

液晶高分子ネットワークにおける弾性相互作用

京大 理 内田 就也 (Nariya Uchida)

1 Introduction

液晶高分子エラストマー及びゲルは液晶高分子を架橋して作られるネットワークで、等方(I)相・ネマティック(N)相・スメクティックA相およびカイラル秩序を持ついくつかの相が実現されている[1]. ここで扱うネマティックエラストマー及びゲルは、大別して、配向(ディレクター)が局所的にのみ揃っている polydomain と巨視的に揃っている monodomain の2つの状態を取る(ここでドメインとは配向の相関距離程度の大きさの領域を指す概念で、明確な境界を持つものではない. 図4参照). polydomain 状態は等方相において高分子メルトを架橋した後 I-N 転移温度以下に持って行くことで自然に実現される. 配向の相関距離は典型的には数ミクロンである. これは熱力学的な平衡状態と考えられており、その成因としては、架橋の効果が配向を無秩序化させるランダム場として働くため texture の coarsening が止められているという説がある. polydomain 状態にある試料を引き延ばすことで monodomain 状態を作ることができるがこの変化は可逆的である. 外部ストレスを与えないで monodomain 状態を実現

するには nematic 相にあるメルトを、強い磁場下での架橋 [2] や 2 段階架橋 [3] などの特殊な方法で配向を揃えて架橋する必要がある。

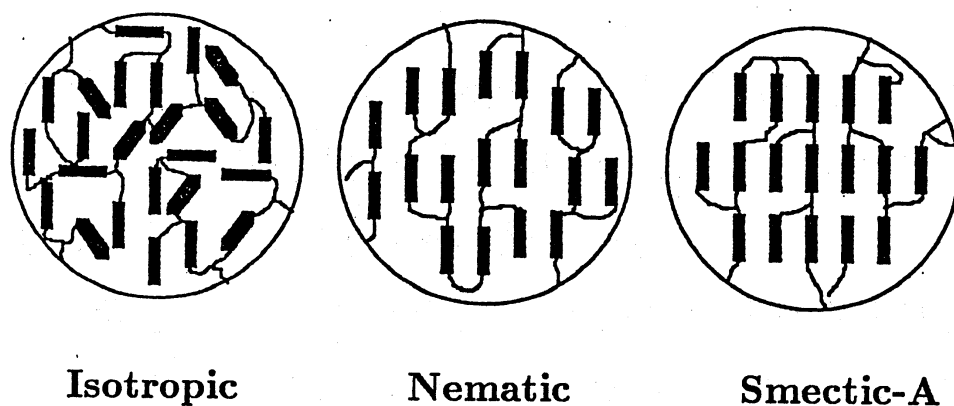


図 1. 液晶ネットワークの概念図

ネマティックエラストマー及びゲルは理論的には配向自由度と並進自由度の結合したユニークな系であり、monodomain 状態についてはすでに多くの研究がある。最初に de Gennes [4] が I-N 転移に伴う自発的変形を予測した。ディレクターに平行な伸長が実験的に観察されており、その大きさは側鎖型の系では 10^{-1} 、主鎖型の系では 1 のオーダーである。Warner ら [5] は Kuhn の古典的なアフィン変形理論を拡張したモデルを作った。このモデルは、微小変形を仮定しない、架橋時の条件 (温度、特に相) による違いを記述できる、各パラメーターが分子論的なモデルから計算できる、などの点で一般性が大きい。一般にディレクターは変形に応じて自由エネルギーを最小化するように回転するが、このモデルによると外部ストレスを必要としないような変形のクラスが存在する。これは実験的にはストライプ不安定

性として観測されている [6, 7].

2 polydomain : 実験

一方 polydomain については最近になって詳しい実験が行われるようになった. Clarke ら [8, 9] は側鎖型の系について伸長下での力学応答および配向場の構造を観察した. それによると応力-伸長曲線は伸長が小さい所で低いプラトーを示す. 伸長を大きくしていくとディレクターは伸長軸方向に平行な向きに次第に揃って行く. 平均配向が飽和した辺りから応力曲線は急な立ち上りを示す. 同様の力学応答は主鎖型の系でも観察されている [10]. このような、配向がばらばらで応力の異常に小さい領域から配向がマクロにほぼ揃った領域へのクロスオーバーは polydomain-monodomain (以下 P-M) transition と呼ばれている.

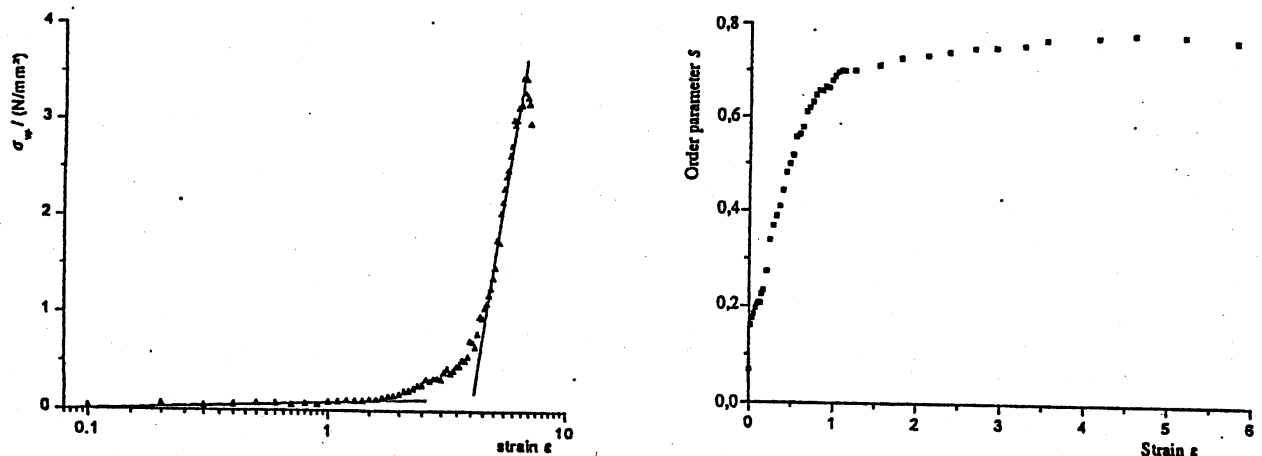


図2. 伸長-応力曲線と平均配向 $\overline{\cos 2\theta}$

(θ はディレクターと伸長方向のなす角度) [10]

Clarke ら [8, 9] は薄膜試料を使って偏極光散乱を行った．薄膜を xy 平面内にあるものとし、伸長軸を x 軸とする． x 軸方向に偏極した光を試料に垂直に入射させた場合の散乱光の、 y 軸方向に偏極した成分の強度 $I(\mathbf{q})$ を図に示す． q_x 軸と q_y 軸の上にピークを持つ "four-leaf clover" 状のパターンが見られる．伸長に垂直な方向 (q_y 軸方向) により強いピークが見られる．

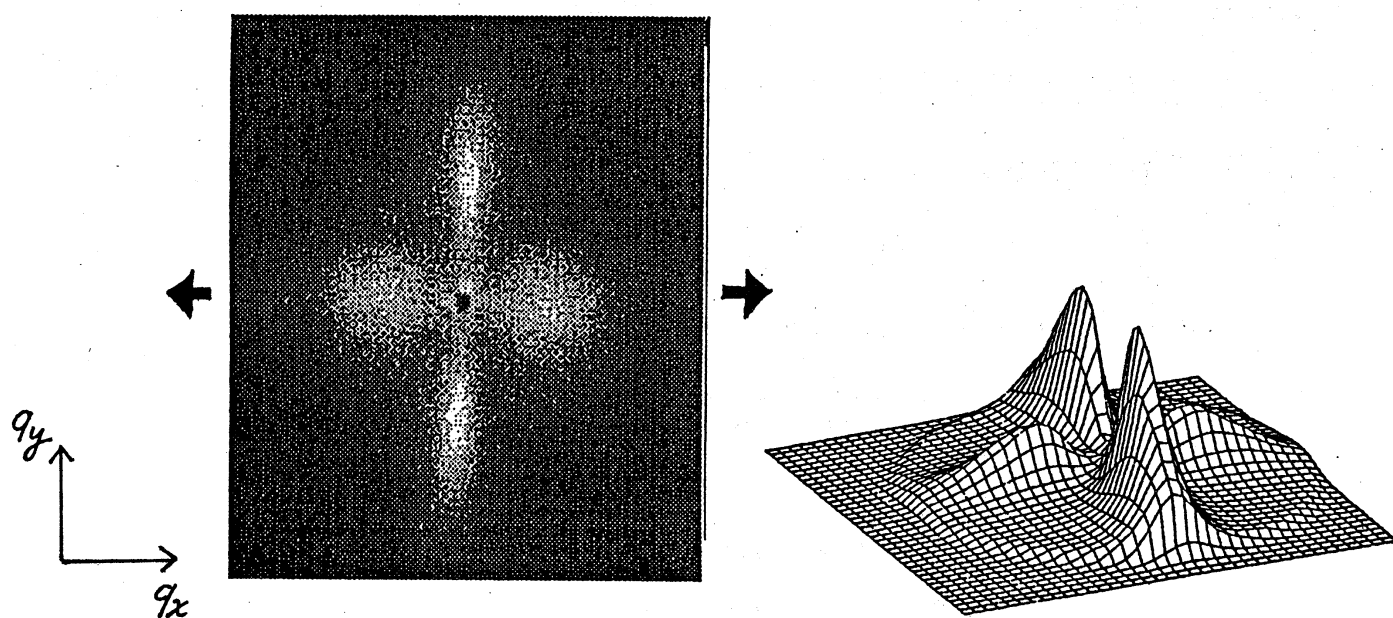


図 3．偏極光散乱強度 [9]

3 基本的描像

P-M transition の従来 of 描像としては、向きをばらばらにしようとするランダム場と向きを揃えようとする外部ストレスのつりあいで起こるという説がある [8, 11]．しかし I-N 転移による自発的変形を考慮すると次のような描像の方が自然であろうと思

われる．I 相で架橋されたネットワークを N 相に持って行くと各部分がその場所でのディレクターに平行に伸びようとする．試料が全体として変形しないよう周囲を固定されていれば、各部分がすべて同じ方向に伸びることはできないため、ディレクターの向きをばらばらにすることによって違う方向に伸びようとする (polydomain)．一方試料全体を十分伸ばせば、その中で各部分が同じ方向に伸びることができるようになる (monodomain)．P-M transition は大まかにはこのように解釈されると考える．このような弾性効果の具体的な解析は次節で述べる．一方、弾性効果だけでは polydomain 状態でのドメインの特徴的なサイズが決まらないため、ランダム場も取り入れたモデルを考え、数値シミュレーションを行った．5 節でその結果について述べる．

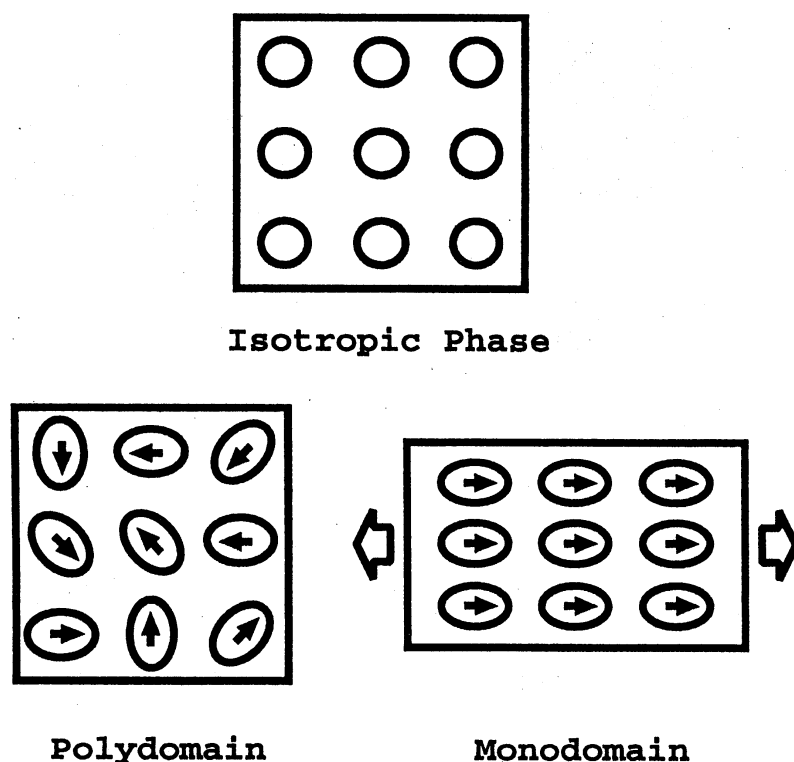


図 4 . P-M transition の描像

4 弾性相互作用

4.1 モデル

まず I-N 転移を記述する Ginzburg-Landau 型モデルに基づいて配向場と弾性場の結合から生じるオーダーパラメーター間の長距離弾性相互作用を調べる [12]. I-N 転移のオーダーパラメーターはテンソル $Q_{ij} = S(n_i n_j - \frac{1}{d}\delta_{ij})$ である (d は空間次元. また 2 軸性効果を無視する). 変形前および変形後の物質点の位置座標を r_i^0, r_i として変形テンソル $\Gamma_{ij} = \partial r_i / \partial r_j^0$ および対称変形テンソル $W_{ij} = \Gamma_{ik}\Gamma_{jk}$ を定義する. 全自由エネルギーを $F = F_L + F_{el}$ と書く. F_L は単純化した Landau-de Gennes 自由エネルギー

$$F_L = \int d\mathbf{r} \left[\frac{A}{2} \text{Tr} Q^2 + \frac{B}{3} \text{Tr} Q^3 + \frac{C}{4} (\text{Tr} Q^2)^2 + \frac{M}{2} (\nabla Q)^2 \right], \quad (1)$$

$$A = a(T - T^*), \quad (2)$$

である. 3 次の項のため実際の I-N 転移は弱い 1 次転移であるが、簡単のため以下ではこれを無視する. (1) の最後の項は Frank 弾性に相当している. F_{el} はゴム弾性の自由エネルギーで

$$F_{el} = \frac{\mu}{2} \int d\mathbf{r} (\text{Tr} W - \alpha Q : W), \quad \mu = k_B T \nu_0, \quad (3)$$

の形を仮定する. ν_0 は有効的な架橋点密度で、第 1 項は古典的なアフィン変形理論から予想される形である. 無次元の結合定数 α は $\alpha S < d/(d-1)$ を満たすことが系の安定性 (F_{el} が下に有界) の必要条件となる. 一般にはテンソル間の結合定数はテンソルであるが、ここでは等方的な状態での架橋を仮定しているので対称性より α はスカラーであるとしてよい. なお上の F_{el}

は、 $S = (\text{定数})$ とすると Warner らのモデル (等方的架橋の場合) と等価であることが示せるため、I-N 転移点から離れた nematic 相の記述にも用いることができる。

次に、与えられた配位 $\{Q_{ij}\}$ に対する力学的つり合いの状態を求める。変形を空間平均 $\bar{\Gamma}_{ij}$ とそれからの変位 $u_i = x_i - \bar{\Gamma}_{ij}x_j^0$ とに分けて考える [13]。平均の変形は外から制御される量であり、 x 軸方向の単軸的な伸長

$$\{\bar{\Gamma}_{ij}\} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_d \end{bmatrix}, \quad \lambda_2 = \cdots = \lambda_d = \left(\frac{1}{\lambda_1}\right)^{1/(d-1)}$$

を仮定する。エラストマーでは体積変化は無視できるので $\det \bar{\Gamma} = 1$ とした。また歪み $\nabla \mathbf{u}$ は微小量 ($\ll 1$) として体積変化がない条件 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ を課す。 F_{el} を $\nabla \mathbf{u}$ について展開し、 Q と $\nabla \mathbf{u}$ について合わせて 2 次まで取ると次の形になる。

$$F_{el} = \frac{\mu}{2} \int d\mathbf{r} \bar{W}_{ij} [(\partial_i u_k)(\partial_j u_k) - \alpha Q_{ij} - 2\alpha Q_{ik} \partial_j u_k] + (\text{定数}) \quad (4)$$

力学的つり合いの条件 $\delta F / \delta \mathbf{u} = 0$ を拘束条件 $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ の下で解くことで与えられた場 Q に伴う変位 $\mathbf{u}$ を求めることができる。Fourier 成分で表すと、

$$u_i(\mathbf{q}) = -\sqrt{-1} \cdot \alpha (\delta_{ij} - q_i q_j / q^2) \bar{W}_{kl} q_k Q_{lj}(\mathbf{q}) / (\bar{W}_{mn} q_m q_n).$$

実空間で $\nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \mathbf{K}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') : Q(\mathbf{r}')$ の形に書くならば、 $\mathbf{K}(\mathbf{r})$ は一定の $\mathbf{r}$ の向きにおいて $|\mathbf{r}|^{-d}$ に比例する。これを (4) に代入するとつり合い状態での弾性自由エネルギーが Q の汎関数とし

て表される．その結果は α について 2 次のオーダーまで正しい．最も簡単な、2 次元系で伸長がない ($\lambda_1 = 1$) 場合の式を示す． $\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta)$, $\mathbf{q} = q(\cos \phi, \sin \phi)$ とおき、 Q の独立な 2 つの自由度として $Q_{xx} = (S/2) \cos(2\theta)$, $Q_{xy} = (S/2) \sin(2\theta)$ を取る．さらに波数空間での変数変換

$$Q_1(\mathbf{q}) = \sin(2\phi)Q_{xx}(\mathbf{q}) - \cos(2\phi)Q_{xy}(\mathbf{q}) \quad (5)$$

$$Q_2(\mathbf{q}) = \cos(2\phi)Q_{xx}(\mathbf{q}) + \sin(2\phi)Q_{xy}(\mathbf{q}) \quad (6)$$

を行なうと

$$F_{el} = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2 \int_{\mathbf{q}} |Q_1(\mathbf{q})|^2 \quad (7)$$

となる．以下主に 2 次元の場合を考える．

4.2 等方相での揺らぎ

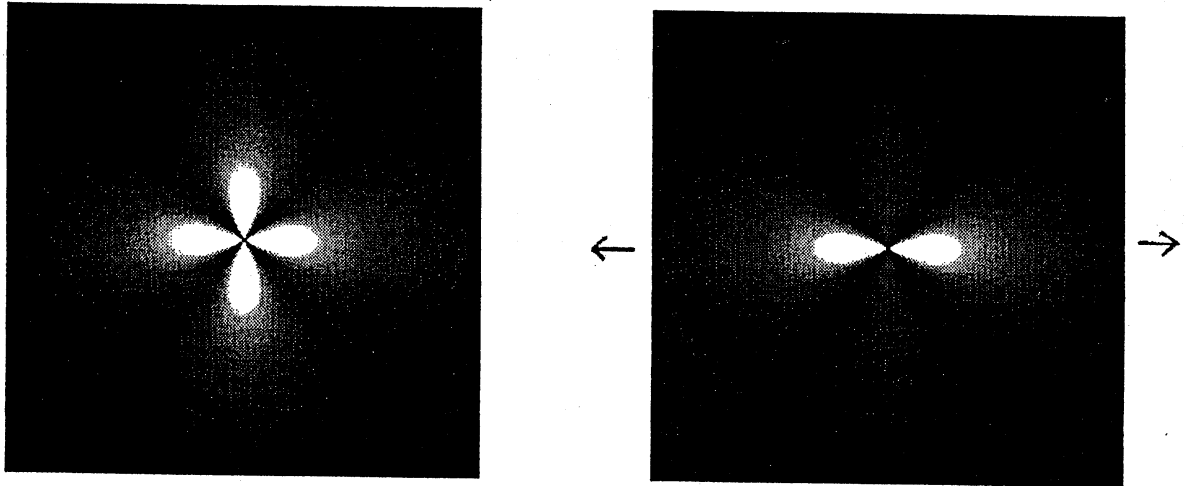
等方相で自由エネルギーを調和近似すると Q_1 と Q_2 を基準モードとして

$$F \cong \int_{\mathbf{q}} \left[(A - \mu\alpha^2/2 + Mq^2)|Q_1(\mathbf{q})|^2 + (A + Mq^2)|Q_2(\mathbf{q})|^2 \right] \quad (8)$$

となる．温度を下げていくと初めに Q_1 が $T = T_R = T^* + \mu\alpha^2/2a$ で不安定化する．転移温度のシフト $\Delta T = \mu\alpha^2/2a$ は主鎖系で 1 度、側鎖系で 10^{-2} 度のオーダーである．偏極光散乱強度は

$$I(\mathbf{q}) = \langle |Q_{xy}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \cos^2(2\phi) \langle |Q_1(\mathbf{q})|^2 \rangle + \sin^2(2\phi) \langle |Q_2(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (9)$$

と書かれる． $T > T_R$ では $\langle |Q_1(\mathbf{q})|^2 \rangle > \langle |Q_2(\mathbf{q})|^2 \rangle$ であるため $\phi = (n/2)\pi$ ($n = 0, 1, 2, 3$) のまわりで強度が大きくなる (図 5)．また x 軸方向の伸長下では q_x 軸方向に強度がより大きくなる．



伸長なし

伸長あり ($\lambda_1 = 1.2$)

図 5. 転移点直上での散乱強度

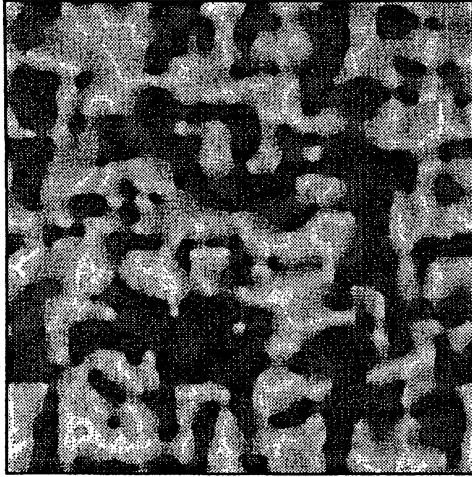
4.3 ネマティック相 : Phase Ordering のカイネティクス

次に $T < T_R$ に急冷した系のカイネティクスをモデル A 型の発展方程式

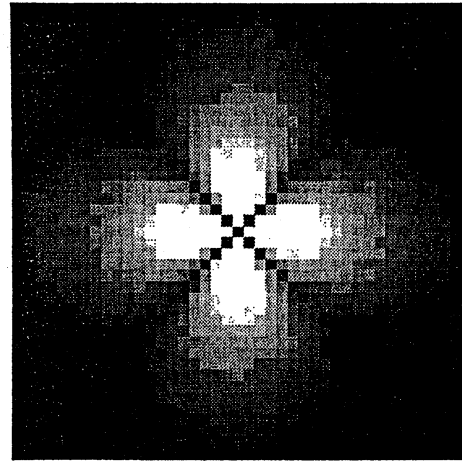
$$\frac{\partial}{\partial t} Q_{ij} = -\Lambda \frac{\delta}{\delta Q_{ij}} (F_L + F_{el}) \quad (10)$$

を用いて考える．配向の相関関数を $G(\mathbf{r}) = \langle Q_{ij}(\mathbf{r}) Q_{ij}(0) \rangle$ 、相関距離 $R = R(t)$ を $G(R)/G(0) = 1/2$ で定義する．深い急冷 $|T - T_R| \gg \Delta T$ では弾性効果は初期の線形成長率には影響しない．(10) の数値シミュレーションの結果、 $S \sim (\text{定数})$ となる非線形領域においても弾性効果は $R(t)$ の成長則にはほとんど影響せず $R(t) \propto t^\beta$, $\beta \sim 0.4$ となった．成長則に弾性効果が効かないことは、次元解析によると Frank 弾性エネルギーが M/R^2 のように R に依存するのに対して弾性自由エネルギーは $\mu\alpha^2$ の程度でほぼ一定であることから理解される．また $R \gtrsim R_c = \sqrt{M/\mu\alpha^2}$

となると弾性自由エネルギーが Frank 自由エネルギーより大きくなるため、式 (7) から再び $\langle |Q_1(\mathbf{q})|^2 \rangle > \langle |Q_2(\mathbf{q})|^2 \rangle$ となり、偏極光散乱強度 () の異方性が生じると予想でき、実際確認された (図 6) .



実空間イメージ $Q_{xy}(\mathbf{r})$



散乱強度 $I(\mathbf{q})$

図 6 . phase ordering の途中にある系

なお典型的な実験値 $M \sim 10^{-11}\text{N}$, $\mu \sim 10^5\text{J/m}^3$, $\alpha \sim 0.1$ からは $R_c \sim 0.1\mu\text{m}$ となる. 実際の polydomain では phase ordering は $R(\text{final}) \sim 1\mu\text{m}$ で止まるがこのとき $R > R_c$ になっていることが分かる.

4.4 ネマティック相：ディレクターの座屈不安定性

次に I-N 転移点から十分離れた nematic 相においてディレクターの向きが一様な状態の安定性を調べるため $S = 1$, $\mathbf{n} = \mathbf{e}_x + \delta\mathbf{n}$ ($\mathbf{e}_x$ は x 軸の向きの単位ベクトル) とおいて $\delta\mathbf{n}$ について線形安

定性解析を行なう．弾性自由エネルギーは

$$F_{el} = F_1 + F_2 + (\text{定数}), \quad (11)$$

$$F_1 = \frac{1}{2}\mu\alpha(\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \int_{\mathbf{q}} |\delta \mathbf{n}(\mathbf{q})|^2, \quad (12)$$

$$F_2 = -\frac{1}{2}\mu\alpha^2 \int_{\mathbf{q}} \left[\lambda_2^2 + (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \hat{q}_x^2 \right]^{-1} \cdot \left[\left\{ \lambda_2^4 - (\lambda_1^2 + \lambda_2^2)^2 \hat{q}_x^2 \right\} |\hat{\mathbf{q}} \cdot \delta \mathbf{n}(\mathbf{q})|^2 + \lambda_1^4 \hat{q}_x^2 |\delta \mathbf{n}(\mathbf{q})|^2 \right] \quad (13)$$

と書ける． F_1 は安定化させる働き、 F_2 は逆の働きをする．これより、 $\alpha < 1$ かつ

$$\lambda_1 > \lambda_c = (1 - \alpha)^{-(d-1)/2d} \quad (14)$$

の場合に限り向きの一様に揃った状態は安定であることが示せる．閾値 λ_c においては q_x 軸に平行な波数ベクトルを持つモードのみが不安定となる．この不安定性は波数ベクトルの方向に依存するがその大きさは選択しない．この不安定性が polydomain 状態において配向をばらばらにしている主な原因であると考ええる．なお異方的に配向した状態では外力を加えないでも自発的な伸長が生じる．向きが一樣な場合を仮定するとその大きさは

$$\lambda_s = \left(\frac{1 + d^{-1}\alpha}{1 - (1 - d^{-1})\alpha} \right)^{(d-1)/2d} \quad (15)$$

である． $\lambda_s < \lambda_c$ であることから向きが一樣な状態は伸長的な外力を加えない限り不安定であることが分かる．一方 nematic 相で架橋された monodomain では架橋条件がディレクターの向きを安定化させる外場の役割を果たし、不安定性の閾値は $\lambda_c = 1$ となる (ストライプ不安定性)[14]．

5 ランダム場モデル

5.1 自由エネルギー

polydomain のできる原因として、Terentjev ら [8, 11, 15] は剛体棒的な形状を持つ架橋分子が配向をランダム化させるような有効的なポテンシャルを及ぼすと仮定し、現象論的な自由エネルギー

$$F_{RF} = -P \int d\mathbf{r} \sum_s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_s) (\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (16)$$

を考えた。ここで $\mathbf{m}$ はランダムな向きをもつ単位ベクトルの場、 $\mathbf{r}_s$ はランダム場の作用点である。

これを先の弾性自由エネルギーと合わせたモデルによる 2 次元系の数値シミュレーションを行なった。全自由エネルギーは

$$F = F_F + F_{el} + F_{RF}, \quad (17)$$

$$F_F = \frac{M}{2} \int d\mathbf{r} (\nabla \mathbf{n})^2, \quad (18)$$

$$F_{el} = \frac{\mu}{2} \int d\mathbf{r} (\text{Tr} \mathbf{W} - \alpha \mathbf{Q} : \mathbf{W}), \quad \mathbf{Q} = \mathbf{n} \mathbf{n} - \frac{1}{d} \mathbf{I} \quad (19)$$

$\mathbf{n}$ に対する Langevin 方程式により平衡状態をシミュレートした。

5.2 相関関数と相関距離

ディレクター $\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta)$ の相関関数

$$G(|\mathbf{r}|) = \langle \cos 2[\theta(\mathbf{r}) - \theta(0)] \rangle \quad (20)$$

と $G(R)/G(0) = 1/2$ で定義される相関距離 R を考える。格子間隔を距離の単位とする。また外場 (伸長) がない場合を考える。

(1) 過去の研究 (弾性効果がない場合)

● Imry-Ma の議論 [16]

その中で配向の揃った大きさ R の領域には $N \sim R^d$ 個の格子点がある. ランダム場を摂動と考えると自由エネルギー密度へのランダム場の寄与は $\sim P/\sqrt{N}$ である. これを Frank 弾性の寄与 $\sim M/R^2$ と等しいと置くと $R \sim (M/P)^{2/(4-d)}$ と見積もられる. また相関関数は $G(r) \propto \exp[-(r/R)^{4-d}]$ とされる.

● Monte-Carlo シミュレーション

Yu ら [15] は中間的なランダム場の強さに対して $R \sim R_0 \exp(-P/P_0)$ かつ $G(r) \propto \exp(-r/R)$ となることを数値的に示した.

(2) Langevin シミュレーションの結果

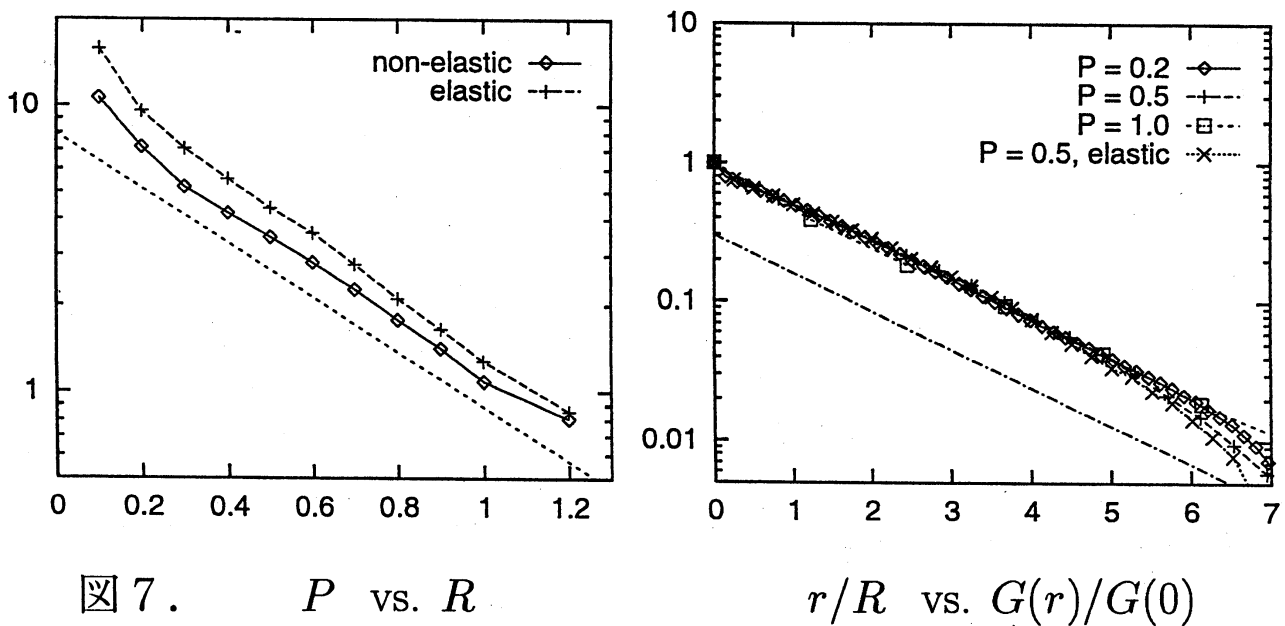
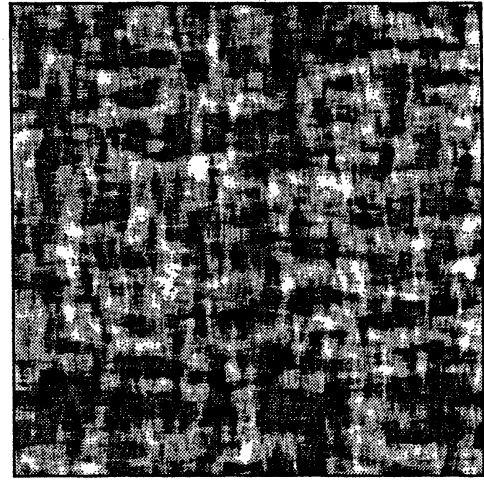
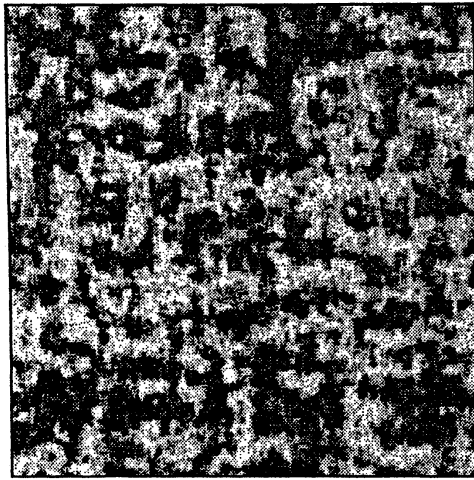


図 7. P vs. R r/R vs. $G(r)/G(0)$

R と $G(r)$ の定性的な振舞いは上述の Monte-Carlo シミュレーションの結果と一致する. 弾性効果は R を大きくするがこれらの振舞いは変えない ($F_{el} \sim F_F$ の場合). しかし指数関数的な減衰の理論的根拠はない.

5.3 2 次元的構造

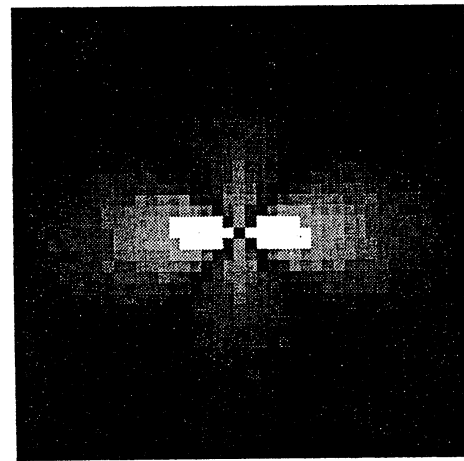
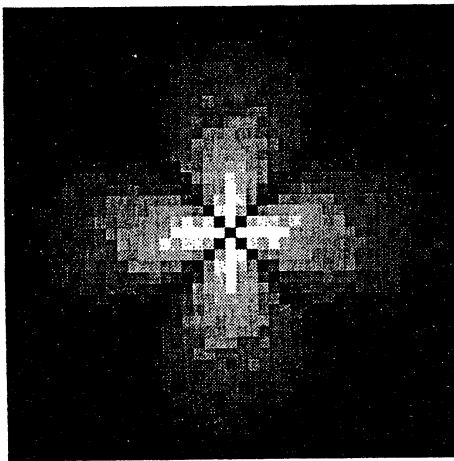


$$(\alpha/2)Q_{xy} = \alpha/4(\sin 2\theta)$$

$$U_{xy} = \frac{1}{2}(\partial_x u_y + \partial_y u_x)$$

図 8. 実空間イメージ (伸長なし)

弾性ストレス $\sigma_{ij} = \mu(2U_{ij} - \alpha Q_{ij})$ を局所的に小さくするような弾性場の構造が見られる. ($\overline{\sigma_{ij}^2} = \mu^2 \alpha^2 \overline{Q_2^2}$ であることが示せる.)



伸長なし

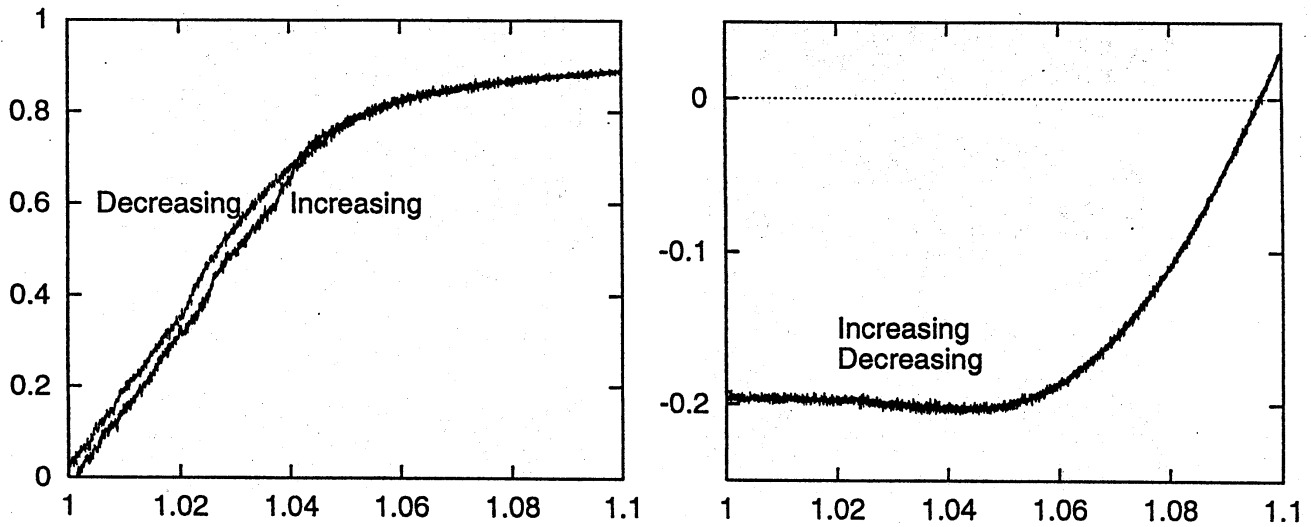
伸長あり ($\lambda = 1.2$)

図 9. 偏極光散乱強度

実験との不一致点

- q_x, q_y 軸に沿って $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ とすると単調増加.
- 伸長方向に平行な方向 (q_x 軸方向) に強度がより大きい.

5.4 polydomain-monodomain (P-M) transition

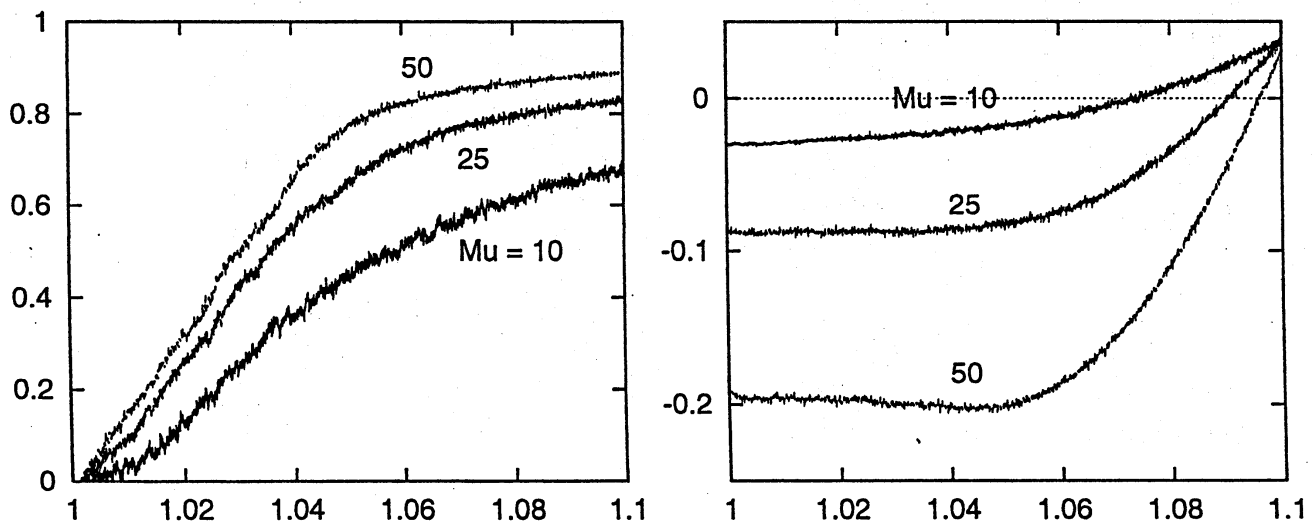


伸長 λ_1 vs. 平均配向 $\overline{\cos 2\theta}$

λ_1 vs. 弾性自由エネルギー F_{el}

図 10. 力学的応答と配向

弾性ストレスがほぼ 0 のプラトーと配向が飽和した後の急激な増加が確認された。

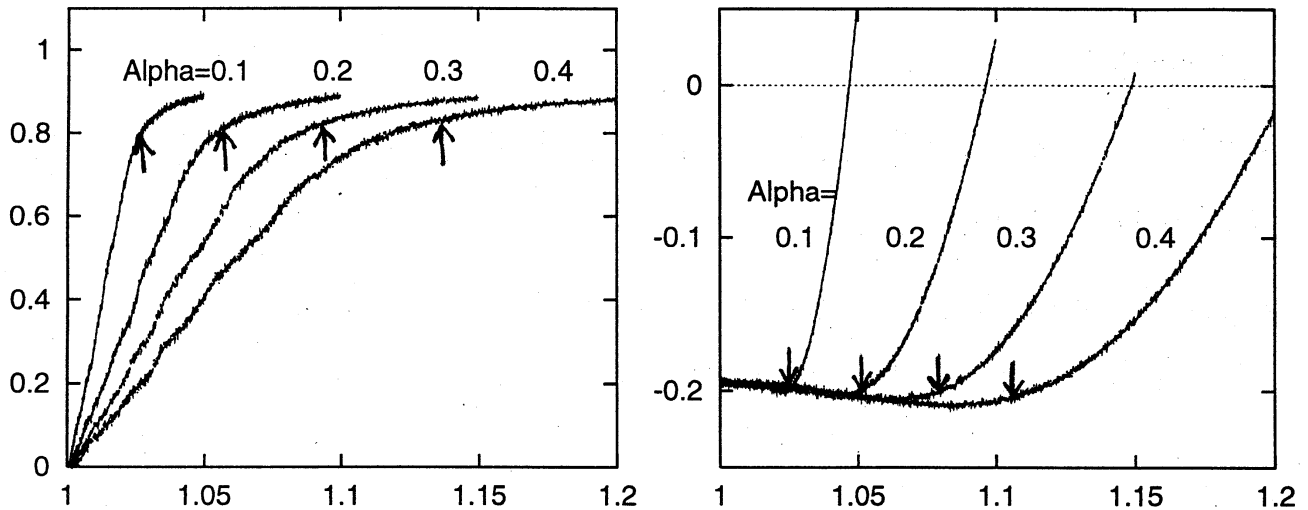


伸長 λ_1 vs. 平均配向 $\overline{\cos 2\theta}$

λ_1 vs. 弾性自由エネルギー F_{el}

図 11. α 一定で μ を変えた場合

弾性率が大きい場合ほどストレスが小さい。弾性率が小さい場合には配向の飽和値が小さい。



伸長 λ_1 vs. 配向の度合 $\overline{\cos 2\theta}$ λ_1 vs. 弾性自由エネルギー F_{el}

図 12. $\mu\alpha^2$ 一定で α を変えた場合

↑印は座屈不安定性の閾値 λ_c , ↓印は自発的伸長 λ_s

力学的応答のクロスオーバーは λ_s , 配向の飽和は λ_c の近くで起こる.

6 まとめ

結果:

弾性相互作用により

- 偏極光散乱強度に “four-leaf clover” 状のパターンが生じる.
- ディレクターの向きが揃った状態は閾値 λ_c 以下の伸長において不安定となる.

ランダム場の効果

- ランダム場の強さと相関距離の関係および
- 相関関数の指数関数的減衰は

Monte-Carlo シミュレーションの結果と定性的に一致する.

力学的応答

- ポリドメイン状態において応力を非常に小さくするような構造緩和が見られる。
- polydomain-monodomain transition : 力学的応答のクロスオーバーは自発的伸長 λ_s , 配向の飽和は λ_c の近くで起こる。

問題点 :

- 偏極光散乱強度のピーク波数および伸長下での異方性が実験と異なる。

展望 :

- 架橋点密度などの(ミクロな)不均一性の効果。
- 液晶ゲルのダイナミクスや相分離。
- 液晶高分子メルトにおける粘弾性効果。

謝辞

小貫明先生に有益な議論をして頂いたことに感謝する。

参考文献

- [1] G. G. Barclay and C. K. Ober, Prog. Polym. Sci. **18**, 899 (1993).
- [2] C. H. Legge, F. J. Davis, and G. R. Mitchell, J. Phys. II France **1**, 1253 (1991).
- [3] J. Küpfer and H. Finkelmann, Macromol. Chem. Rapid Commun. **12**, 717 (1991).

- [4] P. G. de Gennes, C. R. Acad. Sci. **B281**, 101 (1975).
- [5] M. Warner and E. M. Terentjev, Prog. Polym. Sci. **21**, 853 (1996) and references quoted therein.
- [6] I. Kundler and H. Finkelmann, Macromol. Chem. Rapid Commun. **16**, 679 (1995).
- [7] H. Finkelmann, I. Kundler, E. M. Terentjev and M. Warner, J. Phys. II France **7**, 1059 (1997).
- [8] S. M. Clarke, E. Nishikawa, H. Finkelmann and E. M. Terentjev, Macromol. Chem. Phys. **198**, 3485 (1997).
- [9] S. M. Clarke, E. M. Terentjev, I. Kundler and H. Finkelmann, Macromolecules **31**, 4862 (1998).
- [10] G. H. F. Bergmann, H. Finkelmann, V. Percec and M. Zhao, Macromol. Rapid. Commun. **18**, 353 (1997).
- [11] S. V. Fridrikh and E. M. Terentjev, Phys. Rev. Lett. **79**, 4661 (1997).
- [12] N. Uchida and A. Onuki, Europhys. Lett., to be published.
- [13] A. Onuki, Adv. Polym. Sci. **109**, Responsible Gels : Volume Transitions I, K. Dusek Ed. (Springer, 1993) p.63.
- [14] P. D. Olmsted, J. Phys. II France **4**, 2215 (1994).
- [15] Y. -K. Yu, P. L. Taylor and E. M. Terentjev, Phys. Rev. Lett. **81**, 128 (1998).
- [16] Y. Imry and S. -K. Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).