \theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right] + \frac{\sin^2 \psi}{r^2 \sin^2 \theta} \right\}$$
(3.10)

$$f_{\text{d-e}} = -\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi} \{ E_r^2 + E_{\theta}^2 \} - \frac{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}}{8\pi} \{ E_r \cos(\psi - \theta) + E_{\theta} \sin(\psi - \theta) \}^2$$
 (3.11)

とかくことができる.

3.3.2 Maxwell 方程式の球座標表示

Maxwell 方程式 (3.7) を解くためには、静電ポテンシャル $V(r,\theta)$ を導入して、電場を $E = -\operatorname{grad} V$ と表すと都合がよい、すると $\nabla \times E = 0$ は自動的に満たされる。そして、V を用いて、もう一つの Maxwell 方程式 $\nabla \cdot D = 0$ を表すためには D と E の関係 (1.19) すなわち、

$$D_{r} = \varepsilon_{rr}E_{r} + \varepsilon_{r\theta}E_{\theta} = -\varepsilon_{rr}\frac{\partial V}{\partial r} - \frac{\varepsilon_{r\theta}}{r}\frac{\partial V}{\partial \theta}$$

$$D_{\theta} = \varepsilon_{\theta r}E_{r} + \varepsilon_{\theta\theta}E_{\theta} = -\varepsilon_{\theta r}\frac{\partial V}{\partial r} - \frac{\varepsilon_{\theta\theta}}{r}\frac{\partial V}{\partial \theta}$$
(3.12)

および.

$$\nabla \cdot D = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta D_\theta)$$
 (3.13)

を用いる.

液晶液滴内の誘電率テンソルの球座標成分は式(1.24)と式(3.9)より、

$$\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{a} \cos^{2}(\psi - \theta)$$

$$\varepsilon_{r\theta} = \varepsilon_{\theta r} = \varepsilon_{a} \sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta)$$

$$\varepsilon_{\theta \theta} = \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{a} \sin^{2}(\psi - \theta)$$
(3.14)

で与えられる。したがって、液滴内での電束密度 D^{in} の成分は式 (3.12) と式 (3.14) より

$$D_r^{\rm in} = -(\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \cos^2(\psi - \theta)) \frac{\partial V_{\rm in}}{\partial r} - \frac{\varepsilon_a}{r} \sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\rm in}}{\partial \theta}$$
(3.15)

$$D_{\theta}^{\rm in} = -\varepsilon_a \sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\rm in}}{\partial r} - (\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_a \sin^2(\psi - \theta)) \frac{1}{r} \frac{\partial V_{\rm in}}{\partial \theta}$$
 (3.16)

となる. ただし、 $V_{\rm in}$ は液滴内の静電ポテンシャルを表す. Maxwell 方程式 $\nabla \cdot D = 0$ に式 (3.13) と式 (3.15)、(3.16) を代入することで、

$$\frac{\varepsilon_{\perp}}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} (r^{2} \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial r}) + \frac{\varepsilon_{\perp}}{r^{2} \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial \theta})
+ \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} [r^{2} \varepsilon_{a} \cos^{2}(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial r} + r \varepsilon_{a} \sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial \theta}]
+ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} [\varepsilon_{a} \sin \theta \sin(\psi - \theta) \cos(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial r} + \frac{\varepsilon_{a}}{r} \sin \theta \sin^{2}(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial \theta}] = 0$$
(3.17)

を得る.

液滴外では媒質が等方的なので,

$$\varepsilon_{rr} = \varepsilon_{\theta\theta} = \varepsilon_{\text{med}}, \quad \varepsilon_{r\theta} = \varepsilon_{\theta r} = 0$$
 (3.18)

である. したがって、液滴外での電束密度 D^{out} の成分は式 (3.12) と式 (3.18) より、

$$D_r^{\text{out}} = -\varepsilon_{\text{med}} \frac{\partial V_{\text{out}}}{\partial r}$$
 (3.19)

$$D_{\theta}^{\text{out}} = -\frac{\varepsilon_{\text{med}}}{r} \frac{\partial V_{\text{out}}}{\partial \theta}$$
 (3.20)

となる. ただし, V_{out} は液滴外の静電ポテンシャルを表す. Maxwell 方程式 $\nabla \cdot D = 0$ に式 (3.13) と式 (3.19), (3.20) を代入することで,

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial V_{\text{out}}}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\sin\theta\frac{\partial V_{\text{out}}}{\partial \theta}) = 0$$
 (3.21)

を得る.

3.3.3 Euler-Lagrange 方程式の導出

式 (3.10), 式 (3.11) と式 (3.5) を用いて、熱力学的ポテンシャル \tilde{F} の最小条件 $\delta \tilde{F}=0$ から 導かれる Euler-Lagrange 方程式を導出する.この系の熱力学的ポテンシャル $\tilde{F}(\psi,\psi_r,\psi_\theta)$ は

$$\tilde{F}(\psi, \psi_r, \psi_\theta) = \int \int \int_{\text{in}} \{ f_{\text{d}}(\psi, \psi_r, \psi_\theta) + f_{\text{d-e}}(\psi, \mathbf{E}) \} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi
+ \int \int \int_{\text{out}} \tilde{f}_{\text{out}}(\mathbf{E}) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$
(3.22)

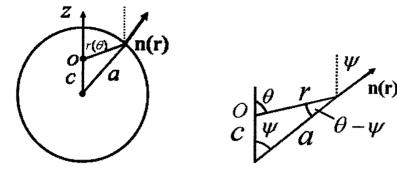
となる. ただし、 $\psi_r = \partial \psi/\partial r$ 、 $\psi_\theta = \partial \psi/\partial \theta$ である. Euler-Lagrange 方程式 $\delta \tilde{f}/\delta \psi = 0$ は

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \psi}r^2 \sin \theta - \frac{\partial}{\partial r}(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \psi_r}r^2 \sin \theta) - \frac{\partial}{\partial \theta}(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \psi_\theta}r^2 \sin \theta) = 0$$
 (3.23)

である. 式(3.10)と式(3.11)を式(3.23)に代入すると, Euler-Lagrange 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^{2} \frac{\partial \psi(r,\theta)}{\partial r}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial \psi(r,\theta)}{\partial \theta}) - \frac{\sin \psi(r,\theta) \cos \psi(r,\theta)}{\sin^{2} \theta} + \frac{\epsilon_{a}}{8\pi K} r^{2} \left\{ \left[\left(\frac{1}{r} \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial \theta} \right)^{2} - \left(\frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial r} \right)^{2} \right] \sin(2\psi - 2\theta) + 2 \frac{1}{r} \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial r} \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial \theta} \cos(2\psi - 2\theta) \right\} = 0$$
(3.24)

となる.



 $(a): c, a, r(\theta)$ の関係図

(b): (a) の三角形の拡大図

図 3.3: 界面でのダイレクタの様子

3.4 境界条件

3.4.1 強アンカリング条件

第3.2節で述べたように、界面において、ダイレクタは界面法線方向に固定されている強アンカリング条件を仮定する。この条件が、 ψ を用いてどのように記述できるかを、ここでは述べる。

図 3.3 のように、液滴の半径を a、液滴の中心と座標原点間との距離を c、界面の方程式を $r=r(\theta)$ とする.図 3.3 の (b) は界面上の一点における ψ 、c、a、r、 θ の関係を表したもの である.界面において ψ が満たす条件を導出するには、まず、液滴の界面の方程式 $r=r(\theta)$ を求めなくてはいけない.

座標原点を液晶の欠陥にとったときの球面(界面)の方程式は図3.3(b)の三角形に余弦定理を適用することで下式のように表される.

$$a^{2} = c^{2} + r^{2}(\theta) - 2r(\theta)c\cos(\pi - \theta)$$
 (3.25)

これを $r(\theta)$ について解くことにより、球面は

$$r(\theta) = -c\cos\theta + \sqrt{a^2 - c^2\sin^2\theta}$$
 (3.26)

と表される.次に、図3.3(b)の三角形に正弦定理を適用すれば、

$$\frac{c}{\sin(\theta - \psi)} = \frac{a}{\sin(\pi - \theta)} \tag{3.27}$$

となり、界面における ψ が満たす条件は次のように書くことができる.

$$\sin(\psi - \theta) = -\delta \sin \theta \tag{3.28}$$

ただし、 $\delta = c/a$ は式 (2.1) に導入した秩序パラメータである.

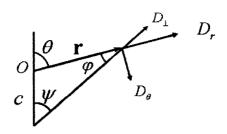


図 3.4: D」を表す図

3.4.2 電場の境界条件

第 3.2 節で述べたように、液滴界面での電束密度 D の法線成分 D_{\perp} と電場 E の接線成分 E_{\parallel} が連続であるという境界条件

$$D_{\perp}^{\text{in}}\mid_{r=r(\theta)} = D_{\perp}^{\text{out}}\mid_{r=r(\theta)}$$
(3.29)

$$E_{\parallel}^{\text{in}}\mid_{r=r(\theta)}=E_{\parallel}^{\text{out}}\mid_{r=r(\theta)}$$
(3.30)

と無限遠点で、電場分布が外部電場 Eo となる境界条件

$$E^{\text{out}} \to E_0$$
 (3.31)

のもと、Maxwell 方程式を解く、 D_{\perp}^{in} 、 D_{\perp}^{out} はそれぞれ、液滴内外の電東密度 D の界面に対する法線成分を表し、 $E_{\parallel}^{\text{in}}$ 、 $E_{\parallel}^{\text{out}}$ は液滴内外の電場 D の界面に対する接線成分をここでは表す、図 3.4 から分かるように、D の法線成分 D_{\perp} は、

$$D_{\perp} = D_r \cos \varphi - D_{\theta} \cos \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)$$

= $D_r \cos \varphi - D_{\theta} \sin \varphi$ (3.32)

と表される. ここで、 $\varphi = \theta - \psi$ という関係を用いれば

$$D_{\perp} = D_r \cos(\psi - \theta) + D_{\theta} \sin(\psi - \theta) \tag{3.33}$$

と表される. したがって、境界条件 (3.29) は、 $r = r(\theta)$ において

$$-\varepsilon_{\parallel} \cos(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial r} - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{r} \sin(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{in}}}{\partial \theta}$$

$$= -\varepsilon_{\text{med}} \cos(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{out}}}{\partial r} - \frac{\varepsilon_{\text{med}}}{r} \sin(\psi - \theta) \frac{\partial V_{\text{out}}}{\partial \theta}$$
(3.34)

と表される.

界面で電場の接線成分が連続という境界条件 (3.30) は、静電ポテンシャルの条件に直したものを用いたほうが都合がよい、この条件は、ポテンシャルが連続であるという条件

$$V_{\text{in}}\mid_{r=r(\theta)} = V_{\text{out}}\mid_{r=r(\theta)} \tag{3.35}$$

に書き換えることができる[11].

無限遠点で電場分布が外部電場 E_0 となる境界条件 (3.31) は

$$V(r \to \infty, \theta) = -E_0 r \cos \theta \tag{3.36}$$

とかける.

第4章 計算方法

ここでは前章で定義したモデルに対する,Euler-Lagrange 方程式 (3.24) と Maxwell 方程式 (3.17),(3.21) を,境界条件 (3.28),(3.31),(3.34),(3.35) そして (3.36) のもとで解き,中心のずれた (対称性の破れた) ハリネズミ配向と電場の分布を求める.しかし,厳密に Euler-Lagrange 方程式 (3.24) と Maxwell 方程式 (3.17),(3.21) を連立させて解くことは,困難である.そこで,この対称性の破れの大きさを特徴付ける秩序パラメータ δ が小さく,かつ外部電場 E_0 が小さいことを仮定して,冪級数展開の方法でこれらの方程式を解くことにする.すなわち,配向場 ψ と静電ポテンシャル V を δ と E_0 のべき級数に展開して,その展開係数を Euler-Lagrange 方程式 (3.24) と Maxwell 方程式 (3.17),(3.21) を用いて決定する.そして,中心のずれたハリネズミ構造の自由エネルギーを計算し,この構造の安定性を議論する.この計算法は,小さな臨界電場において,対称性の破れたハリネズミ配向への二次相転移が起こる場合に有効である.

4.1 秩序パラメータと外部電場による展開

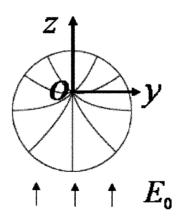


図 4.1: 対称性の破れた構造

この章のはじめで述べたように、本研修では配向場 ψ と静電ポテンシャルVを、秩序パラメータ δ と外部電場 E_0 の冪級数に展開することによって、Euler-Lagrange 方程式 (3.24) と Maxwell 方程式 (3.17)、(3.21) を逐次的に解く、自由エネルギーを秩序パラメータ δ の冪級数に展開して系の安定性を議論することは相転移のランダウ理論に相当する、また、対

称性の破れたハリネズミ構造における液滴の中心と配向場の特異点 (図 4.1 の O) とのずれの度合いを表す $\delta = c/a$ が秩序パラメータの役割を果たす。また、電場がないときのハリネズミ型配向 $\psi_0(r,\theta)$ は

$$\psi_0(r,\theta) = \theta \tag{4.1}$$

と表される. この電場がないときのハリネズミ型配向からのずれを

$$\chi(r,\theta) = \psi(r,\theta) - \theta \tag{4.2}$$

と定義する. まず、電場がないときのハリネズミ型配向からのずれ $\chi(r,\theta)$ と液滴内外の静電ポテンシャル $^{\mathrm{in}}V$, $^{\mathrm{out}}V$ を秩序パラメータ $_{\delta}$ を用いて次のように展開する.

$$\chi(r,\theta) = \chi_0(r,\theta) + \chi_1(r,\theta)\delta + \chi_2(r,\theta)\delta^2 + \cdots$$
 (4.3)

$$^{\text{in}}V(r,\theta) = {}^{\text{in}}V_0(r,\theta) + {}^{\text{in}}V_1(r,\theta)\delta + {}^{\text{in}}V_2(r,\theta)\delta^2 + \cdots$$
 (4.4)

$$^{\text{out}}V(r,\theta) = ^{\text{out}}V_0(r,\theta) + ^{\text{out}}V_1(r,\theta)\delta + ^{\text{out}}V_2(r,\theta)\delta^2 + \cdots$$
 (4.5)

さらに、展開係数 $\chi_i(r,\theta)$, ${}^{\text{in}}V_i(r,\theta)$, ${}^{\text{out}}V_i(r,\theta)$ は無限遠点における電場強度 E_0 を用いて、

$$\chi_j(r,\theta) = \chi_j^{(0)} E_0^2 + \chi_j^{(2)} E_0^4 \cdots$$
(4.6)

$$^{\text{in}}V_{j}(r,\theta) = v_{j}^{(1)}E_{0} + v_{j}^{(3)}E_{0}^{3} + \cdots$$
 (4.7)

^{out}
$$V_j(r,\theta) = u_j^{(1)} E_0 + u_j^{(3)} E_0^3 + \cdots$$
 (4.8)

と展開する (ただし、 $\chi_0^{(0)}=0$). このように配向場と静電ポテンシャルをそれぞれ電場 E_0 の 偶数次のみと奇数次のみで展開できる理由は次節で述べる. 展開係数 $\chi_j^{(i)}$ 、 $v_j^{(i)}$ 、 $u_j^{(i)}$ の下付添字と上付添字は、それぞれ δ と E_0 の次数を意味する.

座標原点を配向場の特異点に選ぶと、電場がないときの球対称ハリネズミ構造からのずれ χ は δ が小さくなれば減少する.一方、座標原点を液滴中心に選ぶと、配向の特異点と座標原点とを結ぶ線分の近傍では、 δ が小さくなっても ψ と対称ハリネズミ構造 θ との差は小さくならない.したがって、後者の場合には式(4.3)のような δ による展開は不可能なのである.球座標の原点O を液滴の中心でなく配向場の原点に選んだのは、秩序パラメータの冪級数展開(4.3)によって配向場 χ を記述可能とするためである.

4.2 電場 E_0 に関する偶奇性

第4.1節で述べたように、対称性の破れたハリネズミ配向 ψ と電場分布Eはそれぞれ、外部電場 E_0 の偶数次のみと奇数次のみで展開される.ここではその理由を説明する.

外部電場 E_0 がz軸方向に印加されているときの配向場 ψ と静電ポテンシャルVを $\psi(r,\theta;E_0)$ および $V(r,\theta;E_0)$ と記述する。この配向場 $\psi(r,\theta;E_0)$ と静電ポテンシャル $V(r,\theta;E_0)$ は、Euler-Lagrange 方程式

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial \psi(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \psi(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \right) - \frac{\sin\psi(r,\theta;E_{0})\cos\psi(r,\theta;E_{0})}{\sin^{2}\theta}
+ \frac{\epsilon_{a}}{8\pi K} r^{2} \left\{ \left[\left(\frac{1}{r} \frac{\partial^{\text{in}}V(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \right)^{2} - \left(\frac{\partial^{\text{in}}V(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \right)^{2} \right] \sin(2\psi(r,\theta;E_{0}) - 2\theta)
+ 2 \frac{1}{r} \frac{\partial^{\text{in}}V(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \frac{\partial^{\text{in}}V(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \cos(2\psi(r,\theta;E_{0}) - 2\theta) \right\} = 0$$
(4.9)

と Maxwell 方程式

$$\frac{\varepsilon_{\perp}}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{2} \frac{\partial^{\text{in}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \right) + \frac{\varepsilon_{\perp}}{r^{2} \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^{\text{in}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \right) \\
+ \frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^{2} \varepsilon_{a} \cos^{2} (\psi(r,\theta;E_{0}) - \theta) \frac{\partial^{\text{in}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \right] \\
+ r \varepsilon_{a} \sin(\psi(r,\theta;E_{0}) - \theta) \cos(\psi(r,\theta;E_{0}) - \theta) \frac{\partial^{\text{in}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \right] \\
+ \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\varepsilon_{a} \sin \theta \sin(\psi(r,\theta;E_{0}) - \theta) \cos(\psi(r,\theta;E_{0}) - \theta) \frac{\partial^{\text{in}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \right] \\
+ \frac{\varepsilon_{a}}{r} \sin \theta \sin^{2} (\psi(r,\theta;E_{0}) - \theta) \frac{\partial^{\text{in}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial^{\text{out}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^{\text{out}} V(r,\theta;E_{0})}{\partial \theta} \right) = 0 \tag{4.11}$$

および境界条件

$$^{\text{out}}V(r,\theta;E_0) \to -E_0 r \cos\theta \quad (r \to \infty) \tag{4.12}$$

を同時に満たす. ここで、

$$^{\operatorname{in}}\bar{V}(r,\theta;E_0) = -^{\operatorname{in}}V(r,\theta;E_0)$$

$$^{\operatorname{out}}\bar{V}(r,\theta;E_0) = -^{\operatorname{out}}V(r,\theta;E_0)$$
(4.13)

によって定義される関数 ${}^{ ext{in}} ar{V}$ と ${}^{ ext{out}} ar{V}$ を導入する.明らかにして ${}^{ ext{out}} ar{V}$ は無限遠での条件

$${}^{\text{out}}\bar{V}(r,\theta;E_0) \to E_0 r \cos\theta \quad (r \to \infty)$$
(4.14)

および液滴外部での Maxwell 方程式 (4.11) において V を \bar{V} で置き換えた式を満たす.また $in\bar{V}$ と $out\bar{V}$ は液滴界面における境界条件 (3.34) と (3.35) において inV と outV を それぞれ $in\bar{V}$ と $out\bar{V}$ で置き換えた式を満たす. さらに,Euler-Lagrange 方程式 (4.9) と液滴内部の Maxwell 方程式 (4.10) において $\psi(r,\theta;E_0)$ はそのままにして inV を $in\bar{V}$ で置き換えた式を $in\bar{V}$ は満たす.以上より, $\psi(r,\theta;E_0)$ と $in\bar{V}$, $out\bar{V}$ は無限遠での電場が $-E_0$ の場合の配向場と静電ポテンシャルになっていることが分かる.したがって.

$$\psi(r,\theta;-E_0) = \psi(r,\theta;E_0) \tag{4.15}$$

$$^{\text{in}}V(r,\theta;-E_0) = -^{\text{in}}V(r,\theta;E_0)$$
 (4.16)

$$^{\text{out}}V(r,\theta;-E_0) = -^{\text{out}}V(r,\theta;E_0) \tag{4.17}$$

が成立する. こうして、 ψ は E_0 の遇関数であり、 ${}^{\rm in}V$ と ${}^{\rm out}V$ は E_0 の奇関数であることが示された.

4.3 自由エネルギーのランダウ展開

第3章で述べたように液晶内外の自由エネルギー密度は、式(3.1)と(3.4)で与えられる. したがってこの系の全自由エネルギー(3.5)は

$$\tilde{F} = \int_{\text{in}} \tilde{f}_{\text{in}} dV + \int_{\text{out}} \tilde{f}_{\text{out}} dV
= 2\pi \int_{0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{0}^{r(\theta)} r^{2} dr f_{\text{d}} + 2\pi \int_{0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{0}^{r(\theta)} r^{2} dr f_{\text{d-e}} + 2\pi \int_{0}^{\pi} \sin\theta d\theta \int_{r(\theta)}^{\infty} r^{2} dr \tilde{f}_{\text{out}}
= \tilde{F}_{\text{d}} + \tilde{F}_{\text{d-e}} + \tilde{F}_{\text{out}}$$
(4.18)

と表される。ここで、r積分の上限や下限に現れる $r(\theta)$ は式 (3.26) で与えられ、これを δ で 展開すると

$$r(\theta) = a - a\delta\cos\theta - \frac{1}{2}a\delta^2\sin^2\theta + O(\delta^3)$$
 (4.19)

となる. 我々はこの自由エネルギーを秩序パラメータ δ と外部電場 E_0 を使って、

$$\tilde{F}(\delta, E_0) = \tilde{F}_0(E_0) + \alpha(E_0)\delta^2 + \beta(E_0)\delta^4 + \cdots$$
 (4.20)

と展開し、対称ハリネズミ構造の安定性を議論する.

対称ハリネズミ構造の安定性はランダウ展開 (4.20) の二次の係数 $\alpha(E_0)$ の符号で決まるので, α の E_0 依存性に興味がある.系の対称性により,自由エネルギーは E_0 の偶関数となるので, α も E_0 の偶関数である.したがって, α の E_0 依存性を調べるためには,式 (4.6)-(4.8) の展開において,少なくとも E_0 の二次の項まで求める必要がある.本研究では電場の最低次の効果を調べるために, $\chi_j^{(i)}$, $v_j^{(i)}$, $u_j^{(i)}$ を $i \leq 2$ の範囲で求めることにする.また, δ に関する展開では二次までの計算で $\alpha(E_0)$ が得られるので $j \leq 2$ に限定する.これらの範囲にある展開係数は

$$\frac{\chi_0^{(2)}, \chi_1^{(0)}, \chi_1^{(2)}, \chi_2^{(0)}, \chi_2^{(2)}}{v_0^{(1)}, u_0^{(1)}, v_1^{(1)}, u_1^{(1)}, v_2^{(1)}, u_2^{(1)}}$$
(4.21)

の11個である. しかし、以下で示すようにこのうち $\chi_2^{(2)}$ は自由エネルギーに $\delta^2 E_0^2$ よりも高次の寄与しか与えない. したがって、 $\chi_2^{(2)}$ をのぞく 10個の展開係数を求めればよい.

自由エネルギーへの三つの寄与 \tilde{F}_{d} , \tilde{F}_{d-e} , \tilde{F}_{out} のそれぞれについて, δ と E_0 に関する展開を吟味しよう。まず弾性自由エネルギー密度の表式 (3.10) を調べる。そのために χ のべきが δ と E_0 でどのように展開されるのかを確認しておくと

$$\chi = \chi_0^{(2)} E_0^2 + \chi_1^{(0)} \delta + \chi_1^{(2)} \delta E_0^2 + \chi_2^{(0)} \delta^2 + \chi_2^{(2)} \delta^2 E_0^2$$
(4.22)

$$\chi^{2} = \delta^{2} (\chi_{1}^{(0)})^{2} + 2\delta E_{0}^{2} \chi_{0}^{(2)} \chi_{1}^{(0)} + 2\delta^{2} E_{0}^{2} (\chi_{1}^{(2)} \chi_{1}^{(0)} + \chi_{2}^{(0)} \chi_{0}^{(2)})$$
(4.23)

$$\chi^3 = 3(\chi_1^{(0)})^2 \chi_0^{(2)} \delta^2 E_0^2 \tag{4.24}$$

となる. ただし、 $E_0^2\delta^2$ よりも高次の項は無視した. また、 χ の四次以上のべきは、 $E_0^2\delta^2$ よりも高次の項しか含まない. したがって、我々の近似の範囲では弾性エネルギー密度 (3.10) を χ で展開して三次の項まで残せばよい:

$$f_{\rm d}r^2 \sin\theta = \frac{K}{2} \left[4\sin\theta + 4\sin\theta \frac{\partial\chi}{\partial\theta} + 4\chi\cos\theta + (\frac{\partial\chi}{\partial r})^2 r^2 \sin\theta + \sin\theta (\frac{\partial\chi}{\partial\theta})^2 - 2\chi \frac{\partial\chi}{\partial r} r \sin\theta \right. \\ \left. - 4\chi^2 \sin\theta + 2\chi \frac{\partial\chi}{\partial\theta} \cos\theta + \frac{\chi^2}{\sin\theta} - 2\chi^2 \frac{\partial\chi}{\partial\theta} \sin\theta - 2\chi^2 r \cos\theta \frac{\partial\chi}{\partial r} - \frac{8}{3}\chi^3 \cos\theta \right]$$
(4.25)

そして、この式に式 (4.22)-(4.24) を代入して、 δ および E_0 について二次の項まで残す。こうして得られる表式において、 $\chi_1^{(2)}$ を含む項は

$$(4\chi_2^{(2)}\cos\theta + 4\sin\theta \frac{\partial\chi_2^{(2)}}{\partial\theta})\delta^2 E_0^2 = 4\frac{\partial}{\partial\theta}(\chi_2^{(2)}\sin\theta)\delta^2 E_0^2$$
 (4.26)

のみである. この項の自由エネルギーへの寄与は、

$$\delta^{2} E_{0}^{2} \int_{0}^{\pi} \int_{0}^{r(\theta)} \left[4 \frac{\partial}{\partial \theta} (\chi_{2}^{(2)} \sin \theta) \right] dr d\theta \tag{4.27}$$

である.式 (4.27) はすでに $\delta^2 E_0^2$ に比例しているので, $\delta^2 E_0^2$ より高次の項を無視する近似では r 積分の上限 $r(\theta)$ は a と近似してよい.この場合,r, θ の積分を順序をかえて実行することができ,これを計算すればゼロであることがただちに分かる.

$$4\delta^{2}E_{0}^{2}\int_{0}^{a}dr\int_{0}^{\pi}d\theta\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\chi_{2}^{(2)}) = 4\int_{0}^{a}dr\Big[\chi_{2}^{(2)}\sin\theta\Big]_{0}^{\pi} = 0$$
 (4.28)

したがって、 $\chi_2^{(2)}$ からの自由エネルギー \tilde{F}_d への寄与は $E_0^2\delta^2$ より高次である.

次に、液晶と電場との相互作用の自由エネルギー密度 f_{d-e} の表式 (3.11) について調べる. この式に含まれる E_r , E_θ は E_0 のオーダーだから、 χ からの寄与に関しては E_0 のゼロ次の項だけを考えれば十分である. さらに、式 (4.22)-(4.24) を考慮すると式 (3.11) の f_{d-e} を χ で展開して二次の項まで残せばよいことが分かる. すなわち、自由エネルギーを δ および E_0 に関して二次の項まで計算するためには

$$f_{\text{d-e}} = -\frac{1}{8\pi} \left(\varepsilon_{\parallel} E_r^2 + \varepsilon_{\perp} E_{\theta}^2 \right) - \frac{\varepsilon_a}{8\pi} \left[2E_r E_{\theta} \chi + (E_r^2 + E_{\theta}^2) \chi^2 \right]$$
(4.29)

と近似できる. この式に

$$E_r = -E_0 \frac{\partial}{\partial r} (\upsilon_0^{(1)} + \upsilon_1^{(1)} \delta + \upsilon_2^{(1)} \delta^2)$$

$$E_\theta = -\frac{E_0}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\upsilon_0^{(1)} + \upsilon_1^{(1)} \delta + \upsilon_2^{(1)} \delta^2)$$

$$\chi = \chi_1^{(0)} \delta + \chi_2^{(0)} \delta^2$$

$$\chi^2 = (\chi_1^{(0)})^2 \delta^2$$

を代入して、 δ^2 の項まで残す計算を実行すればよい。

最後に、液滴外の電場の自由エネルギー密度 \tilde{f}_{out} について考察する. 式(3.4)に $E = -\nabla^{out}V$ を代入して、 δ と E_0 に関して二次の項まで残すと

$$\tilde{f}_{\text{out}} = -\frac{\varepsilon_{\text{med}}}{8\pi} E_0^2 \left\{ \left(\frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial r} \right)^2 + 2\delta \frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial r} \frac{\partial u_1^{(1)}}{\partial r} + \delta^2 \left[\left(\frac{\partial u_1^{(1)}}{\partial r} \right)^2 + 2\frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial r} \frac{\partial u_2^{(1)}}{\partial r} \right] \right\} \\
- \frac{\varepsilon_{\text{med}}}{8\pi r^2} E_0^2 \left\{ \left(\frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial \theta} \right)^2 + 2\delta \frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial \theta} \frac{\partial u_1^{(1)}}{\partial \theta} + \delta^2 \left[\left(\frac{\partial u_1^{(1)}}{\partial \theta} \right)^2 + 2\frac{\partial u_0^{(1)}}{\partial \theta} \frac{\partial u_2^{(1)}}{\partial \theta} \right] \right\}$$
(4.30)

となる。

以上の考察により、自由エネルギーを δ と E_0 で展開して、これらの二次の項まで残す近似を実行するためには式(4.21)に列挙した展開係数のうち $\chi_2^{(2)}$ をのぞく10個を求めればよいことが分かる。これらの展開係数の決定法を次節以降で述べる。

4.4 逐次近似の方程式

次数の低い順に展開係数 $\chi_j^{(i)}$, $v_j^{(i)}$ および $u_j^{(i)}$ を, Euler-Lagrange 方程式 (3.24), Maxwell 方程式 (3.17), (3.21) そして電場と配向の境界条件 (3.34), (3.35), (3.36) を用いて決定する. Euler-Lagrange 方程式 (3.24) と Maxwell 方程式 (3.17), (3.21) に,式 (4.2), (4.3), (4.4) および (4.5) を代入して,秩序パラメータ δ と外部電場 E_0 の冪で整理することで, $\chi_i^{(j)}$, $v_j^{(i)}$, $u_i^{(j)}$ に対する次の式が得られる.

$$L\chi_{i}^{(i)} = \eta_{j}^{(i)} \quad (i = 0, 2, \dots; j = 1, 2, \dots)$$
 (4.31)

$$Mv_i^{(i)} = w_i^{(i)} \quad (i = 1, 3, \dots; j = 1, 2, \dots)$$
 (4.32)

$$Nu_i^{(i)} = 0 \quad (i = 1, 3, \dots; j = 1, 2, \dots)$$
 (4.33)

ただし、L、M、Nは

$$L = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}) - \frac{\cos 2\theta}{\sin^2 \theta}$$
 (4.34)

$$M = \epsilon_{\parallel} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{\epsilon_{\perp}}{\sin \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta})$$
 (4.35)

$$N = \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{\sin \theta} (\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta})$$
 (4.36)

で定義される線形演算子である.また,式 (4.31) の右辺に現れる $\eta_i^{(i)}$ は

$$\eta_1^{(0)} = 0 \tag{4.37}$$

$$\eta_2^{(0)} = -\frac{\sin 2\theta}{\sin^2 \theta} (\chi_1^{(0)})^2 \tag{4.38}$$

$$\eta_0^{(2)} = -\frac{\epsilon_a}{4\pi K} r \frac{\partial \nu_0^{(1)}}{\partial \theta} \frac{\partial \nu_0^{(1)}}{\partial r}$$
(4.39)

$$\eta_{1}^{(2)} = -\frac{2\sin 2\theta}{\sin^{2}\theta} \chi_{0}^{(2)} \chi_{1}^{(0)} - \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K} r^{2} \left\{ \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \nu_{0}^{(1)}}{\partial \theta} \right)^{2} - \left(\frac{\partial \nu_{0}^{(1)}}{\partial r} \right)^{2} \right\} \chi_{1}^{(0)} \\
- \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K} r \left\{ \frac{\partial \nu_{0}^{(1)}}{\partial r} \frac{\partial \nu_{1}^{(1)}}{\partial \theta} + \frac{\partial \nu_{1}^{(1)}}{\partial r} \frac{\partial \nu_{0}^{(1)}}{\partial \theta} \right\}$$
(4.40)

で与えられ、式 (4.32) の $w_i^{(i)}$ は以下の式で与えられる.

$$w_0^{(1)} = 0 (4.41)$$

$$w_1^{(1)} = -\varepsilon_a \chi_1^{(0)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_0^{(1)}}{\partial \theta} \right) - \frac{\varepsilon_a r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \chi_1^{(0)} \frac{\partial v_0^{(1)}}{\partial r} \right)$$
(4.42)

$$w_{2}^{(1)} = \varepsilon_{a} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ -r \chi_{1}^{(0)} \frac{\partial v_{1}^{(1)}}{\partial r} + r^{2} (\chi_{1}^{(0)})^{2} \frac{\partial v_{0}^{(1)}}{\partial r} - r \chi_{2}^{(0)} \frac{\partial v_{0}^{(1)}}{\partial \theta} \right\}$$

$$+ \frac{\varepsilon_{a} r}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ -\sin \theta \chi_{1}^{(0)} \frac{\partial v_{1}^{(1)}}{\partial r} - \sin \theta \chi_{2}^{(0)} \frac{\partial v_{0}^{(1)}}{\partial r} - \frac{\sin \theta (\chi_{1}^{(0)})^{2}}{r} \frac{\partial v_{0}^{(1)}}{\partial \theta} \right\}$$

$$(4.43)$$

 $\eta_i^{(j)}$ と $w_j^{(i)}$ に対するこれらの表式から分かるように、連立微分方程式 (4.31)-(4.33) は、次のような手順を踏んで、次数の低いものから解くことができる。

- 1. まず、もっとも次数の低い $v_0^{(1)}$ 、 $u_0^{(1)}$ および $\chi_1^{(0)}$ を決定する.
- 2. 次に、 $v_0^{(1)}$ を用いて、 $\chi_0^{(2)}$ を決める。また、 $\chi_1^{(0)}$ から $\chi_2^{(0)}$ を求める。そして、 $v_1^{(1)}$ 、 $u_1^{(1)}$ を $\chi_1^{(0)}$ 、 $v_0^{(1)}$ 、 $v_0^{(1)}$ から求める。
- 3. 最後に、 $v_2^{(1)}$ 、 $u_2^{(1)}$ を $\chi_1^{(0)}$ 、 $\chi_2^{(0)}$ 、 $v_0^{(1)}$ 、 $v_1^{(1)}$ 、 $u_0^{(1)}$ 、 $u_1^{(1)}$ を用いて求める。また、 $\chi_1^{(2)}$ を $\chi_1^{(0)}$ 、 $\chi_0^{(2)}$ 、 $v_0^{(1)}$ 、 $v_1^{(1)}$ より決める。

4.5 境界条件の逐次近似

前節で導入した展開係数の満足する偏微分方程式の解を求めるには、展開係数 $\chi_j^{(i)}$ 、 $v_j^{(i)}$ 、 $u_j^{(i)}$ の満たす条件を求める必要がある。そのためには、液滴界面での境界条件(3.28)、(3.34)、(3.35) と無限遠点での境界条件(3.36)を δ と電場 E_0 で展開して整理しなければならない。

4.5.1 強アンカリングの条件

まず、xの満たす境界条件(3.28)

$$\sin \chi(r(\theta), \theta) = -\delta \sin \theta \tag{4.44}$$

について考察する.この左辺を χ で展開することで,

$$\chi = -\delta \sin \theta + \frac{1}{6}\chi^3 + \cdots \tag{4.45}$$

を得る. この式から $\chi(r(\theta), \theta)$ は,

$$\chi(r(\theta), \theta) = -\delta \sin \theta + O(\delta^3) \tag{4.46}$$

となる. 左辺の $r(\theta)$ に式 (4.19) を代入して δ で展開し、二次の項まで残すと、次のようになる.

$$\chi(r(\theta), \theta) = \chi(a, \theta) - a\delta \cos \theta \chi_r(a, \theta) + \frac{\delta^2}{2} \left[\chi_{rr}(a, \theta) a^2 \cos^2 \theta - a\chi_r(a, \theta) \sin^2 \theta \right]$$

$$= \chi_0^{(2)}(a, \theta) E_0^2 + \delta \chi_1^{(0)}(a, \theta) + \delta E_0^2 \left[\chi_1^{(2)}(a, \theta) - a\chi_{0,r}^{(2)}(a, \theta) \cos \theta \right]$$

$$+ \delta^2 \left[\chi_2^{(0)}(a, \theta) - a\chi_{1,r}^{(0)}(a, \theta) \cos \theta \right]$$
(4.47)

ここで、 χ_r や χ_{rr} はrに関する偏導関数

$$\chi_r(r,\theta) = \frac{\partial}{\partial r} \chi(r,\theta), \quad \chi_{rr}(r,\theta) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \chi(r,\theta)$$
 (4.48)

を表す. 式 (4.46) の右辺が式 (4.47) に等しいことを用いると,展開係数 $\chi_0^{(2)}$, $\chi_1^{(0)}$, $\chi_2^{(0)}$, $\chi_1^{(2)}$, $\chi_1^{(2)}$ の満たす条件

$$\chi_0^{(2)}(a,\theta) = 0 \tag{4.49}$$

$$\chi_1^{(0)}(a,\theta) = -\sin\theta \tag{4.50}$$

$$\chi_2^{(0)}(a,\theta) = a\chi_{1,r}^{(0)}(a,\theta)\cos\theta \tag{4.51}$$

$$\chi_1^{(2)}(a,\theta) = a\chi_{0,r}^{(2)}(a,\theta)\cos\theta \tag{4.52}$$

を得る.

4.5.2 液滴界面での V の連続性

次に、展開係数 $v_j^{(i)}$ および $u_j^{(i)}$ の満たす条件を導出する。第3.4.2節で述べたように液滴界面では、ポテンシャルVは連続である。つまり、

$$^{\text{in}}V(r(\theta),\theta) = ^{\text{out}}V(r(\theta),\theta)$$
 (4.53)

を満たす.これを δ と E_0 で展開し δ と電場 E_0 の冪で整理すれば,展開係数 $v_i^{(i)}$ および $u_i^{(i)}$ が

$$v_0^{(1)}(a,\theta) - u_0^{(1)}(a,\theta) = 0 (4.54)$$

$$v_1^{(1)}(a,\theta) - u_1^{(1)}(a,\theta) = \left[v_{0,r}^{(1)}(a,\theta) - u_{0,r}^{(1)}(a,\theta)\right] a\cos\theta \tag{4.55}$$

$$v_2^{(1)}(a,\theta) - u_2^{(1)}(a,\theta) = \big[v_{1,r}^{(1)}(a,\theta) - u_{1,r}^{(1)}\big]a\cos\theta$$

$$+ \frac{1}{2} [v_{0,r}^{(1)}(a,\theta) - u_{0,r}^{(1)}(a,\theta)] a \sin^{2}\theta$$

$$- \frac{1}{2} [v_{0,rr}^{(1)}(a,\theta) - u_{0,rr}^{(1)}(a,\theta)] a^{2} \cos^{2}\theta$$
(4.56)

を満たすことは容易に分かる. ただし、式 (4.48) 同様に、下付き添え字のrはrに関する偏導関数を意味する.

4.5.3 D₁の連続性

第 3.4.2 節で述べたように液滴界面に対する電束密度の法線線分 D_{\perp} は連続である。つまり、液滴界面において、

$$\varepsilon_{\parallel} \cos \chi^{\text{in}} V_r + \frac{\varepsilon_{\parallel}}{r(\theta)} \sin \chi^{\text{in}} V_{\theta} = \varepsilon_{\text{med}} \cos \chi^{\text{in}} V_r + \frac{\varepsilon_{\text{med}}}{r(\theta)} \sin \chi^{\text{out}} V_{\theta}$$
 (4.57)

 $e^{in}V$, out V は満足する. ここでも、下付き添え字のrと θ はそれぞれrおよび θ に関する偏導関数を意味する. 式 (4.44) を式 (4.57) に用いて、 χ を消去すれば、

$$\varepsilon_{\parallel} \sqrt{1 - \delta^{2} \sin^{2} \theta^{\text{in}} V_{r} - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{r(\theta)} \delta \sin \theta^{\text{in}} V_{\theta}} = \varepsilon_{\text{med}} \sqrt{1 - \delta^{2} \sin^{2} \theta^{\text{in}} V_{r} - \frac{\varepsilon_{\text{med}}}{r(\theta)} \delta \sin \theta^{\text{out}} V_{\theta}}$$
(4.58)

と書ける. これを, δ と E_0 で展開し, δ と E_0 の冪で整理すれば, $v_j^{(i)}$ および $u_j^{(i)}$ に対する境界条件

$$\varepsilon_{\parallel} u_{0,r}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{0,r}^{(1)}(a,\theta) = 0 \tag{4.59}$$

$$\varepsilon_{\parallel} v_{1,r}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{1,r}^{(1)}(a,\theta)$$

$$= \left[\varepsilon_{\parallel} v_{0,rr}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{0,rr}^{(1)}(a,\theta)\right] a \cos\theta + \left[\varepsilon_{\parallel} v_{0,\theta}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{0,\theta}^{(1)}(a,\theta)\right] \frac{\sin\theta}{a}$$
(4.60)

$$\varepsilon_{\parallel} \, v_{2,r}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} \, u_{2,r}^{(1)}(a,\theta)$$

$$= \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\parallel} v_{0,rr}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{0,rr}^{(1)}(a,\theta) \right] a \sin^2 \theta - \frac{1}{2} \left[\varepsilon_{\parallel} v_{0,rrr}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{0,rrr}^{(1)}(a,\theta) \right] a^2 \cos^2 \theta$$

$$+ \left[\varepsilon_{\parallel} v_{1,rr}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{1,rr}^{(1)}(a,\theta)\right] a \cos\theta + \left[\varepsilon_{\parallel} v_{0,r\theta}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}} u_{0,r\theta}^{(1)}(a,\theta)\right] \sin\theta \cos\theta \qquad (4.61)$$

$$+\left[\varepsilon_{\parallel}v_{0,\theta}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}}u_{0,\theta}^{(1)}(a,\theta)\right]\frac{\sin\theta\cos\theta}{a} + \left[\varepsilon_{\parallel}v_{1,\theta}^{(1)}(a,\theta) - \varepsilon_{\text{med}}u_{1,\theta}^{(1)}(a,\theta)\right]\frac{\sin\theta}{a} \tag{4.62}$$

を得る.

4.5.4 無限遠点での境界条件

無限遠点において、ポテンシャル $out V(r, \theta)$ は

$$V(r \to \infty, \theta) = -E_0 r \cos \theta \tag{4.63}$$

となる. この式から、

$$u_0^{(1)}(r \to \infty, \theta) = -r\cos\theta \tag{4.64}$$

$$u_j^{(i)}(r \to \infty, \theta) = 0 \quad (j \neq 0, i \neq 1)$$
 (4.65)

となることが分かる.

4.6 $v_0^{(1)}$ と $u_0^{(1)}$ の決定

第 4.4 節で述べた手順で $v_j^{(i)}$, $u_j^{(i)}$ および $\chi_j^{(i)}$ を決める。もっとも次数の低いものは $v_0^{(1)}$ と $u_0^{(1)}$ および $\chi_1^{(0)}$ である。まず $v_0^{(1)}$ と $u_0^{(1)}$ から計算を進める。第 4.3 節で述べたように, $v_0^{(1)}$ と $u_0^{(1)}$ は,微分方程式

$$M\nu_0^{(1)} = 0 (4.66)$$

$$Nu_0^{(1)} = 0 (4.67)$$

および, 境界条件(4.54), (4.59), (4.64)を満たす.

はじめに微分方程式 (4.66) を変数分離法で解く. $\upsilon_0^{(1)}$ を

$$\nu_0^{(1)}(r,\theta) = R_0^{(1)}(r)\Theta_0^{(1)}(\theta) \tag{4.68}$$

とおいて式 (4.66) に代入することにより、関数 $R_0^{(1)}(r)$ 、 $\Theta_0^{(1)}(\theta)$ は常微分方程式

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta_0^{(1)}}{d\theta}\right) + \lambda\Theta_0^{(1)} = 0 \tag{4.69}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR_0^{(1)}}{dr}\right) = \frac{\varepsilon_\perp}{\varepsilon_\parallel} \lambda R_0^{(1)} \tag{4.70}$$

を満たさなければならないことが分かる。ただし λ は分離定数である。常微分方程式 (4.69) が有界な解を持つためには、

$$\lambda = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, \cdots$$
 (4.71)

である必要がある. このとき, 式 (4.69) の解 $\Theta_0^{(1)}(\theta)$ はルジャンドル関数

$$\Theta_0^{(1)}(\theta) = P_l(\cos \theta) \tag{4.72}$$

である. 式 (4.70) の解を $R_0^{(1)}(r) \propto r^{\alpha}$ と仮定し、式 (4.70) に代入することにより、

$$\alpha(\alpha+1) = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} l(l+1) \tag{4.73}$$

を得る. したがって, α は,

$$\alpha_l \equiv \frac{1}{2} (-1 + \sqrt{1 + 4l(l+1)\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}}) \tag{4.74}$$

$$\gamma_l \equiv \frac{1}{2} \left(-1 - \sqrt{1 + 4l(l+1)\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}} \right) \tag{4.75}$$

となる. $\alpha_l \ge 0$, $\gamma_l < 0$ であることが上式から分かる. 微分方程式の一般解は r^{α_l} と r^{γ_l} の線形結合

$$R_0^{(1)}(r) = {}^{\text{in}}A_l r^{\alpha_l} + {}^{\text{in}}B_l r^{\gamma_l}$$
 (4.76)

となる、 ${}^{\mathrm{in}}A_l$ と ${}^{\mathrm{in}}B_l$ は定数である、式 (4.76)と (4.72)を (4.68)に代入して、 $v_0^{(1)}$ は

$$\nu_0^{(1)}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} ({}^{\text{in}}A_l r^{\alpha_l} + {}^{\text{in}}B_l r^{\gamma_l}) P_l(\cos\theta)$$
 (4.77)

と書ける。しかし、式 (4.77) において、 $r\to 0$ で $r^{\gamma_l}\to\infty$ となるため、 ${}^{\rm in}B_l=0$ とする。このため $v_0^{(1)}$ は

$$\nu_0^{(1)}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} {}^{\text{in}}A_l r^{\alpha_l} P_l(\cos \theta)$$
 (4.78)

である.

液滴の外部では、式 (4.77) において、 $\varepsilon_{\perp}=\varepsilon_{\rm med}$ とすればよく、このとき $\alpha_l\to l$ 、 $\gamma_l\to -(l+1)$ であることに注意すれば $u_0^{(1)}$ は

$$u_0^{(1)} = \sum_{l=0}^{\infty} ({}^{\text{out}}A_l r^l + {}^{\text{out}}B_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos \theta)$$
 (4.79)

となる. 境界条件(4.64)

$$u_0^{(1)}(r \to \infty, \theta) = -r\cos\theta \tag{4.80}$$

を考慮すると、 $u_0^{(1)}$ は

$$u_0^{(1)} = -r\cos\theta + \sum_{l=0}^{\infty} \frac{{}^{\text{out}}B_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta)$$
 (4.81)

と書ける.

境界条件 (4.54), (4.59) を用いて、式 (4.78), (4.81) における係数 $^{\text{in}}A_l$ と $^{\text{out}}B_l$ を決める. 境界条件 (4.59) の左辺と右辺はそれぞれ

$$\varepsilon_{\parallel} v_{0,r}^{(1)}(a,\theta) = \varepsilon_{\parallel}^{\text{in}} A_1 \alpha_1 a^{\alpha_1 - 1} P_1(\cos \theta) + \varepsilon_{\parallel}^{\text{in}} A_2 \alpha_2 a^{\alpha_2 - 1} P_2(\cos \theta) + \cdots$$
(4.82)

$$\varepsilon_{\text{med}} u_{0,r}^{(1)}(a,\theta) = -\varepsilon_{\text{med}} \frac{{}^{\text{out}} B_0}{a^2} P_0(\cos\theta) - \varepsilon_{\text{med}} (-1 - \frac{2^{\text{out}} B_1}{a^3}) P_1(\cos\theta) - \varepsilon_{\text{med}} \frac{3^{\text{out}} B_2}{a^4} P_2(\cos\theta) + \cdots$$

$$(4.83)$$

となる. これを、(4.59) に代入してルジャンドル関数 $P_l(\cos\theta)$ が互いに独立であることを用いると、

$$-\varepsilon_{\text{med}} \frac{\text{out } B_0}{a^2} = 0$$

$$\varepsilon_{\text{med}} (1 + 2 \frac{\text{out } B_1}{a^3}) = \varepsilon_{\parallel}^{\text{in}} A_1 \alpha_1 a^{\alpha_1 - 1}$$

$$- (l+1)\varepsilon_{\text{med}} \frac{\text{out } B_l}{a^{l+2}} = \varepsilon_{\parallel}^{\text{in}} A_l \alpha_l a^{\alpha_l - 1} \quad (l \ge 2)$$

$$(4.84)$$

が成り立つ. 同様に境界条件(4.54)の左辺と右辺が

$$v_0^{(1)}(a,\theta) = {}^{\text{in}}A_0 P_0(\cos\theta) + {}^{\text{in}}A_1 a^{\alpha_1} P_1(\cos\theta) + {}^{\text{in}}A_2 a^{\alpha_2} P_2(\cos\theta) + \cdots$$

$$u_0^{(1)}(a,\theta) = {}^{\text{out}} \frac{B_0}{a} P_0(\cos\theta) + (-a + {}^{\text{out}} \frac{B_1}{a^2}) P_1(\cos\theta) + {}^{\text{out}} \frac{B_2}{a^3} P_2(\cos\theta) + \cdots$$

$$(4.85)$$

となることから,

$$\frac{\operatorname{out} B_0}{a} = \operatorname{in} A_0$$

$$-a + \frac{\operatorname{out} B_1}{a^2} = \operatorname{in} A_1 a^{\alpha_1}$$

$$\frac{\operatorname{out} B_l}{a^{l+1}} = \operatorname{in} A_l a^{\alpha_l} \quad (l \ge 2)$$
(4.86)

を得る. 式(4.84), (4.86)から,

$${}^{\text{in}}A_0 = {}^{\text{out}}B_0 = 0$$

$${}^{\text{in}}A_1 = -\frac{3a\varepsilon_{\text{med}}}{(2\varepsilon_{\text{med}} + \varepsilon_{\parallel}\alpha_1)a^{\alpha_1}}$$

$${}^{\text{out}}B_1 = a^3 \frac{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 + 2\varepsilon_{\text{med}}}$$

$${}^{\text{in}}A_l = {}^{\text{out}}B_l = 0 \quad (l \ge 2)$$

$$(4.87)$$

となる. 以上から、ポテンシャル $v_0^{(1)}$ 、 $u_0^{(1)}$ は

$$\upsilon_0^{(1)} = -Ar^{\alpha_1}\cos\theta, \quad A = \frac{3a\varepsilon_{\text{med}}}{(2\varepsilon_{\text{med}} + \varepsilon_{\parallel}\alpha_1)a^{\alpha_1}}
\upsilon_0^{(1)} = -r\cos\theta + a^3 \frac{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 + 2\varepsilon_{\text{med}}} \frac{\cos\theta}{r^2}$$
(4.88)

となる.

4.7 $\chi_1^{(0)}$ の決定

 $\chi_{\perp}^{(0)}$ が満たすべき微分方程式 $L\chi_{\perp}^{(0)}=0$ を境界条件 (4.50) の下で解く. 解を

$$\chi_1^{(0)}(r,\theta) = R_1^{(0)}(r)\Theta_1^{(0)}(\theta) \tag{4.89}$$

と変数分離しすれば、関数 $R_1^{(0)}(r)$ 、 $\Theta_1^{(0)}(\theta)$ は常微分方程式

$$\frac{d}{dr}(r^2 \frac{dR_1^{(0)}}{dr}) = \lambda R_1^{(0)} \tag{4.90}$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta_1^{(0)}}{d\theta}\right) + (\lambda + 2 - \frac{1}{\sin^2\theta})\Theta_1^{(0)} = 0 \tag{4.91}$$

を満たさなければならない。 λ は分離定数である。常微分方程式 (4.90) が有界な解を持つためには、

$$\lambda + 2 = l(l+1), \quad l = 1, 2, \cdots$$
 (4.92)

でなければならない.このとき、常微分方程式(4.91)の解はルジャンドル陪関数

$$\Theta_1^{(0)}(\theta) = P_l^{(1)}(\cos \theta), \ (l \ge 1)$$
 (4.93)

となる. 常微分方程式 (4.90) の解を $R_1^{(0)}(r) \propto r^{\beta}$ と仮定すると, β は

$$\beta_l \equiv \frac{-1 \pm \sqrt{4l^2 + 4l - 7}}{2} \tag{4.94}$$

と書ける. したがって, $\chi_1^{(0)}(r,\theta)$ の一般解は

$$\chi_1^{(0)}(r,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} C_l r^{\beta_l} P_l^{(1)}(\cos \theta)$$
 (4.95)

と表される。ただし、 $\beta_l < 0$ となる解は含めていない。これは、このような項を含めると $r \to 0$ で、 $\chi \to \infty$ となるためである。

次に境界条件 (4.50) を用いて、定数 C_l を決める、式 (4.50) の左辺は

$$\chi_1^{(0)}(a,\theta) = C_1 \sin \theta + C_2 a^{\beta_2} P_2^{(1)}(\cos \theta) + \cdots$$
 (4.96)

となる. ただし, $\beta_1 = 0$, $P_1^{(1)}(\cos\theta) = \sin\theta$ を用いた. これを境界条件 (4.50) に代入して, $P_1^{(1)}(\cos\theta)$ が独立であることを用いると,

$$C_1 = -1$$
 $C_l = 0, l = 2, 3, \cdots$
(4.97)

と C_l は決まる. したがって, $\chi_1^{(0)}$ は

$$\chi_1^{(0)}(r,\theta) = -\sin\theta \tag{4.98}$$

と求められる.

4.8 高次の展開係数の決定

微分方程式 (4.31) や (4.32) において、 $v_0^{(1)}$ や $\chi_1^{(0)}$ 以外では、微分方程式の非同次項 $\eta_i^{(j)}$ 、 $w_i^{(j)}$ が存在する。同次方程式 $L\chi_j^{(i)}=0$ 、 $Mv_j^{(i)}=0$ の一般解は、(4.95)、(4.78) で書けるから、非同次方程式 (4.31)、(4.32) の一般解は、

$$\chi_{j}^{(i)}(r,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} C_{l}^{(i,j)} r^{\beta_{l}} P_{l}^{(1)}(\cos \theta) + \sigma_{j}^{(i)}(r,\theta)$$
 (4.99)

$$v_j^{(i)}(r,\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l^{(i,j)} r^{\alpha_l} P_l(\cos \theta) + s_j^{(i)}(r,\theta)$$
 (4.100)

と書くことができる.ここで, $\sigma_j^{(i)}(r,\theta)$, $s_j^{(i)}(r,\theta)$ は非同次方程式の特殊解である.これらの特殊解は $\eta_j^{(i)}$ を $P_l^{(1)}(\cos\theta)$ の線形結合, $w_j^{(i)}$ を $P_m(\cos\theta)$ の線形結合の形に書き直すことによって求めることができる.また,微分方程式 $Nu_j^{(i)}=0$ の一般解は(4.79)で与えられる.境界条件(4.65)を考慮すれば,

$$u_j^{(l)} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l^{(l,j)}}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta)$$
 (4.101)

と書くことができる. 式 (4.99), (4.100) や (4.101) に含まれる定数 $C_l^{(i,j)}$, $A_l^{(i,j)}$ や $B_l^{(i,j)}$ は境界条件を用いて決める.

4.8.1 $\chi_2^{(0)}$ と $\chi_0^{(2)}$ の決定

まず、 $\chi_2^{(0)}$ を決める微分方程式 $L\chi_2^{(0)}=\eta_2^{(0)}$ を考える。 $\eta_2^{(0)}$ の定義式 (4.38) の $\chi_1^{(0)}$ に (4.98) を代入してルジャンドル陪関数を用いて書き直すと、この微分方程式はは、

$$L\chi_2^{(0)} = -\frac{2}{3}P_2^{(1)}(\cos\theta) \tag{4.102}$$

となる. gを定数として特殊解を $gP_2^{(1)}(\cos\theta)$ と仮定し、この式の左辺に代入すると、

$$\frac{g}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} P_2^{(1)}) - g \frac{1 - 2\sin^2\theta}{\sin^2\theta} P_2^{(1)}$$

$$= -g(2 \cdot (2+1) - \frac{1}{\sin^2\theta}) P_2^{(1)} - \frac{g}{\sin^2\theta} P_2^{(1)} + 2g P_2^{(1)}$$

$$= -4g P_2^{(1)}$$
(4.103)

となる. これが (4.102) の右辺に等しいので

$$g = \frac{1}{6} \tag{4.104}$$

を得る. したがって偏微分方程式 (4.102) の一般解は

$$\chi_2^{(0)}(r,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} C_l^{(0,2)} r^{\beta_l} P_l^{(1)}(\cos\theta) + \frac{1}{6} P_2^{(1)}(\cos\theta)$$
 (4.105)

と表される. 式展開係数 $C_l^{(0,2)}$ は境界条件 (4.51) を用いて決める. いま,式 (4.98) より $\chi_1^{(0)}$ が r に依存しないことからこの境界条件は $\chi_2^{(0)}(a,\theta)=0$ となる.式 (4.105) の $\chi_2^{(0)}$ にこの条件を当てはめると

$$C_1^{(0,2)}P_1^{(1)}(\cos\theta) + (C_2^{(0,2)}a^{\beta_2} + \frac{1}{6})P_2^{(1)}(\cos\theta) + C_3^{(0,2)}P_3^{(1)}(\cos\theta) + \dots = 0$$
 (4.106)

が成立しなくてはいけない. ルジャンドル陪関数 $P_l^{(1)}(\cos\theta)$ が独立であることを考慮すると,

$$C_2^{(0,2)} = -\frac{1}{6} \frac{1}{a^{\beta_2}}, \quad C_n^{(0,2)} = 0 \ (n \neq 2)$$
 (4.107)

と求めることができる.以上から、 $\chi_2^{(0)}$ は

$$\chi_2^{(0)}(r,\theta) = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \left(\frac{r}{a}\right)^{\beta_2} \right\} \sin 2\theta \tag{4.108}$$

となる.

 $\chi_0^{(2)}$ も同様の方法で求めることができる.微分方程式 $L\chi_0^{(2)}=\eta_0^{(2)}$ の右辺をルジャンドル陪関数を使って書き直すと,

$$L\chi_0^{(2)} = \frac{\varepsilon_a}{12\pi K} A^2 \alpha_1 r^{2\alpha_1} P_2^{(1)}(\cos \theta)$$
 (4.109)

と書ける. 特殊解を $\sigma_0^{(2)}=Cr^{2\alpha_1}P_2^{(1)}(\cos\theta)$ と仮定し、上式に代入して定数 C を決めると、

$$\sigma_0^{(2)} = Cr^{2\alpha_1} P_2^{(1)}(\cos \theta), \quad C = \frac{\varepsilon_a}{12\pi K} \frac{A^2 \alpha_1}{2\alpha_1(2\alpha_1 + 1) - 4} \equiv A^2 E_0^{(2)}$$
(4.110)

と求められる. さらに、一般解に含まれる係数 $C_l^{(2,0)}$ を境界条件 (4.49) を使って決めると次のようになる.

$$\chi_0^{(2)}(r,\theta) = A^2 E_0^{(2)} \left(r^{2\alpha_1} - a^{2\alpha_1 - \beta_2} r^{\beta_2} \right) P_2^{(1)}(\cos \theta) \tag{4.111}$$

4.8.2 $v_1^{(1)} \geq u_1^{(1)}$ の決定

まず微分方程式 $Mv_1^{(1)}=w_1^{(1)}$ の特殊解を求める. 非同次項 $w_1^{(1)}$ は式 (4.42) で定義される. この式の $v_1^{(1)}$ に (4.88) を代入して,ルジャンドル関数 $P_l(\cos\theta)$ を用いて書き直すと微分方程式 $Mv_1^{(1)}=w_1^{(1)}$ は

$$Mv_1^{(1)} = \frac{2}{3}\varepsilon_a A r^{\alpha_1} [(\alpha_1 + 1)P_0(\cos\theta) - (4\alpha_1 + 1)P_2(\cos\theta)]$$
 (4.112)

となる. この方程式の特殊解を

$$s_1^{(1)}(r,\theta) = C_1 r^{\alpha_1} P_2(\cos \theta) + C_2 r^{\alpha_1} P_0(\cos \theta)$$
 (4.113)

と仮定し、式 (4.112) に代入すると定数 C_1 と C_2 が

$$C_1 = -\frac{2}{3}\varepsilon_a \frac{4\alpha_1 + 1}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1(\alpha_1 + 1) - 6\varepsilon_{\perp}} A = C_{s1}A, \quad C_2 = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1} A = C_{s2}A$$
 (4.114)

と得られる.

 $v_1^{(1)}$ と $u_1^{(1)}$ に対する微分方程式の一般解は式(4.100)と(4.101)すなわち

$$v_1^{(1)} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l^{(1,1)} r^{\alpha_l} P_l(\cos \theta) + \left(C_{s1} r^{\alpha_1} P_2(\cos \theta) + C_{s2} r^{\alpha_1} P_0(\cos \theta) \right) A \tag{4.115}$$

$$u_1^{(1)} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l^{(1,1)}}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta)$$
 (4.116)

で与えられている.これらの係数 $A_l^{(1,1)}$, $B_l^{(1,1)}$ を境界条件 (4.55), (4.60) を使って決めると次のようになる.

$$A_0^{(1,1)} = \left(-1 - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\text{med}}} \alpha_1\right) C_{s2} a^{\alpha_1} + \frac{a^{\alpha_1}}{3} \left[\frac{\varepsilon_{\parallel} (2 - \alpha_1^2)}{\varepsilon_{\text{med}}} - \alpha_1 \right]$$
(4.117)

$$A_{2}^{(1,1)} = -\frac{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1} + 3\varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{2} + 3\varepsilon_{\text{med}}}C_{s1}a^{\alpha_{1}-\alpha_{2}} - \frac{2}{3}\varepsilon_{\parallel}\frac{(\alpha_{1}-1)^{2}}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{2} + 3\varepsilon_{\text{med}}}a^{\alpha_{1}-\alpha_{2}} + \frac{2\varepsilon_{\text{med}}(1-\alpha_{1})}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{2} + 3\varepsilon_{\text{med}}}a^{\alpha_{1}-\alpha_{2}}$$
(4.118)

$$B_0^{(1,1)} = \left[\frac{2 - \alpha_1(\alpha_1 + 1)}{3} - \alpha_1 C_{s2} \right] \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\text{med}}} a^{\alpha_1 + 1} = 0$$
 (4.119)

$$B_{2}^{(1,1)} = \frac{\varepsilon_{\parallel}(\alpha_{2} - \alpha_{1})}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{2} + 3\varepsilon_{\text{med}}} C_{s1} a^{\alpha_{1}+3} - \frac{2}{3}\varepsilon_{\parallel} \frac{(\alpha_{1} - 1)^{2}}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{2} + 3\varepsilon_{\text{med}}} a^{\alpha_{1}+3} + \frac{2\varepsilon_{\text{med}}(1 - \alpha_{1})}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{2} + 3\varepsilon_{\text{med}}} a^{\alpha_{1}+3} + \frac{2}{3}\alpha_{1}a^{\alpha_{1}+3}(1 - \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\text{med}}})$$

$$(4.120)$$

$$A_l^{(1,1)} = B_l^{(1,1)} = 0 \quad (l \neq 0, 2)$$
(4.121)

式 (4.119) において, $B_0^{(1.1)}$ がゼロであることは,式 (4.73) と C_{s2} の定義式 (4.114) を用いれば,分かる.したがって, $v_1^{(1)}$, $u_1^{(1)}$ は

$$v_1^{(1)}(r,\theta) = A(C_{s2}r^{\alpha_1} + A_0^{(1,1)})P_0(\cos\theta) + A(C_{s1}r^{\alpha_1} + A_2^{(1,1)}r^{\alpha_2})P_2(\cos\theta)$$
 (4.122)

$$u_1^{(1)}(r,\theta) = A B_2^{(1,1)} r^{-3} P_2(\cos \theta)$$
 (4.123)

となる.

4.8.3 $v_2^{(1)}$ と $u_2^{(1)}$ の決定

 $v_2^{(1)}$ と $u_2^{(1)}$ も $v_1^{(1)}$ と $u_1^{(1)}$ を求めたのと全く同様の手順で求めることができる。ただし、途中の計算はかなり煩雑なので結果のみを記す。

$$\upsilon_{2}^{(1)}(r,\theta) = A\left(A_{1}^{(1,2)}r^{\alpha_{1}} + a_{3}r^{\alpha_{2}} + \left(\frac{1}{a}\right)^{\beta_{2}}a_{5}r^{\alpha_{1}+\beta_{2}} + a_{6}r^{\alpha_{1}}\log r\right)P_{1}(\cos\theta)
+ A\left(A_{3}^{(1,2)}r^{\alpha_{3}} + a_{1}r^{\alpha_{1}} + \left(\frac{1}{a}\right)^{\beta_{2}}a_{2}r^{\alpha_{1}+\beta_{2}} + a_{4}r^{\alpha_{2}}\right)P_{3}(\cos\theta)$$
(4.124)

$$u_2^{(1)}(r,\theta) = A B_1^{(1,2)} r^{-2} P_1(\cos \theta) + A B_3^{(1,2)} r^{-4} P_3(\cos \theta)$$
 (4.125)

ここで、 a_1 - a_6 は非同次方程式 $Mv_2^{(1)}=w_2^{(1)}$ の特殊解に含まれる定数であり、次のように表される。

$$a_1 = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1(\alpha_1 + 1) - 12\varepsilon_{\perp}} \left(\frac{18}{5}C_{s1}\alpha_1 + \frac{6}{5}C_{s1} + \frac{2}{5}\alpha_1^2 + \frac{7}{5}\alpha_1 + \frac{9}{5}\right)$$
(4.126)

$$a_2 = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}(\alpha_1 + \beta_2)(\alpha_1 + \beta_2 + 1) - 12\varepsilon_{\perp}} \left(-\alpha_1 - \frac{1}{5} - \frac{1}{5}\beta_2\right) \tag{4.127}$$

$$a_3 = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_2(\alpha_2 + 1) - 2\varepsilon_{\perp}} A_2^{(1,1)} \left(-\frac{8}{5}\alpha_2 - \frac{6}{5} \right)$$
 (4.128)

$$a_4 = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}\alpha_2(\alpha_2 + 1) - 12\varepsilon_{\perp}} A_2^{(1,1)} (\frac{18}{5}\alpha_2 + \frac{6}{5})$$
 (4.129)

$$a_5 = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\parallel}(\alpha_1 + \beta_2)(\alpha_1 + \beta_2 + 1) - 2\varepsilon_{\perp}} \frac{1}{5} (1 + \beta_2)$$
 (4.130)

$$a_6 = \frac{1}{2\alpha_1 + 1} \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_1} \left(-\frac{8}{5} C_{s1} \alpha_1 - \frac{6}{5} C_{s1} - \frac{9}{5} - \frac{2}{5} \alpha_1^2 - \frac{2}{5} \alpha_1 + 2C_{s2} \alpha_1 \right) \tag{4.131}$$

また、 $A_1^{(1,2)}$ 、 $A_3^{(1,2)}$ 、 $B_1^{(1,2)}$ 、 $B_3^{(1,2)}$ は同次方程式 $Mv_2^{(1)}=0$ 、 $Nu_2^{(1)}=0$ の解に含まれる係数であり、

$$A_1^{(1,2)} = \frac{(B_1 + B_2 - F) - 2\varepsilon_{\text{med}}(D - N_1 + M_1)a^{-1}}{(\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 + 2\varepsilon_{\text{med}})a^{\alpha_1 - 1}}$$
(4.132)

$$A_3^{(1,2)} = \frac{(C_1 + C_2 - G) - 4\varepsilon_{\text{med}}(E - N_2 + M_2)a^{-1}}{(\varepsilon_{\parallel}\alpha_3 + 4\varepsilon_{\text{med}})a^{\alpha_3 - 1}}$$
(4.133)

$$B_1^{(1,2)} = \frac{(B_1 + B_2 - F)a^2 + \varepsilon_{\parallel}\alpha_1(D - N_1 + M_1)a}{(\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 + 2\varepsilon_{\text{med}})a^{-1}}$$
(4.134)

$$B_3^{(1,2)} = \frac{(C_1 + C_2 - G)a^4 + \varepsilon_{\parallel}\alpha_3 a^3 (E - N_2 + M_2)}{(\varepsilon_{\parallel}\alpha_3 + 4\varepsilon_{\text{med}})a^{-1}}$$
(4.135)

で与えられる. さらに、これらの式に含まれる新たな定数は以下の式で定義される.

$$B_{1} = -\varepsilon_{\parallel} a_{3} \alpha_{2} a^{\alpha_{2}-1} - \varepsilon_{\parallel} a_{5} (\alpha_{1} + \beta_{2}) a^{\alpha_{1}-1} - \varepsilon_{\parallel} a_{6} (\alpha_{1} \log a + 1) a^{\alpha_{1}-1}$$

$$+ \varepsilon_{a} (-\frac{6}{5} C_{s1} - \frac{2}{5} \alpha_{1}) a^{\alpha_{1}-1} - \frac{6}{5} \varepsilon_{a} A_{2}^{(1,1)} a^{\alpha_{2}-1}$$

$$(4.136)$$

$$B_{2} = -\frac{1}{5}\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1}(\alpha_{1} - 1)a^{\alpha_{1}-1} + \frac{3}{10}\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1}(\alpha_{1} - 1)(\alpha_{1} - 2)a^{\alpha_{1}-1} - \frac{2}{5}\varepsilon_{\perp}(\alpha_{1} - 1)a^{\alpha_{1}-1} - \frac{6}{5}\varepsilon_{\perp}C_{s1}a^{\alpha_{1}-1} - \frac{6}{5}\varepsilon_{\perp}A_{2}^{(1,1)}a^{\alpha_{2}-1} + \frac{2}{5}\varepsilon_{a}\alpha_{1}a^{\alpha_{1}-1} + \varepsilon_{\parallel}C_{s2}\alpha_{1}(\alpha_{1} - 1)a^{\alpha_{1}-1} + \frac{2}{5}\varepsilon_{\parallel}C_{s1}\alpha_{1}(\alpha_{1} - 1)a^{\alpha_{1}-1} + \frac{2}{5}\varepsilon_{\parallel}A_{2}^{(1,1)}\alpha_{2}(\alpha_{2} - 1)a^{\alpha_{2}-1} - \frac{2}{5}\varepsilon_{a}(\alpha_{1} - 1)a^{\alpha_{1}-1}$$

$$(4.137)$$

$$F = \frac{12}{5} (\varepsilon_{\parallel} \alpha_1 - \varepsilon_{\text{med}}) a^{\alpha_1 - 1} + \frac{18}{5} \varepsilon_{\text{med}} B_2^{(1,1)} a^{-4}$$
 (4.138)

$$D = a_3 a^{\alpha_2} + a_5 a^{\alpha_1} + a_6 a^{\alpha_1} \log a \tag{4.139}$$

$$M_1 = \frac{1}{5}\alpha_1 a_1^{\alpha} - \frac{3}{10}\alpha_1(\alpha_1 - 1)a_1^{\alpha} - C_{s2}\alpha_1 a^{\alpha_1} - \frac{2}{5}(C_{s1}\alpha_1 a^{\alpha_1} + A_2^{(1,1)}\alpha_2 a^{\alpha_2})$$
(4.140)

$$N_1 = \frac{6}{5} B_2^{(1,1)} a^{-3} + \frac{3}{5} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_1 - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}}} a^{\alpha_1} + \frac{1}{5} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_1}{\varepsilon_{\text{med}}} a_1^{\alpha_1}$$

$$(4.141)$$

$$C_{1} = -\varepsilon_{\parallel} a_{1} \alpha_{1} a^{\alpha_{1}-1} - \varepsilon_{\parallel} a_{2} (\alpha_{1} + \beta_{2}) a^{\alpha_{1}-1} - \varepsilon_{\parallel} a_{4} \alpha_{2} a^{\alpha_{2}-1} + \varepsilon_{a} a^{\alpha_{1}-1} (\frac{6}{5} C_{s1} + \frac{2}{5} \alpha_{1}) + \frac{6}{5} \varepsilon_{a} A_{2}^{(1,1)} a^{\alpha_{2}-1}$$

$$(4.142)$$

$$C_{2} = \frac{1}{5} \varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} (\alpha_{1} - 1) a^{\alpha_{1} - 1} + \frac{1}{5} \varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} (\alpha_{1} - 1) (\alpha_{1} - 2) a^{\alpha_{1} - 1} + \frac{2}{5} \varepsilon_{\perp} (\alpha_{1} - 1) a^{\alpha_{1} - 1}$$

$$+ \frac{6}{5} \varepsilon_{\perp} C_{s1} a^{\alpha_{1} - 1} + \frac{6}{5} \varepsilon_{\perp} A_{2}^{(1,1)} a^{\alpha_{2} - 1} + \frac{3}{5} \varepsilon_{\parallel} C_{s1} \alpha_{1} (\alpha_{1} - 1) a^{\alpha_{1} - 1} + \frac{3}{5} \varepsilon_{\parallel} A_{2}^{(1,1)} \alpha_{2} (\alpha_{2} - 1)$$

$$- \frac{2}{5} \varepsilon_{a} a^{\alpha_{1} - 1}$$

$$(4.143)$$

$$E = a_1 a^{\alpha_1} + a_2 a^{\alpha_1} + a_4 a^{\alpha_2} \tag{4.144}$$

$$G = \frac{8}{5} (\varepsilon_{\parallel} \alpha_1 - \varepsilon_{\text{med}}) a^{\alpha_1 - 1} + \frac{42}{5} \varepsilon_{\text{med}} B_2^{(1,1)} a^{-4}$$

$$(4.145)$$

$$M_2 = -\frac{1}{5}\alpha_1 a_1^{\alpha} - \frac{1}{5}\alpha_1(\alpha_1 - 1)a_1^{\alpha} - \frac{3}{5}(C_{s1}\alpha_1 a_1^{\alpha} + A_2^{(1,1)}\alpha_2 a_2^{\alpha_2})$$
(4.146)

$$N_2 = \frac{9}{5} B_2^{(1,1)} a^{-3} + \frac{2}{5} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_1 - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}}} a^{\alpha_1} - \frac{1}{5} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_1}{\varepsilon_{\text{med}}} a^{\alpha_1}$$
(4.147)

4.8.4 $\chi_1^{(2)}$ の決定

 $\chi_1^{(2)}$ に対する微分方程式 $L\chi_1^{(2)}=\eta_1^{(2)}$ の非同次項 $\eta_1^{(2)}$ の定義式 (4.40) に $v_0^{(1)}$, $v_1^{(1)}$, $\chi_1^{(0)}$, $\chi_0^{(2)}$ の表式を代入して,ルジャンドル陪関数を使って書き直すと

$$L\chi_{1}^{(2)} = \left[\frac{12}{5}E_{0}^{(2)} - \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K}(C_{s2} + \frac{2}{5}C_{s1})\alpha_{1} - \frac{\varepsilon_{a}}{20\pi K}(\alpha_{1}^{2} - 4)\right]A^{2}r^{2\alpha_{1}}P_{1}^{(1)}(\cos\theta)$$

$$+ \left[\frac{8}{5}E_{0}^{(2)} - \frac{\varepsilon_{a}}{30\pi K}(1 + \alpha_{1}^{2}) - \frac{3\varepsilon_{a}}{20\pi K}\alpha_{1}C_{s1}\right]A^{2}r^{2\alpha_{1}}P_{3}^{(1)}(\cos\theta)$$

$$- \frac{8}{5}A^{2}E_{0}^{(2)}a^{\alpha_{1}-\beta_{2}}r^{\beta_{2}}P_{3}^{(1)}(\cos\theta) - \frac{12}{5}A^{2}E_{0}^{(2)}a^{\alpha_{1}-\beta_{2}}r^{\beta_{2}}P_{1}^{(1)}(\cos\theta)$$

$$- \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K}(\frac{3}{5}\alpha_{1} - \frac{1}{5}\alpha_{2})A^{2}A_{2}^{(1,1)}r^{\alpha_{1}+\alpha_{2}}P_{1}^{(1)}(\cos\theta) - \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K}(\frac{2}{5}\alpha_{1} + \frac{1}{5}\alpha_{2})A^{2}A_{2}^{(1,1)}r^{\alpha_{1}+\alpha_{2}}P_{3}^{(1)}(\cos\theta)$$

$$(4.148)$$

境界条件(4.52)を用いて、これまでと同様の手順を踏んでこの方程式を解くと

$$\chi_{1}^{(2)}(r,\theta) = A^{2} \left[\frac{3}{5} E_{0}^{(2)}(2\alpha_{1} - \beta_{2}) a^{2\alpha_{1}} + n_{1,4}^{(2)} a^{\beta_{2}} + n_{1,5}^{(2)} a^{\alpha_{1} + \alpha_{2}} - n_{1,1}^{(2)} a^{2\alpha_{1}} \right] P_{1}^{(1)}(\cos\theta)$$

$$+ A^{2} \left[\frac{2}{5} E_{0}^{(2)}(2\alpha_{1} - \beta_{2}) a^{2\alpha_{1} - \beta_{3}} + n_{1,3}^{(2)} a^{\beta_{2} - \beta_{3}} + n_{1,6}^{(2)} a^{\alpha_{1} + \alpha_{2} - \beta_{3}} - n_{1,2}^{(2)} a^{2\alpha_{1} - \beta_{3}} \right] r^{\beta_{3}} P_{3}^{(1)}(\cos\theta)$$

$$+ A^{2} \left[n_{1,1}^{(2)} r^{2\alpha_{1}} P_{1}^{(1)}(\cos\theta) + n_{1,2}^{(2)} r^{2\alpha_{1}} P_{3}^{(1)}(\cos\theta) - n_{1,3}^{(2)} r^{\beta_{2}} P_{3}^{(1)}(\cos\theta) - n_{1,4}^{(2)} r^{\beta_{2}} P_{1}^{(1)}(\cos\theta) - n_{1,5}^{(2)} r^{\alpha_{1} + \alpha_{2}} P_{1}^{(1)}(\cos\theta) - n_{1,6}^{(2)} r^{\alpha_{1} + \alpha_{2}} P_{3}^{(1)}(\cos\theta) \right]$$

$$(4.149)$$

となる. ただし.

$$n_{1,1}^{(2)} = \frac{1}{2\alpha_{1}(2\alpha_{1}+1)} \left[\frac{12}{5} E_{0}^{(2)} - \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K} (C_{s2} + \frac{2}{5}C_{s1})\alpha_{1} - \frac{\varepsilon_{a}}{20\pi K} (\alpha_{1}^{2} - 4) \right],$$

$$n_{1,2}^{(2)} = \frac{1}{2\alpha_{1}(2\alpha_{1}+1) - 10} \left[\frac{8}{5} E_{0}^{(2)} - \frac{\varepsilon_{a}}{30\pi K} (1 + \alpha_{1}^{2}) - \frac{3\varepsilon_{a}}{20\pi K} \alpha_{1} C_{s1} \right],$$

$$n_{1,3}^{(2)} = \frac{8}{5} \frac{E_{0}^{(2)} a^{2\alpha_{1} - \beta_{2}}}{\beta_{2}(\beta_{2}+1) - 10},$$

$$n_{1,4}^{(2)} = \frac{12}{5} \frac{E_{0}^{(2)} a^{2\alpha_{1} - \beta_{2}}}{\beta_{2}(\beta_{2}+1)},$$

$$n_{1,5}^{(2)} = \frac{1}{(\alpha_{1} + \alpha_{2})(\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1)} \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K} (\frac{3}{5}\alpha_{1} - \frac{1}{5}\alpha_{2}) A_{2}^{(1,1)},$$

$$n_{1,6}^{(2)} = \frac{1}{(\alpha_{1} + \alpha_{2})(\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1) - 10} \frac{\varepsilon_{a}}{4\pi K} (\frac{2}{5}\alpha_{1} + \frac{1}{5}\alpha_{2}) A_{2}^{(1,1)}$$

である.

4.9 自由エネルギーの計算

展開係数 $\chi_j^{(i)}$, $v_j^{(i)}$, $u_j^{(i)}$ を用いて、自由エネルギーを計算する。第 4.3 節で述べた手順を踏めば、自由エネルギーを秩序パラメータ δ で展開した形で書くことができる。この手順を実行すると、この系の弾性自由エネルギー \tilde{F}_d は次のように書くことができる。

$$\tilde{F}_{\rm d} = 8\pi K a + \left[\frac{4\pi K a}{3} - L_{\rm d}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}) A^2 E_0^2 a^{2\alpha_1 + 1}\right] \delta^2 + O(\delta^4) \tag{4.151}$$

ここで、 $L_d(\mathcal{E}_{\parallel}, \mathcal{E}_{\perp})$ は、液晶の誘電率に依存する定数で、次のように表される.

$$L_{d}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}) \equiv -\pi K E_{0}^{(2)} \left[-\frac{24}{5} \left(\frac{1}{2\alpha_{1} + 1} - \frac{1}{\beta_{2} + 1} \right) - \frac{24}{5} \frac{\alpha_{1}}{2\alpha_{1} + 1} + \frac{12}{5} \frac{\beta_{2}}{\beta_{2} + 1} \right.$$

$$\left. -\frac{4}{5} \beta_{2} \left(\frac{2\alpha_{1}}{2\alpha_{1} + \beta_{2} + 1} - \frac{\beta_{2}}{2\beta_{2} + 1} \right) + \frac{4}{5} \left(\frac{2\alpha_{1} + \beta_{2}}{2\alpha_{1} + \beta_{2} + 1} - \frac{2\beta_{2}}{2\beta_{2} + 1} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{12}{5} \frac{\beta_{2}}{(2\alpha_{1} + 1)(2\alpha_{1} + \beta_{2} + 1)} - \frac{12}{5} \frac{\beta_{2}}{(2\beta_{2} + 1)(\beta_{2} + 1)} \right]$$

$$(4.152)$$

ただし、式 (4.73)、(4.94) を用いて整理すれば、 $L_d = 0$ となることが分かる。 液晶と電場との相互作用の自由エネルギーは

$$\tilde{F}_{\text{d-e}} = -\frac{\varepsilon_{\parallel}}{6} \alpha_1 A^2 E_0^2 a^{2\alpha_1 + 1} - \delta^2 A^2 E_0^2 a^{2\alpha_1 + 1} L_{\text{d-e}}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}})$$
(4.153)

と表すことができる. ここで, $L_{\text{d-e}}(arepsilon_{\parallel}, arepsilon_{\perp}, arepsilon_{\mathsf{med}})$ は, 次のように表される誘電率の関数である.

$$\begin{split} L_{\text{d-e}}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) &\equiv \frac{1}{4} \Big[\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1}^{2} (\frac{2}{5} \alpha_{1} - \frac{2}{15}) + \varepsilon_{\perp} (\frac{4}{15} \alpha_{1} - \frac{8}{15}) + \frac{4}{3} \varepsilon_{\parallel} \alpha_{1}^{2} C_{s2} + \frac{8}{15} \varepsilon_{\parallel} \alpha_{1}^{2} C_{s1} \\ &+ \frac{8}{15} \varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} \, \tilde{A}_{2}^{(1,1)} \alpha_{2} + \frac{8}{5} \varepsilon_{\perp} C_{s1} + \frac{8}{5} \varepsilon_{\perp} \, \tilde{A}_{2}^{(1,1)} - \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1}^{2}}{2\alpha_{1} + 1} \, A_{1}^{(1,2)} - \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} \alpha_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1} a_{3} \\ &- \frac{4}{3} \frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} (\alpha_{1} + \beta_{2})}{2\alpha_{1} + \beta_{2} + 1} a_{5} - \frac{4}{3} \varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} a_{6} \Big(\frac{\alpha_{1}}{2\alpha_{1} + 1} \log a + \frac{\alpha_{1} + 1}{(2\alpha_{1} + 1)^{2}} \Big) \\ &- \frac{8}{3} \frac{\varepsilon_{\perp}}{2\alpha_{1} + 1} \, A_{1}^{(1,2)} - \frac{8}{3} \frac{\varepsilon_{\perp}}{\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1} a_{3} - \frac{8}{3} \frac{\varepsilon_{\perp}}{2\alpha_{1} + \beta_{2} + 1} a_{5} \\ &- \frac{8}{3} \varepsilon_{\perp} a_{6} \Big(\frac{\log a}{2\alpha_{1} + 1} - \frac{1}{(2\alpha_{1} + 1)^{2}} \Big) - \frac{8}{5} \varepsilon_{a} \alpha_{1} \Big(\frac{C_{s1}}{2\alpha_{1} + 1} + \frac{\tilde{A}_{2}^{(1,1)}}{\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1} \Big) \\ &- 2\varepsilon_{a} \Big(\frac{4}{3} C_{s2} \frac{\alpha_{1}}{2\alpha_{1} + 1} - \frac{4}{15} C_{s1} \frac{\alpha_{1}}{2\alpha_{1} + 1} - \frac{4}{15} \tilde{A}_{2}^{(1,1)} \frac{\alpha_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1} \Big) - \frac{8}{15} \varepsilon_{a} \alpha_{1} \\ &- \frac{4}{15} \varepsilon_{a} \frac{\alpha_{1}^{2}}{2\alpha_{1} + 1} - \frac{4}{15} \varepsilon_{a} \alpha_{1} \Big(\frac{1}{2\alpha_{1} + 1} - \frac{1}{2\alpha_{1} + \beta_{2} + 1} \Big) + \frac{16}{15} \frac{\varepsilon_{a}}{2\alpha_{1} + 1} \\ &+ \varepsilon_{\parallel} \Big(C_{s2}^{2} \frac{2\alpha_{1}^{2}}{2\alpha_{1} + 1} + \frac{2}{5} C_{s1}^{2} \frac{\alpha_{1}^{2}}{2\alpha_{1} + 1} + \frac{2}{5} \left(\tilde{A}_{2}^{(1,1)} \right)^{2} \frac{\alpha_{2}^{2}}{2\alpha_{2} + 1} + \frac{4}{5} C_{s1} \, \tilde{A}_{2}^{(1,1)} \frac{\alpha_{1} \alpha_{2}}{\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1} \Big) \\ &+ \frac{12}{5} \varepsilon_{\perp} \Big(\frac{C_{s1}^{2}}{2\alpha_{1} + 1} + \frac{(\tilde{A}_{2}^{(1,1)})^{2}}{2\alpha_{2} + 1} + 2 \frac{C_{s1} \tilde{A}_{2}^{(1,1)}}{\alpha_{1} + \alpha_{2} + 1} \Big) \Big] \end{split}$$
(4.154)

ただし,式 (4.154) の $ilde{A}_2^{(1,1)} = A_1^{(1,1)}/a^{lpha_1}$ を意味する.

液滴外の電場の自由エネルギーは,

$$\tilde{F}_{\text{out}} \simeq -\frac{\varepsilon_{\text{med}}}{27} \left(\frac{\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}}}\right)^{2} A^{2} E_{0}^{2} a^{2\alpha_{1}+1} + \frac{\varepsilon_{\text{med}}}{6} E_{0}^{2} a^{3} - \delta^{2} A^{2} E_{0}^{2} a^{2\alpha_{1}+1} L_{\text{out}}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}})$$
(4.155)

となる. ただし、式 (4.155) は、一様電場のエネルギーを差し引いたものとなっている. ここで、 $L_{\rm out}(\varepsilon_{\parallel},\varepsilon_{\perp},\varepsilon_{\rm med})$ も誘電率の関数で、

$$L_{\text{out}}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) = \frac{2}{15} \varepsilon_{\text{med}} \left(\frac{\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} - \varepsilon_{\text{med}}}{\varepsilon_{\text{med}}} \right)^{2} + \frac{3}{10} (\tilde{B}_{2}^{(1,1)})^{2} \varepsilon_{\text{med}} + \frac{2}{5} (\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} - \varepsilon_{\text{med}}) \tilde{B}_{2}^{(1,1)} + \frac{2}{9} (\varepsilon_{\parallel} \alpha_{1} - \varepsilon_{\text{med}}) \tilde{B}_{1}^{(1,2)}$$

$$(4.156)$$

と表すことができる.ただし, $\tilde{B}_2^{(1,1)}=B_2^{(1,1)}/a^{\alpha_1+3}$, $\tilde{B}_1^{(1,2)}=B_1^{(1,2)}/a^{\alpha_1+2}$ である.以上の結果をまとめると,系の熱力学ポテンシャル \tilde{F} は,

$$\tilde{F} = \tilde{F}_{d} + \tilde{F}_{d-e} + \tilde{F}_{out}$$

$$\simeq 8\pi Ka - \frac{(\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1} + 2\varepsilon_{med})(\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1} - \varepsilon_{med})}{6(\varepsilon_{\parallel}\alpha_{1} + 2\varepsilon_{med})^{2}} \varepsilon_{med}a^{3}E_{0}^{2}$$

$$+ \delta^{2} \left[\frac{4\pi Ka}{3} - A^{2}E_{0}^{2}a^{2\alpha_{1}+1}L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{med}) + O(E_{0}^{4}) \right] + O(\delta^{4})$$
(4.157)

と書ける. したがって, 式(4.20)の $\alpha(E_0)$ は,

$$\alpha(E_0) = \frac{4\pi Ka}{3} - A^2 E_0^2 a^{2\alpha_1 + 1} L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) + O(E_0^4)$$

$$\tag{4.158}$$

となる. ただし、 $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}})$ は、次のように表される定数である.

$$L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) \equiv L_{\text{d-e}}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) + L_{\text{out}}(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}})$$
(4.159)

第5章 結果および考察

前章では、与えられた δ と E_0 に対して、Euler-Lagrange 方程式と Maxwell 方程式を解いて、配向分布 $\psi(r,\theta)$ と電場分布Eを決定し、この系の熱力学ポテンシャル \tilde{F} を式 (4.157) のように表した。ここでは、この熱力学ポテンシャル(4.157) を用いて、対称性の破れた構造(図 5.1) の安定性を議論する。

5.1 対称性の破れた配向分布と電場分布

前章で得られた配向場

$$\psi(r,\theta) = \theta + \chi_0^{(2)} E_0^2 + (\chi_1^{(0)} + \chi_1^{(2)} E_0^2) \delta + \chi_2^{(0)} \delta^2$$
(5.1)

と静電ポテンシャル

$${}^{\text{in}}V(r,\theta) = (\upsilon_0^{(1)} + \upsilon_1^{(1)}\delta + \upsilon_2^{(1)}\delta^2)E_0$$
 (5.2)

$$^{\text{out}}V(r,\theta) = (u_0^{(1)} + u_1^{(1)}\delta + u_2^{(1)}\delta^2)E_0$$
 (5.3)

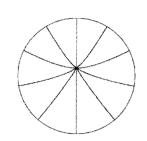
の表式を基にして、対称性の破れたハリネズミ構造における配向分布と電場分布を計算した例を図 5.1 と図 5.2 に示す、図を描くにあたって、第 1.5 節で紹介した実験 [6] で用いた物質の誘電率

$$\varepsilon_{\parallel} = 16, \ \varepsilon_{\perp} = 6, \ \varepsilon_{\text{med}} = 3.6, \ K = 10^{-11} N$$
 (5.4)

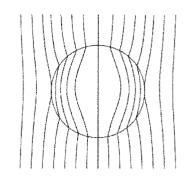
を採用した、また秩序パラメータ δ と液滴の半径aは

$$\delta = 1/7, \ a = 3\mu \text{m} \tag{5.5}$$

に選んだ. 図 5.1 は、電場強度 $E_0 = 2.0 \times 10^5 \text{V/m}$ における (a) 配向分布と (b) 電場分布を示している。そして、さらに強い電場を印加すると、配向分布は図 5.2 のように変化する。

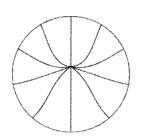


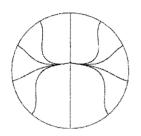
(a):対称性の破れた構造



(b): 液滴内の電場分布

図 5.1: 対称性の破れた構造と電場分布





(a): 電場強度 $E_0 = 6.0 \times 10^5 \, \text{V/m}$ のとき (b): 電場強度 $E_0 = 1.2 \times 10^6 \, \text{V/m}$ のとき 図 5.2: 配向分布の変化

5.2 臨界電場 E_{c1}

前章で求めた熱力学ポテンシャルの式 (4.157), すなわち

$$\tilde{F} = \tilde{F}_0(E_0) + \alpha(E_0)\delta^2 + O(\delta^4)$$
 (5.6)

$$\alpha(E_0) = \frac{4\pi Ka}{3} - \left(\frac{3\varepsilon_{\text{med}}}{(2\varepsilon_{\text{med}} + \varepsilon_{\parallel}\alpha_1)}\right)^2 a^3 L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) E_0^2 + O(E_0^4)$$
 (5.7)

を用いて、対称的なハリネズミ構造 ($\delta=0$) の安定性を議論する。式 (5.6) における秩序パラメータ δ の 2 次の係数 $\alpha(E_0)$ が正ならば、対称性を破る微小な変形 ($\delta\ll1$) に対して対称的なハリネズミ構造は安定であり、 α が負なら不安定である。

2次の係数 $\alpha(E_0)$ の表式 (5.7) を見ると, $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) > 0$ ならば,電場 E_0 の大きさによって $\alpha(E_0)$ の符号が変化し得ることがわかる.すなわち,式 (5.7) において E_0 の 4 次以上の項を無視すると,

$$E_{\rm c1} \equiv \frac{\varepsilon_{\parallel}\alpha_1 + 2\varepsilon_{\rm med}}{3a\varepsilon_{\rm med}} \sqrt{\frac{4\pi K}{3L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med})}}$$
 (5.8)

で定義される臨界電場 E_{c1} より小さい電場 E_0 では $\alpha>0$ であり, $E_0>E_{c1}$ ならば $\alpha<0$ になる。そして,式 (5.7) の E_0^4 以上の項の値が第一項 $4\pi Ka/3$ に比べて十分に小さいならば, E_0 の値がある臨界値を越えると α の符号が正から負へ変わるという結果は依然として成立

する. ただし, 臨界電場 E_{c1} の値は式 (5.7) における $O(E_0^4)$ の項による補正を受ける. この補正が小さいと仮定すると, $E_0 < E_{c1}$ では対称ハリネズミ構造は安定であり, $E_0 > E_{c1}$ では不安定であるという結果を得る.

もしも、 $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}}) < 0$ ならば、式 (5.7) において $O(E_0^4)$ の項が無視できるほどの電場の範囲ではつねに $\alpha(E_0) > 0$ となり、対称なハリネズミ構造は安定であるといえる.

以上の議論は次のようにまとめられる。 $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{med}) > 0$ となる誘電率をもつ物質に臨界電場 E_{c1} より強い電場を印加すると、非対称なハリネズミ構造 $(\delta \neq 0)$ が対称ハリネズミ構造 $(\delta = 0)$ よりも安定となる。

5.3 $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}})$ の符号

5.2 節で述べたように,電場をかけることによって非対称ハリネズミ構造が安定になるかどうかは,式 (4.159) の $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med})$ の符号にかかっている.液晶の誘電率 ε_{\parallel} , ε_{\perp} や媒質の誘電率 $\varepsilon_{\rm med}$ の値によって $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med})$ の値がどのように変わるのかを計算した結果を示すと,図 5.3 のようになる.ただし,横軸を $\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}$,縦軸を $\varepsilon_{\rm med}/\varepsilon_{\parallel}$ とし, $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med})/\varepsilon_{\parallel}$ の値をカラー表示で表している.また,図 5.4 は $\varepsilon_{\rm med}/\varepsilon_{\parallel}=0.225$ での $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med})/\varepsilon_{\parallel}$ 振舞いを表したものである.今回の解析では,液晶の誘電率異方性を $\varepsilon_{\parallel}-\varepsilon_{\perp}>0$ としているので, $0 \le \varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel} \le 1$ となる.図 5.3 における破線は L=0 の等高線であり,破線より右の領域では,

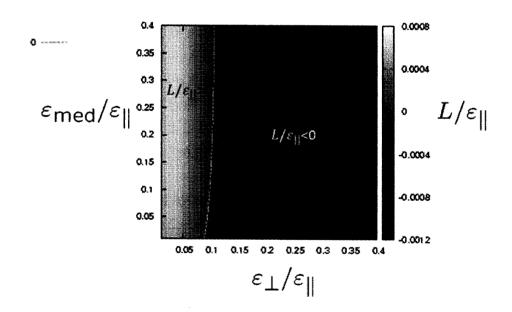


図 5.3: $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\text{med}})$ の符号の誘電率依存性

 $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med})/\varepsilon_{\parallel})$ の符号は負となり、左の領域では正である. $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\rm med}) > 0$ の物質では、対称性の破れた構造が電場によって安定化する. 図 5.3 の結果によると、液晶の誘電率異方性が大きい系 $(\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel})$ が小さい) において対称性の破れが起こり得るといえる. しかし、第 1.5 節

で紹介した実験 [6] で用いた物質の誘電率 (式 5.4) の場合では $\varepsilon_{\perp}/\varepsilon_{\parallel}=0.375$, $\varepsilon_{\rm med}/\varepsilon_{\parallel}=0.225$ であり, $L(\varepsilon_{\parallel},\varepsilon_{\perp},\varepsilon_{\rm med})/\varepsilon_{\parallel}$ の符号は負となる.したがって,ハリネズミ構造から非対称ハリネズミ構造への相転移は起こらないことが,図 5.3 から分かる.

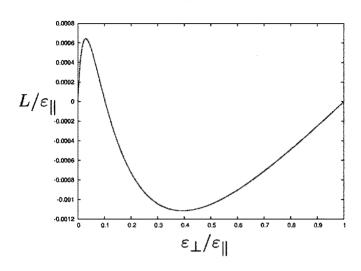


図 5.4: $arepsilon_{
m med}/arepsilon_{
m \parallel}=0.225$ での $L/arepsilon_{
m \parallel}$ の振舞い

5.4 相転移

ここでは、 $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{med}) > 0$ の場合について、電場によって誘起される液晶構造の相転移を議論する。相転移のランダウ理論によると、自発的対称性の破れを伴う相転移の特性は、熱力学ポテンシャルを秩序パラメータ δ で展開したときの 4 次の係数 $\beta(E_0)$ の符号に依存する。まず $\beta(E_0) > 0$ の場合を考える。いま、2 次の係数 α の符号は、 $E_0 < E_{c1}$ のとき $\alpha > 0$ で、 $E_0 > E_{c1}$ のとき $\alpha < 0$ であることに注意すると、熱力学ポテンシャルの形状 (δ の依存性) は電場 E_0 の強さによって図 5.5 のように変化することが分かる。したがってこの場合は、臨界電場 $E_0 = E_{c1}$ において、対称ハリネズミ構造から、中心のずれたハリネズミ構造への 2 次相転移が起こる (δ の値は連続的に変化する)。

次に β <0の場合を考える.このとき,展開の6次の係数が正であると仮定する(正でなければ,熱力学ポテンシャルは最小値をもたないので).この場合は,電場 E_0 が増加して α が減少すると,熱力学ポテンシャルは図5.6に示すように変化する.したがって, E_{c1} よりも小さな電場 E'_{c1} において,ハリネズミ構造から中心のずれたハリネズミ構造への1次相転移が起こる(δ の値は不連続に変化する).

このことから分かるように相転移の種類を決めるには、4次の係数 $\beta(E_0)$ を求める必要がある。 $\beta(E_0)$ を決めるには、展開係数 $\chi_j^{(i)}$ をより高次の項まで求めなくてはならない。実は、 $\chi_2^{(2)}$ に対する微分方程式を解くことを試みたが、手におえなくて断念した。 $\chi_3^{(2)}(r,\theta)$ や $\chi_4^{(2)}(r,\theta)$ を決めることはさらに困難である。したがって本研究では、ハリネズミ構造の自発的対称性の破れを伴う相転移が 1 次相転移なのか 2 次相転移なのかを明らかにすることは

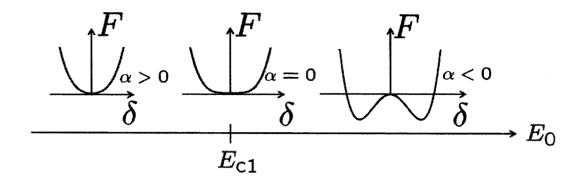


図 5.5: 二次相転移の場合の電場による自由エネルギーの変化

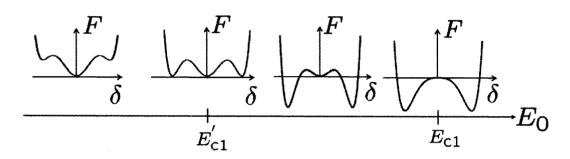


図 5.6: 一次相転移の場合の電場による自由エネルギーの変化

出来ない。また、 $\beta(E_0)$ が分からないと、 $(\alpha < 0$ の場合に) 熱力学ポテンシャルの最小点を決めることはできないので秩序パラメータ δ の E_0 依存性を計算することもできない。とはいえ、L>0 の物質では電場の印加によって対称性の破れるハリネズミ構造への相転移が起きることは間違いない。

序論で述べたように,実験的にはハリネズミ型液晶液滴に静電場を印加すると,ハリネズミ型配向から,赤道上に特異点の連なった構造へと一次相転移する.本研究では,対称ハリネズミ構造から非対称ハリネズミ構造への二次相転移を予想し,非対称ハリネズミ構造の安定性を解析したが,図 5.3 から分かるように実験で用いられた物質のパラメータ $\varepsilon_{\parallel}=16, \varepsilon_{\perp}=6, \varepsilon_{\mathrm{med}}=3.6$ では $L(\varepsilon_{\parallel}, \varepsilon_{\perp}, \varepsilon_{\mathrm{med}})<0$ となり,自発的対称性の破れを経ずに対称ハリネズミ構造から軸対称構造へ一次相転移すると結論できる.

第6章 まとめと今後の課題

6.1 まとめ

ハリネズミ型液晶液滴に静電場を印加したとき,静電場中の液晶液滴の実験で見られる中心のずれた構造(図 1.12)が自発的対称性の破れを伴う二次相転移によるものではないか

と予想し、この中心のずれた構造(図 4.1)の安定性の解析を Landau 理論を用いて行なった。 その結果、対称ハリネズミ構造から非対称ハリネズミ構造への相転移が起きる誘電率の範囲を見出すことに成功した。

6.2 今後の課題

本研究では、秩序パラメータ δ と電場強度 E_0 を展開パラメータとする摂動展開を用いることで中心のずれたハリネズミ構造の安定性の解析を行ない、自発的対称性の破れが起こり得る誘電率の範囲を見出した。しかし δ^2 、 E_0^2 までの範囲で展開したため、自由エネルギーを秩序パラメータ δ で展開したときの4次の係数 $\beta(E_0)$ を決めるに至らなかった。このため、 δ の電場依存性や相転移の次数を決めることができない。この δ の電場依存性や相転移の次数を求めるには、 δ^4 まで展開し、4次の係数 $\beta(E_0)$ を決める必要がある。

謝辞

本研究の進行にあたり、研究対象の選定から手法の検討、閉塞の打破に至るまで枚挙に いとまのない多大なるご尽力を頂きました佐々木一夫教授に対し、ここに深く感謝の意を 示します。またゼミ等において数多くの有益なアドバイスを頂きました佐々木志剛助教、林 久美子助教に感謝いたします。

本論文の審査にあたり、審査員として多数の貴重なご助言を下さいました藤原巧教授、高橋正彦教授、宮嵜博司准教授に感謝いたします。とりわけ予備審査にて各位より提示されました実験的・応用的な議論は、とかく計算機上・紙面上に束縛されがちな平常の研究姿勢を省みるに良い契機となりました。

コンピュータの苦手な私にコンピュータおよびプログラムの知識を教えて下さった D3 の中川健氏、同輩の渡部司也氏に感謝いたします.

最後に,三年間の研究生活において公私にさまざまな扶助を頂きました研究室の各位に 感謝の意を表し,本論文の締めとさせて頂きます.

参考文献

- [1] 吉野勝美, 尾崎雅則: 液晶とディスプレイ応用の基礎(コロナ社, 1994)
- [2] 竹添秀男,渡辺順次:「液晶・高分子入門」(掌華房,2004)
- [3] N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa: J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2923 (2005)

- [4] S. Candau, P. Leroy and F. Debeauvais: Molecular Crystals and Liquid Crystals 23, 283 (1973)
- [5] A. M. Parshin, V. G. Nazarov, V. Ya. Zyryanov, V. F. Shabanov: Crystallography Report, 54, 1191 (2009)
- [6] A. V. Koval'chuk, M. V. Kurik, O. D. Lavrentovich, and V. V. Sergan: Sov. Phys. JETP 67, 5 (1988)
- [7] J. Fergason: SID Int. Symp., Digest. Techn. Papers, 16, (1985)
- [8] J. W. Doane: N. A. Vaz, B-G. Wu, and S. Zummer: Appl. Phys. Lett. 48, 269 (1986)
- [9] P. S. Drzaic: J. Appl. Phys. 60, 2142 (1986)
- [10] M. V. Kurik, A. V. Koal'chuk, O. D. Lavrentovich, and V. V. Sergan: Ukr. Fiz. Zh. 32, 1211 (1987)
- [11] エリ・ランダウ、イェ・リフシッツ: 「電磁気学1」(東京図書、1962)
- [12] P. G. de Gennes, and J. Prost: *The Physics of Liquid Crystals*, Second Edition (Clarendon, Oxford, 1993)
- [13] エリ・ランダウ, イェ・リフシッツ: 「統計物理学上」(岩波書店, 1980)
- [14] エリ・ランダウ, イェ・リフシッツ: 「統計物理学下」(岩波書店, 1980)
- [15] E. Dubois-Violette and O. Prodi: J. de Physique 30, C4-57 (1969)
- [16] N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa: J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 2923 (2005)
- [17] N. Murazawa, S. Juodkazis, S. Matsuo, and H. Misawa: Small 1, 656 (2005)
- [18] E. Brasselet, N. Murazawa, S. Juodkazis, and H. Misawa: Phys. Rev. E 77, 041704 (2008)
- [19] E. Brasselet and S. Juodkazis, Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 18, (2009)
- [20] 町田佳輔:東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻修士学位論文 (2009)