

物理学実験II 「相転移」

2002年9月(2003年9月改訂)
 佐野雅己、村山能宏、片野厚人(TA)
 実験室：理学部一号館405号室

目次

1	実験の目的	3
2	実験の概略	3
3	相転移	4
3.1	平均場理論・ランダウ理論	4
3.2	臨界ゆらぎと臨界指数	6
3.2.1	臨界指数とスケーリング関係式	7
3.2.2	Critical Slowing Down	7
4	液晶とは	8
4.1	液晶の秩序	8
4.2	液晶の種類	8
4.3	オーダーパラメータ	10
4.4	液晶における光の伝搬	11
5	トポロジカルな欠陥	12
5.1	トポロジカルな欠陥の例	12
5.2	ネマティック液晶のトポロジカル欠陥	13
6	動的光散乱	15
6.1	ゆらぎと光散乱	15
6.2	液晶の相転移と光散乱	16
7	実験内容	19
7.1	相転移の観察	19
7.1.1	実験装置	19

7.1.2	実験	19
7.1.3	課題	20
7.2	光散乱による臨界ゆらぎの測定	20
7.2.1	実験装置	21
7.2.2	実験	21
7.2.3	課題	22
7.3	トポロジカル欠陥のダイナミクス測定	23
7.3.1	実験方法	23
7.3.2	実験	23
7.3.3	課題	24
7.4	電気対流の観察	24
7.4.1	実験方法	25
7.4.2	実験	25
A	臨界現象とゆらぎに関する捕捉	26
A.1	臨界タンパク光 (Critical Opalescence)	26
A.2	動的臨界現象	27
B	光散乱の式の導出	27
C	PID フィードバックによる温度制御	31
D	液晶の実際	35
D.1	液晶の配向方法	35
D.2	液晶の応用	36
D.3	ソフトマテリアルなど	37
D.4	MBBA の代表的物性値	38

1 実験の目的

物理学の重要な概念である相転移と臨界現象の基礎について学ぶとともに、ソフトマテリアルの典型である液晶を対象に選び相転移に関する実験を行う。光散乱や顕微鏡による観測を行い、臨界現象や対称性の破れによって出現する秩序やトポロジカル欠陥を実感してもらう。あわせて、動的散乱、温度制御、画像解析などに関する実験技術を学ぶ。

2 実験の概略

- 相転移の観測と光散乱：液晶を用いて

ゆらぎが大きい液晶の性質を利用して、通常の液体状態から液晶と呼ばれる方向性秩序を持った状態への相転移現象の測定を行う。最初に温度を変えることにより、肉眼で透明な液体状態から、光を強く散乱する濁った液晶状態に転移することを実感する。次に、温度制御装置にサンプルをセットしレーザー光を入射し、散乱光をフォトマルで計測する。液体状態から温度を徐々に下げてゆくと臨界点に近づくにつれてゆらぎが増大し、光散乱強度が上昇することを確認する。ゆらぎの強度は、転移温度近くのある範囲までは、転移温度との温度差の逆数に比例するという2次相転移における臨界ゆらぎの平均場理論と一致することを確認する。この測定を通じて、相転移や臨界現象とゆらぎを実感するとともに、光散乱や温度制御の基礎を身につけてもらう。

- 秩序形成過程におけるトポロジカル欠陥の生成消滅の測定:

相転移に伴ってトポロジカル欠陥と呼ばれる興味ある構造が観測されることを知ってもらう。相転移は対称性の破れとして考えることができるが、対称性の破れと密接に関係しているのが、トポロジカルな欠陥である。トポロジカルな欠陥は、境界条件や外場、熱的なゆらぎによって作られる。トポロジカルな欠陥は秩序が失われたコアの領域（点状や線状の形状をしている）と、ゆるやかに変化する場の量で記述される遠方の領域で特徴づけられる。液体が液晶状態に転移すると液晶分子の向きにマクロな秩序が現れる。この秩序は空間のあちこちで様々な向きに発生するため、異なった領域の間では秩序が急激に変化することから欠陥が生じる。これらの欠陥は互いに衝突することにより消滅を繰り返しながら、より秩序の高い状態へと変わってゆく。このダイナミクスがある規則に従うことを確認する。

- 対流現象の観測:

液体を下から熱すると対流を起こすが、液晶では電圧を加えることにより対流が開始する。通常の流体では、一様な加熱による対流はベナール対流と呼ばれ、対流の開始点近傍ではロール状や蜂の巣状の秩序だった流れの構造を形成するが、上下の温度差

を増加させるに従って遷移を繰り返し、徐々に複雑なパターンへと遷移してゆく。液晶系においては電圧を変えることにより、極めて簡単に同様の遷移現象を見ることが出来る。顕微鏡と CCD カメラ、画像入力ボード、コンピュータを用いてこれらのパターンを観測し、非平衡系のパターン形成や乱流現象の基礎を知ってもらう。

3 相転移

3.1 平均場理論・ランダウ理論

物質は熱力学的な条件の違いにより、様々の異なった相をとる。液体、気体の状態の違いは、体積、密度、内部エネルギーで特徴付けられる。しかし、自然界にはそれだけでは記述できない多くの秩序がある。それらの秩序は回転や位置に関する秩序である。これらの秩序の違いを記述するのが秩序パラメータである。例えば、常磁性 - 強磁性体転移においては、平均磁化が秩序パラメータである。磁化により特定の方向が生じるため回転の対称性が失われ、秩序が現れる。熱統計力学では原子・分子からなる相互作用する多体系がどのような条件で巨視的に異なった相を形成するのかを探求してきた。ここでは統計力学のなかで最も簡便な理論である平均場理論に従って相転移を概観しよう。平均場理論は相図や秩序相の性質などの定性的議論に役立つだけでなく、ある場合には定量的にも正しい予測を与える。一般に物質は高温では秩序状態をとることができず、秩序パラメータは 0 である。温度を下げてゆくとある臨界温度 T_c で秩序が発生し、 T_c 以下では秩序パラメータは 0 でなくなる。図 1(左)のように秩序パラメータが T_c で 0 から連続的に立ち上がる場合は、2 次相転移と呼び、図 1(右)のように T_c で不連続に立ち上がる場合を 1 次相転移と呼ぶ。エントロピーの変化も 2 次転移では連続であり、1 次転移では不連続である。この時のエントロピーの変化を ΔS とすると、1 次転移では高温相から低温相へ移る際に $Q_L = T_c \Delta S$ の潜熱が発生する。

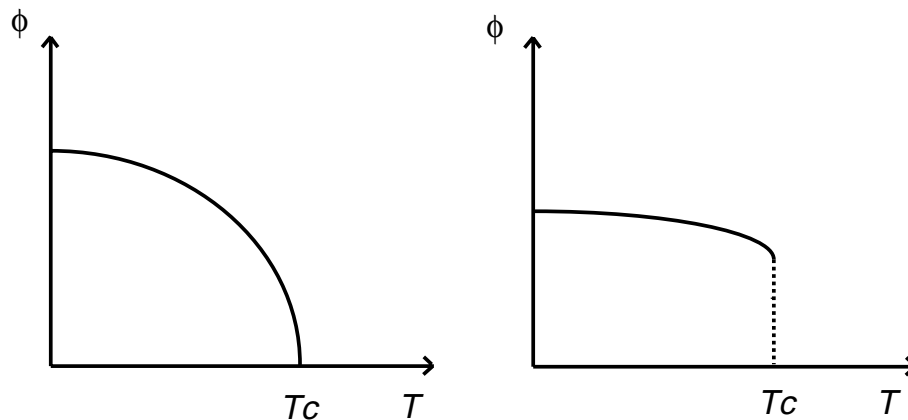


図 1: 2 次相転移 (左) と 1 次相転移 (右) における秩序パラメータの温度依存性

熱力学的な平衡状態は、例えば温度と体積をコントロールした場合は、自由エネルギー F によって完全に決められる。秩序パラメータ ϕ が T_c の近傍では振幅が小さく、空間的にもほぼ一様であると仮定すると、 F は ϕ のべき級数で展開できるとするのがランダウ理論である。

$$F = \int f(T, \phi) dr \quad (1)$$

$f(T, \phi)$ は自由エネルギー密度である。 $f(T, \phi)$ が満たすべき性質として、系が無秩序状態で満たす対称性を f は持っている必要がある。強磁性体の相転移を例に具体的な f の形を議論しよう。常磁性 - 強磁性体転移の場合の秩序パラメータは、平均磁化 m であるので $\phi = m$ とおく。 m はスカラーであり、正の磁化も負の磁化も同様に起こりうるので f は $\phi \rightarrow -\phi$ の変換に対して不変でなければならない。したがって、 f を ϕ で展開した場合には、偶数次の項だけが許される。

$$f(T, \phi) = a\phi^2 + b\phi^4 \quad (2)$$

ϕ が有限な値をとるためには係数 b は正でなければならない。また、温度が T_c より高い時には、 $\phi = 0$ が実現されることから、 f は $\phi = 0$ で極小を持つべきである。一方、 T_c より低い温度では $\phi \neq 0$ の秩序状態が f の極小になることが要請される。このためには a が T_c で符号を変えればよい。 $T - T_c$ が十分小さいとすると最も簡単な形は次のようになる。

$$a = A(T - T_c) \quad (3)$$

ただし A は正であり、 T によらないものとする。 f の極小は、 ϕ で微分することにより、

$$2a\phi + 4b\phi^3 = 0 \quad (4)$$

従って極小値を与える解は次のようになる。

$$\phi = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \pm \sqrt{\frac{-a}{2b}} & (T < T_c) \end{cases} \quad (5)$$

つまり 2 次相転移は秩序パラメータが

$$\phi \propto |T - T_c|^\beta, \quad \beta = \frac{1}{2} \quad (6)$$

と変化することを平均場理論では予測している。ここで β は T_c の近傍における秩序パラメータの温度依存性を与えるもので、臨界指数と呼ばれる。 β は、3次元の磁性体では $1/3$ に近い値となることが知られている。¹

¹ゆらぎが大きく、臨界ゆらぎが重要になるような系では一般に β の値は、平均場理論が与える値より小さくなる。

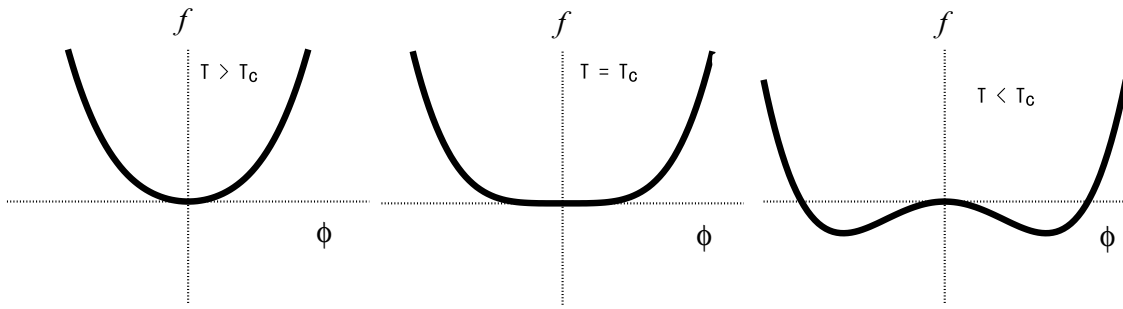


図 2: 相転移点近傍での自由エネルギー

3.2 臨界ゆらぎと臨界指数

外場に対する応答を考えるため、磁場 h のある場合について考えよう。

$$f(T, \phi) = a\phi^2 + b\phi^4 - \phi h \quad (7)$$

平衡状態を与える (2) 式は次のようになる。

$$2a\phi + 4b\phi^3 = h \quad (8)$$

磁場 h を印加したときの磁化の強さ、すなわち感受率は

$$\chi = \frac{\partial \phi}{\partial h} \quad (9)$$

で与えられる。(8) 式を h について微分して

$$(2a + 12b\phi^2) \frac{\partial \phi}{\partial h} = 1 \quad (10)$$

ϕ が小さいことから、

$$\chi = \begin{cases} \frac{1}{2a} & (T > T_c) \\ \frac{1}{4|a|} & (T < T_c) \end{cases} \quad (11)$$

つまり平均場理論では磁化率が

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma}, \quad \gamma = 1 \quad (12)$$

のように発散することを意味する。(3次元の磁性体では、 γ は 4/3 程度である。) 自由エネルギー密度は次のように求まる。

$$f = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ -\frac{a^2}{4b} & (T < T_c) \end{cases} \quad (13)$$

これより、比熱の温度依存性は次のように計算される。

$$C_V = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ \frac{TA^2}{2b} & (T < T_c) \end{cases} \quad (14)$$

したがって、平均場理論では比熱は発散せず相転移の際に不連続なとびを示す。

3.2.1 臨界指数とスケーリング関係式

比熱 C 、秩序パラメータ ϕ 、感受率 χ 、相関長 ξ (付録 A 参照) は 2 次相転移の臨界点近傍 ($T < T_c$) で次のような異常性を示す。

$$C \propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad (15)$$

$$\phi \propto |T - T_c|^\beta \quad (16)$$

$$\chi \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad (17)$$

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} \quad (18)$$

平均場理論では、 $\alpha = 0$, $\beta = 0.5$, $\gamma = 1$, $\nu = 0.5$ という値が得られる。一方、液体 - 気体、強磁性体などの実験では、 $\alpha = 0.01$, $\beta = 0.32$, $\gamma = 1.24$, $\nu = 0.63$ などの値が得られている。また、3次元イジングモデルでは、 $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.32$, $\gamma = 1.24$, $\nu = 0.63$ などの値が理論的に得られている。

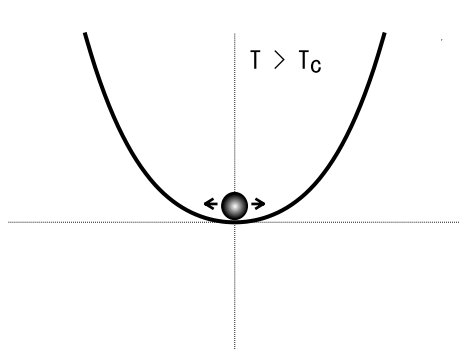


図 3: $T < T_c$ におけるゆらぎ

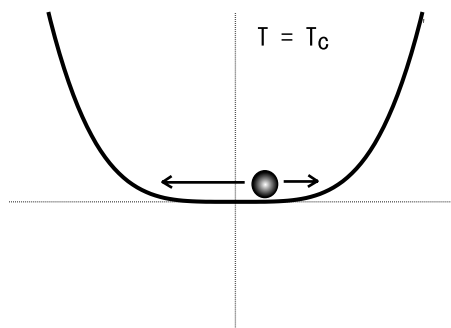


図 4: $T \simeq T_c$ では臨界ゆらぎが増大する。

3.2.2 Critical Slowing Down

臨界点近くでのゆらぎを考えると、 $T \simeq T_c$ では図 4 のようにポテンシャルが平衡点の近傍で極めて平坦になるため、同じ熱ゆらぎに駆動されても秩序パラメータは大きくゆらぐことになる。また、平衡点からずれた場合の復元力はポテンシャルの勾配により決定されるが、臨界点近傍では勾配が 0 に近づくため復元力も 0 に近づき、ゆらぎもゆっくり減衰する

ことになる。これを Critical Slowing Down (臨界減速) と呼ぶ。平均場理論では、2次相転移における秩序パラメータのゆらぎの大きさ、減衰時間 τ は次のような発散を示すことが予測される。(付録 A.2 参照)

$$\langle \delta\phi^2 \rangle \propto |T - T_c|^{-1} \quad (19)$$

$$\tau \propto |T - T_c|^{-1} \quad (20)$$

4 液晶とは

4.1 液晶の秩序

通常物質は、温度を上昇させてゆくと固体から液体、液体から気体へと変化する。しかしある種の物質では固体と液体の間に液晶という中間状態をとるものがある。結晶性の固体では、結晶を構成する原子分子間に長距離の並進秩序がある。一方、液体は長距離秩序を持たない。ある種の液晶では、分子の重心に関する並進秩序はないが、分子の方向性に長距離秩序を持つものがあり、その意味で結晶と液体の中間状態をとることから液晶と呼ばれる。図5に結晶、液晶、液体それぞれの場合の分子配置を示す。液晶状態の分子は、熱運動により固体中よりもはるかに自由に運動できるため流動性を持つ、その一方で分子の異方性のため光学的異方性結晶に特有な複屈折性を示す。現在では10,000種類近くの有機物質が液晶性を示すことが知られている。液晶性を示す分子は幾何学的に異方的で棒状か平板状の構造を持つものが殆どである。

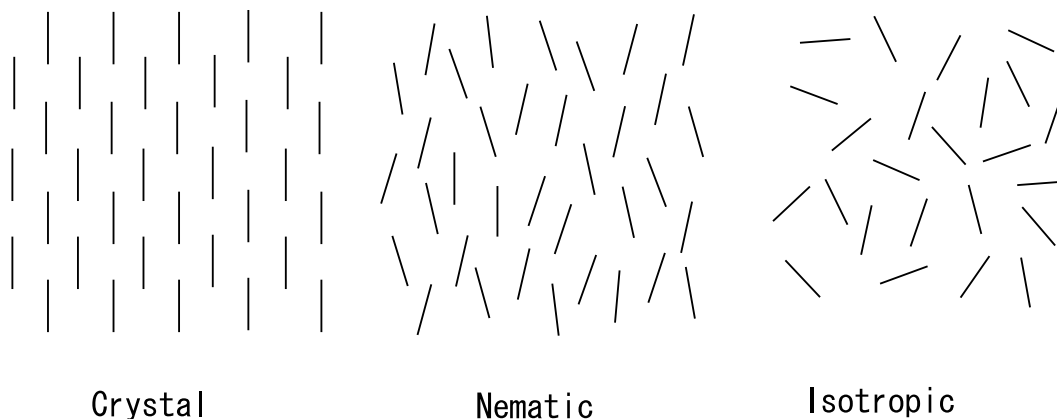


図5: 結晶、ネマティック液晶相、等方性液体

4.2 液晶の種類

液晶は分子の幾何学的構造に依存していくつもの中間状態をとることがある。温度を変えることによりこれらの中間状態間を転移するものをサーモトロピック液晶、溶液の成分

を変えることで転移する液晶をリオトロピック液晶と呼ぶ。現在、広く受け入れられている液晶の3つのタイプ、ネマティック (nematic)、スメクティック (smectic)、コレステリック (cholesteric) について以下に説明する。これらの命名は、G. Friedel(1922) によってなされた。²



図 6: (a) スメクティック A 相, (b) スメクティック C 相

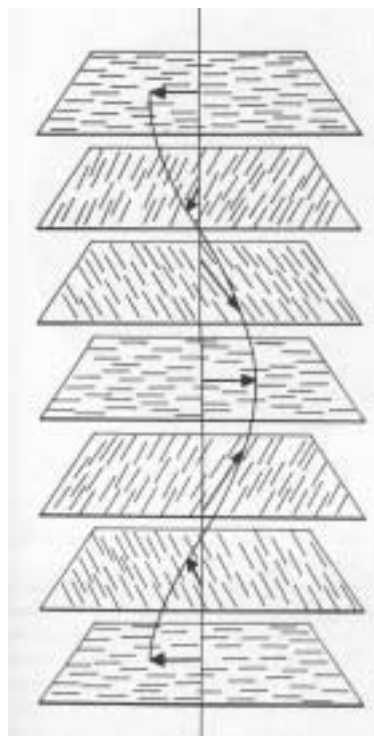


図 7: コレステリック相

ネマティック液晶では図 5(中央) に示すように分子の重心に関する並進秩序はないが、分子の方向性に長距離秩序があり、棒状の分子がほぼ並行に配列し、分子の軸方向が保たれている。一般にはこの軸方向は媒質中で場所ごとに異なるが、付録 D.1 で述べるように何らかの方法でこの軸方向を一様に揃えると、光学的異方性を示し、強い複屈折性を示す。スメクティック液晶では、図 6 に示すように棒状の分子の重心が層状構造を形成していることが X 線回折などで明らかになっている。スメクティック相では、各層の中で構成分子が平行配列しており、棒状分子が層の面に垂直であるか、ある角度をなしている。各層間の結合は比較的弱いため、互いに滑りやすく、このためスメクティック液晶は 2 次元流体の性質を示す。また、秩序度が高いため通常の液体に比べて著しく大きい粘性を示す。コレステリック液晶は、スメクティック液晶と同様に層状の構造を持っているが、層内での分子配列はネマティック液晶の場合に似ており、分子の長軸は層内で平行配列をなしている。コレステリック液晶

²ネマティックという言葉は、ネマティック液晶を偏光顕微鏡で観察すると多数の糸に似た光学パターンが見られることから、糸状を意味するギリシャ語 ($\nu\eta\mu\alpha$) から取られた。スメクティックは、グリースとか粘土を意味するギリシャ語 ($\sigma\mu\epsilon\gamma\mu\alpha$) から取られた。コレステリックという言葉は、コレステリック液晶の多くがコレステロールから誘導される化合物であったことに基づいている。

の最大の特徴は、図7のように各層が分子軸に垂直な方向に重なり、各層の分子軸方向が少しずつずれながら螺旋（ヘリカル）構造を形成していることである。この螺旋のピッチは、可視光の波長のオーダーであり、コレステリック液晶の示す、旋光性、選択光散乱、円偏光二色性などの光学的性質は、このような螺旋構造に基づいている。

4.3 オーダーパラメータ

ネマティック液晶を例に、液晶の秩序を特徴付ける量を定義しよう。等方相では、分子の長軸はどの方向も等確率でとることが可能であり、連続的な回転対称性を持っている。しかしネマティック相に転移すると、棒状の分子が長軸方向をある程度そろえることにより、等方相が持っていた連続な回転対称性が破られる。分子の長軸が平均的にどの方向を向いているかを定義するため、配向ベクトル（director）： n を定義しよう。 n は単位ベクトルである。 n は、磁化や電気分極と同じように巨視的には十分小さいが、分子のスケールより十分大きな領域を考え、そこでの平均の配向方向を表わすことにする（図8）。

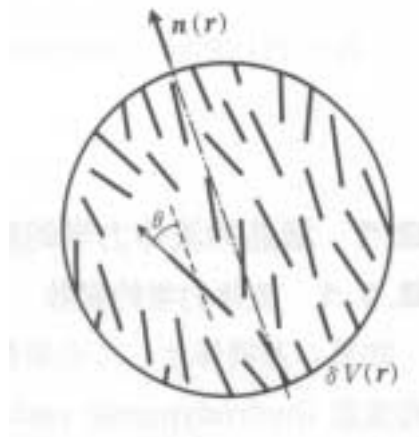


図 8: Director n の定義

各分子は、平均の方向のまわりに熱的にゆらぐため、必ずしも n の方向を向いているわけではない。分子の整列の度合いを特徴付けるため、分子の長軸が n となす角を θ としてネマティック液晶のオーダーパラメータ（または秩序度）を次のように定義する。

$$Q = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \rangle_{\delta V} \quad (21)$$

ここで $\langle \cdot \rangle_{\delta V}$ は、点 r を中心とする微小体積 δV 内における統計的平均を意味する。分子が全て n の方向を向いていれば $Q = 1$ であり、各分子が3次元空間で完全にランダムな方向を向いていると $Q = 0$ となる³。ここで注意すべきことは、ディレクターは方向はあるが向

³実際、 $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ とすると、単位ベクトルであることから $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$ 、等方的な場合には $n_x^2 = n_y^2 = n_z^2 = \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ となる。あるいは、3次元空間で $\cos^2 \theta$ を積分しても同じ結果が得られる。

きはないため $n(r)$ と $-n(r)$ は同じものを表わすことである。(21) 式で表わされるオーダーパラメータは、そのような性質を持つように定義されている。

4.4 液晶における光の伝搬

液晶は、特徴的な分子の配列のために、屈折率、誘電率、磁化率、伝導度、粘性率などの物性値が、分子の長軸に平行な方向と垂直な方向で異なり、異方性を持つ。このうち特に光の伝搬について考える。液晶の主要な特徴の一つは光学的 1 軸性結晶と同様な複屈折を示すことである。ネマティック液晶では、1 軸性結晶としての光軸は分子の長軸方向のディレクター n に相当する。長軸に平行な方の屈折率を n_{\parallel} 、垂直な方の屈折率を n_{\perp} とし、屈折率の異方性を

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (22)$$

と定義する。今、図 9 のように液晶がセルのガラス面に平行に配向され（界面処理による液晶配向の具体的方法については付録 D.1 を参照のこと）、平面波の偏波面がガラス面に平行に入射したとする。

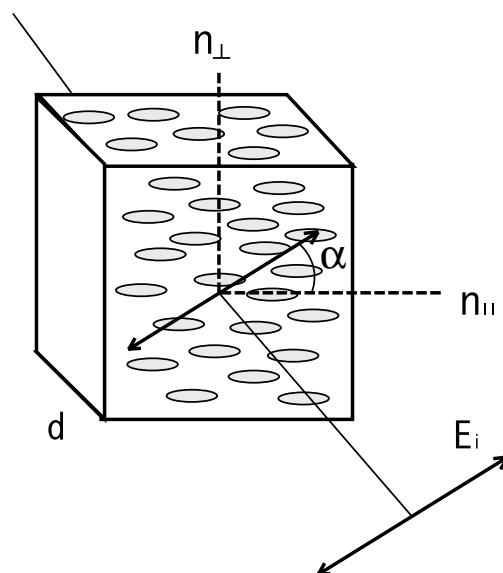


図 9: セルの面に平行配向された液晶への光の入射と複屈折

電磁波の偏光方向が液晶のディレクターとなす角度を α とし、入射した電界ベクトルを n に平行な成分 $E_i \cos \alpha$ とそれに垂直な成分 $E_i \sin \alpha$ に分解して考えると、それぞれ速度 c/n_{\parallel} と c/n_{\perp} で伝搬するので厚さ d のサンプルを通過したときには、 $d(n_{\parallel} - n_{\perp}) = d\Delta n$ の光路差を生じ、位相差 $d\Delta n/\lambda$ を持って重ねあわされる。その結果、偏波面が回転することになる（楕円偏光になる）。偏光板を直交させて配置（直交ニコルと呼ぶ）させると光は透過しない。しかし、液晶セルが 2 枚の偏光板の間にあり、液晶が面内で配向している場合は、上

述の効果で偏波面が回転するため光が透過するようになる。付録で述べるように液晶分子は、誘電率の異方性のため電界を印加することにより容易に分子の配向の方向を変化させることができる。電圧の印加により配向を変化させ、偏波面の回転を制御し、最終的に透過光の量を制御する方式は広く液晶ディスプレイ技術に用いられている。(付録 D.2 参照)

5 トポロジカルな欠陥

5.1 トポロジカルな欠陥の例

相転移は対称性の破れとして考えることができるが、対称性の破れと密接に関係しているのが、トポロジカルな欠陥である。トポロジカルな欠陥は、境界条件や外場、熱的なゆらぎによっても作ることができる。トポロジカルな欠陥は秩序が失われたコアの領域(点状や線状の形状をしている)と、ゆるやかに変化する場の量で記述される遠方の領域で特徴づけられる。これらの欠陥は破られる対称性と問題となる物質に応じていろいろな名前がつけられており、液体ヘリウムでは渦(vortex)、周期性結晶では転位(dislocation)、ネマティック液晶では回位(disclination)と呼ばれている。

様々の系における対称性の破れとそれとともに現れる相の性質、さらに欠陥についてまとめたものを表 1 に示す。

表 1: 対称性の破れと相の性質

	流体	結晶	ネマティック	超流体	イジングモデル
破れた対称性	なし	3次元並進	回転	量子位相	上向き、下向き
新しい秩序	なし	3次元離散並進	配向	凝縮波動関数	磁化
新しいモード	なし	せん断音波	方向に関する拡散	第2音波	
欠陥	なし	転位	回位	量子渦	磁壁

2次元面内での連続な回転対称性を持つ系があるとする。この回転対称性が破れることは、面内に特別の向きができることに相当するのでこの方向を θ 、振幅を s とすると秩序パラメータとして、2次元ベクトル $\langle s \rangle = s(\cos \theta, \sin \theta)$ 、または複素数 $\langle \psi \rangle = |\langle \psi \rangle| \exp i\theta$ が定義できる。このような対称性を持つ最も簡単なモデルは、XY モデルである。XY モデルでは、格子上的各点 x に大きさ s のスピン $s(x) = s(\cos \theta, \sin \theta)$ を考える。XY モデルにおける渦の中心を囲む閉曲線 Γ を考え、 Γ 上で角度 θ の線積分を行うことを考えよう。

$$\oint_{\Gamma} d\theta = \oint_{\Gamma} \frac{d\theta}{dl} dl = 2k\pi, \quad k = 0, \pm 1, \dots \quad (23)$$

線積分の向きは反時計周りにとることにする。 Γ に沿って一周したとき s の向きは元の向きに一致しなければならないので、線積分の値は、 2π の整数倍の値をとることが要請される。 k は巻き数と呼ばれる。もし k が 0 でなく、渦のような欠陥が原点にあるとすると秩序パラ

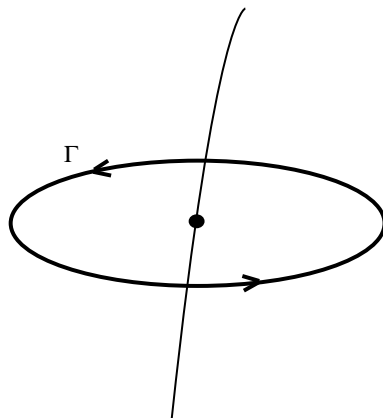


図 10: 欠陥のコアの回りの周回積分

メータをどのように連続的に変形させても消すことはできない。そのためこれらの欠陥はトポロジカルな欠陥と呼ばれる。連続な変形によって移れる場合はトポロジカルに等しいと言う。その意味で、連続な変形によって消すことのできない欠陥はトポロジカルに安定であると言う。巻き数に応じて様々な欠陥が考えられる。巻き数が 0 でない場合は、原点で角度 θ の値が定義できず、 $\nabla\theta$ が発散するため特異点となっている。しかし、数理的解析やシミュレーションでは、原点で $s = 0$ と振幅が 0 になることで特異性が取り除かれ支障は生じない。

5.2 ネマティック液晶のトポロジカル欠陥

ネマティック液晶などでは、ディレクターはスピンと異なり正の向きと負の向きが等価であるため ($n = -n$)、XY モデルのような系で存在する欠陥とは異なった欠陥を持っている。ネマティック液晶においては、 $\theta = 0$ と $\theta = \pi$ が等価であるため、欠陥の中心を一周する閉曲線 Γ に沿って θ を積分すると、積分の値が π の整数倍になるようなトポロジカルに安定な欠陥が存在する。

$$\oint_{\Gamma} \frac{d\theta}{dl} dl = 2k\pi, \quad k = 0, \pm\frac{1}{2}, \dots \quad (24)$$

欠陥を特徴付けるために、ディレクターの配置 θ がコアの周囲を回る角度 ψ の関数として次のように書けるとしよう。

$$\theta = k\psi + c \quad (25)$$

このようにして描かれたネマティック液晶のトポロジカル欠陥の分類を図 11 に示す。

液晶では欠陥は、液晶特有の光学的性質のためにコントラストの差として容易に観測することができる。実際、液晶の配向の方向とそれに垂直な方向では屈折率が異なるため、複屈折が生じる。また、配向が空間的に変化すると特定の向きの偏光を持った光に対しては屈折率が空間的に変化することになり、光の屈折による集光や発散の効果が生じる。さらに、欠

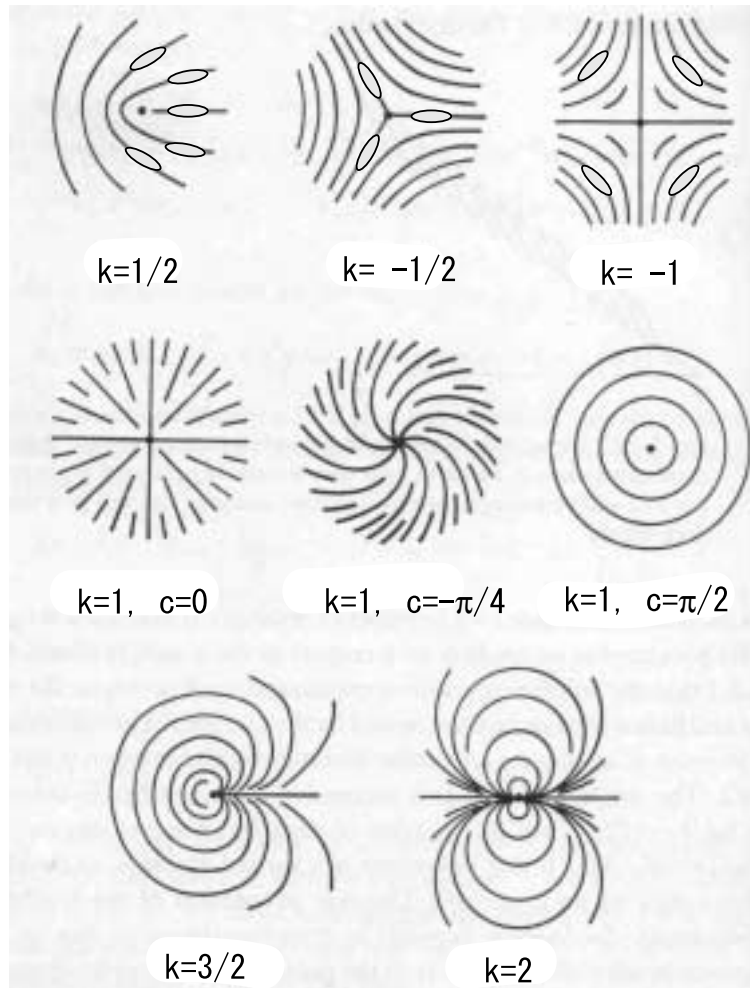


図 11: ネマティック液晶で存在できるトポロジカル欠陥の分類 (文献 ([7]) より改変)

陥の中心付近では特異性のために屈折率が特に急激に変化することから、幾何光学では扱えない条件でも集光や発散が起こり、欠陥が可視化される。また、欠陥の周辺の配向の向きもクロスニコル配置にした偏光板を用いると簡単に見ることができる。

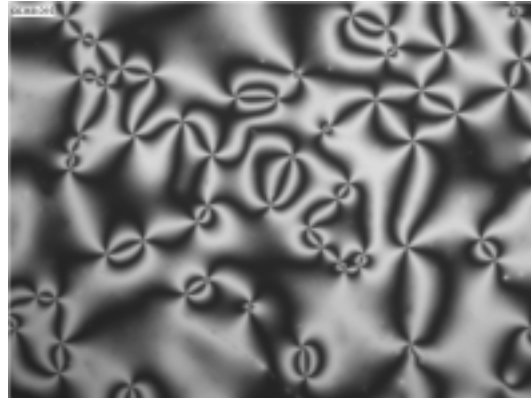


図 12: ネマティック液晶を直交ニコルで観測した時の構造：点状の欠陥が見られる。

6 動的光散乱

6.1 ゆらぎと光散乱

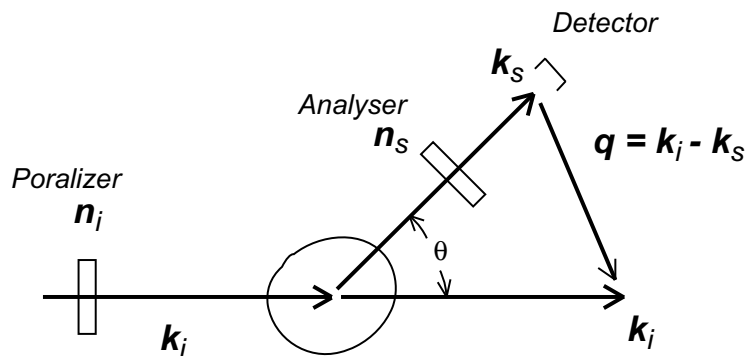


図 13: 光散乱における入射波数ベクトルと散乱波数ベクトルの関係

液体などの物質からの光散乱を考えよう。 k_i 、 k_s はそれぞれ入射波と散乱波の波数ベクトルであり、 q は、 $q \equiv k_i - k_s$ で定義される。図 13 のように電磁波が入射すると物質中に分極が誘起される。この分極は物質の誘電率で決まる。分極により生じた電荷の振動が発信源になり散乱波が生じる。このとき誘電率が空間的に全く一様で時間変化もしなければ散乱波は互いに打ち消しあうため何も生じない。しかし、誘電率にゆらぎがある場合は散乱が生

じる。これを Rayleigh 散乱と呼ぶ。媒質の局所的誘電率を次のように表わす。

$$\epsilon = \epsilon_0 \mathbf{I} + \delta\epsilon \quad (26)$$

ただし、 \mathbf{I} は単位行列である。

光散乱の強度 $I(\mathbf{q})$ (散乱電界強度の 2 乗を全ての周波数にわたり積分したもの) は、誘電率のゆらぎの 2 乗に比例する。(正確な散乱強度の式の導出は付録 B を参照のこと)

$$I(\mathbf{q}) \sim I_q |\delta\epsilon_{si}(\mathbf{q})|^2 \quad (27)$$

ここで、 I_q は比例定数であり、誘電率のゆらぎテンソル $\delta\epsilon_{si}$ は、入射波の偏光方向 \mathbf{n}_i と散乱波を観測する偏光方向 \mathbf{n}_s を固定して観測するとして次のように定義した。

$$\delta\epsilon_{si}(\mathbf{q}, t) = \mathbf{n}_s \cdot \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_i \quad (28)$$

仮に誘電率のゆらぎが密度のゆらぎのみから生じると仮定すると、

$$\delta\epsilon = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)_T \delta\rho \quad (29)$$

と書くことができ、ゆらぎテンソルは等方的で対角成分のみを持つので次のようになる。

$$\delta\epsilon_{si} = (\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{n}_i) \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)_T \delta\rho \quad (30)$$

したがって一般に等方性流体の場合、光散乱強度は、密度ゆらぎの 2 乗に比例することになる。比例係数 I_q は次のような性質を持っている。(1) λ^{-4} に比例し、短い波長ほど散乱が大きいこと。(2) R^{-2} に比例すること。これらが Rayleigh 散乱の特徴である。空が青いことは Rayleigh 散乱によって説明できる。さらに上式を詳しく見ると、もし誘電率のゆらぎが等方的で $\delta\epsilon$ が対角成分しか持たなければ $\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{n}_i = 0$ の時は散乱強度は常に 0 であることである。このことは入射波数ベクトルに対して 90 度方向から散乱光を観測すると散乱光は強く偏光していることを表わしている。(太陽と 90 度方向の青空を偏光板で観測するとこのことが確かめられる。) 以下に述べるように液晶の場合は、誘電率のゆらぎは密度ゆらぎではなく分子の配向のゆらぎからの寄与が圧倒的に大きいことが分かる。そして、誘電率が異方的でかつ配向がゆらぐためテンソル $\delta\epsilon$ は対角成分以外にも成分を持ち、その散乱波はあらゆる方向の偏波成分を持つ。したがって 90 度方向で散乱を観測した場合でも、観測する偏光方向により散乱強度に (38) 式のような関係が成り立つ。

6.2 液晶の相転移と光散乱

Landau の相転移の現象論に従い、ネマティック - 等方性液体 (N-I) 相転移点 T_c の近傍で、自由エネルギー密度がオーダーパラメータ Q で展開されるとしよう。

$$f = f_0 + aQ^2 - bQ^3 + cQ^4 + \dots \quad (31)$$

2次の項の係数 a は、 $a = A(T - T^*)$ と置く。ここで T^* は、その温度より下では等方相が絶対不安定となる温度である。係数 b, c は正で T や P に依存しないものとする。もし3次の項が存在しない ($b = 0$) とすると、 $T = T^*$ で2次相転移が起こる。自由エネルギーの最小を求めるために、(31) 式を Q で微分すると次式が得られる。

$$2a\bar{Q} - 3b\bar{Q}^2 + 4c\bar{Q}^3 = 0 \quad (32)$$

$T = T_c$ で $Q = 0$ と $Q = \bar{Q}$ の二つの平衡状態の自由エネルギーが等しくなることを考慮すると、

$$a\bar{Q}^2 - b\bar{Q}^3 + c\bar{Q}^4 = 0 \quad (33)$$

の関係から、 $T = T_c$ で平衡状態が $\bar{Q} = 0$ から $\bar{Q}_c = \frac{b}{2c}$ への不連続な飛びが生じるので1次転移であることが分かる。また転移が起こる温度は、 $T_c - T^* = \frac{b^2}{4Ac}$ で与えられる。実験的には $T_c - T^* \leq 1\text{K}$ 程度であり、N-I 転移は2次転移に極めて近い1次転移であるといえることができる。

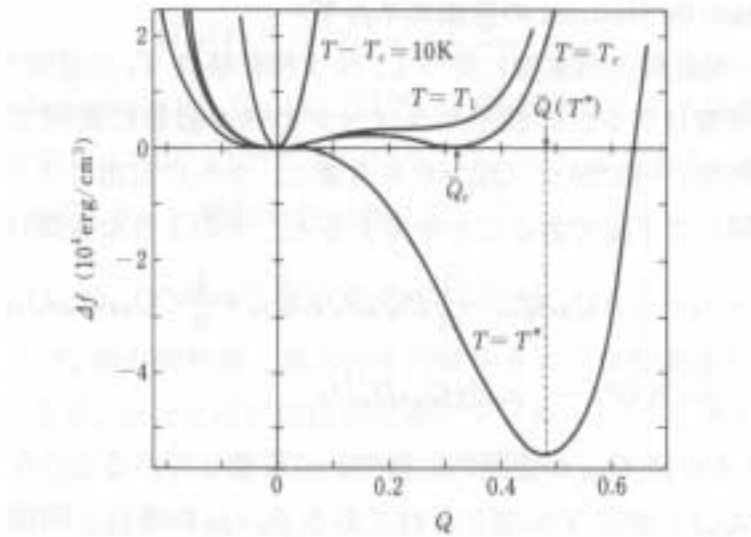


図 14: 実験から推定された N-I 転移点近傍の自由エネルギー (MBBA の場合)

液晶の誘電率テンソルを ϵ_{ij} とおき、等方相におけるゆらぎに相当する部分を $\delta\epsilon_{ij}$ と書く。

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \delta\epsilon_{ij} \quad (34)$$

すると $\delta\epsilon_{ij}$ の振幅は一次近似では Q に比例すると考えることができる。

$$\langle |\delta\epsilon_{ij}|^2 \rangle \propto Q^2 \quad (35)$$

入射された光は誘電率 ϵ_{ij} のゆらぎにより散乱され、光散乱強度 I は $\delta\epsilon_{ij}$ の 2 乗平均に比例するので次のようになる（付録 A, B 参照）。

$$I \propto \langle |\delta\epsilon_{ij}|^2 \rangle \propto \langle Q^2 \rangle \propto \frac{k_B T}{a(1 + q^2 \xi^2)} \quad (36)$$

ここで ξ はゆらぎの相関長、 q は散乱波の波数である。この式は、自由エネルギーの式 (31) に Q が空間的に変化する場合の効果を加え、フーリエ変換によって導くことができる（付録 A 参照）。等方相においても、相関長 ξ 程度の分子の配向に関する相関が存在する。等方相においては T_c に近づくにつれて相関長は増大するが、1 次相転移であるため、 $T = T_c$ においても ξ は発散せず有限にとどまる。これまでの実験から、 $T_c - T^* \leq 1K$ 、 $\xi(T_c) \simeq 10\text{nm}$ 程度であることが分かっている。

ここで行う光散乱の実験では、波長 $\lambda = 632.8\text{nm}$ 、 $q \simeq 10^5\text{cm}^{-1}$ 程度（(80) 式を参照）であるので $(q\xi)^2 \ll 1$ となり、

$$I \propto A^{-1} \propto (T - T^*)^{-1} \quad (37)$$

すなわち、等方相から温度を下げると T_c に近づくにつれ光散乱強度が増大する。液晶における光散乱を等方的な液体の場合と比べてみよう。光の散乱は、光の波長である $1\mu\text{m}$ 程度の波長を持つ誘電率のゆらぎ（すなわち屈折率のゆらぎ）により生じる。等方的な流体では、このようなゆらぎは密度の局所的な変化すなわち局所的な伸縮によってのみ生じる（すなわち音波のモード）。このようなモードは波数 $q = 0$ に近いモードを励起しない。励起したとしてもエネルギー等分配則に従うので他の波数のモードと同程度の小さな振幅にとどまる。伸縮のモードに関しては液晶も同じである。一方、屈折率のゆらぎは液晶では、主に異方的な分子のゆらぎによって生じる。向きの変化に対する復元力は、 $q \rightarrow 0$ のモードに対しては 0 になるので、同じ熱エネルギーで揺らいでも非常に大きなものとなることが予想される⁴。したがって、波長 $1\mu\text{m}$ 程度の配向のゆらぎは、同じ波長の密度のゆらぎに比べてずっと容易に励起されることになる。理論的には液晶の光散乱強度は等方性流体に対して 10^3 から 10^6 も大きいことが予測されている。実際、実験 7.1 で観察するようにネマティック液晶は、とても濁っていて光散乱強度が強いことが分かるだろう。また、このことを反映して転移点直上の等方性液体の状態でも配向の秩序がゆらぎにより生成され、これが大きくゆらぐため光散乱が観測されやすくなる。これが、本実験で液晶を題材に選ぶ一つの理由である。

入射する光の偏波面の方向を i 、散乱波を観測する検光子（偏光板）の方向を j とすると、一般に i, j の取り方により散乱光の強度 $I_{ji}(q)$ は異なり、 $I_{ji}(q) \sim \langle \delta\epsilon_{ji}^2 \rangle$ と表わすことができ、次のような関係式が得られる。（ $\Delta\epsilon = |\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}|$ ）

$$I(q) \sim \langle \delta\epsilon_{zz}^2 \rangle = \frac{4}{3} \langle \delta\epsilon_{xx}^2 \rangle = \frac{4}{45} \Delta\epsilon^2 \langle Q^2(q) \rangle \quad (38)$$

⁴この復元力 0 のモードを南部 - ゴールドストーンモードと呼ぶ

光散乱実験で入射波と散乱波の偏光方向の組み合わせを変えて測定を行いこの式を利用すると、正しい散乱光を測っているかどうか、また、散乱光以外の迷光や不純物粒子からの散乱がどの程度あるかをテストすることが可能になる。

7 実験内容

7.1 相転移の観察

石英セルに入った液晶のサンプルをまず肉眼で観察しよう。用いる液晶は MBBA (*p*-methoxy benzylidene *p*-*n*-butylaniline : 代表的物性値を付録 D.4 に示した。) である。室温では白濁した液体であるが、ドライヤーで暖めると一定の温度以上では透明な液体に転移することを確認する。次にガラス基盤に平行配向されたネマティック液晶のサンプルが光の偏向面を回転させる効果があることを確かめる。また、液晶を偏光顕微鏡で観察すると、液晶分子の配向が原因で複屈折による干渉が生じ、結晶のように多彩な色を持ったドメインが見られることを確認する。また、図 11 に示したトポロジカル欠陥の観察を行う。

7.1.1 実験装置

最初に用いる実験装置は偏光板とレーザー、それに顕微鏡のみである。

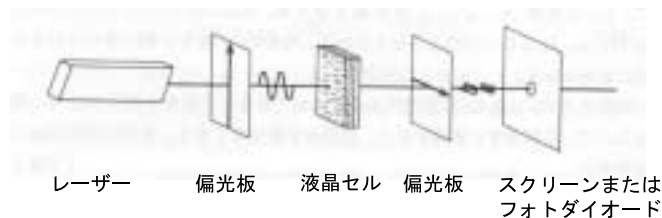


図 15: 液晶の偏向効果の測定

7.1.2 実験

1. 液晶の偏光効果を測定するため、防振台上で He-Ne レーザー (632.8 nm, 1mW, 単一横モード TEM₀₀、リニア偏光 (垂直))、2 枚の偏光板、フォトダイオードを配置し、偏光版を直交ニコルの状態に合わせ、フォトダイオードで測定した透過光の強度が最

小になるようにする。水平配向した液晶セルを 2 枚の偏光板の間に挿入する。液晶の複屈折の効果により、透過する光の強度が増加することを確認せよ。

2. 液晶の Director の向きに対してレーザーの偏光の向きがなす角度を α とし、セルの厚さを d 、複屈折を $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ とすると、液晶を透過した光は 2 つの偏波に分かれて伝搬し、 $d\Delta n$ の光路差を生じたのち干渉する結果、透過光強度は次のようになる。(図 9 と図 15 を参照のこと。)

$$\sin^2(2\alpha) \sin^2\left(\frac{\pi d\Delta n}{\lambda}\right) \quad (39)$$

3. 容器からスポイトで一滴だけ液晶を取り出し、スライドガラスの上に載せる。上からカバーガラスでふたをする。このときゴミが入らないように注意する。顕微鏡ステージの上側と下側にある偏光板が直交して直交ニコル状態になっていることを確認する。スライドガラスを顕微鏡のステージに載せ、最初是对物レンズの倍率を 4 倍にし、観察する。必要なら対物レンズの倍率を 10 倍や 20 倍にして観察する。上側の偏光板を回転させると色や境界が移動することを確認せよ。

7.1.3 課題

1. 角度 α を変えて測定を行い、(39) 式が成り立っていることを確認せよ。
2. 画像取り込み装置により、画像を取り込み記録する。図 12 のような欠陥や二つの欠陥がペアになって並んでいる場所を探し出し、画像を取得する。次に放射状に見える欠陥を観察しながら、上側の偏光板を回してみる。このとき、偏光板の回転方向と同じ方向に放射状パターンが回転するものと逆に回転するものがあることを確認せよ。液晶の偏光効果で行った実験の結果を用いてその理由を考察せよ。
3. トポロジカル欠陥には、図 11-12 に示したように k の値の異なるものがある。偏光顕微鏡で観察した時に見えるコアからでる腕の本数は、 $4k$ 本となることが示せる。 k の異なる欠陥を見つけ、偏光板またはサンプルを回転させたときのパターンの回転の違いを観察し、その理由を考察せよ。

7.2 光散乱による臨界ゆらぎの測定

等方性液体からネマティック液晶への転移温度近傍で光散乱強度が増大することを確認する。温度制御を行いながら光散乱強度の温度依存性を測定し、臨界ゆらぎによる散乱強度が臨界温度からの温度差に逆比例して増大することを確認する。

7.2.1 実験装置

動的光散乱の測定系を図 16 に示す。

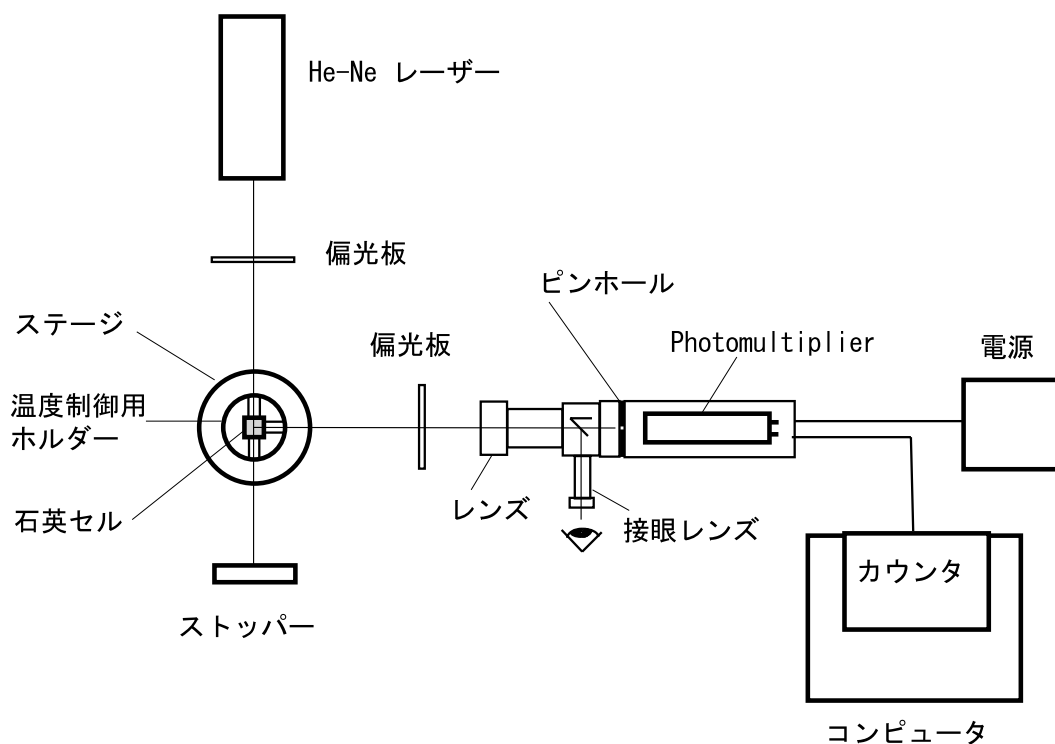


図 16: 動的光散乱の構成

7.2.2 実験

1. 図 16 にしたがってレーザー、偏光板、サンプル、検光子、フォトマルを配置し、サンプルホルダーに液晶の入った石英セルをセットする。(フォトマルの電源はアライメントが終わり暗幕をかけた後、測定を開始する前に入れること。)計測用コンピュータの電源を入れ、フォトマルの出力を BNC ケーブルでカウンタ端子に接続する。
2. 温度センサーがサンプルホルダーに挿入され、ヒーター線が接続されていることを確認した後、温度コントローラーのスイッチを入れ、設定温度を 50~55 度 C にセットする⁵。
3. フォトマルケースのカバーが閉じていることを確認し、防振台の暗幕を降ろし、フォトマルの電源 (5 V) を入れる。(測定まで 10 分程度待つと出力が安定する。)フォ

⁵ここで用いる液晶 MBBA の N-I 転移温度は付録 D.4 にあるように 47°C となっているが、MBBA は水分があると加水分解されるため、長期間使用していると不純物を含むようになり、転移温度が下がってくる。しかし、転移温度が 40°C 程度まで下がったものでも転移点近傍のゆらぎの性質は変わらない。あまり転移点が低い時は、新しいサンプルに交換すること。

トンカウント用のプログラムをスタートし、ダークカウントが 500/sec 以下であることを確認し、フォトマルの電源を切り暗幕を開ける。

4. He-Ne レーザーの電源を入れ、レーザービームがサンプルホルダーの窓の中心を通過していることを確認する。(サンプルの温度が転移温度を越えると、液晶が透明になるがゆらぎによる散乱のため、ビームの軌跡が見える。) フォトマル前面にはレンズとピンホールが付属している。レンズの焦点距離をおおまかに合わせた後、側面の接眼レンズから覗いて、サンプルホルダーの窓からサンプル内を通過するビームの中心が見え、それが十字線の中心に一致するようにフォトマルの位置と角度を調整する。(左右の角度を調節するねじと上下の仰角を調整するねじがある。)
5. 光学系の調整が完了したら、接眼レンズのミラーを回転させ、散乱光がピンホール側に入射するようにする。防振台の暗幕を降ろし、フォトマルの電源(5 V)を入れる。(測定まで10分程度待つと出力が安定する。)
6. フォトンカウント用のプログラムをスタートし計測を行う。カウント数がダークカウントに比べ十分高く、正しく散乱光を測定していることを確認する。カウント数が低い場合は調整をやり直す。
7. 検光子の方向を垂直方向にセットし、光散乱強度を温度の関数として測定せよ。PID 温度調節計(付録 C 参照)の設定温度を少し下げ、測定温度が十分定常値に達したことを確認し、光散乱強度を測定する。以上の操作を繰り返しながら、横軸に温度、縦軸に散乱強度の逆数を取りグラフ用紙にプロットして、散乱強度が転移点に近づくと増大することを確かめよ。

7.2.3 課題

1. 上で得られたグラフから転移温度を推定せよ。また、理論式(37)が成り立っているかどうか確かめよ。
 2. (38)式が成り立っているかどうか、検光子の角度を90度回転させて散乱強度を測定し確かめよ。
 3. N-I 転移は1次転移であるにもかかわらず臨界点近くでゆらぎが増大する。これは何故か考察せよ。
- 自由課題：フォトマルからの出力を相関計に入力し、相関関数を計算し、ゆらぎの相関時間が臨界点に近づくと増大する Critical Slowing Down の現象を調べよ。また、相関時間の増大の仕方が $|T - T^*|$ のどのような関数になっているかを調べ、可能ならば臨界指数を決定せよ。

参考：フォトマルの出力パルス数は、電界強度の 2 乗に比例するので相関関数は次のように計算される。

$$\langle i(t)i(0) \rangle = B \langle |E_s(0)|^2 |E_s(t)|^2 \rangle \quad (40)$$

$$\propto \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \quad (41)$$

ただし、ここで $\tau = q^2 D + A(T - T^*)^{-1} \propto A(T - T^*)^{-1}$ である。(付録 A を参照のこと。)

実験装置：液晶分子のゆらぎの特徴的時間は数 MHz 程度と早いため、実時間で相関を計算可能なハードウェアを用いて計算を行う。(ALV-5000/EPP、Real Time Correlator Board) フォトマルの BNC 出力を変換ケーブルを用いて相関計に接続し、プログラムをスタートして計算を開始する。

7.3 トポロジカル欠陥のダイナミクス測定

液晶分子の配向の対称性を変化させたときに現われるトポロジカル欠陥とそのダイナミクスを観察する。垂直配向された液晶に電圧を加えることにより、瞬時に水平配向に変化させ発生するトポロジカル欠陥を観察する。欠陥の数は対消滅することにより減少してゆくが、画像処理により欠陥の数の時間変化を計測し、時間のべき関数で減少してゆくことを確認する。

7.3.1 実験方法

液晶を冷却して、等方性液体状態からネマティック液晶へ転移させると、等方性液体では 3 次元空間の回転に関する対称性が存在するが、ネマティック液晶になると平均として配向ベクトルで記述される特定の方向を分子が向いていることになり、回転対称性が破れる。転移が急激に起こると局所的には配向ベクトルが様々な方向を持つことになる。しかし配向ベクトルは空間的に連続に変化するので多くの欠陥が現れることになる。トポロジカル欠陥は連続な変形では消すことができず、 k の符号の異なった欠陥との対消滅でしか消すことができないため、特有の遅いダイナミクスが生じることになる。これらの過程は統計力学の興味の対象となってきた⁶。ここでは、急冷による相転移ではなく、対称性をより早く変化させることのできる電圧印加の方法を用いる。

7.3.2 実験

1. 垂直配向したネマティック液晶のセルを顕微鏡にセットし、上下の偏光板を直交ニコルに配置する。ビデオモニタに顕微鏡の画像を映し出す。対物レンズの倍率は、広い

⁶例えば、I. Chuang, R. Durree, N. Turok, and B. Yurke, *Science*, 251, 1336 (1991) では実験と宇宙論との関連が述べられている。T. Nagaya, H. Hotta, H. Orihara, and Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61, 3511 (1992) も参照。

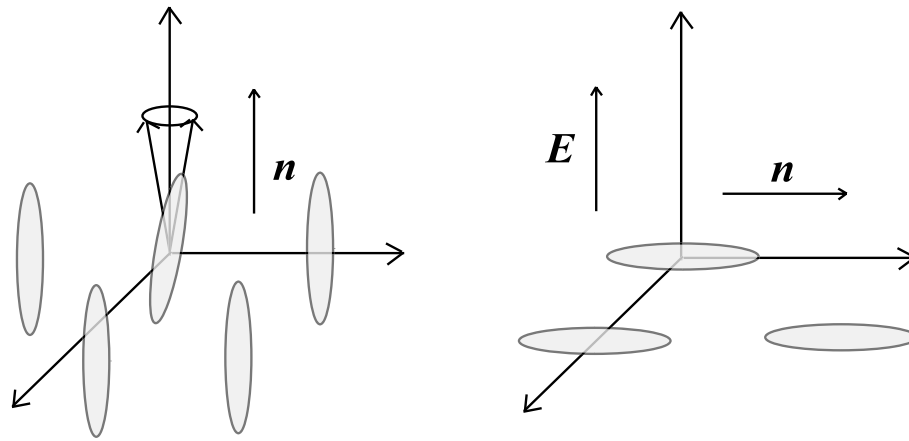


図 17: 電界の印加による対称性の変化：ディレクターが z 軸方向に配向されていると $x-y$ 平面内では回転対称性を持つ（左）。MBBA では $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{\parallel}$ であるため、電圧を印加するとディレクターが倒れ $x-y$ 面内における対称性が破れる。

視野を見るため 2 倍、または 4 倍が望ましい。

2. 発振器 (NF1915) から正弦波 (2KHz) を出力し、アンプ (手製) を通して液晶セルに電圧を印加する。電圧が 20 V 程度になるようマルチメータ (Agilent 34401A) で測定しながら発信器の電圧を調節する。
3. 発振器 (NF1915) の出力 ON-OFF ボタンを操作し、OFF 状態から急激に ON 状態になったときの液晶セルのパターンを観測せよ。また、画像処理ソフト (NIH-Scion Image) を立ち上げ、この時間変化を Movie に記録する。Movie のファイルに記録された画像から、最速 1/30 秒間隔の時間変化を解析することができる。

7.3.3 課題

Movie のファイルに記録された画像から、視野内の欠陥の数を数え、その数が時間の関数でどう変化するか測定し、プロットせよ。欠陥の数は、時間のべきで減少すると考えられる。このときのべきの指数を求めよ。

7.4 電気対流の観察

7.1 で用いた液晶セルを顕微鏡にセットし電圧を加え、電気流体力学的な不安定性により起こる対流構造を観察する。電圧を上げてゆくと様々なパターンへと次々と遷移し、ついには激しく乱れた乱流状態に至ることを観察する。

7.4.1 実験方法

水平配向したネマティック液晶のセルを顕微鏡にセットし、印加した電圧を変化させながらテレビモニタおよび画像処理により電気流体力学的な不安定で発生するパターンを観察する。

7.4.2 実験

1. 水平配向したネマティック液晶のセルを顕微鏡にセットし、上側のみ偏光板を配置する（顕微鏡下部の偏光板は取り除く）。この時、偏光の向きは余計な複屈折が生じないように、液晶の配向方向と同じ向き（顕微鏡に向かって横方向）になるようにする。ビデオモニタに顕微鏡の画像を映し出す。対物レンズの倍率は、広い視野を見るため4倍、または10倍が望ましい。
2. 発振器（NF1915）から正弦波（300Hz）を出力し、アンプ（手製）を通して液晶セルに電圧を印加する。電圧をマルチメータ（Agilent 34401A）で測定しながら発信器の電圧を調節する。
3. 電圧を0 Vから徐々に上げてゆき、最初に対流が開始する電圧を測定する。最初に対流が開始した電圧よりわずかに高い一定電圧に保ち、対流で生じた平行なロールパターンが静止した状態が実現することを確認する。
4. 電圧を少しずつ上げ、静止したパターンが不安定になり、運動を開始する電圧を求める。この時のロールの運動はどのようなものか、画像処理ソフト（NIH-Scion Image）を立ち上げ、この時間変化をMovieに記録する。
5. 上記の操作を繰り返し、電圧を上げるとともに種々の空間的・時間的対称性を持った構造が現れることを観察して、非平衡状態の様々な運動形態を実感する。

参考文献

- [1] P. M. Chaikin and T. C. Lubenski, Principles of Condensed Matter Physics, (Cambridge University Press, 1995); チェイキン、ルベンスキー（松原武生他訳）、現代の凝縮系物理学、（吉岡書店、2000年）。
- [2] Landau and Lifshitz, Statistical Physics, Part 1 (Pergamon Press, 1959).
- [3] 鈴木増雄、現代の物理学4 統計力学、（岩波書店、1994）。
- [4] 戸田盛和、久保亮五、現代物理学の基礎 統計物理学、（岩波書店、1978）。

- [5] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon, 1993).
- [6] 岡野光次、小林俊介編、*液晶*、(培風館、1985).
- [7] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, 1977).
- [8] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering, with Application to Chemistry, Biology, and Physics* (Wiley & Sons, 1976).

A 臨界現象とゆらぎに関する捕捉

A.1 臨界タンパク光 (Critical Opalescence)

2次相転移の場合にオーダーパラメータの空間変化を考慮すると、等方的な場合には自由エネルギー密度に第一近似では Q の勾配の2乗に比例する項が付け加わると考えられる。

$$F = F_0 + \int d^3r \left[aQ^2 + cQ^4 + \frac{1}{2}L(\nabla Q)^2 \right] \quad (42)$$

ゆらぎ Q をフーリエ展開すると、

$$Q(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} Q(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (43)$$

ただし、 $Q(\mathbf{r})$ が実数であることから、 $Q(-\mathbf{q}) = Q^*(\mathbf{q})$ である。直交性から

$$\int d^3r e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}')\cdot\mathbf{r}} = V\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}',0} \quad (44)$$

の関係を用いる。 V は考えている物体の体積である。 Q が小さいとして Q の高次の項は無視すると、自由エネルギーは次のように表わされる。

$$F - F_0 = \frac{V}{2} [(2a + Lq^2)|Q(\mathbf{q})|^2] \quad (45)$$

ゆらぎの確率密度は、 $p \propto \exp\{-\frac{F}{k_B T}\} \propto \exp\{-\frac{V}{k_B T}(2a + Lq^2)|Q(\mathbf{q})|^2\}$ と表わされるので、ゆらぎ $Q(\mathbf{q})$ の2乗平均は

$$\langle |Q(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{2V} \frac{1}{2a + Lq^2} = \frac{k_B T}{4Va(1 + \xi^2 q^2)} \quad (46)$$

となる。ただし、ここで ξ は相関長で $\xi^2 \equiv L/2a$ で定義される。 $a = A(T - T_c)$ とすると、 $q \rightarrow 0$ のゆらぎのモードは、 $T \rightarrow T_c$ で発散する。気体 - 液体の臨界点近傍ではこの臨界ゆらぎのために光が劇的に強く散乱され白濁する現象が観測される。これを臨界タンパク光 (Critical Opalescence) という。

A.2 動的臨界現象

ゆらぎのダイナミクスを議論するためには、ゆらぎ Q が平衡状態の周りで熱ゆらぎに駆動されながら平衡状態に緩和するプロセスを記述する必要がある。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{1}{\nu} \frac{\delta F}{\delta Q} + \zeta(\mathbf{x}, t) \quad (47)$$

ここで、 ν は粘性の次元を持った係数で Q の緩和過程を記述する。 $\zeta(\mathbf{x}, t)$ は空間の各点で独立で平均が 0、白色雑音のスペクトルを持ったガウスノイズであると仮定する。

$$\langle \zeta(\mathbf{x}, t) \zeta(\mathbf{x}', t') \rangle = \frac{2k_B T}{\nu} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \quad (48)$$

Q が小さいとして Q の高次の項は無視して、次の式が得られる。⁷

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\frac{1}{\nu} (2a - L\nabla^2) Q + \zeta(\mathbf{x}, t) \quad (49)$$

フーリエ変換を行うと

$$\frac{\partial Q(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -\frac{2a}{\nu} (1 + \xi^2 q^2) Q(\mathbf{q}, t) + \zeta(\mathbf{q}, t) \quad (50)$$

となる。したがって緩和時間は、

$$\tau_q^{-1} = \tau^{-1} + \frac{L}{\nu} q^2 \quad (51)$$

$$\tau^{-1} = \frac{2a}{\nu} = \frac{2A}{\nu} (T - T_c) \quad (52)$$

平均場理論では、緩和時間は $\tau \propto (T - T_c)^{-1}$ で発散する。 τ_q^{-1} は光散乱スペクトルの幅を与える。時間に関してもフーリエ変換を行うと、

$$Q(\mathbf{q}, \omega) = G(\mathbf{q}, \omega) \zeta(\mathbf{q}, \omega), \quad G(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{-i\omega + Dq^2 + \tau} \quad (53)$$

となる。ただし、 $D \equiv L/\nu$ とおいた。 $G(\mathbf{q}, \omega)$ を応答関数または Green 関数と呼ぶ。式 (48) と Wiener-Khinchin の関係式を用いて、ゆらぎのスペクトラムは次のように表わされる。

$$|Q(\mathbf{q}, \omega)|^2 = \frac{2k_B T/\nu}{\omega^2 + (Dq^2 + \tau)^2} \quad (54)$$

B 光散乱の式の導出

媒質の局所的な誘電率を次のようにおく。

$$\epsilon = \epsilon_0 \mathbf{I} + \delta\epsilon \quad (55)$$

ただし、 $\epsilon, \delta\epsilon$ はテンソルである。入力される電磁場 (平面波) を E_i, D_i, H_i とおき、散乱された電磁場を E_s, D_s, H_s とおく。

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{n}_i E_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \quad (56)$$

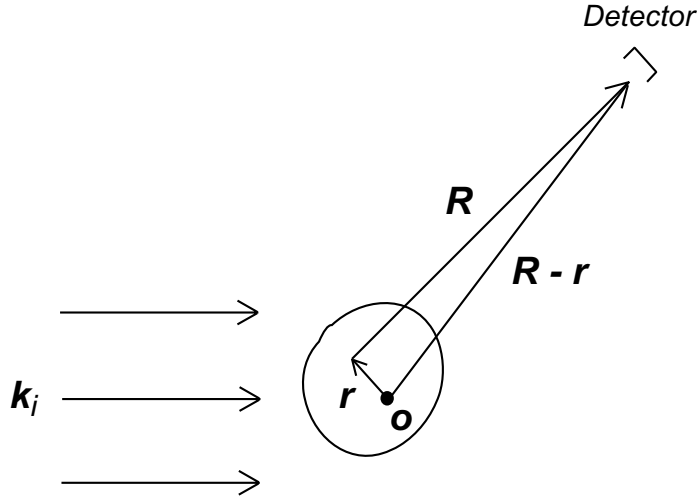


図 18: 光散乱の幾何学的配置

散乱された場は入力波に比べて一般に極めて小さいので、 D_s は 2 次の微少量を無視して次のように書ける。

$$D_s = \epsilon_0 E_s + \delta\epsilon \cdot E_i \quad (57)$$

ただし、ここで $D_i = \epsilon_0 E_i$ 、また $\delta\epsilon \cdot E_s$ が 2 次の微少量であることを使った。全体として電磁場は、 $E = E_i + E_s$ 、 $D = D_i + D_s$ 、 $H = H_i + H_s$ と表わせる。 (E, D, H) も (E_i, D_i, H_i) も Maxwell の方程式を満たすので (E_s, D_s, H_s) も Maxwell の方程式を満たす必要がある。

$$\nabla \times E_s = -\frac{1}{c} \frac{\partial H_s}{\partial t} \quad (58)$$

$$\nabla \times H_s = \frac{1}{c} \frac{\partial D_s}{\partial t} \quad (59)$$

$$\nabla \cdot H_s = 0 \quad (60)$$

$$\nabla \cdot D_s = 0 \quad (61)$$

(59) 式と (60) 式から H_s を消去して次の式を得る。

$$\nabla \times \nabla \times E_s = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 D_s}{\partial t^2} \quad (62)$$

(57) 式を E_s について解いて (62) 式に代入し次式を得る。

$$\nabla^2 D_s - \left(\frac{\epsilon_0^2}{c^2}\right) \frac{\partial^2 D_s}{\partial t^2} = -\nabla \times \nabla \times (\delta\epsilon \cdot E_i) \quad (63)$$

⁷汎関数の変分は、 $F[\phi(\mathbf{x})] = \int d^3x f(\phi(\mathbf{x}), \nabla\phi(\mathbf{x}))$ のとき、 $\frac{\delta F}{\delta\phi} = \frac{\partial f}{\partial\phi} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial\nabla\phi}$ で与えられることを用いた。

この式は、次の式で定義される新しいベクトル π (ヘルツベクトルと呼ばれる。)を導入すると簡単化される。

$$D_s = \nabla \times \nabla \times \pi \quad (64)$$

この式を (63) 式に代入するとヘルツベクトルは、 $(\delta\epsilon \cdot E_i)$ を源を持つ、次の波動方程式を満たすことが分かる。

$$\nabla^2 \pi - \left(\frac{\epsilon_0^2}{c^2}\right) \frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} = -\delta\epsilon \cdot E_i \quad (65)$$

この波動方程式の形式的な解は次のように書ける。

$$\pi(\mathbf{R}, t) = \frac{1}{4\pi} \int d^3r \frac{\delta\epsilon(\mathbf{r}, t')}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \cdot E_i(\mathbf{r}, t') \quad (66)$$

ここで \mathbf{R}, \mathbf{r} は図 18 で定義され、 t' は次の遅延時間である。

$$t' = t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} |\mathbf{R} - \mathbf{r}| \quad (67)$$

$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t')$ をフーリエ変換で表わす。

$$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t') = \frac{1}{2\pi} \int_v d\omega \epsilon(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t'} \quad (68)$$

すると次のようになる。

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \times \left[\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}} \frac{1}{2\pi} \int d\omega (\delta\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{n}_i) e^{-i\omega_s t'} \right] \quad (69)$$

ここで ω_s は散乱波の周波数で次の式で定義される。

$$\omega_s \equiv \omega_i - \omega \quad (70)$$

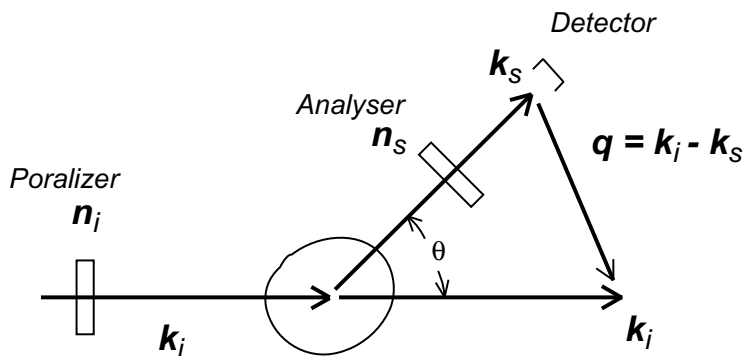


図 19: 光散乱における入射波数ベクトルと散乱波数ベクトルの関係

さらに、遅延時間の式を代入し次のように書き換える。

$$\omega_s t' = \omega_s \left(t - \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} R + \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{k}}_s \right) \quad (71)$$

$$= \omega_i t - \omega t - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} + \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} \quad (72)$$

ただし、ここで $\mathbf{k}_s \equiv \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \omega_s \hat{\mathbf{k}}_s$ は、散乱波数ベクトル、 $\mathbf{q} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s$ である。

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \nabla_{\mathbf{R}} \times \nabla_{\mathbf{R}} \times \left[\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0} e^{-i\omega t} \int d^3r \frac{1}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \frac{1}{2\pi} \int d\omega (\delta\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{n}_i) e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{i\omega t} \right] \quad (73)$$

$\nabla_{\mathbf{R}} \rightarrow i\mathbf{k}_s$ の関係を用い、 $\frac{1}{R^2}$ 以下の項は無視する近似を行う。さらに、殆どの場合 $\omega \ll \omega_i$ の関係が満たされるので

$$k_s = \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} (\omega_i - \omega) \simeq \frac{\sqrt{\epsilon_0}}{c} \omega_i = k_i \quad (74)$$

とおくことができるので、 k_s, q は ω に依存しなくなるため $\int d\omega$ の積分の外に出すことができる。そこでフーリエ変換を元に戻して、

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} - \omega_i t)} \mathbf{k}_s \times \mathbf{k}_s \times \left[\int d^3r \int d\omega (\delta\epsilon(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{n}_i) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\omega t} \right] \quad (75)$$

$$= -\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} - \omega_i t)} \int d^3r e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} [\mathbf{k}_s \times \mathbf{k}_s \times (\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i)] \quad (76)$$

散乱光は \mathbf{n}_s の方向の偏向成分を測るとすると次のようになる。

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} - \omega_i t)} \int d^3r e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{n}_s \cdot [\mathbf{k}_s \times \mathbf{k}_s \times (\delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i)] \quad (77)$$

$$|\mathbf{k}_s| \simeq |\mathbf{k}_i| \quad (78)$$

q と散乱角 θ の関係は次のようになる。

$$q^2 = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i|^2 = k_s^2 + k_i^2 - 2\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{k}_i = 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos\theta = 4k_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (79)$$

$$q = 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (80)$$

$\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ の空間的フーリエ変換

$$\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \int d^3r e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \quad (81)$$

を用いると

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} - \omega_i t)} \{ \mathbf{n}_s \cdot [\mathbf{k}_s \times \mathbf{k}_s \times (\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_i)] \} \quad (82)$$

ここでベクトル解析の公式、 $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ を用い、さらに電磁波が横波であることから $\mathbf{n}_s \cdot \mathbf{k}_s = 0$ の関係を使うと、

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_s^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} - \omega_i t)} \delta\epsilon_{is}(\mathbf{q}, t) \quad (83)$$

ただし、誘電率のゆらぎテンソル $\delta\epsilon_{si}$ を次のように定義した。

$$\delta\epsilon_{si}(\mathbf{q}, t) = \mathbf{n}_s \cdot \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_i \quad (84)$$

光散乱強度 $I(\mathbf{q}, t)$ は、電界強度の 2 乗に比例するので散乱電界の時間相関関数を求めておく。

$$\langle E_s^*(\mathbf{R}, 0)E_s(\mathbf{R}, t) \rangle = \frac{k_s^4 |E_0|^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 R^2} \langle \delta\epsilon_{is}^*(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon_{si}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega_i t} \quad (85)$$

式 (84), (85) から分かることは、(1) 散乱強度が λ^{-4} に比例すること。(2) R^{-2} に比例すること。これらが Rayleigh 散乱の特徴である。さらに、(3) もし誘電率のゆらぎが等方的で $\delta\epsilon$ が対角成分しか持たなければ $n_s \cdot n_i = 0$ の時は散乱強度は常に 0 であることである。このことは入射波数ベクトルに対して 90 度方向から散乱光を観測すると散乱光は強く偏光していることを表わしている。(太陽と 90 度方向の青空を偏光板で観測するとこのことが確かめられる。) 液晶の場合は、誘電率が異方的でかつ配向がゆらぐためテンソル $\delta\epsilon$ は対角成分以外にも成分を持ち、その散乱波はあらゆる方向の偏波成分を持つ。したがって 90 度方向で散乱を観測した場合に、観測する偏光方向により散乱強度に (37) 式のような関係が成り立つ。周波数 ω_s での光散乱強度 $I(\mathbf{q}, \omega_s)$ は、Wiener-Khintchin の定理を用いて次のように表わされる。

$$I(\mathbf{q}, \omega_s) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle E_s^*(\mathbf{R}, 0)E_s(\mathbf{R}, t) \rangle e^{i\omega_s t} \quad (86)$$

式 (85) と散乱周波数が $\omega_s = \omega_i - \omega$ であることを考慮すると

$$I(\mathbf{q}, \omega) = \frac{k_s^4 |E_0|^2}{16\pi^2 \epsilon_0^2 R^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \delta\epsilon_{is}(\mathbf{q}, 0)\delta\epsilon_{si}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t} \quad (87)$$

という結果が得られる。ただし、ここで右辺が $\omega = \omega_i - \omega_s$ の関数であることから、左辺の ω_s を ω に変えた。

C PID フィードバックによる温度制御

本実験では、サンプルの温度制御をフィードバック制御により行っているが、その原理と温度制御に関する注意点を以下に述べる。実験ではしばしば温度や圧力、電圧、電流、流量、pH などを目的の条件に合わせて制御する必要が生じる。これらのうち、電圧、電流などは比較的簡単に制御ができるが、他のものは実験系に合わせて制御系を作ることが多い。特に温度制御は多くの物理実験で必要になる制御の一つである⁸。古典的制御理論の原理を理解すれば、一般の場合の制御についても適応可能であり有用である。実際、システムの応答やゆらぎを考える点は物理学や電気回路でよく用いられるが、目標値とフィードバックのある点が制御系の特徴である。

目的とする制御系を図 20 のようにヒーター、センサーからなるものとし、熱容量を C 、外系との熱伝導を L とおき、微分方程式で表わす。

$$C \frac{dT}{dt} = Q - L(T - T_0) \quad (88)$$

⁸相転移や低温の実験では、 10^{-4} から 10^{-6} K 程度の精密な温度制御が必要となり、実際に可能である。本実験では液晶のゆらぎが大きいことから、それほど精密な温度制御をしなくともゆらぎの増加を計測することが可能である。

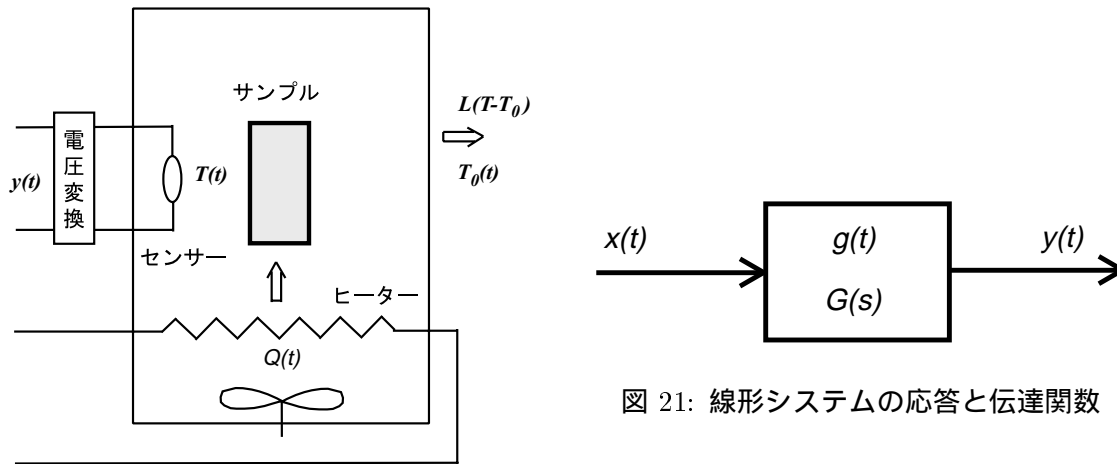


図 20: 温度制御系の概念図

過渡応答を調べるには次のラプラス変換を用いると便利である。

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (89)$$

式 (88) をラプラス変換すると、

$$CsT(s) = Q(s) - L(T(s) - T_0) \quad (90)$$

となるので、 $T(s)$ について解くと次のようになる。

$$T(s) = \frac{Q(s)}{L + Cs} + \frac{LT_0}{L + Cs} \quad (91)$$

このように図 20 のような系は、 Q を入力、 T を出力に持つシステムと考えることができる。一般に、図 21 のような線形系の応答は、入力 $x(t)$ 、出力 $y(t)$ に対して次の畳み込みで与えられる。

$$y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t')x(t-t')dt' \quad (92)$$

ただし、 $g(t)$ は系のインパルス応答である。式 (92) をラプラス変換すると

$$Y(s) = G(s)X(s) \quad (93)$$

が得られる。 $s \rightarrow -i\omega$ とおくと、系の周波数応答が次のように得られる。

$$Y(\omega) = G(\omega)X(\omega) \quad (94)$$

$$S_Y(\omega) = |G(\omega)|^2 S_X(\omega) \quad (95)$$

$G(s)$ または $G(\omega)$ を伝達関数と呼ぶ。さて、制御を行うために図 22 のようなフィードバック系を構成しその応答を考えよう。 $r(t)$ は目標値であり、 $e(t) = r(t) - y(t)$ は誤差 (目標値

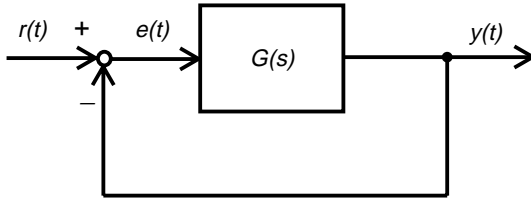


図 22: フィードバックを含むシステム

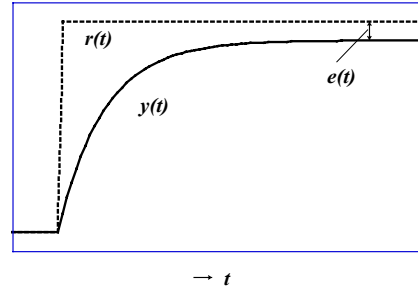


図 23: フィードバック系のステップ応答の例と定常位置偏差

と出力の差)である。

$$e(t) = r(t) - y(t) \quad (96)$$

$$E(s) = R(s) - Y(s) \quad (97)$$

$$Y(s) = G(s)E(s) \quad (98)$$

これより出力に関して次の結果が得られる。

$$Y(s) = \frac{G(s)R(s)}{1 + G(s)}, \quad E(s) = \frac{R(s)}{1 + G(s)} \quad (99)$$

目標値 $R(s)$ と出力 $Y(s)$ は、 $G(s)$ が十分大きいときほぼ等しくなる。これがフィードバックの特徴である。図 20 の系を温度制御する場合を例にとると、 $r(t)$ は目標とする設定温度で普通は一定値をとる。 $y(t)$ は実際の温度であるが、通常は $r(t), y(t)$ とも電圧に変換される。(この実験では熱電対を用いて電圧に変換している。) 電圧の差を取るにより誤差 $e(t)$ が得られ、その誤差電圧を増幅してヒーターの両端に入力すれば、サンプルの温度が上昇する。目標温度が外部の温度 T_0 より高ければヒーターで熱することにより目標温度に近づけることが可能になる。一般に、 $G(s)$ のゲイン (絶対値) は 1 より大きくなるように増幅した電圧を入力するので、誤差 e は十分小さくなると考えられる。

以上の結果を用いて、誤差の値を見積もってみよう。定常位置偏差と呼ばれる $t \rightarrow \infty$ における $e(t)$ の値は入力をステップ関数 ($r(t) = 1(t), R(s) = 1/s$) として、ラプラス変換の定理を用いて次のように求まる。

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e(t) = \lim_{s \rightarrow 0} sE(s) = \lim_{s \rightarrow 0} s \frac{R(s)}{1 + G(s)} = \lim_{s \rightarrow 0} s \frac{s \cdot 1/s}{1 + G(s)} = \frac{1}{1 + G(0)} \quad (100)$$

このことは、仮に $G(s) = \frac{K_0}{1 + sT}$ のとき、

$$\epsilon_p = \frac{1}{1 + K_0} \quad (101)$$

となり、誤差はちいさくなるが必ず残ることを意味している⁹。このような問題を解決するため、PID 調節計 (Proportional plus Integral plus Differential controller) と呼ばれるものを図 24 のように補償回路として制御対象の前段に入れてフィードバック制御を行う方法が広く用いられている。PID 調節計は増幅、積分、微分を合わせた次のような伝達関数を持つものである。

$$H(s) = K_c \left(1 + \frac{1}{T_I s} + T_D s \right) \quad (102)$$

PID 調節計を入れることにより系の見かけの伝達関数は

$$G'(s) = H(s)G(s) = \frac{K}{s} \cdot \frac{1 + T_I s + T_D T_I s^2}{1 + T s} \quad (103)$$

となる。ただし、 $K = K_0 K_c / T_I$ である。この時、 $G(0) = \infty$ となるため定常位置偏差 $e(t)$ は 0 となる。(過去の時点における誤差の積分効果により、現時点での誤差が 0 でも出力は 0 とならない。)

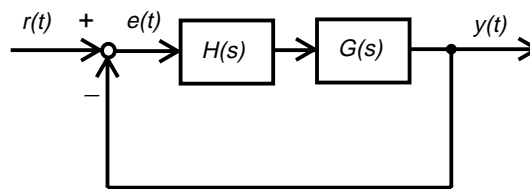


図 24: PID 調節計を入れたフィードバックシステム

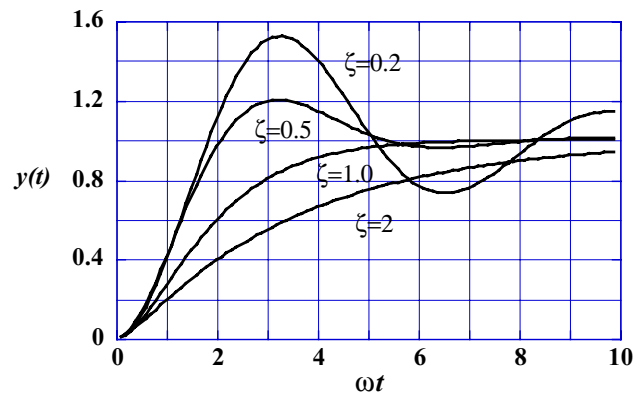


図 25: ステップ応答の例

⁹温度制御の場合を例にとれば、目標温度と実際の温度の誤差を増幅してヒータに電圧として加えるフィードバック制御がこれに相当するが、誤差が 0 になるとヒータ電圧も 0 になるため温度を一定に保つためには一定の誤差が必ず必要になり、誤差は原理的に 0 にならないことを意味している。

全体の伝達関数が $G(s) = \frac{s^2}{s^2 + 2\zeta\omega + \omega^2}$ で表わされる場合のステップ応答を図 25 に示す。応答は一般にこのように Overshoot や時間遅れを生じる。一般に制御系を設計する際に要求される仕様は、その応答特性が目的の条件を満足することである。今の場合で言えば合成の伝達関数 $G'(s) = H(s)G(s)$ が次のような条件を満足するような設計が望ましい。(1) 発振せず安定であること。(2) 定常偏差、Overshoot、遅れ時間などが許容範囲以内であること。(3) 外乱を軽減できること。これらの仕様を満たすように補償回路の設計がなされる。図 25 の例で言えば、 $\zeta = 1$ の場合などが理想的な条件である。PID 調節計の場合は、制御したいシステムの特성에応じて積分時定数 T_I 、微分時間 T_D 、増幅率 K_c などを決定する¹⁰。増幅率が大きすぎると発振が生じる。また、積分項だけでは時間遅れが生じてしまうので微分項が付け加えられている。一般に微分は、応答を早くする効果がある。PID の積分、微分などは、オペアンプなどを用いて電気回路で簡単に構成することができるが (図 26)、現在では AD/DA 変換を用いて計算機で行う場合も多い。

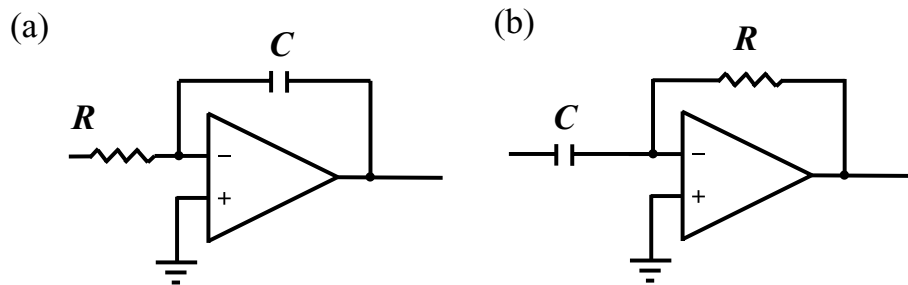


図 26: オペアンプを用いた積分、微分回路。それぞれ近似的に次の応答を実現できる。
 (a) $V_{out} = -\frac{1}{RC} \int V_{in} dt + c$ 、 (b) $V_{out} = -RC \frac{dV_{in}}{dt}$

尚、実際の温度制御においては断熱を良くして外乱の影響を軽減したり、熱浴を大きくして時定数を長くしゆらぎを抑え、さらに温度の空間的一様性を実現するために熱伝導率のよい材質で覆ったり、十分な攪拌を行うなど、実験状況に応じた工夫が必要とされる。

D 液晶の実際

D.1 液晶の配向方法

液晶を配向させるには、基板表面に特殊な処理をして液晶と基板からなる界面状態を変化させることが広く行われている。例えば、界面に平行に液晶分子を配向させる方法として、基板表面を擦るラビング法は最も簡単で一般的な方法である。一般には、表面をポリビニルアルコールやポリイミドなどでコートした後、柔らかい布などで一方向に軽く擦る方法がよ

¹⁰本実験では、 $K_c \sim 200$, $T_I \sim 150 \text{sec}$, $T_D \sim 7 \text{sec}$ などの値を用いている。

く用いられている。本実験の 7.1 と 7.4 でもこのような方法で作られたセルを用いている。この方法によれば、液晶分子の長軸方向はラビング方向に揃って配列する。この方法で配列する理由は、図 27 に示すように、細かい溝に沿って液晶分子が配向したほうが液晶の弾性エネルギーが低くなるためと考えられている。一方、基板に垂直に配向させるためには、有機シランやカルボン酸クロム錯体などの配向剤を基板表面に塗布する。配向剤の分子は、図 28 に示すように、基板側に親水基、液晶側に疎水基を向けて吸着するため、液晶分子は垂直に配向した方が平行配向に比べ表面自由エネルギーが低くなり、安定化することになる。これにより垂直配向が実現される。本実験の 7.3 で用いられた垂直配向セルはこのようにして作成したものである。

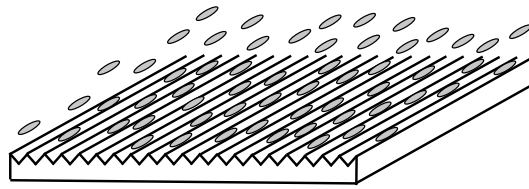


図 27: 液晶の配向方法：平行配向

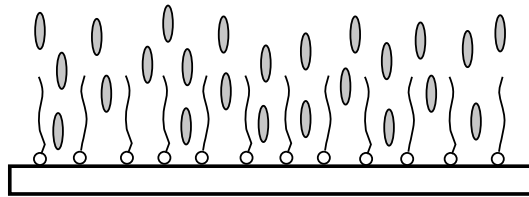


図 28: 液晶の配向方法：垂直配向

D.2 液晶の応用

液晶は温度計やディスプレイなど実生活の場面でも広く応用されている。参考のために以下にディスプレイとしての応用の一例を紹介する。図 29 は Twisted-Nematic Cell と呼ばれる制御方法を示している。

透明電極 (ITO 膜: In_2O_3 膜) を塗布した 2 枚のガラス基板の間に誘電率の異方性が $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ であるネマティック液晶を $10\mu\text{m}$ 程度の厚さにサンドイッチし、液晶分子の長軸が上下の基板間で 90° 連続的に捻れたツイスト (TN) 配列セルを作る。TN 配列セルの捻れのピッチは、可視光の波長に比べて十分大きいので、ガラス基板に垂直に入射した直線偏光の偏光方向は、セルを通過中に液晶分子の捻れにそって 90° だけ回転する。したがって、この TN セルは直交偏光子ではさむと光を透過し、平行偏光子ではさむと光を遮断する。しかし、この TN セルに電圧を印可すると、あるしきい値電圧以上では、液晶の長軸が電場方向に傾き始

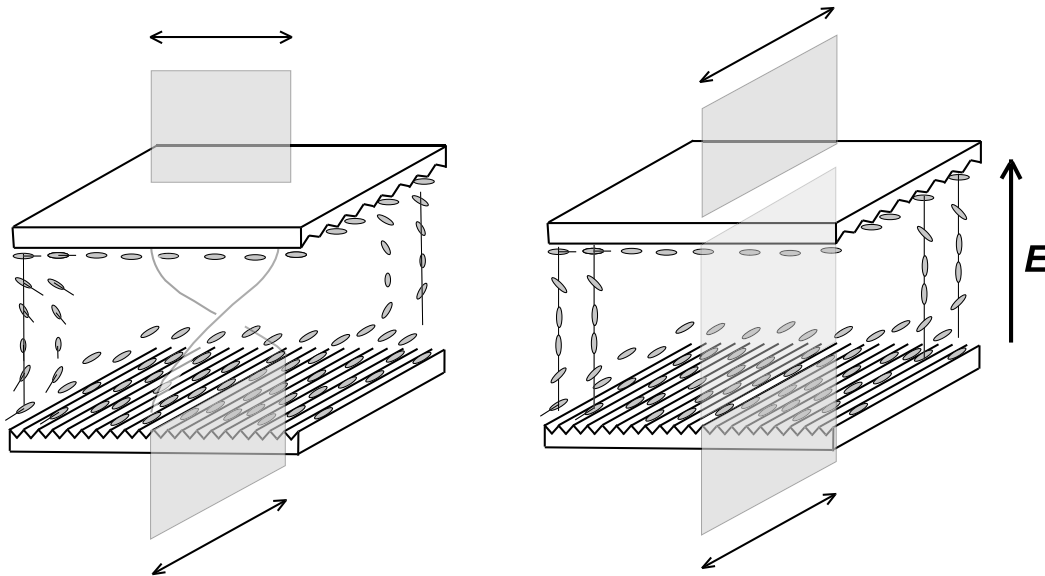


図 29: Twisted-Nematic(TN) セルによる光透過率の制御

める。(フレデリクス (Freedericksz) 転移と呼ばれる。) そしてさらに高い印可電圧では、電極表面近傍の分子以外の分子の長軸は一様に電場方向と平行に配列し、 90° の旋光は消失する。この結果、先ほどとは逆に直交偏光子間では光を遮断し、平行偏光子間では光を透過するようになる。このようにして電圧の印可により光の透過を制御できることからこの方法は、薄型のディスプレイ素子として応用されている。電極や薄膜トランジスタ (TFT) をガラス基板上にパターン加工し、光源と微細なカラーフィルターなどを用いてカラーディスプレイも構成されている。

D.3 ソフトマテリアルなど

4.2 節の液晶の種類の前でも述べたように、液晶相は水と油、界面活性剤など多種類の分子の混合系でも濃度をうまく選ぶことにより現れることがある。これをリオトロピック液晶と呼ぶ。この種の液晶のうち、親水性の部分と疎水性の部分からなる脂質分子でできたものがよく研究されている。疎水性の部分は 8 から 20 の炭素原子を含む 1 本か 2 本の炭化水素の鎖からなり、親水性の部分は一般に電荷や双極子モーメントを持っている。これらを含む系は、濃度と温度を変化させることにより、図 30 に示すように球状ミセル、逆転ミセル、円筒状ミセル、平面 2 分子相 (ラメラ相)、閉じた 2 分子層液胞など多彩な構造を取ることが知られている。固体と異なり、これらの系は流体的な性質を持ち、分子の配列も熱ゆらぎに影響を受けて大きくゆらぐという特徴を持っている。コロイド系、高分子やゴム、粘弾性体流体などとあわせてこれらの柔らかい構造を持った凝縮系をソフトマテリアルと呼ぶことがある。細胞膜も脂質 2 分子膜からなる系である。また、DNA, RNA の濃厚溶液、バクテリ

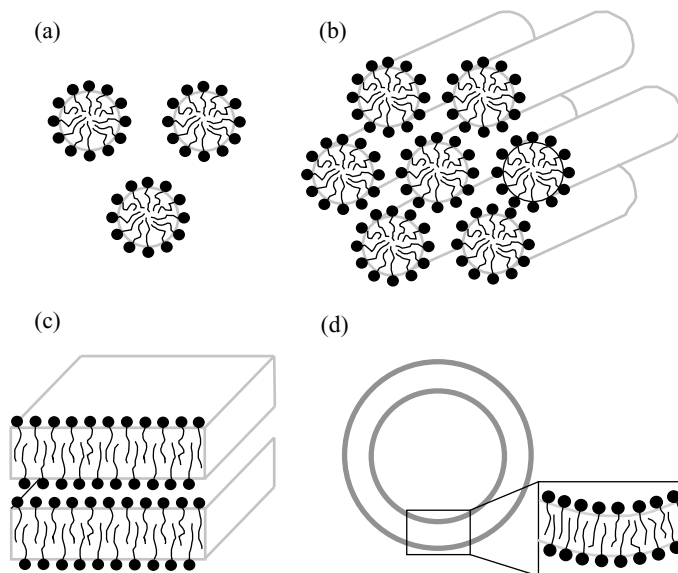


図 30: 脂質が作る様々の構造、(a) 球状ミセル、(b) 円筒状ミセル、(c) ラメラ相、(d) 2分子層液胞

オフアージやウイルスなどの水溶液も液晶になることが知られている。

D.4 MBBA の代表的物性値

$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
分子量	267
C-N転移点	21°C
N-I転移点	47°C
秩序パラメータ (20°C)	$S=0.618$
粘性率 (25°C)	$\eta_1=121 \text{ cP } (10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1})$ $\eta_2=23.8 \text{ cP}$ $\eta_3=41.6 \text{ cP}$
屈折率 (20°C)	$n_o=n_{\perp}=1.543$ $n_e=n_v=1.798$ $\Delta n(=n_v-n_{\perp})=0.255$
比誘電率 (25°C)	$\epsilon_{\parallel}=4.7$ $\epsilon_{\perp}=5.2$ $\Delta \epsilon(=\epsilon_{\parallel}-\epsilon_{\perp})=-0.5$
磁化率	$\chi_{\parallel}=-5.8 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ $\chi_{\perp}=-7.0 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ $\Delta \chi(=\chi_{\parallel}-\chi_{\perp})=1.2 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$
弾性率 (22°C)	$k_{11}=5.3 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ $k_{22}=2.2 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ $k_{33}=7.45 \times 10^{-7} \text{ dyne}$
電導度 (25°C)	$\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}=1.5$ $\rho_{\perp} > 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

図 31: MBBA の代表的物性値