

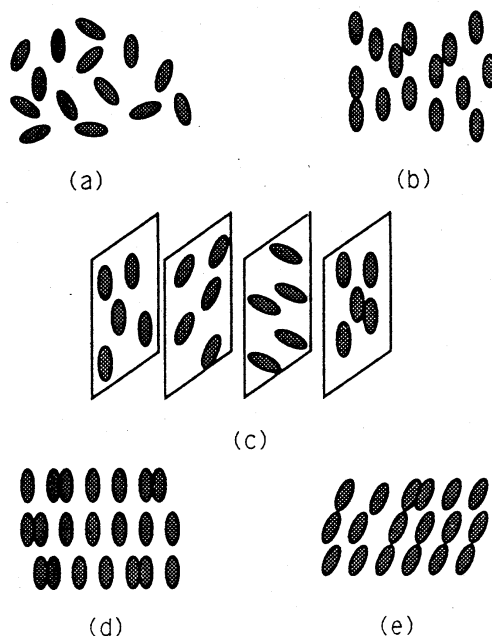
液晶とトポロジカル欠陥

東大工 時弘哲治 (Tetsuji Tokihiro)

1. 液晶におけるトポロジカル欠陥

液晶 (liquid crystal) は、力学特性や対称性が液体と固体のちょうど中間的な性質を示す物質のひとつの状態である。液晶では、構成分子に、長距離の配向秩序は存在するが、3次元的な配列秩序—分子の位置の周期性—は存在しない。代表的な液晶の相を模式的に示したのが図1の(b)~(e)である¹⁾。(a)は液体相を表している。ネマティック相(b), コレスティック相(c)では分子密度は空間的に均一であるが、スメクティック-A相(d), スメクティック-C相(e)は、層状構造をなし層に

図1. 液晶の様々な相



垂直な方向に分子密度波が存在する。これらの液晶の相を特徴付ける秩序パラメータは、各点での分子の長軸方向を示す単位ベクトル $\vec{n}(\vec{r})$ 及び分子密度の平均値からのずれ $\psi(\vec{r})$ である。 $\vec{n}(\vec{r})$ は Frank director と呼ばれ、ネマティック相では空間的に均一であるが、コレステリック相では一つの方
向にらせん的に回転している。そのらせん軸を x 方向にとると、コレステリック相の Frank director は

$$\vec{n}_c(\vec{r}) = (0, \sin k_0 x, \cos k_0 x) \quad (1.1)$$

と表せる。スメクティック-A, C 相も空間的に均一の Frank director を持つが、A 相ではその方向が分子の作る 2 次元層に対して垂直であるのに対し、C 相ではある傾きを持つ。スメクティック相は、もう一つの秩序パラメータ $\psi(\vec{r})$ の存在によってネマティック相と区別される。すなわち、各点での分子密度を $\rho(\vec{r})$ とすると、平均分子密度を ρ_0 として、 $\psi(\vec{r})$ を

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_0 + (\psi(\vec{r}) + \text{c.c.}) \quad (1.2)$$

によって定義した時、完全なスメクティック相では、

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0 e^{i\vec{r} \cdot \vec{q}_0} \quad (1.3)$$

で与えられる分子密度波を持つ。ただし、層に垂直な方向を z 軸とし、 $\vec{q}_0$ は層の厚さを d とすると $\vec{q}_0 = 2\pi/d$ である。

液晶におけるトポロジカル欠陥は、結晶におけるトポロジカル欠陥と同様に、点欠陥、線欠陥などであり、それらは、

現実の物理空間から秩序パラメータ空間への写像のなすホモトピー群の要素によって分類される²⁾。ネマティック相の場合その秩序パラメータは Frank director $\vec{n}(\vec{r})$ であるが、 $\vec{n}(\vec{r}) \equiv -\vec{n}(\vec{r})$ に注意すると、秩序パラメータ空間は、2次元射影空間 P_2 と同相である。したがって、ネマティック相内の線欠陥 - disclination - は、 $\pi_1(P_2) = \mathbb{Z}_2$ と分類できる。すなわち、 $+\frac{1}{2}$ disclination と $-\frac{1}{2}$ disclination の2種類である。スメクティック相では、disclination の他に、 $\psi(\vec{r})$ の存在に伴うトポロジカルな欠陥が存在する。 $\psi(\vec{r})$ の位相に注目し

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0 \exp[i\phi_0(z - u(\vec{r}))] \quad (1.4)$$

として、 $u(\vec{r})$ を新たな秩序パラメータと見なした時、 $u(\vec{r}) \rightarrow u(\vec{r}) + md$ 、 $m \in \mathbb{Z}$ によって分子密度は不変である。したがって秩序パラメータ $u(\vec{r})$ の空間は、円 S_1 と同相である。よって $\psi(\vec{r})$ の特異点に対応する線欠陥は、 $\pi_1(S_1) = \mathbb{Z}$ と分類される。この線欠陥は、いわゆる screw dislocation である。

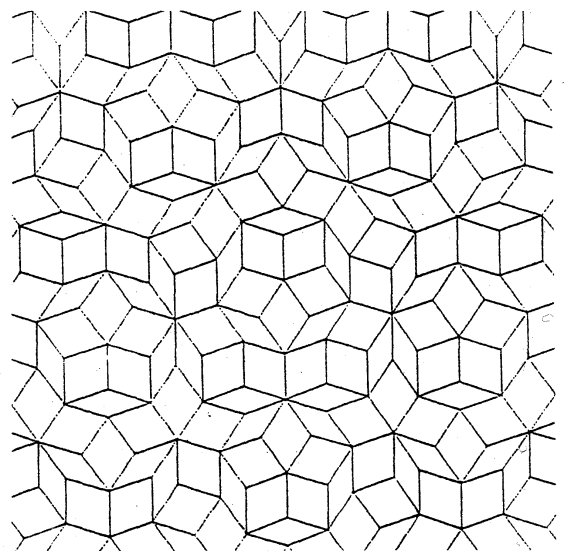
一般に、トポロジカルな欠陥は不規則に分布し、系の持つ対称性をこわすが、逆に、規則正しく分布することによって新たな対称性を与えることがある。その代表的な例は、コレステリック相 - 液体相相転移近傍に現れる Blue 相であり、3次元の結晶学的な対称性を持つ³⁾。他方、スメクティック-

コレステリック相転移点近傍には, screw dislocationが規則的に配列した, TGB相と呼ばれる相が存在することが最近の研究で明らかになった⁴⁻⁶⁾。このTGB相では, 2次元の準結晶学的な対称性(他の1次元方向には結晶的)を持つ構造が現れることが理論的に示されている。以下では, このトポロジカル欠陥によって作られる準結晶的な対称性を持つ液晶の構造について解説する。まず最初に, (2次元の)準結晶の持ついくつかの性質について, 簡単に述べておく。

2. 準結晶についてのコメント

結晶は並進対称性を持つ。したがって, 2, 3, 4 & 6回の回転対称性以外は持ち得ない。ところが, 1984年, Al-Mn合金系で, X線回折パターンに5回の回転対称性のあるブラッグスポットが現れる物質が発見された⁷⁾。このように, 結晶学では許されない点群の対称性を持ち, 明確なスポットのあるX線回折パターンを持つ, すなわち原子の位置に長距離の秩序が存在す

図2 Penrose Tiling



る、アモルファスとも結晶とも異なる固体の一つの相と準結晶と呼ぶ。非結晶学的な点群は、3次元では正二十面体群のみであるが、2次元では無数に存在する。実際、 Q 回の回転対称性を持つ系は、 $Q=5$ 及び $Q>6$ に対してすべて非結晶学的である。現在まで、 $Q=5, 8, 12$ 回の回転対称性を持つ物質が発見されている。5回の回転対称性を持つ2次元系の一つの例が Penrose のタイル張り(図2)である。これは、2種類のひし形のタイルをある規則によって非周期的に張り合わせたものである。現実の2次元準結晶のあるものは、このタイルの中央、もしくは頂点に原子が並んだ構造をとると考えられている。

Q 回の回転対称性を持つ2次元準結晶は、逆格子ベクトル空間の種類によって、‘準結晶学的に’分類される。たとえば、Penrose のタイル張りを結晶格子に見たてた Penrose 格子の逆格子ベクトル空間 V は、適当に長さをスケールすると複素数表示によって、

$$V = V_{10} \equiv \left\{ v \mid v = \sum_{j=0}^4 \eta_j \zeta^j, \zeta = e^{i\frac{2\pi}{5}}, \eta_j \in \mathbb{Z} \right\} \quad (2.1)$$

と表すことができる。5回の回転対称性を持つ2次元準結晶は、適当なスケール倍によって、すべて、同じ逆格子空間 V_{10} を持つことが証明できる。したがって、5回(あるいは10回)の回転対称性を持つ2次元準結晶は準結晶学的には、

ただ1種類しかないことになる。この証明には、実は、数論の結果が使われる⁸⁾。以下、その概略を述べる。

N 回の回転対称性を持つ逆格子空間 $S_N = \{v\}$ は、次の三つの性質を持つ。(ここでは、有理数体との混同を防ぐため N を使う。) 逆に、これらが満たされれば、 S_N は N 回回転対称性を持つ2次元準結晶の逆格子空間と見なせる:

$$(1) \quad v_1, v_2 \in S_N \rightarrow v_1 \pm v_2 \in S_N$$

$$(2) \quad v \in S_N \rightarrow \zeta_N v \in S_N \quad (\zeta_N = e^{i\frac{2\pi}{N}})$$

$$(3) \quad \exists \{w_j\}_{j=1}^N, \quad \forall v \in S_N, \quad \exists \eta_j \in \mathbb{Z}, \\ v = \sum_{j=1}^N \eta_j w_j$$

今、円分体 (cyclotomic field) $\mathbb{Q}_N \equiv \mathbb{Q}[\zeta_N]$ とし、その整数の集合を $\mathbb{Z}_N \subset \mathbb{Q}_N$ とすると、明らかに、 $S_N \subseteq \mathbb{Z}_N$ 。

(1)~(3)から、 S_N は $\mathbb{Z}_N$ の ideal であることがわかる。2つの逆格子空間 $S_N^{(1)}, S_N^{(2)}$ があった時、スケール倍で移りかわれば、2つは同じ種類に属する。そこで、 $S_N^{(1)}$ と $S_N^{(2)}$ は、次の関係が成り立つ時同値と見なす:

$$\exists \alpha, \beta \in \mathbb{Z}_N, \quad \alpha S_N^{(1)} = \beta S_N^{(2)}.$$

したがって、相異なる逆格子空間と $\mathbb{Q}_N$ の相異なる ideal class が1対1に対応する。これから、 N 回の回転対称性を持つ逆格子空間の数は $\mathbb{Q}_N$ の類数 h_N であることがわかる。

この h_N は、未だに、すべての N について完全にわかってい

るわけではなく、フェルマー予想に関連して、現在も研究が続けられている。 $h_N = 1$ であるのは、 $N = 4, 6, \dots, 44, 48, 50, 54, 60, 66, 70, 84, 90$ の 29 の場合のみであることが知られている。(1)の性質から逆格子空間は必ず偶数回の回転対称性を持つことに注意。)その他の h_N は1より大きい。たとえば、 $h_{94} = 695$ である。 $h_N \neq 1$ である最小の N は46であり、 $h_{46} = 3$ である。したがって、実空間で23回の回転対称性を持つ準結晶は3種類あることになる。準結晶は固体であり、現実の物質で原子配置が23回以上の回転対称性を持つことは考えにくい。したがって、2次元準結晶は、準結晶学的な分類では、一つの回転対称性に対して、実質的には1種類と言える。ところが、これから述べる液晶のTGB相においては、任意回の回転対称性を持つ相が存在し得る。回転対称性は保ちながら、異なる逆格子空間に属する二つの構造の間で相転移が生じる可能性もある。

3. TGB相

コレステリック-スメクティック相転移は、de Gennes によって、Landau 理論を用いて議論された⁴⁾。相転移点近傍では、現象論的な自由エネルギー (de Gennes 自由エネルギー) は、次のように与えられる。

$$F_{dg} = F_L + F_{N^*} \quad (3.1)$$

$$F_L \equiv \int d^3r \left\{ a |\psi(\vec{r})|^2 + c |(\vec{\nabla} - i\frac{q}{\hbar} \vec{n}(\vec{r})) \psi(\vec{r})|^2 + \frac{g}{2} |\psi(\vec{r})|^4 \right\} \quad (3.2)$$

$$F_{N^*} \equiv \frac{1}{2} \int d^3r \left\{ K_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_3 [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \right\} - K_2 \frac{q}{\hbar} \int d^3r (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}) . \quad (3.3)$$

F_L は通常の密度波の持つ自由エネルギーであり, F_{N^*} は, Frank director で表した, 液晶の弾性エネルギーである。 $K_1 \sim K_3$ は, 各々, *splay*, *twist* 及び *bend* に対する弾性定数である。この de Gennes の自由エネルギーは, 第2種超伝導体に対する Ginzburg - Landau 自由エネルギーと極めて良く似ている:

$$F_{GL} = F + F_A \quad (3.4)$$

$$F \equiv \int d^3r \left\{ a |\psi(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2m} |(\vec{\nabla} - 2ie\vec{A}(\vec{r})) \psi(\vec{r})|^2 + \frac{g}{2} |\psi(\vec{r})|^4 \right\} \quad (3.5)$$

$$F_A \equiv \frac{1}{8\pi\mu_0} \int d^3r |\vec{\nabla} \times \vec{A}|^2 - \frac{H_{ext}}{4\pi\mu_0} \int d^3r |\vec{\nabla} \times \vec{A}| . \quad (3.6)$$

したがって, 第2種超伝導体の常伝導 - 超伝導転移と, コレスティック - スメクティック転移の間には強い類似がある。すなわち, Frank director $\vec{n}(\vec{r})$ はベクトルポテンシャル $\vec{A}(\vec{r})$ に, 分子密度波 $\psi(\vec{r})$ はクーペー対の波動関数 $\psi(\vec{r})$ に対応し, コレスティック相は磁場中の常伝導相に, スメクティック相は超伝導相 (マイスナー相) に対応する。より詳細な対応を表

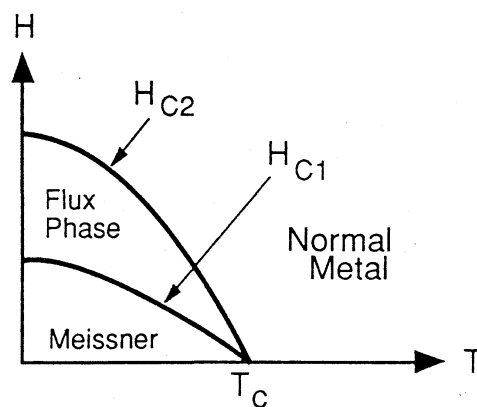
Table 1.

The de Gennes Analogy	
Superconductor	Liquid Crystal
ψ = Cooper pair amplitude	ψ = density wave amplitude
A = vector potential	$\mathbf{n}$ nematic director
$B = \nabla \times A$ = magnetic induction	$\bar{k}_0 \equiv \mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}$ = twist
normal metal	nematic phase
normal metal in a magnetic field	cholesteric (N^*) phase
Meissner phase	smectic-A phase
Meissner effect	twist expulsion
London penetration depth, λ	twist penetration depth, λ_2
superconducting coherence length, ξ	smectic correlation length, ξ
vortex (magnetic flux tube)	screw dislocation
Abrikosov flux lattice	twist grain boundary (TGB) phase

にしたのが Table 1 である。注目すべきことは、Ginzburg
 パラメータ: $\kappa \equiv \lambda/\xi$ が $1/\sqrt{2}$ よりも大きい時、第二種
 超伝導体は、部分的に量子化された磁束が貫通した状態—A
 brikosov flux lattice 相を常伝導相と超伝導相の間に持
 ち(図3)、それゆえ、液晶においても同様に、対応する相
 が存在すると考えられる

ことである。これを最初
 に指摘したのは de Gennes
 であり、1972 年のこ
 とであった⁴⁾。しかしな
 がら、このような液晶の
 相が具体的にどの様な形
 をとるかが、理論的に明

図3. 第二種超伝導体の相図

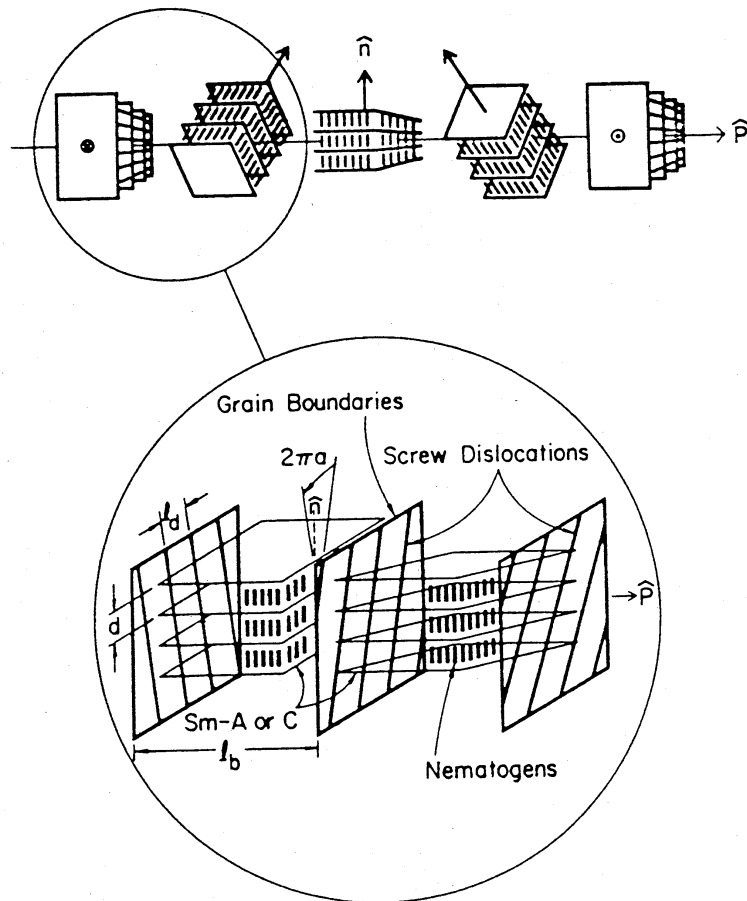


らかにされ、実験的に検証されたのは、1988 年になってからである^{5,6)}。一看すると、磁束に対応するものは screw dislocation であるので、screw dislocation が三角格子を組んだ相が出現するように思えるが、これは正しくない。一つの screw dislocation の廻りを一周すると、層は一つだけずれる。したがって、Abrikosov flux lattice のように screw dislocation が平行に並びとすると、半径 R の円周をまわると層は R^2 のオーダーずれることになる。 R が大きければ、円周上で各層はほぼ screw dislocation に平行に並んでしまうが、これは screw dislocation が層に垂直に生じることと矛盾する。

Renn と Lubensky は、スメクティック - A (または C) の grain が一軸方向にらせん的に並び、その grain の境界に等間隔に並んだ screw dislocation からなる一枚の面が存在する構造を提案し、これを twist-grain-boundary 相 (TGB 相) と名付けた。(図 4) その後、Goodbye らによって $mP1M7$ と呼ばれる液晶において、実際にこのような構造が存在することが実験的に示された。TGB 相は、隣り合う grain の間の角度を $2\pi\alpha$ とする時、 α が有理数か無理数かによって、その X 線回折パターンが定性的に異なる。 α が無理数の場合、回折スポットは Gauss 型のぼんやりと

した帯状の分布となる。しかし、 α が有理数の場合には、 $\alpha = P/Q$ として、互いに角 $2\pi/Q$ をなす等間隔の放射状のスポットが生じる。この角度 $2\pi\alpha$ は、構成分子の chirality の大きさと screw dislocation

図4. TGB相の構造



tion の間の相互作用によって決まるが、一般に、 α の有理数値に Lock-in することが示される。この Lock-in の原因は、screw dislocation間の長距離相互作用と、screw dislocationの揺らぎ - wiggle - によるが、特に screw dislocationが wiggleを生じた時には、X線の回折パターンには準結晶的な構造が現れる。この点について、次節で、詳細に述べたいと思う。

4. TGB相における準結晶的構造

hcl 近傍. すなわち, スメクティック相への相転移近傍では TGB相は, 相互作用のある screw dislocation から成る系と見なすことができる。もしもこれらの dislocation 間の相互作用を計算できれば, 系の基底状態は, 構成分子の chirality h の関数として定まる。しかしながら, 相互作用の正確な計算は極めて困難である。そこで, その代わり, TGB相を単純化したモデルとして, screw dislocation をある種の高分子と見なし, コレステリック液晶に, 互いに湯川型の相互作用をする高分子が溶融した系を考え, その基底状態について考察する。各高分子は, 線応力 σ , 曲率弾性定数 κ を持つものとし, 2次元ベクトル $\vec{k} \equiv (p, \ell)$ ($p, \ell \in \mathbb{Z}$) によって区別する。相互作用の無い場合の全自由エネルギーは,

$$F_{\text{pol}} = \sum_{\vec{k}} \sigma \int ds + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \kappa \int ds (d\vec{X}_{\vec{k}}(s)/ds)^2 \quad (4.1)$$

で与えられる。ここで, s は高分子の弧長, $\vec{X}_{\vec{k}}(s)$ は $\vec{k}$ -高分子の位置ベクトルである。相互作用は,

$$F_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{m}(\vec{r}') U(|\vec{r} - \vec{r}'|). \quad (4.2)$$

$$\text{ここで, } \vec{m}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \int ds (d\vec{X}_{\vec{k}}/ds) \delta(\vec{r} - \vec{X}_{\vec{k}}(s)), \quad (4.3)$$

$$U(|\vec{r}|) = U_0 (d^2/4\pi|\vec{r}|) e^{-|\vec{r}|/\lambda} \quad (4.4)$$

によって与えられる。

screw dislocation は、平均として、Frank director $\vec{n}(\vec{r})$ の方向を向くことにより、エネルギー的に安定化する。この効果を取り入れるため、次の自由エネルギーを導入する

$$F_c = -\nu d \int d^3r \vec{m}(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) . \quad (4.4)$$

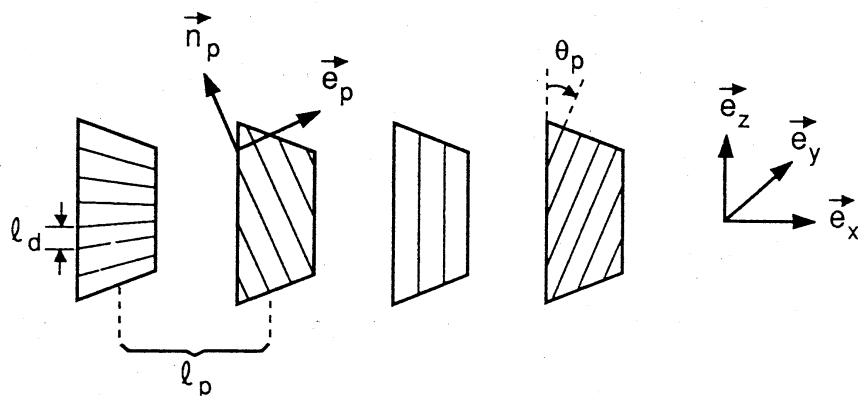
以上より、全自由エネルギーは、

$$F = F_{\text{pol}} + F_{\text{int}} + F_c + F_{N^*} \quad (4.5)$$

によって与えられる。ここで、 F_{N^*} は (3.3) 式で定義されたものである。このモデルは、なお少し複雑であるが、解析的な取り扱いが可能であり、TGB相における α の有理数への lock-in や準結晶的構造を議論できる。

式 (4.4) の ν が十分に大きい時、高分子は一樣に Frank director $\vec{n}(\vec{r})$ と同じ方向に向きをそろえようとする。したがって、平衡状態では、高分子は図2に示されるTGB相での screw dislocation と同様の配置を取ると考えられる。すなわち、高分子は、ほぼ等間隔に平行に並んで1枚の面を

図5.



形成し、その面が、さらにほぼ等間隔に高分子の向きを回転させながら、平行に並んだ構造になると考えられる。(図5)。 $\vec{k} = (p, k)$ に対し、 p をこれらの面に付けた番号、 k をその面内の高分子の番号とする。面に垂直な方向を z 軸とし、面 p 内の高分子の向きと z 方向の成す角を θ_p とする。隣り合う面の間隔を l_b 、高分子の間隔を l_d とすると、 $\vec{k} = (p, k)$ で記述される高分子の位置ベクトルは、高分子が完全に直線的であるとすれば、

$$\begin{aligned}\vec{R}_{p,k}(s) &= s \vec{n}_p + (k l_d + u_p^0) \vec{e}_p + \alpha_p \vec{e}_z \\ &\equiv \vec{R}_{p,k}^\perp(s) + \alpha_p \vec{e}_z\end{aligned}\quad (4.6)$$

で与えられる。ここで $\alpha_p = p l_b$ であり、

$$\vec{n}_p = \cos \theta_p \vec{e}_z + \sin \theta_p \vec{e}_y, \quad (4.7)$$

$$\vec{e}_p = \vec{e}_x \times \vec{n}_p = \cos \theta_p \vec{e}_y - \sin \theta_p \vec{e}_z. \quad (4.8)$$

$\{\vec{R}_{p,k}(s)\}$ は、図5に示されるように、基準となる高分子の配置を示し、 u_p^0 は p -面内の高分子の原点からのずれを表す。この基準となる位置ベクトルからのずれを $\vec{u}_{p,k}(s)$ とすると、

$$\vec{X}_{p,k}(s) = \vec{R}_{p,k}(s) + \vec{u}_{p,k}(s) \quad (4.8)$$

$$\vec{u}_{p,k}(s) = u_{p,k}(s) \vec{e}_p + u_{p,k}^z(s) \vec{e}_z. \quad (4.9)$$

$\vec{r}_\perp \equiv (0, y, z)$, $\vec{X}_\perp \equiv s \vec{n}_p + [k l_d + u_p^0 + u_{p,k}(s)] \vec{e}_p$ として、 p -面内の有向分子密度を、

$$\vec{m}_p(\vec{r}_\perp) \equiv \sum_{\vec{s}} \int d\vec{s} [\vec{m}_p + d\vec{u}_{p,\vec{s}}(\vec{s})/d\vec{s}] \delta^{(2)}(\vec{r}_\perp - \vec{s}_\perp) \quad (4.10)$$

によって定義する。 $\vec{m}(\vec{r}) = \sum_p \vec{m}_p(\vec{r}_\perp) \delta(x - x_p)$ であるので、

$$F_{int} = \frac{1}{2} \sum_{p,p'} F_{pp'} \quad (4.11)$$

$$F_{pp'} = A \sum_{\vec{s}_\perp} \vec{m}_p(\vec{s}_\perp) \cdot \vec{m}_{p'}(\vec{s}_\perp) U(\vec{s}_\perp, x_p - x_{p'}) . \quad (4.12)$$

ここで、 A は x - z 平面の面積であり、

$$\vec{m}_p(\vec{s}_\perp) \equiv A^{-1} \int d^2 r_\perp \vec{m}_p(\vec{r}_\perp) e^{-i\vec{s}_\perp \cdot \vec{r}_\perp} , \quad (4.13)$$

$$U(\vec{s}_\perp, x) \equiv \int d^2 r_\perp U(\vec{r}) e^{-i\vec{s}_\perp \cdot \vec{r}_\perp} . \quad (4.14)$$

以上で、モデル及び必要な記法の説明を終わる。これから、 α が *lock-in* する二つの機構、長距離相互作用および高分子の直線からの揺らぎ - *wiggle* - について議論する。

長距離相互作用の効果を見るには、 $\kappa = +\infty$ として、高分子は完全に直線とするのが良い。この時、

$$\vec{m}_p(\vec{s}_\perp) = \vec{m}_p^0(\vec{s}_\perp) \equiv l_d^{-1} \sum_n e^{-in\phi_p} \delta_{\vec{s}_\perp, n\vec{G}_p} . \quad (4.15)$$

ここで、 $\vec{G}_p = G \vec{E}_p$, $G = 2\pi/l_d$ として $\phi_p = G u_p^0$ 。また、

$$f_c \equiv V^{-1} F_c = -(v d / l_b l_d N) \sum_{p=1}^N \cos(\theta_p - p k_0 l_d) . \quad (4.16)$$

これは、相互作用が無い時、 $\theta_p = p k_0 l_d$ となることを示す。

$\mathcal{R}_p \equiv \{ \vec{G} \mid \vec{G} = n \vec{G}_p ; n \in \mathbb{Z} \}$ とすると、 α が無理数の時、

$$\begin{aligned} f_{int} \equiv V^{-1} F_{int} &= \frac{1}{2} U_0 (d/l_d)^2 (\lambda/l_b) \sum_{n=1}^{\infty} (l_d/\pi\lambda) K_0(n l_d/\lambda) \\ &\quad + \frac{1}{2} U_0 (d/l_d)^2 (\lambda/l_b) \sum_{p=1}^N \cos(p k_0 l_b) \bar{e}^{p l_b/\lambda} \end{aligned} \quad (4.17)$$

が成り立つ。なぜなら、この時、 $\mathcal{R}_p \cap \mathcal{R}_{p'} = \{ \vec{0} \}$ であり、

$$F_{p,p'} = A \sum_{\vec{G} \in \mathcal{R}_p \cap \mathcal{R}_{p'}} \vec{m}_p^0(\vec{G}) \cdot \vec{m}_{p'}^0(\vec{G}) U(\vec{G}, x_p - x_{p'}) \quad (4.18)$$

が成立するからである。よって全自由エネルギーは、 $F_N^* = \text{const}$ より、 $F_N^* = 0$ と置き、エネルギー密度では、

$$f = (\sigma - v d) / (l_b l_d) + f_{\text{int}}. \quad (4.19)$$

f は l_b, l_d の関数であり、 f を最小にするように l_b, l_d は定まる。

α が有理数 P/Q の時、相互作用エネルギーは、 $R_p \cap R_{p'}$ キ $\{\vec{v}\}$ であるから、 $\vec{v}$ 以外の成分からの寄与も持つ。この自由エネルギー密度への寄与を $\delta f_{\text{int}}(P/Q)$ とすると、位相 $\{u_p^0\}$ が δf_{int} を最小にするようにそろい、 δf_{int} は常に負の値をとる。ここで $D \equiv 2\pi/\lambda_0$ とすると、

$$\delta f_{\text{int}}(P/Q) \approx \begin{cases} -\frac{1}{2} [Q \lambda d^2 / P D l_d^2] U_0 e^{-P[D/2\lambda]} & (4.20) \\ - [Q \lambda d^2 / P D l_d^2] U_0 e^{-P[D/\lambda]} & (4.20') \end{cases}$$

となることがわかる。ただし、(4.20) 式は Q が偶数の場合 (4.20') 式は奇数の場合である。このエネルギーの利得によって、 $\eta \equiv (\sigma - v d) / [U_0 (d/\lambda)^2]$ の変化に対して、 α は連続的に変化せず、むしろ、有理数の値に *lock-in* することになる。そのため、 α 、あるいは l_b, l_d を η の関数と見た時、そのグラフは、‘不完全な悪魔の階段’の構造をとることになる。こうして、長距離相互作用が *lock-in* を引き起こすことが示された。

現実の系では、dislocation 間の相互作用は、さほど長距

離まで影響を及ぼさない。したがって、短距離相互作用によって生じる wiggle が lock-in を引き起こす重要な役割を果たす。簡単のため、最近接相互作用のみを考えると、

$$F_{int} = -\frac{1}{2} \int d^2y d^2y' \sum_p \vec{m}_p(\vec{y}) \cdot (\vec{m}_{p-1}(\vec{y}') + \vec{m}_{p+1}(\vec{y}')) \times U(\vec{y} - \vec{y}') \quad (4.19)$$

として良い。ここで $\vec{y}$ は 2 次元ベクトルとし、面内の高分子間の相互作用は F_{int} から落とされている。その効果は F_{pol} の中に次の形で導入する：

$$F_{pol} = \frac{1}{2} \sum_{p,k} \int dw \left\{ \sigma [dU_{p,k}(w)/dw]^2 + K_g [U_{p,k}(w) - U_{p,k+1}(w)]^2 \right\}. \quad (4.20)$$

すなわち、隣り合う高分子間に調和振動子的な相互作用を、仮定するのである。最後に、 $F_c + F_{N*}$ の効果も、隣り合う角度の差が $2\pi\alpha_0$ の時極小となる調和振動子的なポテンシャルによって近似する：

$$F_\theta = \frac{1}{2} NLK \sum_p (\theta_{p+1} - \theta_p - 2\pi\alpha_0)^2. \quad (4.21)$$

ただし、 $2\pi\alpha_0 = \hbar l_0 / K_2$ であり、 $2\pi\alpha_0$ は高分子の偏向性 (chirality) $\hbar$ に比例する。以上より、全自由エネルギーとして $F = F_\theta + F_{int} + F_{pol}$ を得る。

$\sigma = +\infty$ の時、高分子は完全に直線的であり、

$$F_{int} = -A l_d^{-2} \sum_p \cos(\theta_p - \theta_{p+1}) U(\vec{y} = \vec{0}). \quad (4.22)$$

これから、 $\alpha = \alpha_0 - \beta \sin 2\pi\alpha$, $\beta \equiv U(\vec{y} = \vec{0}) / 2\pi k l_d$

となり、 α は α_0 に対して単調増加関数となる。

$\sigma < +\infty$ では、 $U_{p,k}(w)$ は有限の値を持つ。

$$U_{p,k}(w) = \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{R}_{p,k}(w)} U_p(\vec{g}) \quad (4.23)$$

とするフーリエ変換 $U_p(\vec{g})$ を用いると、

$$\begin{aligned} \delta \vec{m}_p(\vec{g}) &\equiv \vec{m}_p(\vec{g}) - \vec{m}_p^0(\vec{g}) \\ &= -(i/ld)(\vec{e}_z \times \vec{g}) U_p(\vec{g}) + O(U_p^2). \end{aligned} \quad (4.24)$$

また、 F_{int} の変化 δF_{int} は、 $\delta \vec{m}$ に線形の範囲で、

$$\delta F_{int} = -A \sum_p \sum_{\vec{g}} [\vec{m}_{p+1}^0(\vec{g}) + \vec{m}_{p-1}^0(\vec{g})] \cdot \delta \vec{m}(\vec{g}) U(\vec{g}) \quad (4.25)$$

によって与えられる。ここで、全自由エネルギー F を $\{U_p(\vec{g})\}$ で極小にすることによって、

$$U_p(n\vec{G}_{p\pm 1}) = i2\pi n ld U(n\vec{G}_{p\pm 1}) \bar{e}^{in\phi_{p\pm 1}} / \epsilon_p^{\pm} ld^3, \quad (4.26)$$

$$\epsilon_p^{\pm} = \epsilon_p(n\vec{G}_{p\pm 1}),$$

$$\epsilon_p(\vec{g}) \equiv \sigma(\vec{g} \cdot \vec{n}_p)^2 + k_g[1 - \cos(\vec{g} \cdot \vec{e}_p ld)], \quad (4.27)$$

を得る。この wiggle の存在によって、 $\alpha = P/Q$ の時、

$$\delta F_{int} \approx U_0 ld^2 (U_0 / \epsilon ld^3)^{Q+1} \quad (4.28)$$

のエネルギーの利得があることが示せる。したがって、長距離相互作用の場合と同様に、 α の lock-in が生じる。

この wiggle の X 線回折パターンは、たいへん興味深い。もしも Q 回の回転対称性があれば、 $U_{p,k}(w)$ はその対称性を持つ準結晶の逆格子ベクトル空間すべての点のフーリエ成分を持つ。図 6 は、 $Q=5$ に対する一つの面の wiggle の

図6. $Q=5$ に対応する wigggle と X線回折像。

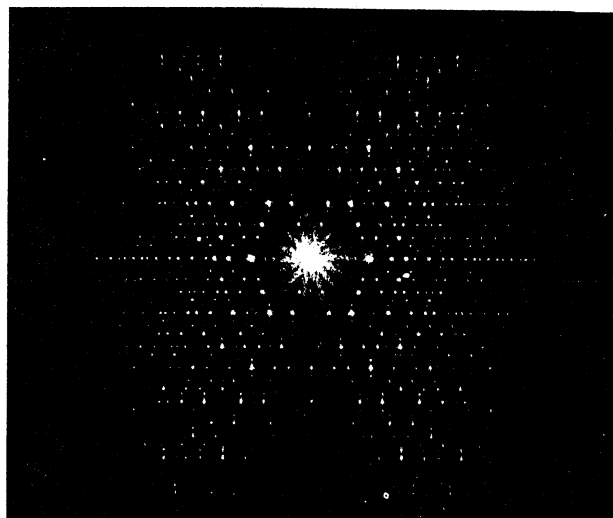
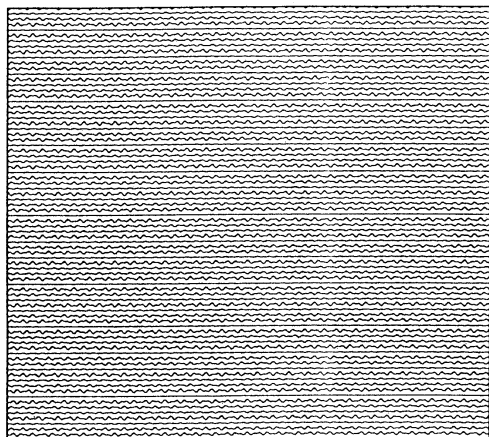
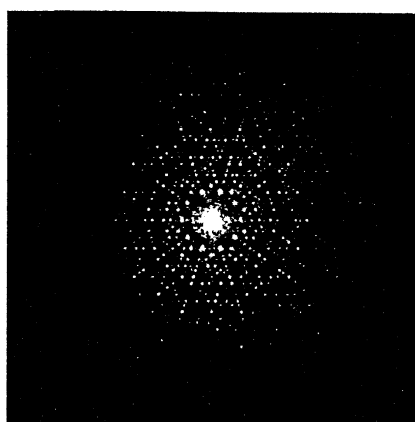
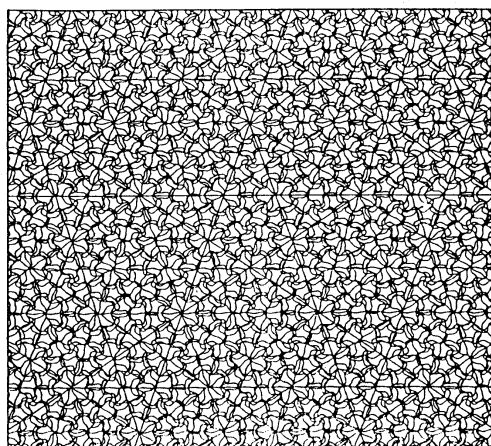


図7. 5枚の面の重ね合わせとそのX線回折像。



の様子とその面からのX線回折パターンを示している。ブラッグスポットの位置は、5回対称性のある準結晶のものと完全に一致する。ただし、密度にはその対称性がないため、強度には2回の対称性しか現れない。しかしながら、図7に示すように、5枚の面の重ね合わせからは、強度も完全に5回

(10 回) の回転対称性を示すブラッグスポットが得られる。現実の (準結晶的な) TGB 相で観測されると期待されるのは、対称性の高い図 7 の様な像である。

参考文献

- 1) P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford Univ. Press, 1974.
- 2) N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* 51, 591 (1979).
- 3) D. C. Wright and N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* 61, 385 (1989).
- 4) P. G. de Gennes, *Solid State Commun.* 14, 997 (1973).
- 5) J. Goodby et al., *Nature* 337, 449 (1988),
S. R. Renn and T. C. Lubensky, *Phys. Rev.* A38,
2132 (1988).
- 6) T. C. Lubensky, T. Tokihiro and S. R. Renn, *Phys. Rev. Lett.* 67, 89 (1991).
- 7) See for example, *The Physics of Quasicrystals*, ed. by P. J. Steinhardt and S. Ostlund (World Scientific, Singapore, 1987)
- 8) N. D. Mermin, D. Rokhsar and D. C. Wright, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2099 (1987).