

東京農工大学工学府博士後期課程

博士論文

液晶の分子描像からの粗視化に基づく
スケーリング理論の構築と粘弾性座屈遷移機構の解明

坂本 道昭

機械システム工学専攻

指導教員 花崎 逸雄 准教授

目次

第 1 章	序論	4
1.1	本論文の概要	4
1.2	本論文の構成と各章の内容	6
第 2 章	液晶相の基礎理論, 及びその粗視化手法	8
2.1	第 2 章の概要	8
2.2	液晶相	8
2.2.1	液晶相の秩序変数	9
2.2.2	トポロジカル欠陥	10
2.3	自発的対称性の破れ機構をもつ相転移モデルと液晶の座屈遷移モデル	11
2.3.1	自発的対称性の破れ	11
2.3.2	液晶の座屈遷移モデル (Landau-de Gennes 平均場理論)	14
2.4	揺らぎを考慮したメゾスケールモデルの構築手法	15
2.4.1	微視的モデルからメゾスケールモデルへの粗視化手法	16
2.4.2	繰り込み群変換による巨視的モデルへの接続	21
2.4.3	応答理論による揺らぎを考慮した物理量の計算	26
2.5	スメクチック液晶の粘弾性特性	28
2.5.1	静的な弾性率	28
2.5.2	スメクチック液晶の粘弾性特性: 複素弾性率	29
第 3 章	多目的最適化機械学習による CG 力場の開発	32
3.1	第 3 章の概要	32
3.2	第 3 章の背景と目的	32
3.3	シミュレーション方法	34
3.3.1	CGMD	34
3.3.2	粗視化力場パラメータの抽出方法	36
3.3.3	多目的最適化手法, 及び, それにより得られた粗視化力場	41
3.4	結果及び考察: 導出された CG モデルの性能	47
3.5	トポロジカル欠陥	52
3.5.1	概要	52
3.5.2	力場の対称性と欠陥の種類の関係	53
3.5.3	分子長とトポロジカル欠陥を伴う層の融解との関係	55
3.6	第 3 章の結論	57
	付録 3.A Gauss 過程と Bayes 最適化	59

第4章	CGMDが示す特異粘弾性のスケーリングに基づくスメクチック液晶の座屈遷移モデル	62
4.1	第4章の概要	62
4.2	第4章の背景と目的	62
4.3	CGMDによる座屈シミュレーション	64
4.3.1	シミュレーション方法	64
4.3.2	シミュレーション結果	67
4.3.3	座屈シミュレーションのまとめ	70
4.4	スメクチック液晶の粘弾性座屈遷移モデル	71
4.4.1	座屈誘起流による特異粘弾性モデル	71
4.4.2	線り込み群による揺らぎに対する結合定数の補正	80
4.4.3	ひずみ速度依存性をもつ座屈転移モデルのまとめ	84
4.5	結果及び考察	84
4.5.1	解析モデルとCGMDシミュレーションの比較	84
4.5.2	臨界座屈遷移のスケーリング解析	86
4.5.3	CGMDと実験とのモデルの整合性のまとめ	89
4.6	第4章の結論	90
第5章	結論	92

第1章 序論

1.1 本論文の概要

ソフトマターとは、液晶、生体膜、ゲルなどの柔らかい物質の総称である。これらは、しばしば1次元または2次元の秩序構造をとり、外部刺激に対して協同的な特異応答、すなわち、臨界挙動を示す。その中で、液晶はその秩序構造のために流動的性質と弾性的性質を併せ持ち、ネマチック、コレステリック、スメクチック、コラムナーなどの様々な相を示す。特にスメクチック液晶は、各層が2次元の流体として振る舞う層状構造を持ち、その1次元並進対称性から様々な光学特性や機械特性を発現することができる。このため、ナノパターンニング製造やディスプレイ、フォトニクス、半導体などのフレキシブル電子デバイスにおいて広く関心を集めている^[1-6]。

スメクチック液晶は、固体の結晶で見られるような3次元の長距離の並進秩序がないが、局所的な1次元並進秩序をもつ。その低次元秩序構造のために、スケールが大きくなるにつれ揺らぎが発散するLandau-Peierls不安定性があり、長波長では秩序構造を保つことができない^[7]。ドメインサイズを規定する相関長 ξ は約 $\xi = 10 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$ 程度である。そのためにスメクチック液晶の弾性率は固体の弾性率よりも小さい。たとえば、金属のヤング率^[8]は100 GPaのオーダーであるが、スメクチック液晶の圧縮弾性率 B は $B = 1 - 10 \text{ MPa}$ ^[9-11]であり、金属に比べて弾性率が4-5桁小さい。さらに、それを弾性的、流体的に捉える描像自体が破綻する。弾性率が揺らぎの波数ベクトルに依存し、小さい波数で対数発散し^[12,13]、応力-歪み関係が非線形になる^[14,15]。また、励起された揺らぎにより粘性係数が発散する^[16]。秩序変数は揺らぎと非線形結合しているため、スメクチック液晶の弾性率および粘性率は、波数依存性だけでなく、周波数依存性を持つ。すなわち、スメクチック液晶は臨界点で特異な粘弾性挙動を示す。さらに、スメクチック液晶は機械的および熱的な摂動に対して敏感であるため、小さな外部刺激によりトポロジカル欠陥の生成を伴う不可逆的な座屈遷移を引き起こす^[17]。圧縮歪みによって層の曲率が臨界値に達すると、平坦相から座屈相への座屈転移が起き、さらに曲率が増して第2の臨界値に達するとラメラ構造は融解し、トポロジカル欠陥が発生する。したがって、特異な粘弾性挙動や座屈不安定性のメカニズムを分子レベルで解明し、外部の力学的な振動や電界に対する配向安定性の材料設計指針を与えることが重要である。

このように、スメクチック液晶の座屈遷移は、基礎物理学としてだけでなく、その光学的・機械的特性を生かした合理的なデバイス設計のために重要である。特に微視的な視座からデバイス設計のための粘弾性挙動を明らかにし、座屈遷移の際の液晶の配向安定性制御を行うことが必要である。スメクチック液晶の特異粘弾性挙動や座屈遷移現象を微視的な観点取り扱う方法として、粗視化分子動力学 (Coarse-grained molecular dynamics, 以下CGMDと呼ぶ)^[18-21]は分子構造を考慮しつつ10 - 100 nm程度、1 μs 程度の比較的大きな時空間スケールをカバーすることができる最適なシミュレーション方法である。しかし、液体と固体の間の性質を持つスメ

クチック液晶は、分子間相互作用の微妙な差異がトポロジー欠陥形成挙動を左右し、既存の粗視化力場 (Coarse-grained 力場, 以下 CG 力場) ではこれらの挙動を取り扱うことができない。このため、本研究では機械学習に基づく多目的最適化により、計算コストの高い全原子 MD からの確な CG 力場の獲得する。そして、最適化された CG 力場を用いて CGMD シミュレーションを行い、座屈時の粘弾性挙動が、周囲の外部刺激と非線形に結合して座屈時における特異な粘弾性挙動を示すことを明らかにする。次に、分子の性質と連続体の定式化を結びつけるために、動的場理論^[22-25]を用いてスメクチック液晶の数理モデルを新たに構築する。さらに繰り込み群^[26-29]を用いて、粗視化により失われた自由度を揺らぎとして捉え、CGMD で捉えた揺らぎの影響を構成モデルの結合定数に繰り込んだスケーリングモデルを構築する。この CGMD シミュレーションとスケーリングモデルからなる枠組みにより、実験で検証可能な低周波領域から実験が不可能な高周波領域まで、分子構造を反映したスメクチック液晶の座屈特性を幅広く評価することが可能になる。そして、開発したフレームワークを用いて、実際の分子構造を反映したスメクチックの座屈現象に対して、特異粘弾性挙動やトポジカル欠陥を伴う座屈不安定性に対するメカニズム解明を行う。

本論文で明らかにする、このような外部刺激に対する配向安定性を制御する技術、特に高周波領域における安定化技術は、新たな産業応用を可能にする。たとえば、スメクチック液晶を用いた超音波や表面弾性波を用いた焦点可変液晶や触感機能付きディスプレイ、また、構造安定なスメクチック微細構造を用いた異方性をもつ分子透過膜が実現できると考えられる。例えば、既往研究^[30]では、超音波振動を用いたネマチック液晶分子の配向方向制御技術を用いた可変焦点液晶レンズが報告されている。ガラスに垂直配向した液晶を挟み、周辺に圧電リングをもうけることで、圧電素子の超音波振動により液晶配向を垂直配向から変化させることにより、レンズの屈折率を変化させ可変焦点機能が実現されている。また、別の事例^[31]では、液晶ポリマーが液晶の相転移前後で組織構造や応答性が急激に変化する性質を用いて、ドラッグデリバリーシステム (Drug delivery system, 以下 DDS と略す) などの医療分野への応用が報告されている。両親媒性側鎖型液晶ポリマーからなる直径約 $0.15 \mu\text{m}$ のミセルを水系媒体中に形成すると、ミセルからの薬物模倣色素の放出はネマティック相では抑制されるが、等方相では劇的に促進されることが報告されている。ネマチック-等方性相転移に伴う、熱や応力による外的刺激に対する構造の応答変化が重要であることを示す事例である。このように超音波振動などの新たな外部刺激による応答を制御し、配向不安定性を解消することにより、エレクトロニクスや医療分野における新機能液晶の実現する可能性がある。以上で述べた本論文の目的を Fig. 1.1 にまとめる。

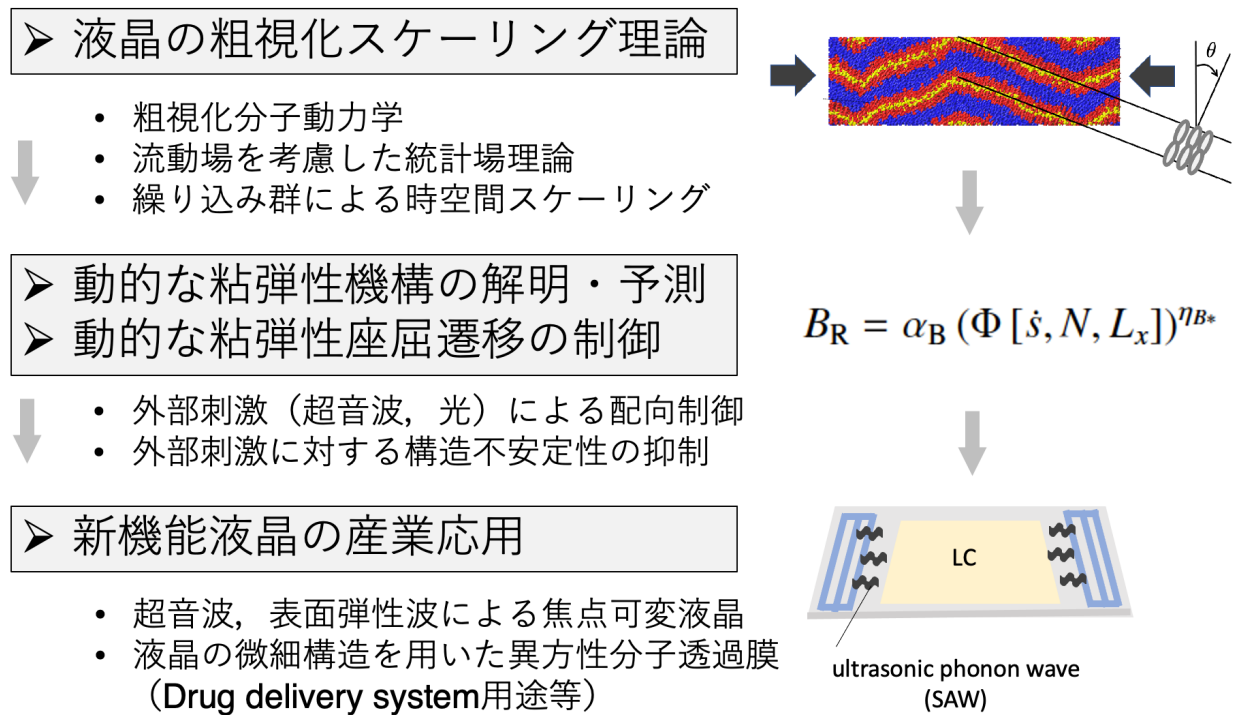


Fig. 1.1. Purpose of this research.

1.2 本論文の構成と各章の内容

Fig. 1.2 に従い本論文の構成と各章の内容を説明する。第2章では、第3,4章のベースとなる液晶の基礎的解説を行う。種々の形態をとる液晶相の構造を対称性の観点から説明したのち、それらの対称性を特徴づける秩序変数を導入する。秩序変数により相転移を記述するメゾスケール及び巨視的スケールの連続体モデルが記述される。連続体モデルは自発的対称性の破れの観点から相転移を説明する。スメクチック液晶の平均場モデル（Landau-de Gennes モデル）は相転移モデルと同一構造をもち、座屈遷移が臨界歪みを臨界点とする相転移と捉えられることを説明する。さらに場の理論の基本的な用語の説明、繰り込み群変換、及び揺動散逸定理について説明する。最後にスメクチック液晶の粘弾性特性の一般的な考察をし、従来モデルの課題を述べる。これらを踏まえて第4章で新しいスメクチック液晶の動的スケーリングモデルを展開する。

第3章では座屈を微視的に取り扱うためのCGMDシミュレーション用の粗視化（CG）力場を導出する。導出には遺伝子的アルゴリズムによるPareto集合に基づく多目的最適化法を用いて、分子の細部を含みつつ、十分な精度で座屈特性を再現するスメクチック液晶のCG力場を提供する。抽出されたCGモデルは、トポロジカル欠陥の生成を伴う座屈変形を再現することに成功した。また、座屈により発生する転位の種類を制御するためには、分子の頭尾対称性が支配的であることを示す。

第4章ではCGMDシミュレーションによるスメクチック液晶の微視的な座屈挙動解析について説明する。第3章で説明する機械学習技術を用いて多目的最適化したCG力場を用いて、

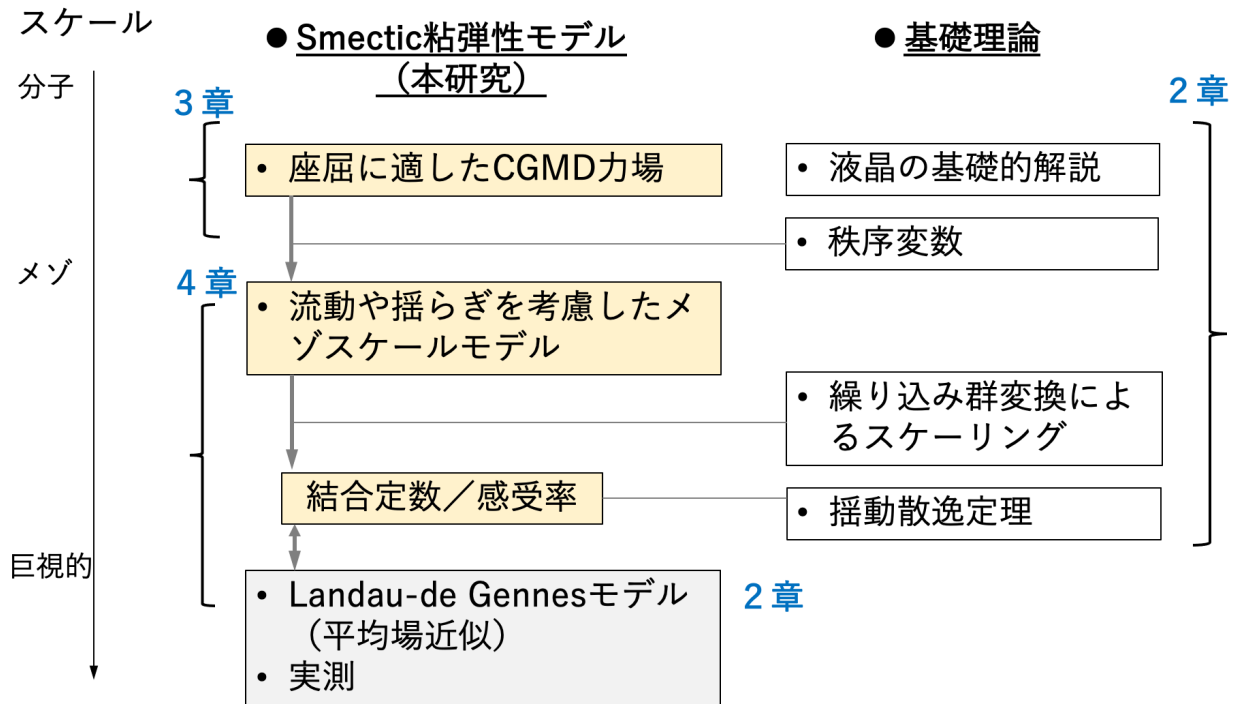


Fig. 1.2. Structure of the thesis and contents of each chapter.

CGMDによる座屈シミュレーションを行った結果、スメクチック液晶は、弾性と流体の両方の性質を持つ特異的な粘弾性挙動が明らかになった。このような特異的な粘弾性的挙動は従来の連続体理論では十分に考慮されていなかった。したがって、スメクチック液晶の特異粘弾性特性を正確に再現するための変形理論の再構築が必要である。座屈により誘起された流動下におけるスメクチック液晶の挙動を記述する、揺らぎを含んだメゾスケールの粘弾性モデルを新たに構築する。さらに繰り込み群変換により粘弾性モデルの結合定数にスケール依存性をもたせ、メゾスケールから巨視的スケールまでの幅広い範囲でのモデル適用を可能にする。以上のように、CGMDシミュレーションとスケーリング解析モデルを組み合わせることで、実験で確認できる低い周波数領域から、現在の実験では到達できない高い周波数領域までの広い範囲で、分子構造を反映したスメクチック液晶の座屈特性を推定することが可能となることを述べる。第5章でまとめを述べる。

第2章 液晶相の基礎理論, 及びその粗視化手法

2.1 第2章の概要

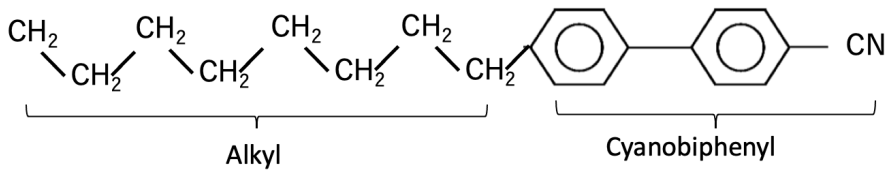
第2章では, 第3,4章のベースとなる液晶及び場の理論の基礎的解説を行う. 種々の形態をとる液晶相の構造を対称性の観点から説明したのち, それらの対称性を特徴づける秩序変数を導入する. 秩序変数により相転移を記述するメゾスケール及び巨視的スケールの連続体モデルが記述される. 連続体モデルは自発的対称性の破れの観点から相転移を説明する. スメクチック液晶の平均場モデル (Landau-de Gennes モデル) は相転移モデルと同一の構造をもち, 座屈遷移が臨界歪みを臨界点とする相転移と捉えられることを説明する.

本研究の目的は, 上記平均場モデルを超えて, 微視的な視座から CGMD シミュレーションの結果を揺らぎ・流動場を考慮したメゾスケール連続体モデルに接続することにあるが, このためには, 統計力学に立脚した確固たるフレームワークが必要である. このようなフレームワークの成功例である (弱結合の) 固体電子系及び相転移モデルを参考にして, 揺らぎを考慮したメゾスケールモデルを微視的スケールと巨視的スケールに接続するためのフレームワークを説明する. 具体的にはフレームワークに用いる, 揺らぎを扱う場の理論の基本用語・繰り込み群変換・応答理論 (揺動散逸定理) を説明する. 最後にスメクチック液晶の特異な粘弾性挙動を応答理論を用いて記述し, 現象論による定性的な理解を目指すとともに, 本研究において克服すべき課題について述べる.

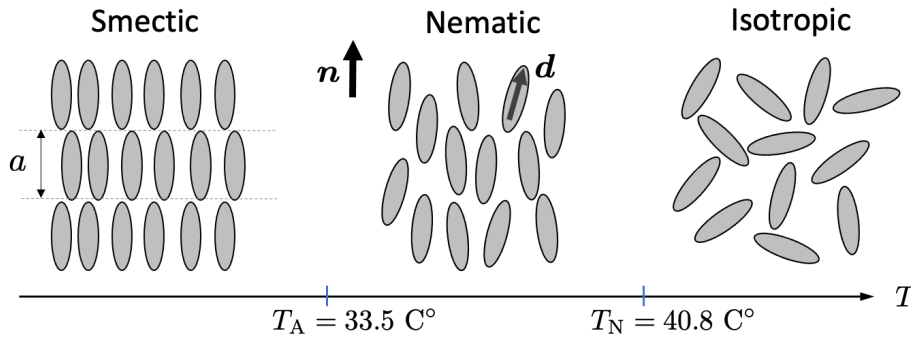
2.2 液晶相

液晶は棒状分子やバナナ型分子などからなり, 温度などの系の環境により異方性を有する様々な相構造をとる. 例えば, Fig. 2.1 (a) に典型的な棒状液晶分子である 4'-octyl-4-biphenylcarbonitrile, いわゆる 8CB の分子構造を示す. 8CB 液晶分子はベンゼン環からなる剛直部とアルキル基などの側鎖部からなる棒状分子から構成される. 周辺環境の温度に応じて Fig. 2.1 (b) に示すように, 低温ではスメクチック相をとり, 転移点 $T_A = 33.5\text{ C}^\circ$ 付近でネマチック相に転移する. そして, 転移点 $T_N = 40.8\text{ C}^\circ$ 付近で等方相に相転移する. ここで, 等方相とは液晶分子の重心や分子の長軸方向がランダムな状態をいう. ネマチック相とは, 重心はランダムだが分子の長軸方向がそろっている相をいう. また, 層構造をとり分子の長軸方向が層の法線方向にあるものをスメクチック相, 特に Sm-A 相という. スメクチック相は分子の重心は1次元の並進対称性を有し弾性的な傾向を示すが, 層の面内方向はランダムに分布し流体的な傾向を示す. 以上のように液晶は, 対称性によって特徴付けられる異なる相を示すが, 並進対称性や回転対称性を表す

(a)



(b)



(c)

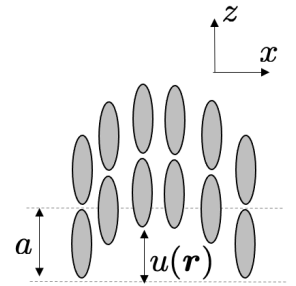


Fig. 2.1. Liquid crystal molecules and their various phases: (a) the molecular structure of 8CB, (b) the structures of smectic, nematic and isotropic phases, and (c) the undulation of smectic cells. The rotational order parameter n and the translation order parameter u are also shown in the figures.

秩序変数により分類することができる。また、秩序変数を変数として系の自由エネルギーを表すことにより相転移を含む系の力学的・熱力学的挙動を表すことができる。

2.2.1 液晶相の秩序変数

ネマチック相

ネマチック液晶は相転移点で高秩序相の等方相から低秩序相のネマチック相に相転移する。等方相は高い回転対称性を持ち、どの軸の回転に対しても不変である。一方、ネマチック相は回転対称性が低い。ネマチック相は回転対称性が低く、分子が整列している特定の軸に沿った回転に対してのみ不変である。この特定の軸は、以下で示す頭尾対称性を持つ単位ベクトル ($\mathbf{n} = -\mathbf{n}$) であるダイレクタ \mathbf{n} で表すことができる。Fig 2.1 (b) にダイレクタ \mathbf{n} を付記している。今、ダイレクタ \mathbf{n} を定義するため、ネマチック相の配向秩序テンソル \mathbf{Q} を次のように導入する。

$$\mathbf{Q} = \langle \mathbf{d} \otimes \mathbf{d} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \rangle = S \left(\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right). \quad (2.1)$$

ここで、 $\langle x \rangle$ は x のアンサンブル平均を表し、 \mathbf{d} は分子の主軸を表す。異方性の強さを表すスカラー配向秩序パラメータ S は、この配向秩序テンソル \mathbf{Q} の最大固有値から求められ、対応する固有ベクトルからダイレクタ \mathbf{n} が算出される。ダイレクタ \mathbf{n} は $|\mathbf{n}| = 1$ で規格化される。

スメクチック液晶

スメクチック相は, 2次元の液体が積み重なったラメラ構造をしており, 並進対称性は1次元である. 最も単純なスメクチック相はSm-A相であり, ダイレクタ \mathbf{n} は層に対して垂直である. スメクチック構造は, Fig. 2.1 (c) のように, 1次元で周期的であるため, 波数 $q_1 = 2\pi/a$ の正弦波密度波 $\rho(\mathbf{r})$ で特徴づけられる. ここで, a は層間間隔, z は層法線方向の座標, すなわち, ダイレクター \mathbf{n} に沿った方向の座標とする. この時, スメクチック相の密度分布は次のように表される.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos [q_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r} - u(\mathbf{r}))]. \quad (2.2)$$

ここで u は Euler 変位を表し, 平坦な状態からの揺らぎによる変位量に相当し, Fig 2.1 (c) に図示する. また, ダイレクタ \mathbf{n} と z 軸のなす角を θ とすると, $\theta = \partial u / \partial x$ である. 従って, スメクチック相の秩序変数は, 層の変位量である u で記述される.

2.2.2 トポロジカル欠陥

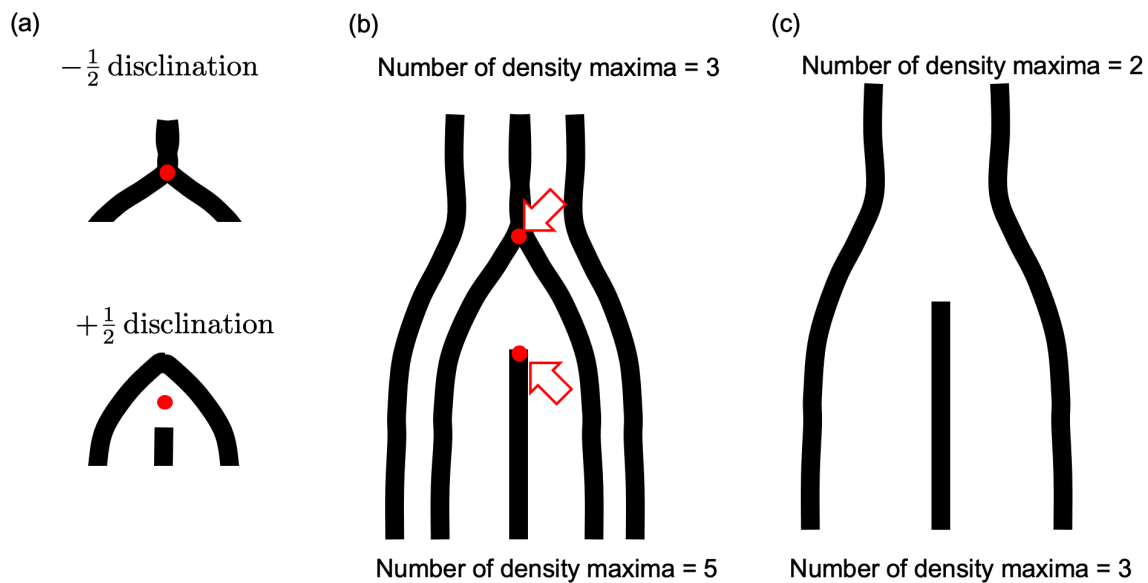


Fig. 2.2. Topological defects of smectic liquid crystals: (a) $\pm 1/2$ disclinations, (b) the schematic of a dipole disclination pair around a dislocation, and (c) the schematic of a dislocation without disclinations.

次に, スメクチック液晶のトポロジカル欠陥について説明する. 層が圧縮され座屈が起きると, スメクチック層は秩序変数 u やダイレクタ $\mathbf{n} = \partial u / \partial x$ の値が異なる複数のサブドメインに分かれるが, さらに座屈が進むとそのドメイン境界で配向のずれが生じ, Fig 2.2 のようなトポロジカル欠陥が発生する. スメクチック液晶の欠陥には, 並進対称性の破れによる転位 (dislocation) と回転対称性の破れによるディスクリネーション (disclination, または回位) の2種類がある. これらの欠陥は, 転位は m , ディスクリネーションは l のトポロジカル電荷で分

類され, $m = \oint_C \nabla u \cdot d\hat{r}$, 及び $l = \oint_C \nabla \theta \cdot d\hat{r}$ と定義される. ここで C は欠陥周りの閉ループであり, $\hat{r} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$ である. 転位の m はループの Burgers ベクトルに対応する整数値であり, 転位の l は配向秩序変数空間が半球または半円であることから半整数値となる. 異なるトポロジカル電荷を持つ欠陥は互いに交換できない. したがって, トポロジカル電荷がゼロの欠陥のない状態には遷移できない. Fig. 2.2 はトポロジカル欠陥の例を表しており, (a) は $l = 1/2$ 及び $l = -1/2$ のディスクリネーションを示している. また, (b) は $l = \pm 1/2$ のディスクリネーション対を伴う Burgers ベクトル $m = 2$ の転位を示しており, (c) はディスクリネーション対を伴わない Burgers ベクトル $m = 1$ の転位を示している.

2.3 自発的対称性の破れ機構をもつ相転移モデルと液晶の座屈遷移モデル

上記のように液晶は温度によって臨界点を境に異なる相に相転移を起こすが, これらは以下で示す自発的対称性の破れで説明される. また, 液晶は誘電異方性をもつため, 電界を基板に垂直に印加すると閾値電界 E_c 以上でダイレクタが基板に水平な方向から垂直な方向へと応答する. この現象もある閾値を境に自発的対称性が破れる現象であり, 1種の相転移と捉えることができる. また, 座屈遷移においても, ある臨界歪み s_c 以上で平坦な状態から座屈状態へと遷移して自発的対称性が破れる相転移とみなすことが可能である. 以下, 自発的対称性について説明し, その汎用モデルである Landau モデルを説明する. 次に, Landau モデルをスメクチック液晶に応用した Landau-de Gennes (LdG) モデルを説明する.

2.3.1 自発的対称性の破れ

前節のように液晶は温度の変化により等方相からネマチック相へ, さらにスメクチック相へと相転移を起こす. この相転移は系の対称性が自発的に破れ, 高秩序相から低秩序相へと遷移する状態と捉えることができる. 自発的対称性の破れは以下のように定義される. すなわち, 秩序変数を ϕ とした時, 高秩序相と低秩序相は同じ作用 $S[\phi(x)]$ (または自由エネルギー $F[\phi(x)]$) で記述され, 作用 $S[\phi(x)]$ は大域変換 $\mathcal{R} : \phi[x] \rightarrow R\phi[x]$ に対して対称性を有する. それにもかかわらず, 高対称相の基底状態は上記大域変換に対し対称性 $R\phi[x] = \phi[x]$ を有している一方で, 低対称相の基底状態は対称性が破れて $R\phi[x] \neq \phi[x]$ となることをいう. これを Fig. 2.3 を用いて具体的に説明する. スピンが一行に並んで垂直に立っている状態を考える. スピンと平行な方向を z 軸, それと直交する方向を x 軸とし, z 軸方向に微弱な磁場がかかっているとする. また, スピンと垂直軸からのなす角を ϕ とする. この時, Fig. 2.3 (a) の一行に垂直に立っている状態が基底状態であり, その自由エネルギーは下に凹の放物線形状をとり, $\phi = 0$ の緑丸の状態が基底状態である. 今, 両端のスピンに対し中央に向かって x 軸に平行に応力を印加する. 応力を増やしていくとスピンは畝り, 臨界応力以上で Fig. 2.3 (b) の状態に遷移する. 自由エネルギーは $\phi = \pm\phi_0 \neq 0$ に下に凹のダブルピークをもつ形状となり, $\phi = \pm\phi_0$ (青丸の状態と赤丸の状態) の2状態が基底状態として縮退している. このためスピンは $\phi = \phi_0$ のドメインと $\phi = -\phi_0$ のドメインに分離する. このドメインの長さを相関長 ξ と呼ぶ. 以上を具体的に Landau 理論を用い, 自由エネルギーが対称性を持っているにもかかわらず, その基底状態の対称性が破れ

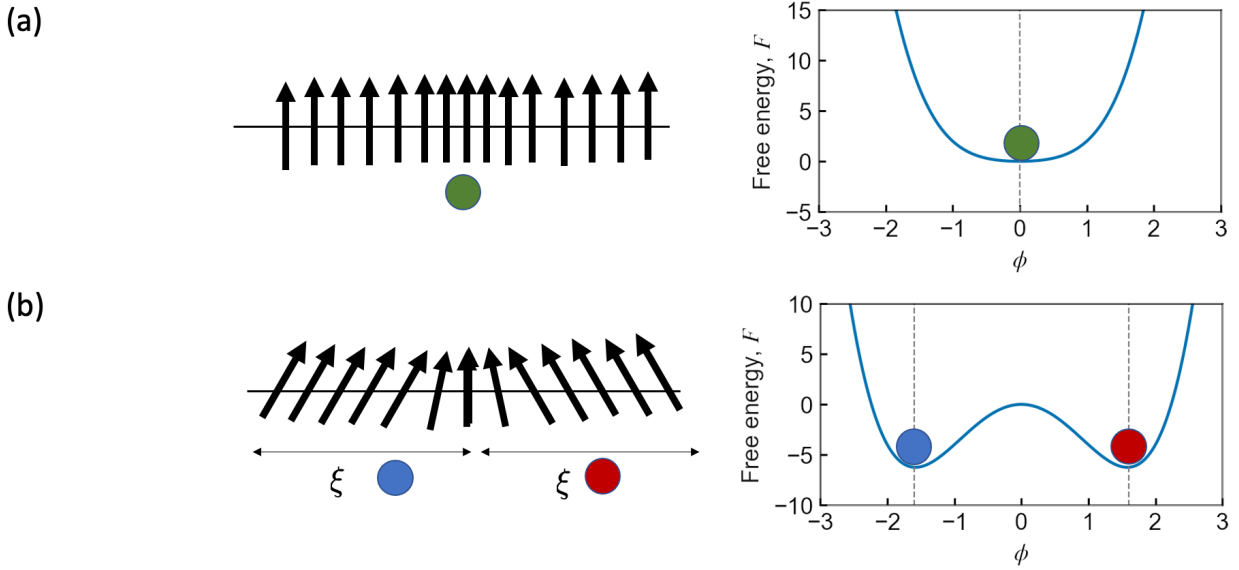


Fig. 2.3. Collective behaviors of spins representing spontaneous symmetry breaking: (a) the schematic of homogenous spin states and its free energy in the high-symmetry phase, and (b) the schematic of spin-wave states and its free energy in the low-symmetry phase. The colored circles represent the ground states in each phase, and ξ is the correlation length i.e., the domain size.

ることを説明する。このモデルは平均場近似によるスメクチック液晶の座屈モデルのベースとなる。

Landau 理論は、自由エネルギーの結合定数を以下のように定めることで、秩序変数の対称性が自発的に破れて相転移現象が創発することを汎用的に説明するミニマム平均場理論である。Landau 理論の自由エネルギーは以下で表される。

$$F[\phi] = \frac{1}{2}D(\nabla\phi)^2 + \frac{1}{2}r\phi^2 + \frac{1}{4!}\lambda\phi^4 - h\phi, \quad (2.3)$$

$$r = a(\tau - \tau_c).$$

D, r, λ は結合定数であり、 τ および h は制御変数である。平均場理論であるため、揺らぎの効果は考慮されない。上記の例では、 h は ϕ をスピンの局所的なアンサンブル平均である磁性 M とした時の磁場 \mathcal{H} であり、 τ は左右から印加する応力である。 τ_c はスピンの形状に遷移する際の臨界応力である。Eq. 2.3 の $\phi = -\phi$ の \mathbb{Z}_2 対称性を有する自由エネルギーをもつモデルが、制御変数 τ により基底状態が自発的に対称性が破ることを示す。簡単のため、 $\nabla\phi = 0$ の一様状態を仮定し、 $h = 0$ とする。この時、系のとりうる秩序変数 $\bar{\phi}$ は $\delta F/\delta\phi = 0$ より、

$$r\bar{\phi} + \frac{\lambda}{6}\bar{\phi}^3 - D\nabla^2\bar{\phi} = 0, \quad (2.4)$$

で与えられる。ここで $D\nabla^2\bar{\phi} = 0$ である。Eq. 2.4 は $\tau \geq \tau_c$ では $\bar{\phi} = 0$ を安定解としてもち、 $\tau < \tau_c$ では

$$\bar{\phi} = \pm\phi_0 = \pm(6|r|/\lambda)^{1/2} \propto |\tau - \tau_c|^{1/2}, \quad (2.5)$$

を安定解にもつ。これらはそれぞれ、Fig. 2.3 の (a) 及び (b) に示す基底状態に対応する。

次に, $\tau \geq \tau_c$ の基底状態は \mathbb{Z}_2 対称性を破らないのに対し, $\tau < \tau_c$ の基底状態は \mathbb{Z}_2 対称性を破ることを説明する. $\tau \geq \tau_c$ の場合, 空間的に一様な基底状態は $\bar{\phi} = 0$ であるから, 基底状態からの変位 $\phi(x) = \bar{\phi} + \rho(x)$ を $\bar{\phi} = 0$ で展開した場合に, $\rho(x)$ の満たす自由エネルギーは Eq. 2.3 のままである. $h = 0$ のため, ρ の奇数次項はなく, 自由エネルギー F は \mathbb{Z}_2 対称性を満たす. 一方, $\tau < \tau_c$ の場合の基底状態は $\bar{\phi} = \pm\phi_0$ である. このため, $\phi(x) = \pm\phi_0 + \rho(x)$ を $\bar{\phi} = \pm\phi_0$ において展開すると

$$F[\rho(x)] = F_0[\phi_0] + \frac{1}{2} \frac{\lambda\phi_0^2}{3} \rho^2 + \frac{\lambda\phi_0}{6} \rho^3 + \frac{\lambda}{4!} \rho^4, \quad (2.6)$$

となり, ρ の奇数次項が現れる. このため, \mathbb{Z}_2 対称性が破れる. すなわち, 元の自由エネルギー F は対称性を有しているにも関わらず, 基底状態が $\bar{\phi} = \pm\phi_0$ となり $\bar{\phi} = 0$ からずれるために基底状態の周りで展開した自由エネルギーは \mathbb{Z}_2 対称性をもたないことがわかる.

さらに, 用語の定義を兼ねて, 共役場 h に関する感受率 χ , Green 関数 G , 相関長 ξ を求める. $\tau \geq \tau_c$ の高秩序相を考える. 基底状態 $\phi = \bar{\phi} = 0$ において, δh の摂動を与えた時, 基底状態から $\bar{\phi} \rightarrow \bar{\phi} + \delta\phi$ に変化するとする. この時, 変位 $\delta\phi$ は Eq. 2.3 で ϕ の変分を $\phi = \bar{\phi}$ においてとることで,

$$\left(r + \frac{1}{2} \lambda \bar{\phi}^2 - D \nabla^2 \right) \delta\phi = \delta h, \quad (2.7)$$

で与えられる. Eq. 2.7 の Green 関数 $G(\mathbf{r})$ は,

$$\left(r + \frac{1}{2} \lambda \bar{\phi}^2 - D \nabla^2 \right) G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

を満たす. $\delta(\mathbf{r})$ は Dirac の δ 関数である. この解は,

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi D} \frac{\exp(-r/\xi)}{r}, \quad (2.9)$$

$$\xi = (D\chi)^{1/2},$$

である. ここで ξ は $\delta(\mathbf{r})$ の変動が及ぼすドメインの距離を定め, 相関長という. χ は h に対する感受率であり,

$$\chi = \frac{1}{r + \lambda \bar{\phi}^2 / 2}, \quad (2.10)$$

で表される. $\bar{\phi} \approx 0$ の時, 相関長 ξ は

$$\xi = 1/r = |\tau - \tau_c|^{-1/2}, \quad (2.11)$$

であり, 転移点 τ_c に近づくと発散する. すなわち, 転移点 $\tau = \tau_c$ において相転移を起こすことがわかる. また, 後述する (第1種) 揺動散逸定理から

$$\delta\phi(\mathbf{r}) = \int_{r \in V} d^d \mathbf{r}' \langle \delta\phi \delta\phi \rangle \delta h, \quad (2.12)$$

であるから, $G(\mathbf{r}) = \langle \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(0) \rangle$ となり, Green 関数 $G(\mathbf{r})$ は系の静的相関関数を表す. 相関関数の Fourier 関数 $\tilde{G}(\mathbf{q})$ は

$$\tilde{G}(\mathbf{q}) = \frac{1}{D} \frac{1}{q^2 + \xi^{-2}} \approx \frac{1}{Dq^2 + r} \equiv \tilde{G}_0, \quad (2.13)$$

となる. 第3式は $\bar{\phi} \approx 0$ の時の近似である. \tilde{G}_0 を伝搬関数 (propagator) とも呼ぶ.

2.3.2 液晶の座屈遷移モデル (Landau-de Gennes 平均場理論)

既往研究事例^[32-34]で議論されているスメクチック液晶の座屈遷移の従来モデル (Landau-de Gennes モデル, 以下 LdG ともいう) を説明する. 簡単のために, 2次元の xz 空間に埋め込まれたスメクチックセルを考える. 以下では, 簡単のために系を2次元で定義する. 初期配置のセルは $\{(x, z) \mid x \in [-L_x/2, L_x/2], z \in [-L_z/2, L_z/2]\}$ の周期ボックス内に置かれ, その中心は座標の原点にある. 層の法線方向は z 軸に沿い, 横方向は x 軸に沿う. このセルを z 方向に伸ばしたり, x 方向に圧縮したりすると, 層厚 a を一定に保つための臨界ひずみ s_c において平坦相から座屈相に遷移する. $\mathbf{r} = (x, z)$ における初期形状からの変位 \mathbf{u} を $\mathbf{u} = (u_x(x, z), u_z(x, z))$ と定義する. 面外変位 u_z をスメクチック液晶の秩序変数と定義すると, 平衡状態におけるスメクチック液晶の従来自由エネルギー F は次式で与えられる.

$$F = \frac{1}{V} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} dz \int_{-L_x/2}^{L_x/2} dx f, \quad (2.14)$$

$$f = \frac{1}{2} B_{\perp} \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 \right)^2 + \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \right)^2,$$

ここで f は自由エネルギー密度であり, B_{\perp} は層に垂直方向の圧縮弾性率であり, K は曲げ弾性率であり, $V = L_x L_z$ は系の体積である. 層法線方向の圧縮弾性エネルギーを表す第一項では, $\partial u_z / \partial z$ の代わりに $u_{zz} = \partial u_z / \partial z - 1/2 (\partial u_z / \partial x)^2$ が用いられている. これは u_{zz} が層のグローバルな回転に対して不変であるためである. 層を流体膜と見立てた式 4.4 では, 面内変位 u_x は通常, 無視される. しかし, CGMD の結果を再現するためには, 高いひずみ率で x 方向に圧縮したときに層が座屈するように面内変位 u_x を考慮する必要がある. ここでは, 面内ひずみの対角成分の平均値 $\langle \partial u_x / \partial x \rangle$ のみを考慮し, せん断成分は無視することとする. 以下では, セルが x 方向にひずみ $s_x = \langle \partial u_x / \partial x \rangle = -s$ で圧縮される場合について考える. このとき, 面内弾性エネルギー f_{\parallel} は

$$f_{\parallel} = \frac{1}{2} B_{\parallel} \left[-s + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 \right]^2. \quad (2.15)$$

ここで B_{\parallel} は層に沿った圧縮弾性率である. z 方向の平均ひずみ s_z は

$$s_z = \left\langle \frac{\partial u_z}{\partial z} \right\rangle = -\nu \left\langle \frac{\partial u_x}{\partial x} \right\rangle = \nu s, \quad (2.16)$$

と表され, ν は Poisson 比である. 非圧縮条件より, 以下 $\nu = 1$ とする. この平均ひずみ $s_z = s$ を用いると, z 方向の変位 u_z は次式で与えられる.

$$u_z(x, z) = sz + u(x, z). \quad (2.17)$$

u_z は平均歪み s_z を除いた局所的な面外変位である. この時, 自由エネルギー密度 f は次のように記述される.

$$f = \frac{1}{2} B_{\perp} s^2 + \frac{1}{2} B_{\perp} \left[\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right]^2 \quad (2.18)$$

$$+ \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)^2 - \frac{1}{2} \Delta \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + f_{\parallel},$$

$$\Delta = 2B_{\perp} s.$$

以下では, $B_{\perp} \gg B_{\parallel}$ を仮定して, f_{\parallel} を省略し, B_{\perp} を B と表記する. Eq. 2.18 の自由エネルギーは $\partial u / \partial z \sim \theta_0$ として定数とし $\partial u / \partial x = \theta$ と層角度で表すと, Landau モデルとなる. このため座屈遷移は自発的対称性の破れた相転移であり, LdG モデルは平坦相から座屈相への相転移を記述するモデルとみなすことができる.

Eq. 2.18 の自由エネルギーを最小化することで, 臨界座屈遷移に対する平均場理論の Euler-Lagrange 方程式を得ることができる. この方程式は次のように与えられる.

$$\begin{aligned} g &= g_L + g_{NL} = 0, \\ g_L &= B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - \Delta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \\ g_{NL} &= -B \left[\frac{\partial u}{\partial z} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]. \end{aligned} \quad (2.19)$$

ここで, g は一般化された熱力学的力場密度であり, g_L はその線形項であり, g_{NL} はその非線形項である. Euler-Lagrange 方程式を解くと, 臨界ひずみ s_c と臨界ひずみでの波数ベクトル (q_c, k_c) が次のように得られる.

$$\begin{aligned} s_c &= 2k_c \lambda, \\ k_c &= \frac{\pi}{L_z}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}, \quad q_c = \sqrt{\frac{k_c}{\lambda}}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

さらに, 座屈相では, 秩序変数は $u_{q,k}$ は

$$\tilde{u}_{q,k} \sim \sqrt{|s - s_c|} q^{-1}. \quad (2.21)$$

と近似される. 対応する層角度 $\theta = -\partial u / \partial x$ は

$$\begin{aligned} \theta &\sim \theta_0 \tanh \left[\frac{x}{\xi_{\text{int}}} \right], \\ \theta_0 &\sim \sqrt{|s - s_c|}, \\ \xi_{\text{int}} &= \frac{2\lambda}{\theta_0}, \end{aligned} \quad (2.22)$$

で表される. ここで, $\theta = \pm \theta_0$ は各領域の平均層角度, ξ_{int} はシェブロン頂点部の領域境界の幅である.

2.4 揺らぎを考慮したメゾスケールモデルの構築手法

上記で説明した Landau-de Gennes (LdG) モデルは平均場近似を用いており, 揺らぎを考慮しない. ソフトマターであるスメクチック液晶は揺らぎを大きく, 座屈時の粘弾性特性を表現するには揺らぎの効果を取り入れる必要がある. このために微視的な視座から分子の特徴を踏まえて CGMD シミュレーションを実施し, これらの情報を集約し系の特徴を捉えたメゾスケールモデルを作成する. 微視的な CGMD のトラジェクトリーから特徴量を抽出したメゾスケールモデルを構築し, 巨視的な現象論的モデルと接続するには, 統計力学に立脚したフレームワー

クが必要である. 本節ではこのようなフレームワークの成功例である (弱結合の) 固体電子系及び相転移モデルを参考として用い, 揺らぎを考慮したメゾスケールモデルを微視的モデルと巨視的モデルに接続するためのフレームワークを説明する.

Fig. 2.4 はスメクチック粘弾性モデル・固体電子系モデル・汎用相転移モデルに関する, 微視的スケール・メゾスケール・巨視的スケールでのそれぞれの理論, 及びそれらの関係性を示している. 本研究で検討するスメクチックモデルでは微視的モデルが第3章で説明する CGMD モデルであり, メゾスケールモデルが第4章で説明する流動や揺らぎを考慮した粘弾性モデルである. これらは結合定数や感受率にスケール効果をくり込むことで前節の LdG モデルと接続される. 固体電子系では, 生成・消滅演算子 \hat{c}^\dagger, \hat{c} を変数として微視的な Hamiltonian を構築し, 生成・消滅演算子の期待値である準粒子密度 $n = \langle \hat{c}^\dagger \hat{c} \rangle$ を変数にもつメゾスケールの密度汎関数自由エネルギー $F[n(\mathbf{r})]$ を構築し, 揺動散逸定理などを併用しながら基底状態及び励起状態を調べる. 弱結合であるため, 電子-電子相互作用を摂動展開することで自由エネルギーや Green 関数を求め, 感受率等の物理量を計算し, 巨視的なモデルである Fermi 気体・流体モデルと接続することが可能となる. 摂動が弱結合であり微視的な周期性を活用して比較的容易に巨視的モデルと接続できることから, 極めて精密な物性予測が可能な成功例といえる. 電子-電子相互作用やスピン-スピン相互作用が強結合になると, 相転移を起こし, 臨界点付近では相互作用を摂動として扱うことができないため, 取り扱いが難しくなる. 相転移を扱う汎用モデルとして, Ising モデル (微視的スケール) - ϕ^4 モデル (メゾスケール) - Landau 平均場モデル (巨視的スケール) を取り上げる. この相転移汎用モデルでは離散的な Ising モデルの変数 S を連続的な秩序変数 ϕ にその局所的な期待値をとることで変数変換し分配関数 Z を構成し, 汎関数自由エネルギー $F[\phi(\mathbf{r})]$ を汎関数積分で表す. これをループ展開することで補正項である自己エネルギーや頂点関数を得るが, 非線形性が強いために更なる高次摂動展開を行っても精度を高めることができない. また, 非線形性起因のモード結合が微視的なスケールからメゾスケールにまで及ぶ. 従って, 低次のループ展開の後に繰り込み群変換を用い, 非線形な揺らぎの影響を自由エネルギーの結合定数にくり込む. 結合定数にスケール依存性を持たせることで, 自由エネルギーの汎関数微分である Euler-Lagrange 方程式を解く従来の手法で揺らぎを含んだ系の挙動を解析することができる.

以下, 各ステップにおける手法を相転移モデルや固体電子系モデルを用いて説明し, スメクチック液晶の座屈粘弾性メゾスケールモデルの構築及びそのスケーリングの基礎とする. また, 揺動散逸定理を用いてスメクチック液晶の粘弾性特性を, 固体電子モデルにおける誘電率や導電率と比較することで, その定式化の導入を行う.

2.4.1 微視的モデルからメゾスケールモデルへの粗視化手法

2.4.1.1 微視的モデルの粗視化変数変換

微視的な系での物理量 $\hat{\phi}$ で記述される微視的 Hamiltonian $\hat{\mathcal{H}}[\hat{\phi}]$ や CGMD により計算されたトラジェクトリからメゾスケールの作用 $\mathcal{S}[\phi]$, 及びその変数となる秩序変数 ϕ を求める. スメクチックモデルの場合は, 微視的な系での物理量は, 分子の長軸方向 \mathbf{d} や CG 粒子の重心座標 \hat{R} であり, メゾスケールでの秩序変数はそれらのアンサンブル平均であるダイレクタ \mathbf{n} 及び応力を引加した場合の層の平衡状態からの層の垂直方向の変位量 u となる. 相転移モデルでは, 微

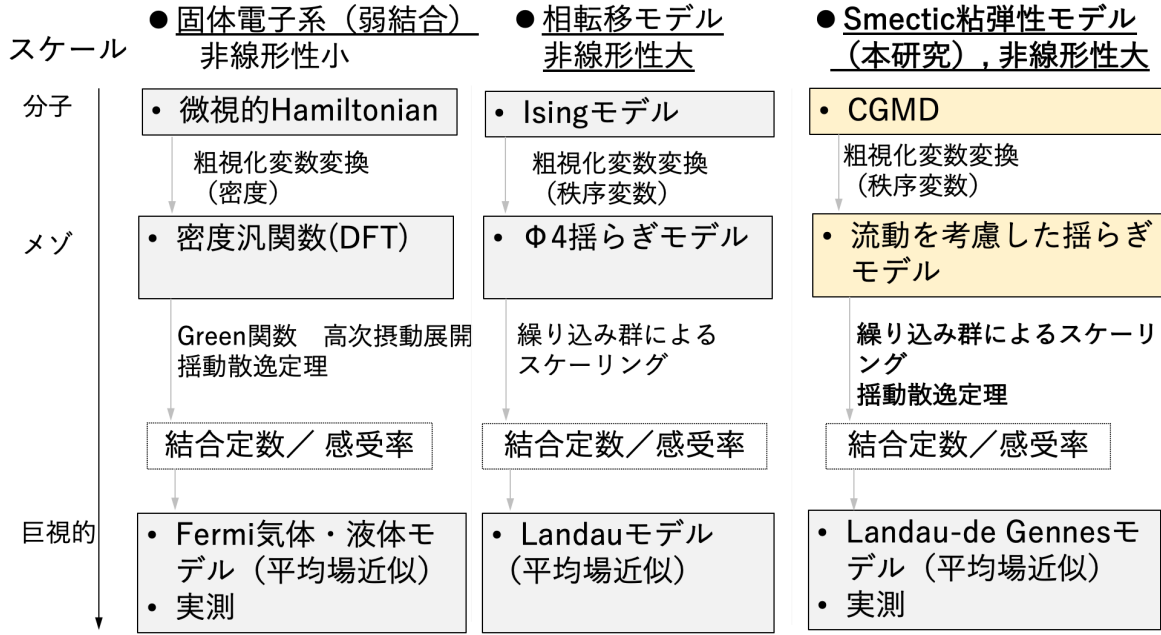


Fig. 2.4. Coarse-graining procedure from microscopic model to mesoscale and macro-scale models.

視的な系での物理量は, スピン $\hat{\phi} = \hat{s}$ であり, メゾスケールでの秩序変数はそのアンサンブル平均 $\phi = \langle \hat{\phi} \rangle$ である.

以下, 相転移モデルで説明を行う. 微視的な系の Hamiltonian は Ising モデルであり,

$$\hat{\mathcal{H}}[\hat{s}] = - \sum_{\langle ij \rangle} s_i C_{ij} s_j - h \sum_{i=1}^N s_i, \quad (2.23)$$

で表される. ここでサイト数を N として i 番目のサイト毎に $\{1, -1\}$ の状態をとるスピン $s_i \in \hat{s}$ を持つ. $\langle i, j \rangle$ は隣り合うサイトペアを表す. C_{ij} は結合定数であり, h は \hat{s} の共役な一般化力であり磁場に相当する. 分布関数 $\hat{\rho}$ はカノニカル分布を用いて

$$\hat{\rho} = Z^{-1} \exp(-\hat{\mathcal{H}}), \quad (2.24)$$

である. k_B を Boltzmann 定数, T を絶対温度として, $1/(k_B T) = 1$ とした. Z は分配関数であり,

$$Z = \text{Tr} [\exp(-\hat{\mathcal{H}})], \quad (2.25)$$

で表される. ここで Tr は全サイトのスピン集合 $\{\hat{s}\}$ に関する全ての組み合わせの和をとることを表す. 秩序変数 $\phi(\mathbf{r})$ に粗視化変換するため, スピン \hat{s} の局所的なアンサンブル平均をとる. アンサンブル平均は

$$\begin{aligned} \phi[\mathbf{r}] &= \langle \hat{s} \rangle \\ &= \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{s}], \end{aligned} \quad (2.26)$$

で与えられる. また, メゾスケールに変換した系の作用 $S[\phi(\mathbf{r})]$ は秩序変数 $\phi(\mathbf{r})$ を変数として Hubbard-Stratonovich 変換^[35] を行い, 以下で記述される.

$$S[\phi] = \int_{\mathbf{r} \in V_d} d^d \mathbf{r} \times \left[\frac{1}{2} D (\nabla \phi)^2 + \frac{1}{2} r \phi^2 + \frac{1}{4!} \lambda \phi^4 - J \phi \right]. \quad (2.27)$$

ここで, d は空間次元であり, D, r, λ は結合定数である. また, 外場 h の代わりに ϕ の共役である一般化力 J とした. 以上により微視的な系の離散的な変数が連続的な秩序変数への変換され, メゾスケールでの系の作用が得られた.

2.4.1.2 メゾスケールモデルの自由エネルギー汎関数の構築

次にメゾスケールモデルの自由エネルギー $F[\phi]$ を導出し, 合わせて伝搬関数 (あるいは2点相関関数, Green 関数ともいう), 自己エネルギー, 頂点関数, 摂動展開について述べ, 揺らぎの影響が自己エネルギーや頂点関数を用いて自由エネルギーに組み込むことができることを説明する. 第4章で説明されるスメクチック粘弾性モデルの自由エネルギーは以上の自己エネルギーや頂点関数を用いて記述され, 流動や揺らぎの効果が組み込まれる.

相関関数 (Green 関数) メゾスケールの作用 S は微視的モデルの Hamiltonian \hat{H} に相当するので, 分布関数 ρ , 分配関数 Z , 及び物理量 A のアンサンブル平均 $\langle A \rangle$ はカノニカル分布を用いて

$$\begin{aligned}\rho[\phi] &= Z[0]^{-1} \exp(-S), \\ Z[J] &= \text{Tr}[\exp(-S)], \\ \langle A \rangle &= \text{Tr}[\rho A],\end{aligned}\tag{2.28}$$

で与えられる. ここで $Z[0] = Z[J=0]$ とした. また, Tr は汎関数積分で, ϕ のとりうる全ての配位数の配位 $\phi_j = \phi[\mathbf{r}_j]$ ($j = 1 \dots N$) に対して

$$\text{Tr} = \prod_{i=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} d\phi_i \equiv \int D\phi,\tag{2.29}$$

と総和をとることを表す.

また n 点キュムラント相関関数 $\langle \phi(\mathbf{r}_1) \dots \phi(\mathbf{r}_n) \rangle_c$ は分配関数 Z を n 回分 J に関して変分をとることにより,

$$\langle \phi(\mathbf{r}_1) \dots \phi(\mathbf{r}_n) \rangle_c = \frac{\delta}{\delta J(\mathbf{r}_1)} \dots \frac{1}{\delta J(\mathbf{r}_n)} \frac{Z[J]}{Z[0]} \Big|_{J=0},\tag{2.30}$$

で与えられる. 特に2点キュムラント相関関数を伝搬関数又は Green 関数と呼び,

$$\begin{aligned}G(\mathbf{r}) &= \langle \phi(\mathbf{r})\phi(0) \rangle_c \\ &= \langle \phi(\mathbf{r})\phi(0) \rangle - \langle \phi(\mathbf{r}) \rangle \langle \phi(0) \rangle,\end{aligned}\tag{2.31}$$

で定義される. $\langle \cdot \rangle$ はアンサンブル平均である.

Gauss 模型 Eq. 2.27 において外場 $J = 0$ で ϕ^4 の結合定数を $\lambda = 0$ とした Gauss 模型を考える. すなわち, 外場もなく相互作用もない模型のため, その伝搬関数 $G_0(\mathbf{r})$ を自由な伝搬関数と呼ぶ. その Fourier 変換は

$$\tilde{G}_0(k) = \frac{1}{Dk^2 + r},\tag{2.32}$$

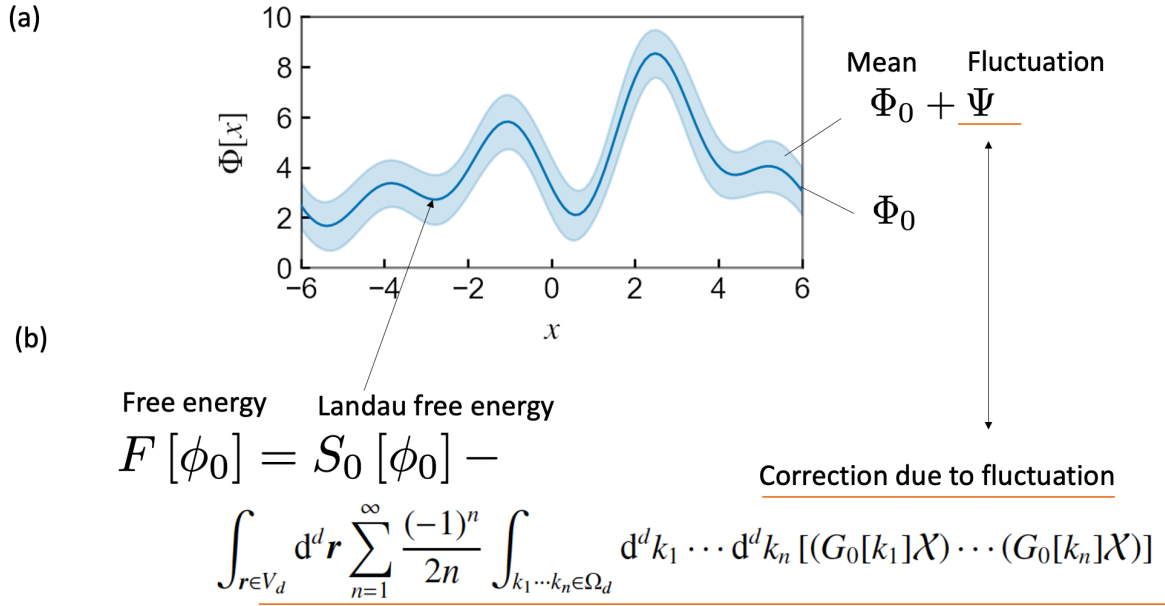


Fig. 2.5. Incorporation of fluctuation effects into the free energy: (a) the mean and fluctuation of the order parameter $\phi(x)$, and (b) the loop expansion of its free energy with the corresponding fluctuation correction.

で与えられる。これは Eq. 2.13 に一致し、逆 Fourier 変換することで Eq. 2.9, すなわち,

$$G_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi D} \frac{\exp(-r/\xi)}{r}, \quad (2.33)$$

を再現する。また, 作用 \mathcal{S} は Fourier 空間上で

$$\mathcal{S} = \int_{k \in \Omega} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \times \tilde{\phi}_k^\dagger \tilde{G}_0^{-1} \tilde{\phi}_k, \quad (2.34)$$

となる。 $\tilde{\phi}_k^\dagger$ は $\tilde{\phi}_k$ の Hermite 共役である。また, 分配関数は,

$$Z[J=0] = \int D\phi \times \exp \left[\int_{k \in \Omega} \frac{d^d k}{(2\pi)^d} \tilde{\phi}_k^\dagger \tilde{G}_0^{-1} \tilde{\phi}_k \right] \sim [\det(G_0)]^{1/2}, \quad (2.35)$$

となる。すなわち, Gauss 系の分配関数 Z は, 基底状態 $\phi = 0$ とした時の関数 ϕ を生成する Gauss 過程 $\phi \sim \mathcal{GP}(0, G^{-1})$ の生成母関数に他ならず, 揺らぎが短距離相関しかもたない。また, 分配関数 Z は ϕ の汎関数積分が可解で ϕ に依存しない。

自由エネルギー (有効作用) 次に外場 $J \neq 0$ で以下で定義する相互作用項 V すなわち ϕ^4 の結合定数が $\lambda \neq 0$ の場合を考える。

$$V = \frac{1}{4!} \lambda \phi^4. \quad (2.36)$$

この場合, 分配関数 Z は可解ではないため, 作用 \mathcal{S} を摂動展開して, Z の汎関数積分を実行する必要がある。この場合の基底状態は $\delta S / \delta \phi = 0$ の解であり, $\phi = \phi_0[\mathbf{r}]$ とする。次に $\phi[\mathbf{r}] = \phi_0[\mathbf{r}] + \psi[\mathbf{r}]$

とし, 作用 S を ϕ_0 の周りで以下のように摂動展開する.

$$S = S_0 + \frac{1}{2} \int_{r \in V_d} d^d r \int_{r' \in V_d} d^d r' \psi^\dagger(r) \Xi(r, r') \psi(r'), \quad (2.37)$$

となる. $\psi^\dagger(r)$ は $\psi(r')$ の Hermite 共役を表す. ここで, S_0 及び Ξ は

$$\begin{aligned} S_0 &= S[\phi_0] - \int_{r \in V_d} d^d r J\phi_0, \\ \Xi(r, r') &= \left. \frac{\delta^2 S[\phi]}{\delta\phi(r)\delta\phi(r')} \right|_{\phi=\phi_0} \\ &= \left(D\nabla^2 + \frac{r}{2!} + \left. \frac{\delta^2 V[\phi]}{\delta\phi(r)\delta\phi(r')} \right|_{\phi=\phi_0} \right) \delta^d(r - r'), \end{aligned} \quad (2.38)$$

で表される.

自由エネルギー $F[\phi_0]$ は

$$\begin{aligned} F[\phi_0] &= -\log Z, \\ Z &= \int D\psi \times \exp(-S[\psi]), \end{aligned} \quad (2.39)$$

で与えられるが, 場の理論の有効作用のループ展開を用いると, Eq. 2.37 を摂動展開できる. 最終的に, 実効的な自由エネルギー (有効作用) $F[\phi_0]$ は 1 ループ近似のみを表すと

$$\begin{aligned} F[\phi_0] &= S_0[\phi_0] - \\ &\int_{r \in V_d} d^d r \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n} \int_{k_1 \dots k_n \in \Omega_d} d^d k_1 \dots d^d k_n [(G_0(k_1)\mathcal{X}) \dots (G_0(k_n)\mathcal{X})], \\ \mathcal{X} &= \left. \frac{\delta^2 V}{\delta\phi\delta\phi} \right|_{\phi=\phi_0} = \frac{1}{2} \lambda \phi_0^2, \\ S_0 &= \int_{r \in V_d} d^d r \times \left[\frac{1}{2} D(\nabla\phi_0)^2 + \frac{1}{2} r\phi_0^2 + \frac{1}{4!} \lambda \phi_0^4 \right] - \int_{r \in V_d} d^d r J\phi_0, \end{aligned} \quad (2.40)$$

で与えられる. Eq. 2.40 の第1項は平均場近似の Landau 自由エネルギーに相当する. 第2項は揺らぎによる補正項である. 非線形項 $(1/4!) \lambda \phi^4$ のために, 自由エネルギーに揺らぎの効果を表す補正項が必要となる. 実際の計算は Feynman ダイアグラムを活用して行われる. 以上の有効作用のループ展開は揺らぎを考慮しない平均場近似の解 ϕ_0 の周りで $\phi = \phi_0 + \psi$ と展開することで行なった. 後述する Wilson の元の論文で記載された繰り込み群では, 秩序変数 ϕ を速い揺らぎ $\phi^>$ と遅い揺らぎ $\phi^<$ に分けて $\phi = \phi^> + \phi^<$ として速い揺らぎを粗視化するが, 上記は本質的に同じことを実行しているといえる. すなわち, 第2項が揺らぎ成分を粗視化して揺らぎによる自由エネルギー成分を求めていることになる. そのため, 第2項に繰り込み変換を実行すれば Wilson の繰り込み群変換そのものである.

自己エネルギー, 頂点関数 以下, 改めて ϕ_0 を ϕ と記す. Eq. 2.40 の自由エネルギー $F[\phi]$ を

$$\begin{aligned} F[\phi] &= \int_{r \in V_d} d^d r \times \sum_{n=1}^{\infty} \Gamma^{(n)} \phi^n, \\ \Gamma^{(n)} &= \Gamma_0^{(n)} + \Gamma_1^{(n)} + \dots, \end{aligned} \quad (2.41)$$

と表し, $\Gamma^{(n)}$ を n 点頂点関数と呼ぶ. 第2式はループ次数により頂点関数を摂動展開している. 特に,

$$\Gamma_0^{(2)} G_0 = 1, \quad (2.42)$$

が成り立ち, また, 頂点関数の定義から,

$$\begin{aligned} G^{-1} &= G_0^{-1} + \Sigma, \\ \Sigma &= \Gamma^{(2)}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

が成り立つ. Σ を自己エネルギーと呼び, 質量項の結合定数 r の補正項となる.

ϕ_4 モデルの結合定数を揺らぎ補正を具体的に求める. 2点頂点関数 $\Gamma^{(2)}|_{q=0}$ から結合定数 r の非線形揺らぎによる補正は

$$r + \delta r = r + \frac{\lambda}{2} \int_{p \in \tilde{V}_d} \frac{d^d \mathbf{p}}{(2\pi)^d} \left(\frac{1}{r + p^2} \right), \quad (2.44)$$

で与えられる. λ が場の理論の Feynman ダイアグラム表示における頂点マトリクスであり, $1/(r + p^2)$ が伝搬関数 (propagator) に対応する. 対称化因子が $1/2$ である. また, 4点頂点関数 $\Gamma^{(4)}|_{q=0}$ から結合定数 λ の非線形揺らぎの補正は

$$\lambda + \delta \lambda = \lambda - \frac{3}{2} \lambda^2 \int_{p \in \tilde{V}_d} \frac{d^d \mathbf{p}}{(2\pi)^d} \left(\frac{1}{r + p^2} \right)^2, \quad (2.45)$$

で与えられる. λ^2 が頂点マトリクスで, 4本の外線の組み合わせに対応して対称化因子は $3 \times (-1/2) = -3/2$ であり, 伝搬関数は同じである. 以上で第1ステップの1ループ展開による結合定数の補正の摂動項が得られた.

2.4.2 繰り込み群変換による巨視的モデルへの接続

前節で Eq. 2.40 の非線形項による揺らぎの効果を取り入れることが出来たが, 臨界点付近では $r \gg \delta r$ の妥当性が保証されず, 摂動は妥当ではない. このため, 本節では Wilson の繰り込み群の方法^[26] についてのフレームワークをまとめ, メゾスケールの低エネルギー有効モデルを構築する手法を説明する. これにより, 結合定数にスケール依存性をもたすことができ, CGMD を再現する解析モデルから, 広い領域の長波数・低周波数で成り立つ低エネルギー有効モデルの構築が可能となる. まず, 繰り込み群変換の概要を説明し, 次に具体的な ϕ^4 モデルに繰り込み群の方法を適用する. 尚, Wilson の繰り込み群の説明には既往文献^[35] を参考にした.

繰り込み群変換による ϕ^4 モデルのスケール関係

CGMD や Ising モデルなど微視的観点から得た物理量を記述する微視的な領域で成り立つ短波数の高エネルギーのモデルの作用を,

$$\begin{aligned} S[\phi] &= \sum_{\alpha=1}^N K_\alpha O_\alpha[\phi(\mathbf{r})], \\ \mathbf{r} &\in V_d, \end{aligned} \quad (2.46)$$

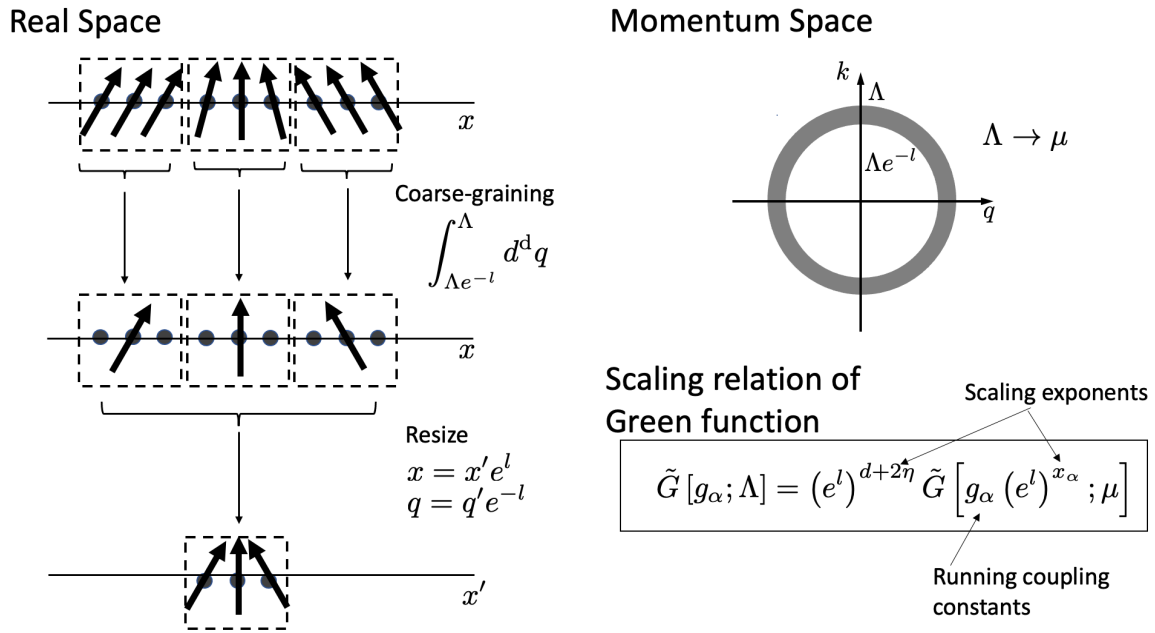


Fig. 2.6. Scale transformation by the renormalization group procedure.

で表す. K_α は結合定数であり, O_α は ϕ^n や $\nabla^m \phi$ ($n, m = 0, 1, 2, \dots$) から成り立つ演算子である. V_d は実空間上の系の範囲であり, その Fourier 空間上の範囲 \tilde{V}_d は $\tilde{V}_d = [\Lambda_{\text{IR}}, \Lambda_{\text{UV}}]$ をみたす. ここで, Λ_{IR} は IR カットオフ波数で系の 1 辺の長さの逆数であり, Λ_{UV} は UV カットオフ波数で, 系の粗視化の解像度を定める単位セルの 1 辺の長さの逆数である. この微視的な領域のモデルから単位セルの単位長さを $L \rightarrow Le^l$ にスケール変換して, メゾスケールの低エネルギー有効モデル $S[\phi; e^l]$ を構築する. これは測定する検出器の解像度を粗くして, より広い領域を測定することに相当する. すなわち, スケール変換 \mathcal{R} は

$$\mathcal{R}: S[\phi] \mapsto S'[\phi'], \tag{2.47}$$

で与えられる. 単位長さを変更するので, 観測座標系である Fourier 空間上の領域 \tilde{V}_d はスケール変換前後で同じである. 相転移の臨界点付近ではフラクタル性になりたち, 作用 S の構造は変わらないと考えられる. すなわち, $N, O_\alpha[\phi]$ は同じ要素をもち, 新たな要素は付け加えられないとする. また, 結合定数 $\{K_\alpha\}$ のみが増減を受け, 秩序変数 ϕ は定数倍を除いて同じとする. このように繰り込み前後で作用 S の構造は変わらない場合, モデルは繰り込み可能であるという. 具体的には, 繰り込み群の手続きによるスケール変換は Fig. 2.6 のように,

- Loop expansion:
Eq. 2.46 で定まる系の作用 S を Eq. 2.40 を用いてループ展開するステップと,
- Coarse graining:
ループ展開した非線形揺らぎ項の Fourier 空間上の最外殻 $[\Lambda e^{-l}, \Lambda]$ の速い揺らぎ成分を積分平均して除去し, 粗視化するステップと,
- Resize:
速い成分を除去することで $[0, \Lambda e^{-l}]$ と小さくなった系を元と同じサイズに戻すために, 波数 $q \rightarrow q(e^l)$ と再スケールし, かつ, 秩序変数も $\phi \rightarrow \phi(e^l)^\eta$ と定数倍するステップ

の3ステップからなる. この繰り込み群の手続きを踏むことによりスケール変換は, 結合定数の変換則

$$R: \{K_\alpha\} \mapsto \{K'_\alpha\}, \quad (2.48)$$

で表される. 実際には微小なスケール変換による結合定数の微分方程式

$$\{\beta_\alpha\} = \frac{d\{K_\alpha\}}{dl} = R[\{K_\alpha\}], \quad (2.49)$$

からスケール変換によるパラメータ空間上の結合定数のフローを求めることで, 繰り込み群の構造を調べる. この微分方程式を繰り込み群のベータ関数と呼ぶ. Eq. 2.49は $\beta_\alpha = 0$ となる固定点 $\{K_\alpha^*\}$ をもつ. 固定点は系の臨界現象を特徴づけ, パラメータ空間における臨界面上に位置し, 繰り込み群変換の繰り返しによる結合定数の変化を特徴づける. 固定点周りで $K_\alpha = K_\alpha^* + \delta K_\alpha$ と展開し, $\delta K = \{\delta K_\alpha\}$ すると, 繰り込み群変換 R は線形化されてベータ関数 β は

$$\beta = \frac{d\delta K}{dl} = W\delta K, \quad (2.50)$$

となる. W の固有値を x_α , その固有ベクトルの基底となる直交化したスケール変換変数を g_α とする. また, スケール変数で δK_α を $\delta K_\alpha = \sum_{\alpha=1}^N v_\alpha g_\alpha$ とする. この時, 解像度(スケールの逆数)を粗視化する $\Lambda \rightarrow \mu$, $\Lambda = \mu e^l$ の繰り込み群によるスケール変換により直交化したスケール変換係数は

$$g_\alpha \rightarrow g_\alpha (e^l)^{x_\alpha}, \quad (2.51)$$

の変換をうける. すなわち x_α はスケール変換変数 g_α のスケール変換次数である. $x_\alpha > 1$ のとき, 繰り込み群変換を繰り返すと結合定数 g_α は大きくなるので有意な変数, $x_\alpha < 1$ の時は小さくなり, 無視できるようになるので有意でない変数と呼ぶ. また, $x_\alpha = 1$ をマージナルな変数と呼ぶ. このようにスケール変換変数は相転移を定める大域的な振る舞いを規定する.

相転移の臨界点付近では相構造のフラクタル性があるので, 繰り込み群変換の前後で静的相関関数は定数倍を除いて一致する. 繰り込み群変換に対して, $g_\alpha \rightarrow g'_\alpha = g_\alpha (e^l)^{x_\alpha}$, $G = \int dx^d \exp(iqx)\phi^2 \rightarrow G(e^l)^{d+2\eta}$ とそれぞれの物理量は変換される. これより, 得られたスケール変換変数を用いて, 静的相関関数 $\tilde{G}[p_i, g_\alpha]$ のスケール変換則が以下のように定まる.

$$\tilde{G}[g_\alpha; \Lambda] = (e^l)^{d+2\eta} \tilde{G}[g_\alpha (e^l)^{x_\alpha}; \mu]. \quad (2.52)$$

相関関数 \tilde{G} はFourier空間上で表した. また, d は空間次元であり, $d+2\eta$ は相関関数のスケール変換次数である. Eq. 2.52を繰り込み群方程式という. 左辺を高エネルギーのモデルで右辺を低エネルギーのモデルを見た時, 左辺にCGMDの結合定数を用いて, 右辺の長波長極限での結合定数が推定できる. エネルギースケール μ は現行モデルのスケールを超えて赤外カットオフ(IR cutoff)付近までスケールできることが繰り込み群の特徴である.

繰り込み群変換による ϕ^4 モデルのスケール変換関係

繰り込み群によるスケール変換関係を具体的に解くため, 作用がEqs. 2.27で定められる ϕ^4 モデルを例題に取り上げる. 繰り込み群を実施する前に工学次元解析を実施する. これはEq. 2.40

に対して, 非線形項の揺らぎの効果を無視して繰り込み群解析を行うこと, 非線形項の0次摂動としての意味をもつ. これは $S_0[\phi]$ に対して繰り込み群変換のステップ3のみを実施することになる. 繰り込み群の場合, ϕ のスケーリング次数は任意性があり, 繰り込み群の規格化条件として定める必要がある. ϕ^4 モデルの場合はスケーリング前後で $\int d^d x (\nabla\phi)^2$ が変化しないように定める. これは以下のように行う. $\Lambda \rightarrow \mu, \Lambda = \mu e^l$ のスケール変換に対して, $x \rightarrow x' = x e^l$, $\phi \rightarrow \phi'(e^l)^\eta$ の変換を受ける. この時,

$$\begin{aligned} \int d^d x (\nabla\phi)^2 &= \int d^d (x' e^l)^d (\nabla' e^{-l} \phi' e^{\eta l})^2 \\ &= \int d^d x' (\nabla' \phi')^2 (e^l)^{d-2+2\eta}, \end{aligned} \quad (2.53)$$

であるから, スケーリング前後で $\int d^d x (\nabla\phi)^2$ の形の不変とする要請により, $-d + 2(\eta + 1) = 0$ より $\eta = d/2 - 1$ である. この η に対して, $\int d^d x (r\phi^2)$ も変化しないので, r のスケーリング次数を $\dim(r)$ とすると, $-d + \dim(r) + 2\eta = 0$ が成り立つ. すなわち $\dim(r) = 2$ となり, $r \rightarrow r(e^l)^2$ とスケールされる. 同様に λ は $\lambda \rightarrow \lambda(e^l)^{4-d}$ とスケールされる.

次に繰り込み群の第1ステップである, Eq. 2.40 の非線形項の具体的な1ループ展開を行う. ϕ^4 モデルの場合はスケーリング前後で変化しないように η を設定したので, 以下, $D = 1$ とする. 前節の結果から, 結合定数 r の非線形揺らぎによる補正は

$$r + \delta r = r + \frac{\lambda}{2} \int_{p \in \tilde{V}_d} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \left(\frac{1}{r + p^2} \right), \quad (2.54)$$

で与えられ, また, 結合定数 λ の非線形揺らぎの補正は

$$\lambda + \delta\lambda = \lambda - \frac{3}{2} \lambda^2 \int_{p \in \tilde{V}_d} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \left(\frac{1}{r + q^2} \right)^2, \quad (2.55)$$

で与えられる.

第1ステップで得た結合定数の補正項は, $r \approx 0$ の場合は積分が発散するために, $\delta r/r \ll 1$, $\delta\lambda/\lambda \ll 1$ は成り立たず, 摂動展開の妥当性が成り立たない. このため, 第2ステップにおいて, 補正項の積分を最外殻 $\partial\tilde{V}_d = [\Lambda e^{-l}, \Lambda] \times \cdots \times [\Lambda e^{-l}, \Lambda]$ の速い揺らぎ成分のみの積分に変更する. この時, δr は

$$\begin{aligned} \delta r &= \frac{\lambda}{2} \int_{p \in \partial\tilde{V}_d} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \left(\frac{1}{r + p^2} \right) \\ &= \frac{\lambda}{2} \Omega_d \int_{\Lambda e^{-l}}^{\Lambda} dp \frac{p^{d-1}}{r + p^2} \\ &= \frac{\lambda}{2} \Omega_d \int_{\Lambda e^{-l}}^{\Lambda} dp (p^{d-3} - r p^{d-5}) \\ &= \frac{\lambda}{2} \Omega_d \frac{\Lambda^{d-2}}{d-2} \left(1 - (e^l)^{2-d} \right) - \frac{r\lambda}{2} \Omega_d \frac{\Lambda^{d-4}}{d-4} \left(1 - (e^l)^{4-d} \right), \end{aligned} \quad (2.56)$$

となる. ここで

$$\Omega_d = \frac{1}{(2\pi)^d} \frac{(2\pi)^{d/2}}{\Gamma(d/2)}, \quad (2.57)$$

であり, $\Gamma(\cdot)$ はガンマ関数である. 同様に,

$$\delta\lambda = -\frac{3}{2}\lambda^2\Omega_d\frac{\Lambda^{d-4}}{d-4}\left(1-(e^l)^{4-d}\right), \quad (2.58)$$

となる.

次に繰り込み群手続きの第3ステップとして, 波数 $q \rightarrow q(e^l)$ の再スケールを行う. 工学次元解析の結果から $(r + \delta r) \rightarrow (r + \delta r)(e^l)^2$, 及び $(\lambda + \delta\lambda) \rightarrow (\lambda + \delta\lambda)(e^l)^{4-d}$ とスケールされる. これより

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r' = (e^l)^2 \left[r + \frac{\lambda}{2}\Omega_d\frac{\Lambda^{d-2}}{d-2}\left(1-(e^l)^{2-d}\right) - \frac{r\lambda}{2}\Omega_d\frac{\Lambda^{d-4}}{d-4}\left(1-(e^l)^{4-d}\right) \right], \\ \lambda &\rightarrow \lambda' = (e^l)^{4-d} \left[\lambda - \frac{3}{2}\lambda^2\Omega_d\frac{\Lambda^{d-4}}{d-4}\left(1-(e^l)^{4-d}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.59)$$

となる.

以上より, $e^{\delta l} \approx 1 + \delta l$ の無限小のスケール変換により繰り込み群のベータ関数が以下のよう
に得られる.

$$\begin{aligned} \beta_r &= \frac{dr}{dl} = 2r + \lambda\Omega_d\Lambda^2 - r\lambda\Omega_d, \\ \beta_\lambda &= \frac{d\lambda}{dl} = \epsilon\lambda - 3\lambda^2\Omega_d\Lambda^\epsilon. \end{aligned} \quad (2.60)$$

ここで $\epsilon = 4 - d$ である. これより固定点 $(\beta_r^*, \beta_\lambda^*)$ は $(\beta_r^*, \beta_\lambda^*) = (0, 0)$ の Gauss 固定点の他に, 以下の非ゼロの Wilson-Fisher 固定点をもつ.

$$(\beta_r^*, \beta_\lambda^*) = \left(-\frac{1}{6}\epsilon\Lambda^{2-\epsilon}, \frac{\epsilon}{3}\frac{\Lambda^{-\epsilon}}{\Omega_d} \right). \quad (2.61)$$

さらに, β_λ は λ の変数のみで表され, 繰り込み群変換を表す線形化行列 \mathbf{W} (Eq. 2.50 参照) はすでに直交化されている. そのため, スケーリング因子 x_r, x_λ は

$$x_r = \frac{d\beta_r}{dr} = 2 - \frac{\epsilon}{3}\Lambda^{-\epsilon}, \quad x_\lambda = \frac{d\beta_\lambda}{d\lambda} = -\epsilon, \quad (2.62)$$

で与えられる. r が有意な結合定数である. $\epsilon \approx 0$ でスケーリング因子は次元 $\epsilon = 4 - d$ のみで定まり, Λ 等によらない普遍的な定数となる. 以上よりスケーリング因子が得られたので, Eqs. 2.52 で定まる繰り込み群方程式 (スケーリング関数) により物理量のスケーリング依存性を計算することが可能となる.

尚, ϵ が有限の場合はスケーリング因子は Λ などの系に固有な量に依存してしまう. これは, λ , 又は, それを無次元化した制御変数 $g_0 = \lambda\Lambda^\epsilon$ を固定点に固定して r のスケーリング因子を計算したためである. 制御因子を $g = \mathcal{G}(g_0, \epsilon)$ として適当な関数 \mathcal{G} を定めて, g を固定点 g^* に定めて r のスケーリング因子を計算することで Λ 依存性を除外できることが既往文献^[36]に記載されている.

2.4.3 応答理論による揺らぎを考慮した物理量の計算

前節では微視的な Hamiltonian から秩序変数 ϕ を変数とするメゾスケールの自由エネルギー $F[\phi]$ を導き, 繰り込み群の方法を用いて揺らぎの影響を結合定数 g_α にくり込んだ. 次に実際に測定される物理量 X への揺らぎの影響を応答理論により説明する. 本研究で明らかにする座屈時におけるスメクチック液晶の粘弾性特性は揺らぎをくり込んだ圧縮弾性率 B により特徴づけられるが, 以下で説明される応答理論により計算することができる.

揺動散逸定理

まず, 平衡状態に微小な外力とかけた場合の物理量 (の期待値) の応答は, 微視的なスケールにおける着目する物理量の揺らぎで表されるという, 揺動散逸定理 (Green-Kubo の公式)^[37] について述べる. 以下, 簡単のため, 空間的に一様で静的な揺動散逸定理を示す. $1/k_B T = 1$ とする. k_B は Boltzmann 定数であり, T は絶対温度を表す. Hamiltonian や物理量を H, X で表す. さらに, 外力がない場合の系の Hamiltonian を H_0 とし, それに共役な外力を F とする. 微小な外力 F を加えた時に, 物理量 X は $X \rightarrow X + \delta X$ となるとする. 微小な外力を加えた場合, Hamiltonian は $H = H_0 - FX$ で与えられ, 密度分布 ρ はカノニカル分布に従うとすると,

$$\rho(X + \delta X, F) = \rho(X) \exp(F\delta X), \quad (2.63)$$

となる. 分布の変化 $\delta\rho = \rho(X + \delta X, \delta F) - \rho(X)$ は,

$$\delta\rho = \rho \times F\delta X, \quad (2.64)$$

となる. この時, 物理量 X の変化 δX のアンサンブル平均は

$$\begin{aligned} \langle \delta X \rangle &= \langle X\delta\rho \rangle \\ &= \langle X\delta X \rangle F \\ &= \langle (X - \langle X \rangle)\delta X \rangle F \\ &= \langle \delta X^2 \rangle F, \end{aligned} \quad (2.65)$$

となる. 3番目の等号は $\langle \langle X \rangle \delta X \rangle = \langle X \rangle \langle \delta X \rangle = 0$ を用いた. 上式により, 微小な外力 F に対する応答 $\langle \delta X \rangle$ が揺らぎ $\langle \delta X^2 \rangle$ と結びつく. これより, 対応する静的感受率を χ とすると, 静的な揺動散逸定理は

$$\begin{aligned} \langle \delta X \rangle &= \chi F, \\ \chi &= \frac{\langle \delta X \rangle}{F} = \langle \delta X^2 \rangle, \end{aligned} \quad (2.66)$$

となる.

同様に, 動的感受率 $\chi(\omega)$ に関しても同様の揺動散逸定理が成り立つ. すなわち, 着目する物理量を X とし, 系の波数を q , 周波数を ω として,

$$\begin{aligned} X_{q,\omega} &= \chi_{q,\omega} F_{q,\omega}, \\ \chi_{q,\omega} &= \chi_0 + i\omega \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \langle \delta X(t) \delta X(0) \rangle, \end{aligned} \quad (2.67)$$

が成り立つ。ここで, $\langle \delta X(t) \delta X(0) \rangle$ は時間相関関数であり, $\langle \cdot \rangle$ はアンサンブル平均を表す。 χ_0 は $\omega \rightarrow 0$ の時の静的感受率である。 $\int_0^\omega dt e^{i\omega t}$ は Laplace-Fourier 変換であり, 遅延 Green 関数を

$$G^R(t) = \frac{1}{i} \Theta(t) \langle \delta X(t) \delta X(0) \rangle, \quad (2.68)$$

で定義すれば, $\chi_{q,\omega}$ は通常の Fourier 変換で表される。

また, 変位 δX に対応する流れ $\dot{X} = d\delta X/dt$ を扱う場合には, 動的感受率 $\chi_{q,\omega}$ は

$$\chi_{q,\omega} = \frac{i}{\omega} \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \langle \dot{X}(t) \dot{X}(0) \rangle, \quad (2.69)$$

と表すことができる。流れを考える場合は静的な変位を考えない場合が多いので, $\chi_0 = 0$ とした。

固体電子系の感受率：誘電率と導電率

前記の感受率 $\chi_{q,\omega}$ は, 例えば電子系においては電磁場に対する分極応答に関する複素誘電率や複素導電率であり, スメクチック液晶の座屈時の粘弾性特性においては, 応力に対する変位応答に関する複素弾性率や複素粘性率である。このため, 複素誘電率-複素弾性率, 複素導電率-複素粘性率の対応関係がある。また, 電子系における分極応答を, スメクチック液晶の粘弾性特性の非線形項における摂動としてみなして類似の定式化することができる。以上より, まずは概念の把握が容易な電子系における複素誘電率や複素導電率について応答理論により定式化する。

自由電子ガスの系にテスト電子 $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ を持ち込む。以下電子の電荷を $-e = -1$ とする。この時, テスト電子の $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ の作るポテンシャル $V^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ は

$$-\epsilon_0 \nabla^2 V^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (2.70)$$

に従う。Fourier 変換して,

$$\epsilon_0 q^2 V_{q,\omega}^{\text{ext}} = \rho_{q,\omega}^{\text{ext}}, \quad (2.71)$$

となる。外部ポテンシャル $V_{q,\omega}^{\text{ext}}$ に応答して分極電荷 $\rho_{q,\omega}^{\text{res}}$ が応答関係

$$\rho_{q,\omega}^{\text{res}} = \chi_{q,\omega} V_{q,\omega}^{\text{ext}}, \quad (2.72)$$

を満たすように発生する。揺動散逸定理から電荷感受率 $\chi_{q,\omega}$ は

$$\chi_{q,\omega} = \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \langle \rho_{q+p}(t) \rho_{-p}(0) \rangle, \quad (2.73)$$

を満たす。 $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho^{\text{ext}}$, $\epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho^{\text{ext}} - \rho^{\text{res}}$ を Fourier 変換すると,

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \epsilon_{q,\omega} q^2 V_{q,\omega}^{\text{ext}} &= \rho_{q,\omega}^{\text{ext}}, \\ \epsilon_0 q^2 V_{q,\omega}^{\text{ext}} &= \rho_{q,\omega}^{\text{ext}} - \rho_{q,\omega}^{\text{res}}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

となる. ここで $\epsilon_{q,\omega}$ は比誘電率である. 以上により静的な比誘電率 $\epsilon = \epsilon_{q,\omega}(\omega = 0)$ は

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{\rho_{q,\omega}^{\text{ext}}}{\rho_{q,\omega}^{\text{ext}} - \rho_{q,\omega}^{\text{res}}} \\ &= \frac{1}{1 - \chi_{q,\omega}/q^2},\end{aligned}\quad (2.75)$$

となる. 導電率 σ についても同様に求めることができる. 電場 \mathbf{E} に対する応答電流を j_{res} として, 分極 \mathbf{P} を $\mathbf{P} = \int_0^t dt' j_{\text{res}}(t')$ で定義し, 線形応答関係である Ohm の法則 $j_{q,\omega}^{\text{res}} = \sigma_{q,\omega} \mathbf{E}_{q,\omega}$ を用いると,

$$\sigma_{q,\omega} = \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \langle j_{q+p}(t) j_{-p}(0) \rangle, \quad (2.76)$$

であり, $\mathbf{D}_{q,\omega} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ を用いて

$$\epsilon_{q,\omega} \epsilon_0 = \epsilon_0 + i \frac{\sigma_{q,\omega}}{\omega}, \quad (2.77)$$

となる. これより, 複素誘電率 $\epsilon_{q,\omega}$ と複素導電率 $\sigma_{q,\omega}$ が $\text{Im}[\epsilon_0 \epsilon_{q,\omega}] = \text{Re}[\sigma_{q,\omega}/\omega]$ の関係を満たし, 一方が与えられると他方は計算できることがわかる.

2.5 スメクチック液晶の粘弾性特性

スメクチック液晶はその低次元秩序構造のために, スケールが大きくなるにつれ揺らぎが発散する Landau-Peierls 不安定性があり, 弾性率が揺らぎの波数ベクトルに依存し, 小さい波数で対数発散する^[12,13]. また, 粘性係数も同様に発散する^[16]. さらに, 秩序変数は揺らぎと非線形結合しているため, スメクチック液晶の弾性率および粘性率は, 波数依存性だけでなく, 周波数依存性を持つ. 複素弾性率の実部である弾性率は, スメクチック液晶の緩和時定数に近い高周波領域で周波数依存性があることが, 実験的・理論的に確認されている^[38,39]. スメクチック A からスメクチック C への転移の臨界点付近で複素弾性率の実部が 5MHz-85MHz までに 6 倍増加することが報告されている^[38]. また, 複素弾性率の虚数部である粘性率は, 低周波領域で周波数依存性を示すだけでなく^[40-42], 高周波領域でも周波数依存性を示す^[43,44] ことが確認されている. すなわち, スメクチック液晶は臨界点で特異な粘弾性挙動を示す. 本節では以上の特異な粘弾性挙動を前節の応答理論を用いて記述し, 現象論による定性的な理解を目指す. さらに, メゾスケールレベルでのスメクチック層内部及び層間の流動場を考慮していないため, 微視的スケール及びメゾスケールにおける現象把握には課題があることを述べる. この課題に対して, 第4章で揺らぎ・流動場を考慮したメゾスケールでのスメクチック動的場理論を構築し, 粘弾性座屈遷移機構の解明を行う.

2.5.1 静的な弾性率

次に静的な比誘電率 ϵ を求めた手法と同様の手法を用いて, 座屈時におけるスメクチック液晶の弾性率に揺らぎの効果を取り込む. 自由エネルギー密度 f をひずみ $s_z = s$ に対して微分し,

揺らぎを平均化すると, 応力 σ は次のように表される.

$$\sigma = B_0 \left[s_z - \frac{1}{2} \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle \right]. \quad (2.78)$$

$\langle A \rangle$ は物理量 A のアンサンブル平均を表す. 第2項は層角度揺らぎ $\theta = -\partial u / \partial x$ の影響を表し, 揺らぎが大きくなると有効圧縮弾性率 B_R は小さくなる. このため, 応力-ひずみ曲線は, この非線形項の影響により線形関係から外れる. 第2項を応力によって応答した層角度揺らぎの摂動として捉えると, Eq. 2.72 の分極電荷に対応させることができる. 層角度揺らぎの平均は次の線形応答関係を満たす.

$$\left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = \chi_B \sigma, \quad (2.79)$$

ここで χ_B は外部応力 σ に対する層角度揺らぎの応答関数である. \tilde{A} は物理量 A の Fourier 変換を表す. Eqs. 2.78, 2.79 から,

$$\begin{aligned} B &= \frac{B_0}{1 + B_0 \chi_B} \\ &= B_0 + \delta B, \\ \delta B &= -B_0^2 \chi_B, \end{aligned} \quad (2.80)$$

となる. ここで $\delta B = -B_0^2 \chi_B$ が揺らぎによる B の補正項である. 揺動散逸定理を用いて応答関数は

$$\begin{aligned} \delta B &= -B_0^2 \chi_B \\ &= -B_0^2 \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 (\mathbf{q}) \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 (-\mathbf{q}) \right\rangle \\ &= -2B_0^2 \int_{\mathbf{q} \in \Lambda} \frac{d^d \mathbf{q}}{(2\pi)^d} \times \frac{1}{4} q^4 \tilde{G}_q \tilde{G}_{-q}, \end{aligned} \quad (2.81)$$

と表される. ここで \tilde{G}_q は系の伝搬関数 (Green 関数) であり, \mathbf{q} は揺らぎの波数ベクトルである. 空間次元を d とした. 圧縮弾性率 B は揺らぎの影響で δB だけ小さくなるのがわかる. 揺らぎによる補正項 δB は座屈の臨界歪み $s = s_c$ 付近では揺らぎが大きいために摂動で扱うことができず, 前述の繰り込み群変換を用いる必要がある. 計算の詳細は第4章にて説明する.

2.5.2 スメクチック液晶の粘弾性特性：複素弾性率

次に, 粘弾性特性を扱うため, 複素弾性率 (complex elastic modulus) $B^*(\omega)$ を揺動散逸定理の観点から説明する. 前述の複素誘電率の導出と対比して考えるとわかりやすい. Fig. 2.7 を元に説明すると, テスト電荷 $\rho_{q,\omega}^{\text{ext}}$ からテスト電荷によるポテンシャル $V_{q,\omega}$ が生じ, このポテンシャルに対する分極電荷 $\rho_{q,\omega}^{\text{res}}$ の応答として, その応答関数の Fourier 変換として電荷感受率及び複素誘電率が得られた. 電荷感受率は系の揺らぎ $\langle \rho_{q+p}(t) \rho_q(0) \rangle$ と揺動散逸定理と結びつく. 以上より, 分極電荷の応答, 巨視的構成方程式 (Maxwell 方程式), 揺動散逸定理から求めることができた. 以上の分極電荷と複素誘電率のアナロジーから, 複素粘弾性率を考える. 外

部から歪み s^{ext} を与えると, 非線形項の寄与を考えない場合は弾性体極限で応力 σ との関係は $\sigma^{\text{u}} = B s^{\text{ext}}$ であり, 流体極限では $\sigma^{\text{d}} = \eta s^{\text{ext}}$ である. ここで B, η は ω に依存しない静的な弾性率と粘性率である. 粘弾性の現象論的な Vogit モデルでは $\sigma = \sigma^{\text{u}} + \sigma^{\text{d}}$ より, Fourier 空間上で $\sigma_{q,\omega} = B s_{q,\omega}^{\text{ext}} + i\omega\eta s_{q,\omega}^{\text{ext}}$ となる. これより巨視的な構成方程式は非線形項を考慮すると Fourier 空間上で,

$$\sigma_{q,\omega} = B s_{q,\omega}^{\text{ext}} + i\omega\eta s_{q,\omega}^{\text{ext}} - \frac{1}{2} B \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{q,\omega}^2 \right\rangle, \quad (2.82)$$

となる. 複素誘電率と比較すると, 分極電荷に非線形項が対応していることがわかる. すなわち, 非線形項の揺らぎがモード結合して巨視的な複素弾性率に影響を与えて, 系に特異な粘弾性特性が生じている. 非線形項の外場に対する応答は静的な場合と同様に, 非線形項の複素感受率を $\chi_{q,\omega}^*$ として,

$$\left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{q,\omega}^2 \right\rangle = \chi_{q,\omega}^* \sigma_{q,\omega}, \quad (2.83)$$

で与えられる. 非線形項の感受率を用いて, 系の粘弾性特性を表す複素弾性率は,

$$\begin{aligned} B_{q,\omega}^* &= B + i\omega\eta - \delta B_{q,\omega}^*, \\ \delta B_{q,\omega}^* &= B^2 \chi_{q,\omega}^*, \end{aligned} \quad (2.84)$$

となる. 非線形項による寄与 $\delta B_{q,\omega}^*$ は下記に示す通り, 実部及び虚部をとともに有しており, 複素弾性率の実部 $B_{q,\omega} = \text{Re}(B_{q,\omega}^*)$ は特異な周波数依存性をもつ. 既往文献^[45] は揺動散逸定理と切断近似 (de-coupling approximation) を用いて, 非線形項の複素感受率を計算している. それによると,

$$\begin{aligned} \chi_{q,\omega}^* &= C_{B^*} \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{p+q}^2(t) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{-q}^2(t) \right\rangle_p \\ &= C_{B^*} \int_{p \in \Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \times (p+q)^2 q^2 \tilde{G}_{p+q}^0 \tilde{G}_{-q}^0 \tilde{D}_{p,q}(\omega), \end{aligned} \quad (2.85)$$

で与えられる. ここで

$$\tilde{D}_{p,q}(\omega) = \frac{\tau_{p+q}^{-1} + \tau_{-p}^{-1}}{-i\omega + \tau_{p+q}^{-1} + \tau_{-p}^{-1}}, \quad (2.86)$$

である. C_{B^*} は定数であり, τ_q は緩和時定数である. \tilde{G}_q は非線形項を考えない場合の相関関数である. $\tau_{p,q}^{-1} = \tau_{p+q}^{-1} + \tau_{-p}^{-1}$ とし, $\tilde{D}_{p,q}(\omega)$ の逆 Fourier 変換を考えると, $i\omega = \tau_{p,q}^{-1}$ にポールを持つことから留数定理により, その実部は, $\text{Re}[D_{p,q}(t)] \sim \exp(-\tau_{p,q}/t)$ であり, その虚部は $i\omega \sim \tau_{p,q}^{-1}$ で発散する.

従って, 系を圧縮する際の歪み速度を \dot{s} とすると, 複素弾性率 $B_{q,\dot{s}}^*$ は特異な粘弾性挙動を示し, その実部は

$$\begin{aligned} \text{Re}[B_{q,\dot{s}}^*] &= B - C_{B^*} B^2 \int_{p \in \Lambda} \frac{d^d p}{(2\pi)^d} \times (p+q)^2 q^2 \tilde{G}_{p+q}^0 \tilde{G}_{-q}^0 \text{Re}[D_{p,q}(\dot{s})], \\ \text{Re}[D_{p,q}(\dot{s})] &\sim \exp(-\dot{s}\tau_{p,q}), \end{aligned} \quad (2.87)$$

となる. 従って, $\text{Re}[B_{q,s}^*]$ は $s \rightarrow \infty$ で $\text{Re}[B_{q,s}^*] = B$ に, $s \rightarrow 0$ で $\text{Re}[B_{q,s}^*] = B - C_{B^*} B^2 \chi_B$ になり, 歪み速度依存性が定性的にわかる.

しかし, 微視的には歪み速度 s は層内及び層間の流動場を生じさせており, また, 各層は一体ではなく各々で揺らいでおり, de Gennes の用語でいう”undulation” (うねり) だけでなく”permeation” (隣接層への流動場の侵入) も生じさせているはずである. 第4章において, これらの各層の揺らぎの影響や流動場の影響を CGMD を用いて調べ, これらの特異な粘弾性特性を定式化する.

	複素誘電率	複素弾性率
応答関係	電荷感受率 $\rho_{q,\omega}^{\text{res}} = \chi_{q,\omega}^* V_{q,\omega}$ (分極電荷) (電圧) 構成式: Maxwell 方程式 $\epsilon_0 q^2 V_{q,\omega} = \rho_{q,\omega}^{\text{ext}} - \rho_{q,\omega}^{\text{res}}$	非線形項 複素感受率 $\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \rangle_{q,\omega} = \chi_{q,\omega}^* \sigma_{q,\omega}$ (変位場 (非線形)) (応力) 構成式: Viscoelastic $\sigma_{q,\omega} = B s_{q,\omega}^{\text{ext}} + i\omega \eta s_{q,\omega}^{\text{ext}} - \frac{1}{2} B \langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2_{q,\omega} \rangle$ (弾性) (粘性)
関係式	“分極”による寄与 $\epsilon_{q,\omega}^* = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_0}{q^2} \chi_{q,\omega}^*$ (複素誘電率) (誘電率) (電荷感受率)	“揺らぎ”による寄与 $B_{q,\omega}^* = B + i\omega \eta - \delta B_{q,\omega}^*$ (複素弾性率) (線形項) (非線形項) $\delta B_{q,\omega}^* = B^2 \chi_{q,\omega}^*$
揺動散逸定理	$\chi_{q,\omega}^* = \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \langle \rho_{q+p}(t) \rho_{-p}(0) \rangle$	$\chi_{q,\omega}^* \sim \int_0^\omega dt e^{i\omega t} \langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2(t) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2(0) \rangle$

Fig. 2.7. Comparison of complex permittivity and complex elastic modulus.

第3章 多目的最適化機械学習によるCG力場の開発

3.1 第3章の概要

本章では、Pareto 集合に基づく多目的最適化法を用いて、分子の細部を含みつつ、十分な精度で座屈特性を再現するスメクチック液晶のCG力場を提供する。液晶の座屈不安定性を制御するために、再現するための目的関数として、層融解の臨界角と配向秩序パラメータを関心量 (Quantity of Interest, 以下 QoI) を設定する。また、分子の対称性を表現する分子間力場の補正係数を決定変数とする。これにより Iterative Boltzmann Inversion (IBI) 法で導出した仮の力場の補正を行う。また、探索空間を分子対称性の高い領域と低い領域に分割し、それぞれの領域における最適解を求める。得られたモデルは、ディスクリネーション対の発生を伴う座屈変形による層の融解の実験データ^[17,46]を再現することを示す。また、得られたモデルはトポロジカル欠陥理論^[47-50]に矛盾しないことを示し、分子構造の対称性と座屈により生成されるトポロジカル欠陥の間の関係性についてさらに考察する。

3.2 第3章の背景と目的

分子動力学 (Molecular dynamics, 以下 MD) シミュレーションは、計算された相空間上の軌道のアンサンブルをとることで系の熱力学量などを調べることができ、座屈変形の微視的な詳細を調べるのに適している。既往事例^[51]では、マイクロメートルスケールの円筒に閉じ込められたネマチック液晶の配向が United-atom MD を用いて研究され、円筒の内径にトポロジカル欠陥が形成されることが明らかにされている。しかし、トポロジカル欠陥の生成は比較的遅い確率過程であるため、欠陥の性質を分析するためにはマイクロ秒オーダーのサンプリングが必要である。この問題を克服するためには CGMD が有効である^[52,53]。別の事例^[54]では、Gay-Berne 力場を用いた広義の CGMD シミュレーションにより、ネマチック液晶のトポロジカル欠陥が可視化されている。また別の事例^[55]では、せん断流により誘起されるスメクチック液晶の座屈不安定性が、CGMD 粒子からなる 4 量体構造 A-A-B-B を用いて研究されている。これらのシミュレーションは液晶のトポロジカル欠陥を含む座屈不安定性を微視的に記述するが、実際の液晶分子に基づく力場を基にしていなかったため、液晶分子の詳細な構造と座屈不安定性の関係を追求することはできない。一方、全原子モデルから CG 力場を導出する体系的な手法として Iterative Boltzmann Inversion (IBI) 法^[53]がある。既往事例^[56]では、スメクチック-アイソトロピック相転移点付近の過冷却のアイソトロピック相の動径分布関数 (Radial Distribution Function, 以下 RDF) からアゾベンゼン液晶の CG 力場が IBI 法により導出されている。しかし、過冷却アイソトロピック相の RDF からモデルを抽出した場合、座屈を起こすような大きな歪みの変形に対

応できない。スメクチック相の変形特性へのフィッティングが不十分で、変形に伴う揺らぎや熱揺らぎがラメラ構造を乱し、容易にスメクチック相が融解するからである。力場のわずかな違いがスメクチック液晶の座屈不安定性に影響を与えるため、IBI法で変形していない状態の構造特性から抽出した力場パラメータのみでは、スメクチック液晶の座屈不安定性を再現することは困難である。このため、座屈による層の融解を特徴付ける特性を用いてCG力場パラメータを最適化する必要がある。

力場を補正する方法として、多目的最適化手法^[57,58]がある。特に、遺伝的アルゴリズム (Genetic Algorithm, 以下GA)^[59,60]は、多点探索が可能であり、並列化が容易なため、有効な手法である。GAにより導出されたParetoフロント^[61]は、単一の解ではなく一連の最適解集合を得ることができる。しかし、正確なPareto最適解集合を得るためには、パラメータ空間において 10^5 点以上のサンプリング点について計算を行う必要がある。また、各サンプリング点についてMD計算を行うことは、時間的な制約から困難である。応答曲面法 (Response Surface Method, 以下RSM) と Gauss 過程 (Gaussian Process, 以下GP) は多目的関数の最適点を探索するための効率的なアプローチである。ここで、応答曲面は、パラメータ空間上の多目的関数の高次元多様体を近似する曲面として定義され、GPは応答曲面の複雑な地形を高精度に推定することができる。既往事例^[62-64]では、液体アルゴンと水の力場がGPを用いたRSMによってモデル化されている。別の事例^[65]では、RSMとGPを用いた多目的最適化手法により、圧電化合物の計算データセットから、目的の特性に適した最適解のPareto集合が求められている。また別の事例^[66]では、2次元層状物質2H-MoSe₂に対して、GAを用いて力場パラメータの多目的最適化を行い、物質の構造特性、熱力学特性、及び機械特性が再現されている。

しかし、スメクチック液晶の座屈不安定性に適したCG力場の補正に多目的最適化法を適用する場合、いくつかの解決すべき問題がある。特にトポロジカル欠陥が生じる座屈変形の場合、力場の僅かな違いによって液晶モデルの変形特性が変化するため、分子の対称性を考慮して、補正パラメータとその探索空間について慎重に検討する必要がある。さらに、座屈変形を再現するだけでは不十分で、座屈が誘発するトポロジカル欠陥の曲げの臨界角やトポロジカル欠陥の種類などの特徴が、既存の知見^[17,46]と整合していなければならない。また、Paretoフロント解を用いたシミュレーション結果が、確立された液晶欠陥のトポロジー理論^[47-50]を満たしているかどうかの検証も必要である。CGMD力場の異なるモデルで生成されたトポロジカル欠陥をトポロジーの観点から検証し、分類する試みはなされていない。

本章では、Pareto集合に基づく多目的最適化法を用いて、分子の細部を含みつつ、十分な精度で座屈特性を再現するスメクチック液晶のCG力場を提供する。液晶の座屈不安定性を制御するために、再現するための目的関数として、層融解の臨界角と配向秩序パラメータを関心量 (Quantity of Interest, 以下QoI) を設定する。また、分子の対称性を表現する分子間力場の補正係数を決定変数とする。これによりIBI法で導出した仮の力場の補正を行う。また、探索空間を分子対称性の高い領域と低い領域に分割し、それぞれの領域における最適解を求める。得られたモデルは、ディスクリネーション対の発生を伴う座屈変形による層融解の実験データ^[17,46]を再現することを示す。また、得られたモデルはトポロジカル欠陥理論^[47-50]と矛盾しないことを示す。

3.3 シミュレーション方法

3.3.1 CGMD

CGMD^[53,67]では分子を構成する複数の原子グループを1つの粗視化粒子 (coarse-grained particle, 以下CG粒子) にまとめて表現する. 今, 系が N^{AA} 個の原子で構成された分子から成り立つとする. 1分子を N^{CG} 個の原子グループに分割し, それぞれのグループを1個のCG粒子で表現する. この時, J 番目のCG粒子の位置 \mathbf{r}_J^{CG} は

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_J^{\text{CG}} &= \sum_{i \in J} C_{iJ} \mathbf{r}_i^{\text{AA}}, \\ C_{iJ} &= \frac{m_i^{\text{AA}}}{\sum_{i \in J} m_i^{\text{AA}}}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

で与えられる. ここで \mathbf{r}_i^{AA} ($i \in J$)は J 番目のCG粒子に属する原子の位置であり, m_i^{AA} はその質量を表す. そして, CG粒子の力場, すなわち分子間ポテンシャル及び分子内ポテンシャルは後述する対相関分布関数 (pair distribution function) $g(r) = g(|\mathbf{r}_I^{\text{CG}} - \mathbf{r}_J^{\text{CG}}|)$ ($I, J = 1 \dots N^{\text{CG}}, I \neq J$)がターゲットとなる全原子モデルの対相関分布関数と一致するように調整する. CG粒子の力場の最適化は, 後節で詳述する.

Langevin ダイナミクス

以下, 簡単のため1次元とする. 分子レベルの粗視化により, 速い時定数をもつ原子の運動の自由度が削減されて, 比較的遅い時定数をもつCG粒子の自由度で系が表現される. 今系のCG粒子群の位相空間上の座標を $\Gamma = (\{q_J\}, \{p_J\}) = (q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ で表す. ここで, $q_J = r_J^{\text{CG}}$ と定義し直しており, p_J はその運動量である. また, N は系のCG粒子の総数である. 削減された自由度は揺動力 h として与えられ, J 番目のCG粒子のダイナミクスはLangevin方程式により以下のように表される.

$$\begin{aligned} \frac{dq_J}{dt} &= \frac{p_J}{m_J}, \\ \frac{dp_J}{dt} &= -\frac{dU_J}{dq_J} - \frac{\mu}{m_J} p_J + h. \end{aligned} \quad (3.2)$$

ここで, t は時間であり, U_J は J 番目の粒子に働くポテンシャルを表し, m_J は J 番目のCG粒子の質量である. μ はOnsagerの運動学的係数 (kinetic coefficient)を表す. 揺動力 h はGaussian-Markov性を有し,

$$\langle h(t)h(t') \rangle = 2k_B T \mu \delta(t - t'), \quad (3.3)$$

の第2種揺動散逸定理^[37]を満たす. k_B はBoltzmann定数であり, T は絶対温度である. 今, 系が温度 T の熱浴に接しているとして, 揺動力 h が削減された自由度のランダム効果だけでなく, 熱浴による効果ももつとする. この時, h は温度を制御するサーモスタットとして機能し, $t \rightarrow \infty$ の平衡状態ではカノニカル分布になる. これは以下のように証明される. Langevin方程

式 Eq. 3.2 を満たす CG 粒子の位相空間上の分布関数 $\rho(p_J, q_J, t)$ は次の Fokker-Planck 方程式を満たす。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(p_J, q_J, t)}{\partial t} &= \mathcal{L} \rho(\Gamma, t), \\ \mathcal{L} &= -\frac{\partial}{\partial q_J} \frac{p_J}{m_J} + \frac{\partial}{\partial p_J} \left[\mu \left(k_B T \frac{\partial}{\partial p_J} + \frac{p_J}{m_J} \right) + \frac{\partial U_J}{\partial q_J} \right]. \end{aligned} \quad (3.4)$$

この Fokker-Planck 方程式の定常状態 $\mathcal{L} \rho(\Gamma, t) = 0$ の解は

$$\begin{aligned} \rho_{\text{EQ}}(q_J, p_J) &= Z_{\text{NVT}}^{-1} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_J^2}{2m_J} + U_J \right) \right], \\ Z_{\text{NVT}} &= \int \int_{(q_J, p_J) \in \Gamma} dq dp \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_J^2}{2m_J} + U_J \right) \right], \end{aligned} \quad (3.5)$$

となりカノニカル分布となる。ここで、 Z_{NVT} は NVT アンサンブルの分配関数である。尚、実際のプログラム上は $1/\tau_T = \mu/m_J$ で表される τ_T をサーモスタットの結合時定数として設定する。

NPT アンサンブルへの対応

次に、NPT アンサンブルに対応するために Langevin 方程式に圧力を制御するためのバロスタットを表す項を追加する。圧力制御は Berendsen 弱結合アルゴリズム (Berendsen weak coupling algorithm)^[68] を用いる。系の圧力 P は時間ステップ毎に

$$\begin{aligned} P &= \frac{2}{3V} \langle K \rangle + \frac{1}{V} \langle W \rangle, \\ K &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}, \\ W &= -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N q_{ij} \frac{\partial U_{ij}}{\partial q_{ij}}, \quad q_{ij} = q_i - q_j, \end{aligned} \quad (3.6)$$

で計算される。ここで V は系の体積を表し、 U_{ij} は j 番目の CG 粒子が i 番目の CG 粒子に及ぼすポテンシャルであり、 m_i は i 番目の CG 粒子の質量である。また、 $\langle K \rangle$ は系の全運動エネルギーのアンサンブル平均であり、 $\langle W \rangle$ は系のビリアルアンサンブル平均である。この圧力を用いて Langevin 方程式 Eq. 3.2 を

$$\begin{aligned} \frac{dq_J}{dt} &= \frac{p_J}{m_J} - \frac{\beta(P_0 - P)}{3\tau_P} q_J, \\ \frac{dp_J}{dt} &= -\frac{dU_J}{dq_J} - \frac{\mu}{m_J} p_J + h, \end{aligned} \quad (3.7)$$

と修正する。ここで β は等温圧縮率であり、 τ_P はバロスタットの結合時定数であり、 P_0 はターゲット圧力である。この追加項により CG 粒子間の距離が時間ステップ毎に調整され、圧力がターゲットよりも小さい時は CG 粒子間の距離が小さくなり、圧力がターゲットよりも大きい時は距離が大きくなる。実際のプログラム上では各時間ステップ毎に

$$\lambda_P = 1 - \frac{\beta}{3\tau_P} (P_0 - P), \quad (3.8)$$

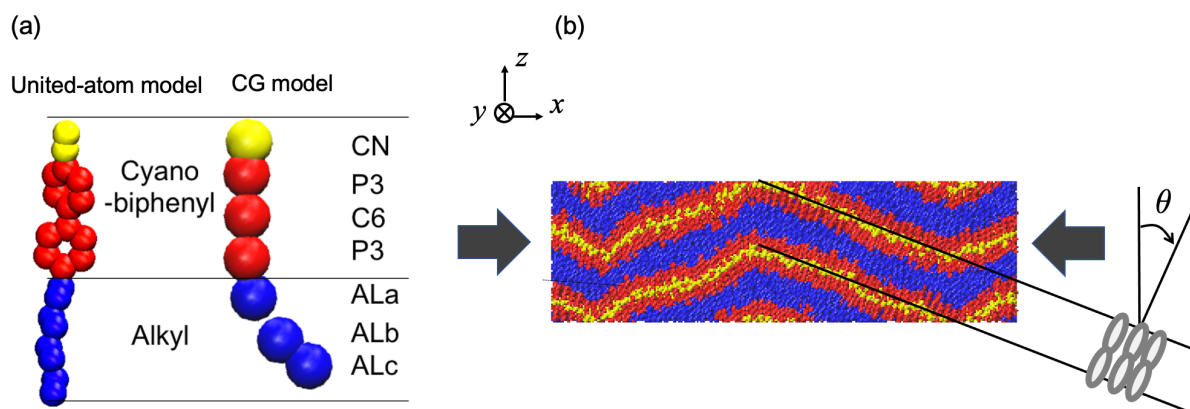


Fig. 3.1. 8CB molecule and their smectic lamellar cell : (a) the structure of the united-atom model, and the corresponding structure of the CG model, and (b) example of the chevron texture during the buckling deformation of the smectic lamellar cell with the definition of the coordinate and the layer rotation angle θ .^[69]

の比率で、粒子の位置 q_J 及びシミュレーションのボックスサイズ L を $q \rightarrow \lambda_p q$, $L \rightarrow \lambda_p L$ となるようにスケール変換をする。

上記は圧力制御のアルゴリズムであるが、同様のスケール変換の手法を用いて系の変形をCGMDで取り扱うことができる。変形による歪みを s , 歪み速度を $\dot{s} = ds/dt$ として, Eq. 3.7 の第1式のかわりに

$$\frac{dq_J}{dt} = \frac{p_J}{m_J} - \dot{s}q_J, \quad (3.9)$$

とする。すなわち、各時間ステップ毎に

$$\lambda_s = 1 - \dot{s}, \quad (3.10)$$

の比率で系をスケール変換することにより、系の変形を取り扱うことが可能となる。本章ではスメクチック液晶に関し、層に平衡な方向に変形圧縮を行い、層の垂直な方向は圧力制御する非平衡MDにより層の圧縮・変形を取り扱うが、そのベースとなるアルゴリズムとして本手法を用いる。

3.3.2 粗視化力場パラメータの抽出方法

3.3.2.1 粗視化される United-atom モデル

実験を再現するCGモデルを開発するためには、スメクチックの分子情報を忠実に反映した基準となる全原子モデルまたはUnited-atomモデル(以下、UAモデル)が必要である。そこで、スメクチック液晶分子として、4'-octyl-4-biphenylcarbonitrile, いわゆる8CBを用いる。既往文献^[70]に記載されている8CBモデルは、相転移温度の実験値と一致するように最適化されており、スメクチック層の曲げ変形を再現するには適していない。そこで、Amber18のgeneral Amberforce field (GAFF)^[71]を用いて、曲げ変形に適したベースとなる8CBのUAモデルを開

Table 3.1. Comparison of dipole moments μ , scalar orientational order parameters S (cf. Eq. (2.1)), diffusion coefficients D , and deformation relaxation time constants τ between this study and the recent computational and experimental work in the literature.^[69]

	This work	Reference
μ	6.2	4.7 – 8.0 ^[80–82]
S	0.65	0.6 – 0.7 ^[83,84]
D ($\times 10^{-12}$ m ² /s)	0.86	2 – 30 ^[76,78,83]
τ (ns)	20	10 – 100 ^[79,85,86]

発した。Fig. 3.1 (a) に、シミュレーションに用いた 8CB 分子の構造を示す。GAFF 力場は全原子モデルであり、H 原子を明示的にモデル化しているため、H 原子を各結合原子にマージして UA 力場を定義している。また、二面角ポテンシャルとして、気相電子回折測定^[70,72]に基づく補正したモデルを用いる。電荷モデルには Amber の結合電荷補正モデル (AM1-BCC)^[73,74] を使用する。

MD シミュレーションは GROMACS^[75] を用いる。初期設定として、 xy 平面に約 8.2×8.2 nm² の投影面積を持つ 4 層からなるスメクチックラメラの単位胞を構成する。実際のスメクチック相である SmA_d 相を再現するために、各層はシミュレーション空間の z 軸に沿って互いに相対して整列した 2 層のサブレイヤーから構成されている。シミュレーションは温度 300 K、圧力 10^5 Pa、NPT アンサンブルのもと、2 fs のタイムステップで 20 ns の期間で実施する。静電相互作用は粒子メッシュ Ewald 法を用いて計算し、van der Waals 相互作用は 1.5 nm のカットオフをもつ Verlet カットオフスキームを適用する。温度と圧力の制御には、Berendsen weak coupling algorithm^[68] を用いる。サーモスタットの結合定数は 1 fs であり、拡散係数が 1 分子追跡法による実験値^[76–78] と一致するように設定する。バロスタットの時定数は 1 ns、等温圧縮性は 10^{-5} bar⁻¹ とし、液晶緩和時定数 τ が準弾性ガンマ分光法で得られた揺らぎの緩和時定数^[79] を再現するように設定する。また、AM1-BCC 電荷モデルで計算された双極子モーメントは $\mu = 5.0$ であり、Hartree-Fock 計算による分子の最適原子配置での電荷分布に基づく報告値 $\mu = 4.7\text{--}8.0$ ^[80–82] の下限に近い。そのため、双極子モーメント $\mu = 6.2$ となるようにシアノ基の電荷を修正した。双極子モーメント μ 、拡散係数 D 、スカラー配向秩序変数 S 、緩和時定数 τ を、本論文のシミュレーションと最近の文献の計算・実験による参考値との比較を Table 3.1 に示す。スカラー秩序変数 S は、ビフェニル基の両端の粒子間の分子長軸ベクトル \mathbf{d} とした Eq. 2.1 により定義される。算出された物理量は基準値をよく再現しており、本 UA モデルは CG モデルの基礎として利用することができる。

3.3.2.2 CG モデルへのマッピングと有効分子間相互作用

8CB 分子から CG 粒子へのマッピングスキームを Fig. 3.1 に示す。CG モデルはシアノビフェニル基とアルキル基からなり、4 種類の粒子を用いている。頭部のシアノ基は 1 個の CN 粒子から構成され、剛直なビフェニル基は 2 個の P3 粒子と 1 個の C6 粒子から構成され、尾部のアルキル基は AL 粒子 3 個から構成される。このモデルの有効分子間相互作用は次のように記述さ

Table 3.2. Parameters of bond-stretching and angle-bending interactions (cf. Eq. (3.12)) of the 8CB CG model.^[69] The parameters of types WP and NP are extracted from the range with and without the plateau region of the target potential, respectively.

bond	b_0^i (nm)	K_b^i (kJ · mol ⁻¹ · nm ⁻²)	angle	ϕ_0^i (degree)	K_a^i (kJ · mol ⁻¹ · rad ⁻²)
CN-P3	0.242	rigid	CN-P3-C6	188.7	127.7
P3-C6	0.308	rigid	P3-C6-P3	183.7	259.5
C6-P3	0.308	rigid	C6-P3-ALa	163.7	139.5
P3-ALa	0.284	17148.2	P3-ALa-ALb (type WP)	160.6	39.8
ALa-ALb	0.338	4987.5	ALa-ALb-ALc (type WP)	180.5	20.9
ALb-ALc	0.289	10040.4	P3-ALa-ALb (type NP)	162.2	145.5
			ALa-ALb-ALc (type NP)	177.6	102.6

れる.

$$W_{\text{eff}}(b^1, \dots, b^{N_b}, \phi^1, \dots, \phi^{N_a}, r^{12}, \dots, r^{N-1, N}) = \sum_{i=1}^{N_b} U_{\text{bond}}(b^i) + \sum_{i=1}^{N_a} U_{\text{angle}}(\phi^i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{\text{LJ}}(r^{ij}). \quad (3.11)$$

ここで、 N_b は N_a はそれぞれ分子間結合の総数と分子間結合角の総数を表し、 N は系の粗視化粒子数を表す。 b^i と ϕ^i はそれぞれ i 番目の結合長と i 番目の結合角を表し、 r^{ij} は i 番目と j 番目の粒子間の距離を表す。 右辺の第1項と第2項は分子内ポテンシャルで、 U_{bond} は伸縮 (bond-stretching) ポテンシャル、 U_{angle} は変角 (bending-angle) ポテンシャルである。 調和ポテンシャルを用いると、各項は次のように近似される。

$$U_{\text{bond}}(b^i) = \frac{1}{2} K_b^i (b^i - b_0^i)^2, \\ U_{\text{angle}}(\phi^i) = \frac{1}{2} K_a^i (\phi^i - \phi_0^i)^2. \quad (3.12)$$

ここで、 K_b^i と K_a^i は、それぞれ伸縮ポテンシャルと変角ポテンシャルの結合定数であり、 b_0^i, ϕ_0^i はそれらの平衡状態で値を表す。

分子間ポテンシャルは Lennard-Jones (以下、LJ) ポテンシャルにより

$$U_{\text{LJ}}(r^{ij}) = 4\epsilon^{ij} \left[\left(\frac{\sigma^{ij}}{r^{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ij}}{r^{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.13)$$

と表される。ここで、 ϵ^{ij} と σ^{ij} はそれぞれ LJ ポテンシャルのエネルギー定数とサイズ定数である。

3.3.2.3 補正前CG力場

Fig. 3.1 で定義されたマッピングに基づき、ベースとなる補正前CG力場パラメータをUAモデルからIBI法により導出する。IBIはVOTCA^[87]を用いて実施した。シミュレーションは温度300 K、圧力 10^5 Pa のNPTアンサンブルで、温度制御は結合係数1 fsのLangevinサーモスタットを用いる。圧力は圧縮率 10^{-5} bar⁻¹、結合定数10 psのBerendsen weak coupling algorithm^[68]

Table 3.3. Parameters of LJ potentials (cf. Eq. (3.13)) for the intermolecular interactions of Model 1. ^[69] The parameters of type WP in TABLE 3.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)).

CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ · mol ⁻¹)	CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ · mol ⁻¹)
CN-CN	0.314	3.993	CN-P3	0.360	2.473
P3-P3	0.468	0.946	CN-C6	0.374	1.824
C6-C6	0.487	0.922	CN-AL	0.350	2.870
AL-AL	0.377	2.573	P3-C6	0.469	0.469
			P3-AL	0.433	0.618
			C6-AL	0.373	0.921

で制御される。時間ステップを 2 fs, シミュレーション時間を 0.5 ns とした。IBI 法の過程における仮の力場の精度が十分でない場合, 10 ns の期間ではネマチック相が保存されない。そこで, IBI 法のサンプリング周期を 0.5 ns と短く設定し, 後述の多目的最適化の段階でネマチック相が平衡化するのに十分な 20 ns のサンプリング周期で MD 計算を行う。分子間相互作用 U_{bond} , U_{angle} は, UA モデルで得られた結合長 b^i と結合角 ϕ^i の分布 P を用いて Boltzmann inversion 法 (以下, BI 法) により以下の式で導出される。

$$U(q) = -k_{\text{B}}T \ln P(q). \quad (3.14)$$

ここで U は U_{bond} または U_{angle} を表し, q は b^i または ϕ^i を表す。 k_{B} は Boltzmann 定数, T は系の絶対温度を表す。得られた U_{bond} , U_{angle} は Eq. 3.12 の調和ポテンシャルで近似される。抽出された分子内力場パラメータ K_{b}^i , K_{a}^i , b_0^i , 及び ϕ_0^i を Table 3.2 に示す。8CB のアルキル基は柔軟性が高いため, 変角ポテンシャル U_{angle} にプラトー領域が発生する。このプラトー領域を含むか含まないかで, 異なるパラメータセットが抽出されるプラトー領域を含む変角ポテンシャルのパラメータセットを WP 型, プラトーを含まないものを NP 型と呼ぶことにする。

分子間相互作用 U_{LJ} も BI 法により抽出し, Eq. 3.13 の LJ ポテンシャルでフィッティングする。近似は分子間距離 $r = 0.3$ nm から最初の最大ピークまでの範囲で行った。次に, IBI 法を用いて, ポテンシャル U_{LJ} を収束するまで次のように更新する。

$$\begin{aligned} U^{(n+1)}(r^{ij}) &= U^{(n)}(r^{ij}) + \Delta U^{(n)}(r^{ij}), \\ \Delta U^{(n)}(r^{ij}) &= k_{\text{B}}T \ln \frac{g_0^{(n)}(r^{ij})}{g_0^{\text{UA}}(r^{ij})}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

ここで $g_0^{(n)}(r^{ij})$ は更新 n 回目の粗視化モデルの動径分布関数 (Radial distribution function, 以下 RDF) であり, $g_0^{\text{UA}}(r^{ij})$ は UA モデルの RDF である。ここで, 分子間力場は互いに強く相関しているため, CN-CN 相互作用を固定し, 他の分子間ポテンシャルを IBI 法で抽出した。収束した CG モデルの力場は表形式で与えられるが, ターゲットとなる UA モデルの RDF を再現する。抽出した表形式の力場は再度 LJ ポテンシャルで近似し, 平滑化する。得られたパラメータを Table 3.3 に示す。ここで, 分子内相互作用は Table 3.2 のタイプ WP を採用した。この力場は, 後述するスメクチック系の座屈変形, トポロジカル欠陥を伴う融解やその構造特性を再現していない。従って, これを初期力場とし, 多目的最適化手法を用いて補正する必要がある。以下, この力場を Model 1 と呼ぶ。

Table 3.4. Parameters of LJ potentials (cf. Eq. (3.13)) for the intermolecular interactions to prepare the sinusoidal shape as the initial setup for the bending simulation.^[69]

CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ · mol ⁻¹)	CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ · mol ⁻¹)
CN-CN	0.345	0.647	CN-P3	0.409	2.190
P3-P3	0.441	0.735	CN-C6	0.408	1.396
C6-C6	0.454	0.562	CN-AL	0.388	0.690
AL-AL	0.416	0.742	P3-C6	0.448	0.836
			P3-AL	0.489	0.515
			C6-AL	0.519	0.386

Model 1 について、拡散係数 D 、スカラー配向秩序変数 S 、RDF $g_0(r)$ などの物理量を評価する。これらを得るため、温度 300 K、圧力 10^5 Pa で、NPT アンサンブルにより時間ステップ 10 fs で 20 ns 期間のシミュレーションを実施する。サーモスタットの結合定数は 1 fs、バロスタットの結合定数は 1 ns、圧縮率は 10^{-5} bar⁻¹ である。周期境界条件下で、 xy 平面に約 31.4×7.9 nm² の投影面積を持つ 2 層のセルを構成する。各層は、スメクチック SmA_d 相を形成するために逆方向に配列した 2 つのサブレイヤーからなり、層の厚さは 3.8 nm である。また、層が融解する臨界角 γ を計算するため、層を水平方向に圧縮する曲げ変形シミュレーションを実施する。Model 1 を用いて平面形状から曲げシミュレーションを行う場合、初期圧縮時の平面形状の急変に伴い、ディレクターが層法線方向から傾き、SmA_d 状態が乱れる傾向がある。そこで、初期設定として x 方向の中央部が層角度が 10° 程度に微小なうねりを持つ正弦波形状のセルを用意する。この平坦なスメクチックセルを、文献^[18]に記載されている力場に基づき、 x 方向に圧縮すると同時に z 方向に引っ張ることで、平坦な層を正弦波状に変形させる。ここで用いる LJ ポテンシャルのパラメータを Table 3.4 に示す。分子内相互作用のパラメータは Model 1 と同じである。Table 3.4 の力場は、シアノビフェニル粒子間の相互作用が CN や AL 粒子などの末端基を含む他の相互作用よりも強く、極性末端置換基による 8CB 分子の層形成のメカニズム^[88]を正確に記述できていない。しかし、これを用いることで層を融解することなく微小なうねり形状を生成することができるため、この力場により初期形状を生成する。初期形状を生成した後は、力場を Model 1 に切り替え、 x, y 方向の境界条件を固定し、わずかに変形した系を平衡化する。次に、Model 1 を用いて、 x 方向にひずみ速度 $d\epsilon/dt = 0.78 \mu\text{s}^{-1}$ で 10 fs のタイムステップでひずみ 0.624 に相当する 800 ns の期間にわたって圧縮し、層が融解する臨界角 γ を評価する。

Table 3.10 は、Model 1、及び実験データの物性に関して、スカラー配向秩序変数 S 、層臨界角 γ 、C6-C6 粒子の RDF に関するピーク高さの UA モデルとの差、CN 粒子の密度分布 $G_z(z)$ の差で比較した結果である。ここで、RDF は

$$g_0(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_0} \langle \delta(r - r^{ij}) \rangle, \quad (3.16)$$

と定義され、 ρ_0 は粒子の平均密度、 r^{ij} は i 番目と j 番目の粒子間の距離を表す。層法線に沿った位置 z における CN 粒子の密度分布 $G_z(z)$ は

$$G_z(z) = \frac{1}{\rho_0} \langle \delta(z - z^i) \rangle, \quad (3.17)$$

と表され, z^i は i 番目の粒子の z 座標である. ターゲットの UA モデルと Model 1 の RDF のピーク高さの差は

$$\Delta g_0(k) = \frac{g_0^{\text{CG}}(k)}{g_0^{\text{UA}}(k)} - 1 \quad (k = 1, 2), \quad (3.18)$$

と表される. ここで $g_0^l(k)$ ($l = \text{CG}, \text{UA}$) はそれぞれのモデルの C6-C6 粒子間の RDF についての k 番目のピーク高さである. $G_z(z)$ 差分も同様に定義される. スカラー配向秩序変数 S は Eq. 2.1 のように定義される. Table 3.10 に示すように, Model 1 のスカラー配向秩序変数 $S = 0.758$ は実験値 $S = 0.6-0.7$ より大きい. RDF $g_0(r)$ と $G_z(z)$ に関してもターゲットである UA モデルの値から大きく乖離していることがわかる. また, Model 1 の臨界角 $\gamma = 60^\circ$ は実験値^[17]と同程度である.

3.3.3 多目的最適化手法, 及び, それにより得られた粗視化力場

3.3.3.1 説明変数

分子間力場 U_{LJ} を補正するために, 以下のように補正係数 $p_{u(i)v(j)}$ を導入する.

$$W_{\text{inter}}(r^{ij}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N p_{u(i)v(j)} U_{\text{LJ}}(r^{ij}), \quad (3.19)$$

ここで $W_{\text{inter}}(r^{ij})$ は補正された粒子間相互作用であり, $u(i)$ と $v(j)$ はそれぞれ i 番目と j 番目の CG 粒子の種類を表す. 末端置換基の相互作用は分子の対称性を決定し, スメクチック相の形成に支配的な影響を与えるため, CN-CN 相互作用の補正係数 $p_1 = p_{\text{CN,CN}}$ と AL-AL 相互作用の補正係数 $p_2 = p_{\text{AL,AL}}$ を決定変数 $\mathbf{p} = (p_1, p_2)$ とする. P3-P3 と C6-C6 の相互作用は補正せず, その他の相互作用は補正係数 $p_{u(i)v(j)} = \sqrt{p_{u(i)u(i)}p_{v(j)v(j)}}$ で補正する. 探索空間の範囲は $0.2 < p_k < 1.0$ ($k = 1, 2$) と定義される. 探索空間を $p_1 < p_2$ と $p_1 > p_2$ に分割し, 分子の頭尾対称性を考慮した最適解を求める. Model 1 (cf. Table 3.3) の分子間力場では, エネルギーパラメータ $\epsilon_{\text{CN,CN}}$ が $\epsilon_{\text{AL,AL}}$ より大きいため, $p_1 < p_2$ の最適力場は $p_1 > p_2$ の最適力場に比べ, より頭尾対称性が高いことがわかる.

3.3.3.2 目的関数

実験データ及びシミュレーションデータと同化させるべき QoI は (1) スカラー配向秩序変数 $0.60 < S < 0.70$, (2) UA モデルの RDF, (3) 層融解の臨界角 $45^\circ < \gamma < 65^\circ$ の 3 つである. スカラー秩序変数 S の損失関数 $L_1(\mathbf{p})$ は次のように定義される.

$$L_1(\mathbf{p}) = h(\hat{S}(\mathbf{p})), \quad (3.20)$$

$$\hat{S}(\mathbf{p}) = \frac{S(\mathbf{p}) - S^{\min}}{S^{\max} - S^{\min}},$$

ここで $h(x)$ はペナルティ関数であり, \hat{S} は最小値 S^{\min} を $S^{\min} = 0.60$, 最大値 S^{\max} を $S^{\max} = 0.70$ として規格化した S の関数である. また, ペナルティ関数 $h(x)$ は二重シグモイド曲線であり,

$$h(x) = \frac{1}{1 + \exp(-\alpha x)} + \frac{1}{1 + \exp[-\alpha(1-x)]}. \quad (3.21)$$

と定義され、曲線の変曲点は $x = 0$ と 1 にある。曲線は $0 < x < 1$ の範囲では $h(x) \rightarrow 0$ に漸近し、それ以外では $h(x) \rightarrow 1$ に近づく。 α は変曲点付近の上昇・下降の勾配を表すハイパーパラメータである。 α は、 $S < 0.577$ または $S > 0.723$ の範囲では $L_1 > 0.9$ となり、 $0.623 < S < 0.777$ の範囲では $L_1 < 0.1$ となるように $\alpha = 10$ とした。具体的なハイパーパラメータ値の決め方については後述する。

RDF 損失関数 $L_2(\mathbf{p})$ は次のように定義される。

$$L_2(\mathbf{p}) = a_2 \sum_{i \in \text{C6,P3}} \sum_{k=1}^2 \left(\frac{g_{0i}^{\text{CG}}(k, \mathbf{p})}{g_{0i}^{\text{UA}}(k)} - 1 \right)^2. \quad (3.22)$$

ここで、 $g_{0i}^{\text{CG}}(1, \mathbf{p})$ と $g_{0i}^{\text{CG}}(2, \mathbf{p})$ それぞれ CG 粒子 ($i \in \text{C6, P3}$) の RDF の第 1, 第 2 ピークの高さである。 $g_{0i}^{\text{UA}}(1)$ と $g_{0i}^{\text{UA}}(2)$ は UA モデルのピーク高さであり、 a_2 は規格化係数である。

臨界角 γ の損失関数 $L_3(\mathbf{p})$ は次のように定義される。

$$\begin{aligned} L_3(\mathbf{p}) &= h(\hat{\gamma}(\mathbf{p})), \\ \hat{\gamma}(\mathbf{p}) &= \frac{\gamma(\mathbf{p}) - \gamma^{\min}}{\gamma^{\max} - \gamma^{\min}}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

ここで、 $h(x)$ は式 3.21 で明示的に与えられ、 $\hat{\gamma}$ は γ の最小値を $\gamma^{\min} = 45^\circ$ 、最大値を $\gamma^{\max} = 65^\circ$ とした時の γ の規格化関数である。 α の値は L_1 の場合と同じ $\alpha = 10$ であり、 $49.5^\circ < \gamma < 60.5^\circ$ の範囲では $L_3 < 0.1$ 、 $\gamma < 40.5^\circ$ or $\gamma > 69.5^\circ$ の範囲では $L_3 > 0.9$ となるように設定する。

また、パラメータ拘束関数 $C_1(\mathbf{p})$ を

$$\begin{aligned} C_1(\mathbf{p}) &= C_1(p_1, p_2) = h(\hat{p}_1) + h(\hat{p}_2), \\ \hat{p}_j &= \frac{p_j - p_j^{\min}}{p_j^{\max} - p_j^{\min}} \quad (j = 1, 2), \end{aligned} \quad (3.24)$$

と定義する。ここで p_j^{\min} と p_j^{\max} は探索空間における最小値と最大値であり、 p_1 は、 $p_1^{\min} = 0.2$ 、 $p_1^{\max} = 1.0$ とする。また、 $p_1 < p_2$ の拘束条件を表すパラメータ拘束関数 $C_2(\mathbf{p})$ を

$$C_2(\mathbf{p}) = C_2(p_1, p_2) = h(\hat{p}_2 - \hat{p}_1), \quad (3.25)$$

と定義する。同様に $p_1 > p_2$ の拘束条件を表すパラメータ拘束関数 $C_3(\mathbf{p})$ を

$$C_3(\mathbf{p}) = C_3(p_1, p_2) = h(\hat{p}_1 - \hat{p}_2), \quad (3.26)$$

と定義する。

これらを用いて、目的関数 $f_j(\mathbf{p})$ ($j = 1, 2, 3$) は次のように定義される。

$$f_j(\mathbf{p}) = L_j(\mathbf{p}) + \beta C_1(\mathbf{p}) + \beta C_k(\mathbf{p}), \quad (3.27)$$

ここで、 f_j ($j = 1, 2, 3$) はそれぞれ S , RDF g_0 , γ の目的関数を示し、 $p_1 < p_2$ の場合は $k = 2$ であり、 $p_1 > p_2$ の場合は $k = 3$ である。右辺の第 1 項は損失関数、第 2 項と第 3 項は決定変数に対する制約条件である。またハイパーパラメータ β は $\beta = 10^6$ とした。ハイパーパラメータの具体的な値の決め方については後述する。

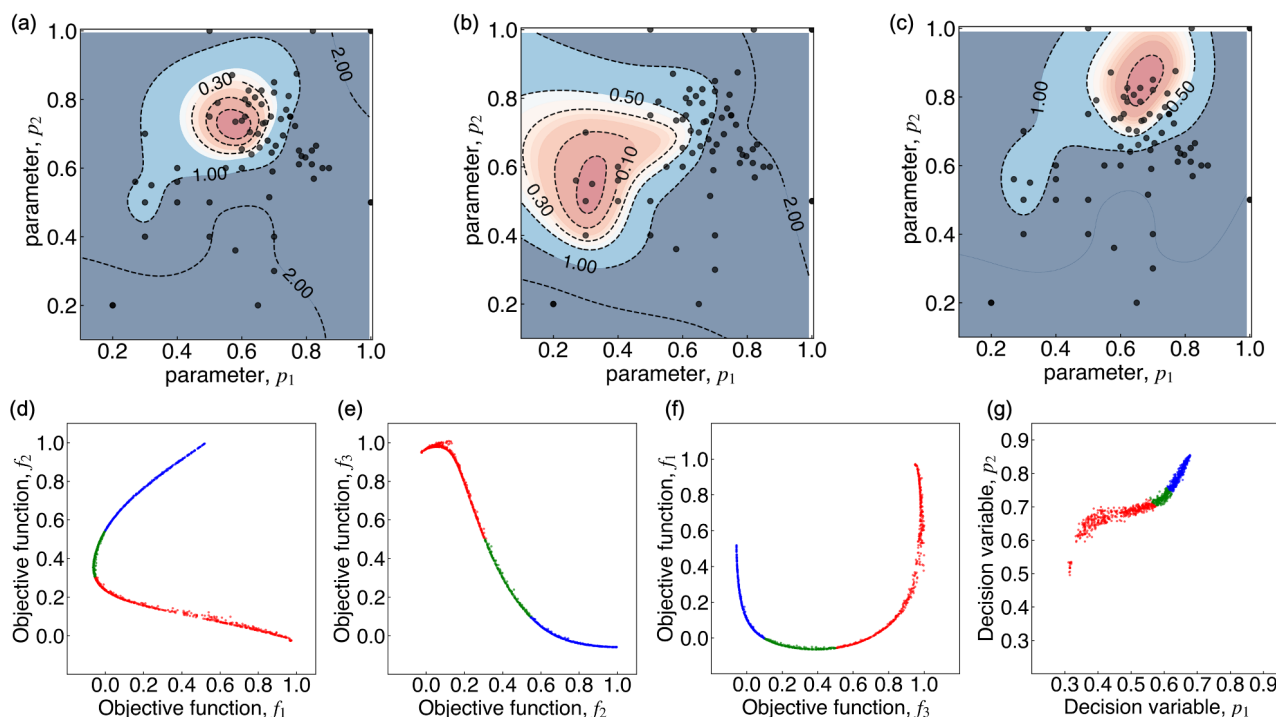


Fig. 3.2. Response surfaces of objective functions and their Pareto fronts in the case of $p_1 < p_2$.^[69] The hyperparameters are set to $\alpha = 10$ and $\beta = 10^6$. Panel (a) represents the response surface of the objective function $f_1(\mathbf{p})$ of order parameter inferred from the training dataset by GP. Panel (b) represents the response surface of the RDF objective function $f_2(\mathbf{p})$, and (c) represents that of the objective function $f_3(\mathbf{p})$ of critical angle, respectively. The training data is represented by black dots and the estimated response surfaces are color coded. The color changes from blue to red as it approaches the optimum region. Panel (d)-(f) shows the Pareto fronts for the calibration parameter \mathbf{p} : (d) the Pareto front of f_1 and f_2 in the objective function space, (e) that of f_2 and f_3 , (f) that of f_3 and f_1 . Panel (g) shows the distributions of the Pareto optimal solutions set of p_1 and p_2 in the decision variable space. The region of $f_3 < 0.1$ shown by blue dots is referred to as the γ optimum region in panels (d)-(g), the region of $f_3 > 0.5$ shown by red dots as the RDF optimum region, and the region of $0.1 \leq f_3 \leq 0.5$ shown by green dots as the balanced region, respectively. The statistics of p_1 and p_2 for each region are summarized in TABLE 3.5.

3.3.3.3 CG力場抽出のための多目的最適化アルゴリズム

本研究で提案する力場補正の多目的最適化手順の概要は以下の通りである。

1. 初期サンプリング点の生成:

LJパラメータはIBI法で推定した表形式分子間ポテンシャルをフィッティングして抽出する。決定変数 \mathbf{p}_i ($i = 1, \dots, N_s$, すなわち, LJパラメータの補正係数は, 探索空間においてランダムに生成される。 N_s はMD計算のサンプリング点数である。

2. 応答曲面のモデリング:

各目的関数に対する損失関数 y_i^1, y_i^2, y_i^3 ($i = 1, \dots, N_s$) の値は, \mathbf{p}_i に対してMD計算を行うことにより得られる。各応答曲面 f_j ($j = 1, 2, 3$) は学習データ $\{\mathbf{p}_i, y_i^1, y_i^2, y_i^3\}$ からGPにより計算される。

3. パレート最適解集合を探索:

GAを用いて各応答面の最適値を探索する。Pareto集合 Ω_{Pareto} を導き出すために, 母集団

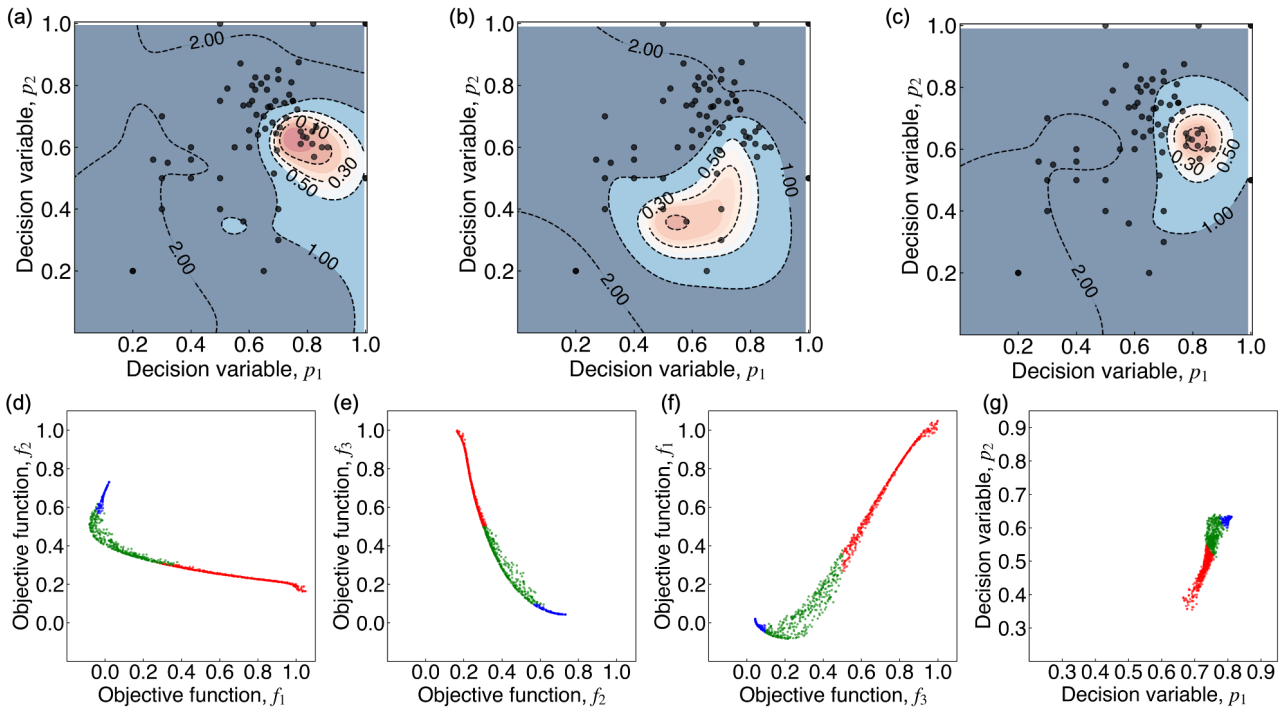


Fig. 3.3. Response surfaces of objective functions and their Pareto fronts in the case of $p_1 > p_2$.^[69] The hyperparameters are set to $\alpha = 10$ and $\beta = 10^6$. Panel (a) represents the response surface of the objective function $f_1(\mathbf{p})$ of order parameter inferred from the training dataset by GP. Panel (b) represents the response surface of the RDF objective function $f_2(\mathbf{p})$, and (c) represents that of the objective function $f_3(\mathbf{p})$ of critical angle, respectively. The training data is represented by black dots and the estimated response surfaces are color coded. The color changes from blue to red as it approaches the optimum region. Panel (d)-(f) shows the Pareto fronts for the calibration parameter \mathbf{p} : (d) the Pareto front of f_1 and f_2 in the objective function space, (e) that of f_2 and f_3 , (f) that of f_3 and f_1 . Panel (g) shows the distributions of the Pareto optimal solutions set of p_1 and p_2 in the decision variable space. The region of $f_3 < 0.1$ shown by blue dots is referred to as the γ optimum region in panels (d)-(g), the region of $f_3 > 0.5$ shown by red dots as the RDF optimum region, and the region of $0.1 \leq f_3 \leq 0.5$ shown by green dots as the balanced region, respectively. The statistics of p_1 and p_2 for each region are summarized in TABLE 3.5.

サイズを 200, 世代数を 200 として, 10 回計算を行う。

4. 収束判定:

収束の判定は各応答曲面の $|\mathbf{p}_{i,\text{curr}}^{\text{opt}} - \mathbf{p}_{i,\text{prev}}^{\text{opt}}| < \delta$ であり, δ は $\delta = 0.03$ に設定する. $\mathbf{p}_{i,\text{curr}}^{\text{opt}}$ と $\mathbf{p}_{i,\text{prev}}^{\text{opt}}$ はそれぞれ現在の処理と前の処理における応答曲面の最適点である. 収束基準を満たした場合は, 反復を終了し, ステップ 6 に進む。

5. 次のサンプリング点の探索:

ベイズ最適化^[89]の期待改善取得関数 (EI) を最大化する点 $\mathbf{p}_{i,\text{curr}}^{\text{EI}}$ とその周辺のいくつかの未選択の点が次のサンプリング点に追加される. また, 各応答曲面の最適解 $\mathbf{p}_{i,\text{curr}}^{\text{opt}}$ もサンプリング点に追加される. その後, ステップ 2 に戻り, 応答曲面の精度を向上させる。

6. 最適解の選定:

収束した応答曲面を再度探索し, 最終的な Pareto 最適解集合 $\{\mathbf{p} \mid \mathbf{p} \in \Omega_{\text{Pareto}}\}$ を求める. 最終的な Pareto 集合から, 座屈シミュレーションに適した解を選択する. また, それらの統

Table 3.5. Statistics of the p_1 and p_2 distributions in the case of $p_1 < p_2$.^[69] Mean, standard deviation (s.d.), and quartile in the RDF optimum region ($f_3 < 0.1$), the balanced region ($0.1 \leq f_3 \leq 0.5$), and the γ optimum region ($f_3 > 0.5$) in FIG. 3.2 (d)–(g) are summarized.

	RDF optimum		Balanced		γ optimum	
	p_1	p_2	p_1	p_2	p_1	p_2
mean	0.455	0.668	0.595	0.729	0.647	0.800
s.d.	0.077	0.042	0.015	0.013	0.018	0.032
min.	0.310	0.496	0.558	0.705	0.610	0.746
25%	0.388	0.655	0.581	0.719	0.630	0.772
50%	0.467	0.682	0.597	0.728	0.646	0.797
75%	0.524	0.696	0.606	0.739	0.663	0.829
max.	0.576	0.722	0.622	0.757	0.678	0.855

計的分布も推定する。

3.3.3.4 CG力場の Pareto 最適解セットと選択されたCGモデル

上記の多目的最適化アルゴリズムに基づき、Model 1 の LJ パラメータを補正する。 $p_1 < p_2$ と $p_1 > p_2$ のそれぞれについて最適解を求める。ハイパーパラメータ $\alpha = 10$ と $\beta = 10^6$ とした。 Fig. 3.2 (a)-(c) に $p_1 < p_2$ における応答曲面を示す。秩序変数、RDF、臨界角に対応する目的関数 f_1, f_2, f_3 の最適範囲はそれぞれ $(p_1, p_2) = (0.6, 0.7), (0.3, 0.5), (0.7, 0.85)$ 程度であることがわかる。各目的関数はそれぞれ異なる最適な範囲を持ち、それらの間にはトレードオフが存在する。そのパレートフロントを Fig. 3.2 (d)-(g) に示す。 Fig. 3.2 (e) に示すように、 f_2 と f_3 は逆相関である。 $f_3 < 0.1$ の領域は $f_2 > 0.6$ に対応し、 $f_3 > 0.5$ の領域は $f_2 < 0.3$ に対応する。臨界角 $\gamma > 49.5^\circ$ に相当する $f_3 < 0.1$ の領域を γ 最適領域と呼ぶことにする。 $\gamma < 45^\circ$ に相当する $f_3 > 0.5$ の領域を RDF 最適領域と呼ぶ。さらに、 $0.1 \leq f_3 \leq 0.5$ の領域をバランス領域と呼ぶ。各領域の p_1, p_2 の統計量を Table 3.5 に示す。

次に $p_1 > p_2$ の場合の応答曲面を Fig. 3.3 (a)-(c) に示す。目的関数 f_1, f_2, f_3 の最適範囲は、それぞれ $(p_1, p_2) = (0.75, 0.6), (0.7, 0.4), (0.8, 0.6)$ 程度であることがわかる。それぞれの目的関数は異なる最適範囲を持ち、それらの間にはトレードオフが存在する。そのパレートフロントを Fig. 3.3 (d)-(g) に示す。また、 γ 最適領域、RDF 最適領域、バランス領域における p_1, p_2 の統計量を Table 3.6 に示す。

次に、設定したハイパーパラメータ α と β の値の妥当性をするために、最適解 $\mathbf{p} = (p_1, p_2)$ のハイパーパラメータ依存性を調べた。その結果は Table 3.7 に示す通りである。設定したハイパーパラメータの範囲では、解は $p_1 < p_2, p_1 > p_2$ ともに最適解を中心として $|\Delta p_i| \leq 0.02$ ($i = 1, 2$) の範囲にある。スカラー秩序変数 S 、密度分布のピーク高さ G_z^{pk} 、臨界角 γ などの QoI は $|\Delta p_i|$ の範囲では QoI のターゲット値の範囲内であることから (cf. Tables 3.11, 3.12) ハイパーパラメータ値 $\alpha = 10, \beta = 10^6$ の妥当性が確認された。

導き出された Pareto 最適な CG 力場のセットは以下のようにまとめられる。分子内力場は Table 3.2 に示すように、柔軟なアルキル基の特性 (WP 型) と剛直なアルキル基の特性 (NP 型) の2種類を用意した。また、Model 1 の分子間力場の補正パラメータとして、Table 3.5, Table 3.6

Table 3.6. Statistics of the p_1 and p_2 distributions in the case of $p_1 > p_2$.^[69] Mean, standard deviation (s.d.), and quartile in the RDF optimum region ($f_3 < 0.1$), the balanced region ($0.1 \leq f_3 \leq 0.5$), and the γ optimum region ($f_3 > 0.5$) in FIG. 3.3 (d)-(g) are summarized.

	RDF optimum		Balanced		γ optimum	
	p_1	p_2	p_1	p_2	p_1	p_2
mean	0.727	0.478	0.757	0.581	0.797	0.624
s.d.	0.019	0.045	0.012	0.030	0.009	0.008
min.	0.665	0.355	0.731	0.513	0.778	0.601
25%	0.717	0.450	0.748	0.556	0.792	0.619
50%	0.732	0.487	0.756	0.577	0.798	0.627
75%	0.740	0.513	0.765	0.608	0.804	0.630
max.	0.757	0.550	0.798	0.640	0.811	0.636

Table 3.7. Hyperparameter dependence of p_1 and p_2 solutions of the γ optimum region in case of $p_1 < p_2$ and $p_1 > p_2$, respectively.^[69]

Hyperparameter		$p_1 < p_2$		$p_1 > p_2$	
α	β	p_1	p_2	p_1	p_2
5	10^6	0.643	0.796	0.798	0.615
10	10^4	0.648	0.801	0.797	0.626
10	10^6	0.647	0.800	0.797	0.624
10	10^8	0.647	0.801	0.796	0.626
25	10^6	0.639	0.806	0.800	0.629
50	10^6	0.639	0.810	0.801	0.635

に示すように、頭尾対称性の高い領域 ($p_1 < p_2$) 及び頭尾対称性の低い領域 ($p_1 > p_2$) それぞれについて、 γ 最適領域、バランス領域、RDF最適領域の力場パラメータセットを用意した。これらの力場を組み合わせ、スメクチック層の座屈不安定性や構造的特徴に合致する候補モデルを作成する。液晶のコンフォメーションにはアルキル鎖の柔軟性が重要な役割を果たすため^[90]、分子内力場には柔軟な分子内力場、すなわちタイプ WP を採用する。分子間力場については、 γ 最適領域の力場パラメータが座屈変形による欠陥生成のメカニズムを調べるのに適していると考えられる。理由は以下の通りである。バランス領域およびRDF最適領域の力場では、臨界角 $\gamma < 40^\circ$ 。あつてもスメクチック系は融解し、複雑なテクスチャーを呈する。一方、 γ 最適領域の力場では、トポロジカル欠陥の発生とともにスメクチック系が融解し、求める層の融解現象が再現する。従って、 $p_1 < p_2$ 、 $p_1 > p_2$ の各サブドメインにおいて、 γ 最適領域から力場パラメータを選択することにした。各サブドメインの決定変数 \mathbf{p} の最適範囲 (cf. Table 3.7) からそれぞれ $(p_1, p_2) = (0.641, 0.806)$ 及び $(0.797, 0.631)$ とした。Table 3.8 に示す $p_1 < p_2$ 領域における力場は、頭尾対称性の高いモデルである。このモデルを Model 2 と呼ぶ。Table 3.9 に示す $p_1 > p_2$ 領域における力場は、頭尾対称性の低いモデルである。このモデルを Model 3 と呼ぶ。

Table 3.8. Parameters of LJ potentials (cf. Eq. (3.13)) for the intermolecular interactions of Model 2.^[69] The parameters of type WP in TABLE 3.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)).

CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ·mol ⁻¹)	CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ·mol ⁻¹)
CN-CN	0.314	2.559	CN-P3	0.360	1.980
P3-P3	0.468	0.946	CN-C6	0.374	1.460
C6-C6	0.487	0.922	CN-AL	0.350	2.063
AL-AL	0.377	2.074	P3-C6	0.469	0.469
			P3-AL	0.433	0.555
			C6-AL	0.373	0.827

Table 3.9. Parameters of LJ potentials (cf. Eq. (3.13)) for the intermolecular interactions of Model 3.^[69] The parameters of type WP in TABLE 3.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)).

CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ·mol ⁻¹)	CG-CG	σ (nm)	ϵ (kJ·mol ⁻¹)
CN-CN	0.314	3.182	CN-P3	0.360	2.208
P3-P3	0.468	0.946	CN-C6	0.374	1.628
C6-C6	0.487	0.922	CN-AL	0.350	2.035
AL-AL	0.377	1.623	P3-C6	0.469	0.469
			P3-AL	0.433	0.491
			C6-AL	0.373	0.732

3.4 結果及び考察: 導出されたCGモデルの性能

Table 3.10 は、スカラー配向秩序変数 S 、層臨界角 γ 、 z 方向の CN 粒子の密度分布 $G_z(z)$ のピーク高さ G_z^{pk} に関して、Model 1, 2, 3 の性能を示している。また、RDF の第 1 及び第 2 ピーク高さ $\Delta g_0(k)$ ($k = 1, 2$) についての UA モデルとの差、および密度分布 G_z^{pk} の UA モデルとの差 ΔG_z^{pk} も示す。また、Fig. 3.4 に Model 1, 2, 3 のそれぞれについて、密度分布 $G_z(z)$ を示す。Model 2, 3 の S 、RDF、 $G_z(z)$ 等の QoI は Model 11 に比べてターゲット値である UA モデルの物理量に近づいている。すなわち、補正後の Model 2, 3 は、補正前の Model 1 に比べて、UA モデルの構造特性、秩序変数 S 、層臨界角 γ をより正確に再現していることが確認できる。

また、Model 2 と Model 3 について、導出されたパラメータセットの頑健性を検証するため、それぞれの力場パラメータ近傍での QoI ($S, \gamma, G_z^{\text{pk}}$) の変動範囲を確認した。確認する範囲は、補正係数パラメータ空間において、 $(p_1, p_2) = (p_1^c - 0.02, p_2^c - 0.02)$ から $(p_1^c + 0.02, p_2^c + 0.02)$ である。ここで、範囲の中心 (p_1^c, p_2^c) は、Model 2 または Model 3 の補正係数である。評価範囲は Table 3.7 で示すハイパーパラメータが変化したときに取りうる (p_1, p_2) の範囲から決定された。Model 2, 3 それぞれについて、Latin 方陣によって評価範囲内の 9 点を選択した。Table 3.11 に示すように、Model 2 の QoI の変動範囲は、 $S = 0.678 - 0.703$ (0.698), $\gamma = 48 - 57$ (55), $G_z^{\text{pk}} = 10.5 - 11.0$ (10.7) であった。ここで、括弧内の数値は Model 2 の QoI を示す。また、Table 3.12 に示すように、Model 3 の QoI の変動範囲は、 $S = 0.651 - 0.676$ (0.661), $\gamma = 48 - 60$ (53), $G_z^{\text{pk}} = 9.7 - 50.5$ (10.1) である。括弧内の値は Model 3 の QoI を示す。QoI の変動は目標値 $S = 0.6 - 0.7$, $\gamma = 50 - 70$ を

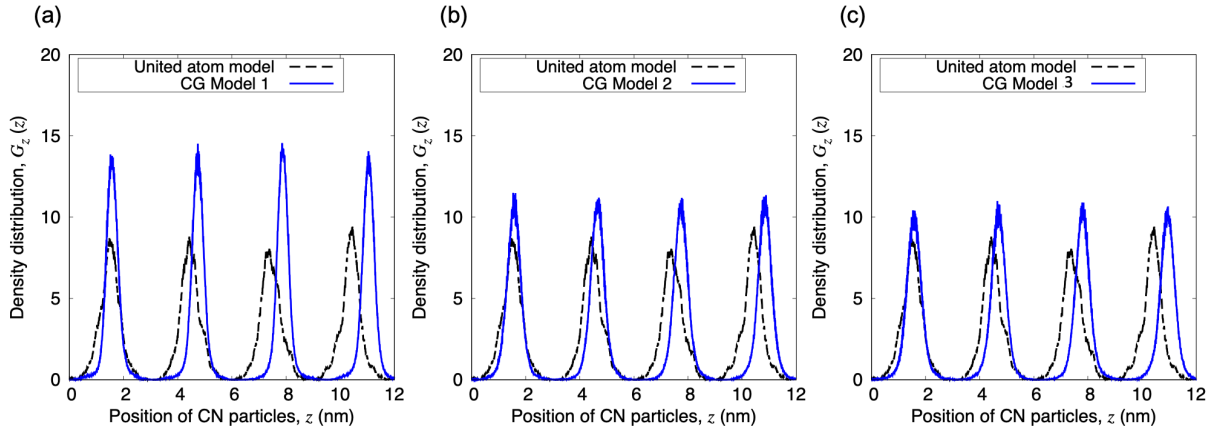


Fig. 3.4. Equilibrium states of the smectic layers: (a) shows the density distribution of CN particles along z direction of Model 1 (cf. TABLE 3.3), (b) shows that of Model 2 (cf. TABLE 3.8), and (c) shows that of Model 3 (cf. TABLE 3.9). The dashed line is the target distribution of the united-atom model, and the solid line is the distributions of Model 1, 2, and 3.^[69]

満たし、 G_z^{pk} の変動比率は $\delta G_z^{\text{pk}}/G_z^{\text{pk}} < 0.01$ であった。これにより、Model 2, 3の力場パラメータの頑健性が検証された。

次に、このモデルが座屈変形やトポロジカル欠陥の発生に関する既知の特性^[17]を再現することを示す。座屈変形のシミュレーションは、3.2節で述べたシミュレーション方法に基づいて行う。系は x 方向に歪み $\epsilon = 0.64$ まで圧縮すると、平坦な状態から正弦波形状となり、次第にシェブロン形状となって、その頂点で曲率が集中する。シェブロン頂点の両側の層角度はそれぞれ一定で逆符号であり、シェブロン頂点の狭い領域で滑らかに変化している。このシェブロン頂点付近の狭い領域は配向のミスオリエンテーション領域であり、ドメイン境界と考えられる。シェブロン頂点の曲率が臨界角に達したとき、トポロジカル欠陥がドメイン境界に生成される。後述のModel 2, 3の結果と比較するため、IBI法で導出したLJポテンシャルを用いたModel 1の変形挙動を検討した。シミュレーション結果をFig. 3.5に示す。Fig. 3.5 (a)はスメクチックセルを x 軸方向に圧縮したときの応力-歪み曲線である。Fig. 3.5 (b)はひずみ $\epsilon = 0.16$,

Table 3.10. Comparison of model characteristics.^[69] The scalar orientational order parameter S , the peak height G_z^{pk} of the density distribution, the layer critical angle γ , the RDF differences $\Delta g_0(k)$, ($k = 1, 2$) at the first and second peak (cf. Eq. (3.16,3.18)), and density distribution difference $\Delta G_z(z)$ (cf. Eq. (3.17)) of Models 1, 2, and 3 (cf. TABLES 3.3, 3.8, and 3.9) are summarized.

	Model 1	Model 2	Model 3	Reference
S	0.758	0.698	0.661	0.6 – 0.7 ^[83,84]
γ	60°	55°	53°	50° – 70° ^[17]
G_z^{pk} (nm ⁻³)	13.6	10.7	10.1	-
$\Delta g_0(1)$	0.462	0.131	0.111	-
$\Delta g_0(2)$	0.006	0.002	0.004	-
$\Delta G_z(z)$	0.600	0.257	0.189	-

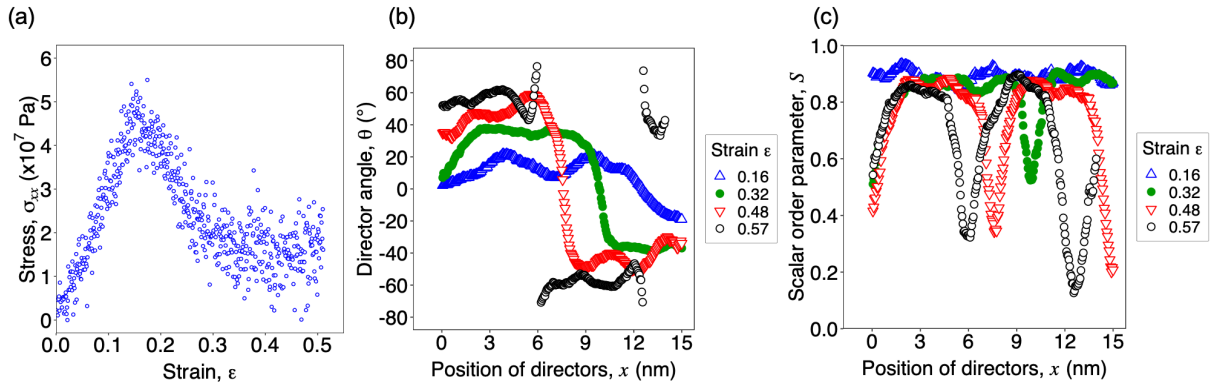


Fig. 3.5. Deformed states of the smectic layers obtained from Model 1 (cf. TABLE 3.3): (a) shows the stress-strain curve ($\sigma_{xx} - \epsilon$) of the smectic cell compressed along x axis, where σ_{xx} is the xx components of the stress tensor, (b) shows the director angle distributions of the cell at the strain $\epsilon = 0.16, 0.32, 0.48$, and 0.57 , and (c) shows the corresponding distributions of scalar orientational order parameter S , respectively.^[69] Beyond $\epsilon = 0.16$, S drops at the apex, and the plastic regime emerges. At the strain $\epsilon = 0.57$ (the critical angle around $\theta = 60^\circ$), dislocations are generated, and the director angle at the apex changes from 0° to 90° .

0.32, 0.48, 0.57 のときのセルの層角度分布 $\theta(x)$, Fig. 3.5 (c) はそれに対応するスカラー方向秩序変数の分布 $S(x)$ である。 $S(x)$ と $\theta(x)$ は、P3-P3 粒子間の分子長軸をベクトル \mathbf{d} とし、配向秩序テンソル \mathbf{Q} を Eq. 2.1 で対角化し、分子ベクトルのアンサンブル平均を x 軸に沿って $0.5 \mu\text{m}$ 間隔で計算することで導き出される。 ひずみの増加に伴い、平坦形状から系はまず微小な振幅で正弦波状に変形するが、系の応力-ひずみ関係は Figs. 3.5 (a) に示すような線形弾性領域に属する。 この領域での弾性は、荷重を取り除くと系が平坦な形状に戻ることで確認される。 座屈臨界歪み $\epsilon = 0.16$ を越えると、シェブロン形状に変化し、応力-歪み関係は線形領域からはずれ塑性域に入る。 Fig. 3.5 (c) に示すように、頂点部の層のスメクチック相が融解しているため、頂点付近の秩序変数 S は $S = 0.4-0.5$ と低くなっている。 $\epsilon = 0.32$ では、Fig. 3.5 (b) のように頂点の片側で $\theta \approx 40^\circ (= \theta_0)$ 、反対側で $\theta \approx -40^\circ (= -\theta_0)$ にダイレクタの角度が分布していることが確認される。 ドメイン境界領域では、 $\theta_0 \rightarrow 0^\circ \rightarrow -\theta_0$ とダイレクタの角度が変化していることがわかる。 ひずみが $\epsilon = 0.57$ になると、ダイレクタの角度の分布は $\theta_0 \rightarrow 0^\circ \rightarrow -\theta_0$ から $\theta_0 \rightarrow 90^\circ \rightarrow -\theta_0$ に急激に変化する。 つまり、 $\epsilon = 0.48-0.57$ 付近でダイレクタの角度が z 軸に平行から垂直に変化していることがわかる。 頂点の両側のダイレクタ角度は約 $\pm 60^\circ$ であり、実験結果^[17] と一致している。

これまで、欠陥の生成過程を実空間で記述してきたが、欠陥生成の状態を分類するために、秩序変数空間で捉え、トポロジー理論^[47-50] に基づく分類を行う。 秩序変数空間 M を $M = \{S e^{i2\theta} \mid \theta \in [0, \pi)\}$ と定義する。 ダイレクタの $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ の同値性からダイレクタ角 θ は 0 から π の値をとり、 2θ は 0 から 2π の値をとる。 このため、 M を配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ の極座標プロットで表すことができる。 Fig. 3.6 (a), (b) は、トポロジカル欠陥発生前後のシェブロン頂点付近の $\pm 3 \mu\text{m}$ の範囲に分布する配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ の極座標プロットと、それに対応するスナップショットである。 欠陥が発生する前、配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ は M の中心を中心とする上半円を反時計回りに回転している。 ひずみの増加に伴い、Fig. 3.6 (a) に示すようにシェブロン頂点に $-1/2$ のトポロジー電荷をもつディスクリネーションをもつ突起が現れて、頂点のスカラー秩序

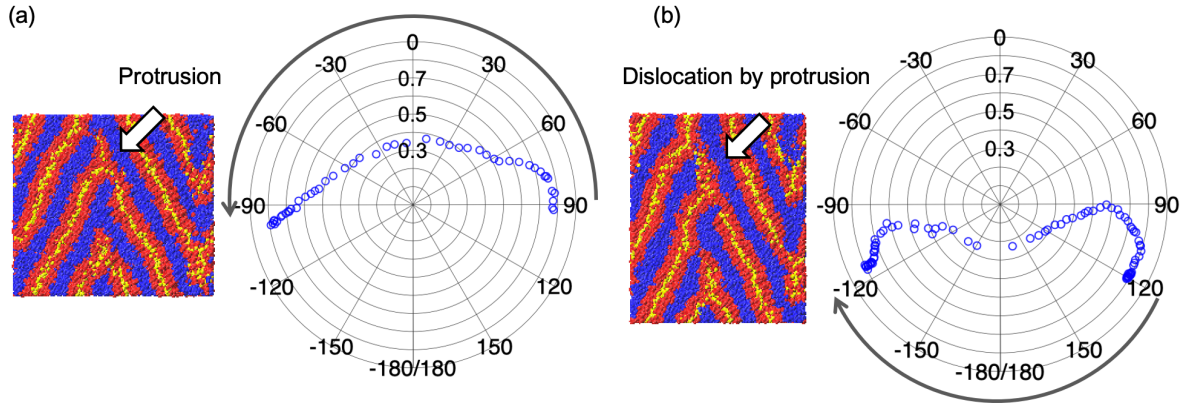


Fig. 3.6. Deformed states of smectic layers before and after dislocation generation for Model 1 (cf. TABLE 3.3).^[69] Panel (a) shows the polar plots of the orientational order parameter $(S, 2\theta)$ at $\varepsilon = 0.48$ and the corresponding snapshot before dislocations are generated. Panel (b) shows the polar plots at $\varepsilon = 0.57$ and the corresponding snapshot after dislocations are generated. The radial axis of the polar plots represents the scalar order parameter S , and the angular axis represents the angle 2θ , i.e., twice the director angle θ . The $(S, 2\theta)$ rotates on the upper semicircle of M before dislocation generation, whereas it rotates on the lower semicircle after dislocation generation.

変数 S は $S = 0.5$ から 0.3 へと減少している。それでも配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ は上半円を反時計回りに回転している。 $\varepsilon = 0.57$ で突起が成長し、他の層と接続し、Fig. 3.6 (b) のように $-1/2$ ディスクレーションをもつ突起を伴う転位が形成される。配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ は下半円の上で時計回りに反対方向に回転する。したがって、転位発生前後の変形状態を、配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ が上半円を反時計回りに回転しているか、下半円を時計回りに回転しているかで分類することができる。

次に、Model 2, 3 の変形挙動を Model 1 と比較し、本研究の補正したモデルがより正確であることを確認する。Fig. 3.7 は、高い頭尾対称性をもつ Model 2 (cf. Table 3.8) の変形結果である。Model 2 では、 $\varepsilon = 0.08$ で座屈遷移を起こして塑性変形に移行し、臨界応力は $\sigma_{xx}^c = 2.5 \times 10^7$ Pa 程度となり、Fig. 3.5 に示す Model 1 の $\sigma_{xx}^c = 5 \times 10^7$ Pa より小さくなっていることがわかる。両モデルの臨界応力は、冒頭で述べた $10 \mu\text{m}$ 厚のセルの臨界応力よりも大幅に大きくなっている。この乖離理由は次章で詳しく解析する。欠陥については、Fig. 3.8 に示すように、突起が隣接する層と接続し、突起を伴う転位が $\varepsilon = 0.48$ で形成されている。これらは Model 1 の転位と同じタイプである。秩序空間 M の配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ は、 $\varepsilon = 0.32$ で上半円を反時計回りに回転し、 $\varepsilon = 0.48$ で下半円を時計回りに回転する。転位生成の前後で回転方向が逆になる。

Fig. 3.9 は、頭尾対称性の低い Model 3 (cf. Table 3.9) の変形結果である。 $\varepsilon = 0.08$ で座屈遷移し、臨界応力は $\sigma_{xx}^c = 2.2 \times 10^7$ Pa 程度で、Model 2 の結果と同様である。秩序空間 M 上の配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ は、Fig. 3.10 に示すように、 $\varepsilon = 0.32$ で上半円を反時計回りに回転し、 $\varepsilon = 0.48$ で下半円を時計回りに回転していることがわかる。転位発生後の配向秩序変数 $(S, 2\theta)$ の反転回転は Model 2 と同じように現れる。しかし、転位の種類は異なる。高い頭尾対称性をもつ Model 2 では、Fig. 3.9 のように頂点で突起が成長し、突起による転位が生成している。これは 8CB のような無極性液晶の典型的な転位であり、実験結果^[17,46-48,91,92] と一致している。一

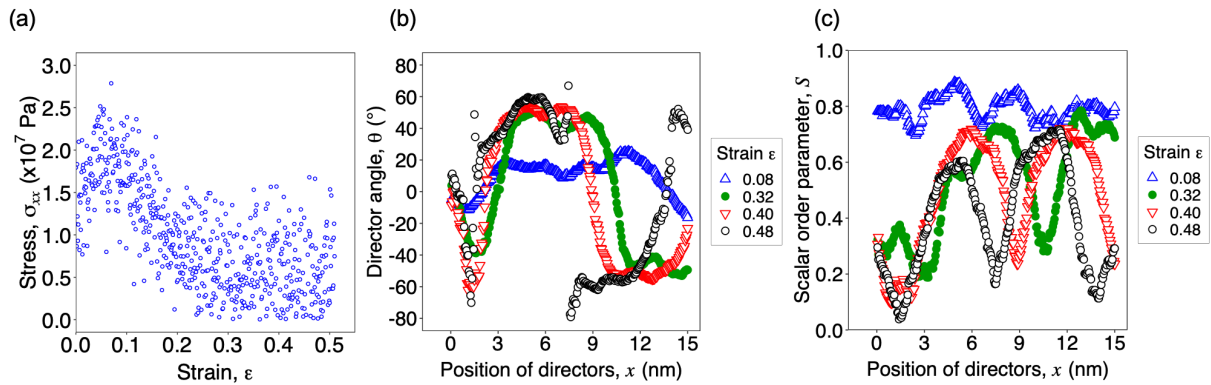


Fig. 3.7. Deformed states of the smectic layers obtained from Model 2 (cf. TABLE 3.8):^[69] (a) shows the stress-strain curve ($\sigma_{xx} - \epsilon$) of the smectic cell compressed along x axis, where σ_{xx} is the xx components of the stress tensor, (b) shows the director angle distributions at the strain $\epsilon = 0.08, 0.32, 0.40$, and 0.48 , and (c) shows the corresponding distributions of scalar orientational order parameter S , respectively. Beyond $\epsilon = 0.08$, S drops at the apex, and the plastic regime emerges. At the strain $\epsilon = 0.48$ (the critical angle around $\theta = 55^\circ$), dislocations are generated, and the director angle at the apex changes from 0° to 90° .

方、頭尾対称性の低い Model 3 では、Fig. 3.10 に示すように、層が頂点で切断され、層切断を伴う転位が発生する。無極性液晶では層切断を伴う転位は観測されていないが、このような層切断を伴う転位は強い極性を持つ脂質二重膜の実験結果と一致する^[91]。

以上をまとめると、補正後の Model 2, 3 は補正前の Model 1 よりもスカラー配向秩序変数 S と密度分布 $G_z(z)$ が目標値に近くなっていることが確認された。Model 1, 2, 3 のすべてのモデルは、シェブロン頂点での配向秩序の低下を伴うシェブロン形状への座屈遷移により、線形弾性関係から塑性変形へ移行することがわかった。さらに、歪みが大きくなると、層の臨界曲率の超過して、頂点付近の並進秩序が融解し、トポロジカル欠陥が発生することがわかった。Model 1 および Model 2 は、臨界角 $\gamma = 55^\circ$ 以上で突起を伴う転位の発生現象を再現し、臨界角も実験値 50° - 70° と一致する^[17]。一方、Model 3 では層の切断による転位の発生を再現する。以上から、高い頭尾対称性をもつ Model 2 は、 S や $G_z(z)$ などの QoI を再現するだけでなく、トポロジカル欠陥である転位を伴う座屈変形を再現するため、8CB のような無極性スメクチック液晶の座屈不安定性を調べるのに最も適したモデルである。一方、頭尾対称性の低い Model 3 は、極性の大きい液晶に適したモデルである。Model 2 と Model 3 を比較すると欠陥の種類を制御する支配的な因子は、液晶分子の頭尾対称性と考えられ、次節において解析する。

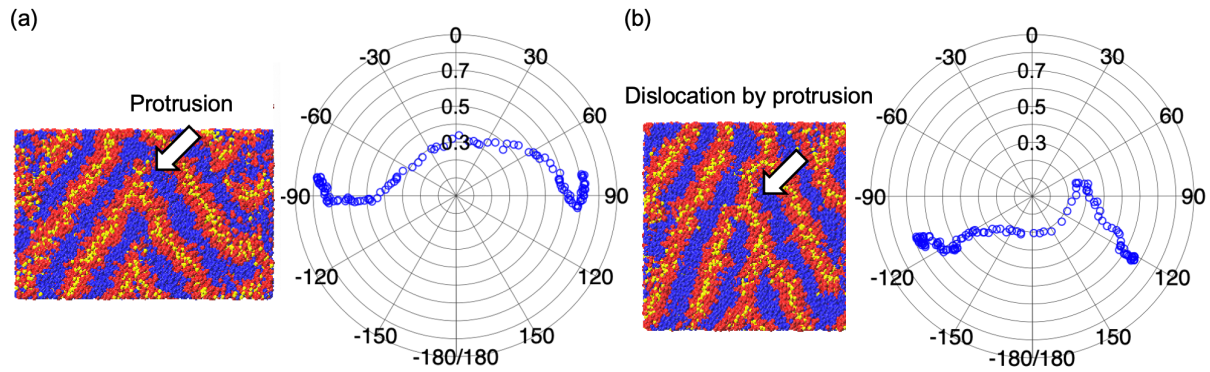


Fig. 3.8. Deformed states of smectic layers before and after dislocation generation for Model 2 (cf. TABLE 3.8).^[69] Panel (a) shows the polar plots of the orientational order parameter $(S, 2\theta)$ at $\varepsilon = 0.32$ and the corresponding snapshot before dislocations are generated. Panel (b) shows the polar plots at $\varepsilon = 0.48$ for Model 2 and the corresponding snapshot after dislocations are generated. The radial axis of the polar plots represents the scalar order parameter S , and the angular axis represents the angle 2θ , i.e., twice the director angle θ . The $(S, 2\theta)$ rotates on the upper semicircle of M before dislocation generation, whereas it rotates on the lower semicircle after dislocation generation.

3.5 トポロジカル欠陥

3.5.1 概要

前述のように、座屈により層の融解が進むとトポロジカル欠陥が生成される。近年の透過型電子顕微鏡や蛍光顕微鏡の進歩により、これらの欠陥の微視的状態の観察が可能になり、特異欠陥中心の液晶配向が実験的に明らかにされつつある。既往文献^[17]は、スメクチック液晶のラメラ構造の液滴の曲率を制御することで座屈状態を生じさせ、液滴のアスペクト比が大きくなり曲率（曲げ角度）が臨界角 $\gamma = 50^\circ - 70^\circ$ を越えると、座屈頂点が融解し、ディスクリネーション対（ディスクリネーションペア, disclination pair）を持つ転位（ディスロケーション, dislocation）が発生することを発見した。また、コレステリック液晶を充填した Grandjean-Cano ウェッジ^[47]でも同様の転位が蛍光顕微鏡で観察されている^[46]。このため、座屈にともなうトポロジカル欠陥のメカニズムを実験と比較することが可能になりつつあり、CGMDを活用して微視的視座から明らかにすることは重要である。

前節で得られたCG力場を用いたCGMDによる座屈シミュレーションの結果は以下である。すなわち、圧縮歪みによって層の曲率が臨界値に達すると、スメクチック液晶のラメラ構造は融解し、トポロジカル欠陥が発生する。これらの欠陥は、回転対称性を破る欠陥であるディスクリネーションと、並進対称性を破る欠陥である転位（ディスロケーション）の2種類に分類される。本節では、このCGMDの結果をトポロジー理論^[47-50]を用いて秩序空間内での秩序変数の動きとして捉え、発生したトポロジカル欠陥種類を決定するCG力場の支配因子を明らかにする。そして、欠陥の種類は、CG力場の頭尾対称性に依存し、頭尾対称性が高いほどディスクリネーション対を伴う頂点部の突起の発生が支配的であり、頭尾対称性が低いほど層の切断による転位の発生が支配的であることを説明する。

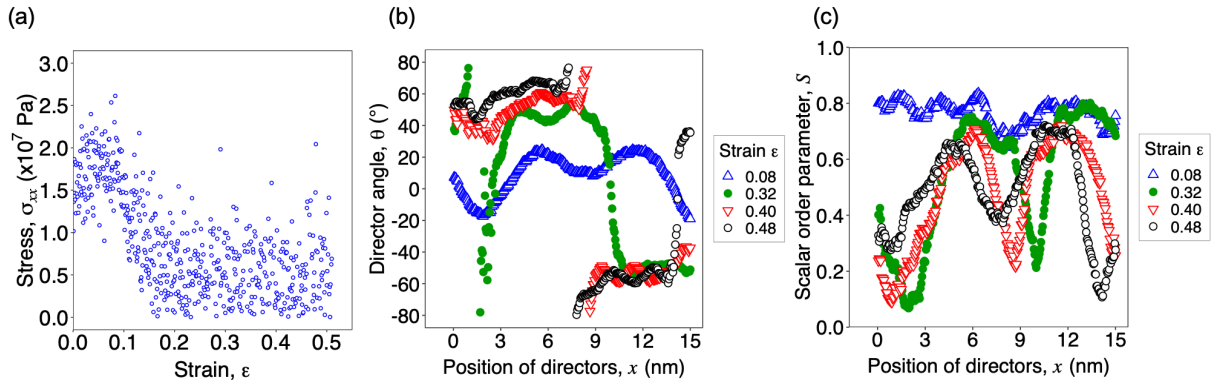


Fig. 3.9. Deformed states of the smectic layers obtained from Model 3 (cf. TABLE 3.9): (a) shows the stress-strain curve ($\sigma_{xx} - \epsilon$) of the smectic cell compressed along x axis, where σ_{xx} is the xx components of the stress tensor, (b) shows the director angle distributions of the cell at the strain $\epsilon = 0.08, 0.32, 0.40$, and 0.48 , and (c) shows the corresponding distributions of scalar orientational order parameter S , respectively.^[69] Beyond $\epsilon = 0.08$, S drops at the apex, and the plastic regime emerges. At the strain $\epsilon = 0.40$ (the critical angle around $\theta = 55^\circ$), dislocations are generated, and the director angle at the apex changes from 0° to 90° .

3.5.2 力場の対称性と欠陥の種類の関係

前述のように、Model2 と Model3 では転位の種類が異なり、モデル2では突起による転位が発生し、Model3では層の断絶による転位が発生する。Model2 と Model3 の違いは、力場パラメータで定義される分子の頭尾対称性の有無である。本研究では、トポロジー理論^[47-50]の観点から、CGMDによって得られる力場と欠陥の種類を議論する。以下、秩序変数空間 $M = \{S e^{i2\theta} \mid S = 1, \theta \in [0, \pi)\}$ 、すなわち単位円について考察する。ディレクタ \mathbf{n} はトポロジー理論に従い、 $S = 1$ 上の $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ 同値の単位ベクトルとして扱う。

まず、無欠陥状態のトポロジーを説明する。Fig. 3.11 は、Model2 のシェブロン頂点を中心としたループを持つ起伏層と、その秩序変数空間 M へのマッピングを示したものである。Fig. 3.11 (a) は $\epsilon = 0.08$ におけるうねりのスナップショット、Fig. 3.11 (b) はシェブロン層の頂点付近のループで、ループに沿って複数の点 a-f が記述されており、Fig. 3.11 (c) は秩序変数空間 M 上の対応するループを示したものである。Fig. 3.11 (b) において、太い実線は CN 粒子の密度が最大の領域（以下 CN 層）を表している。また、点線は AL 粒子の密度が最大の領域（以下 AL 層）を示しており、これは CN 粒子の密度が最小の領域である。楕円はそれらの領域上の CN 粒子の層法線方向を指す層角度と、AL 粒子の層角度を示す。Fig. 3.11 (b) に示すように、点 c と f の層角度は欠陥発生前では共に $\theta = 0$ である。Fig. 3.11 (c) の秩序空間 M 上で、層角度は AL 層を反時計回りに $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ の順に回転し、ついで CN 層を時計回りに $\rightarrow d' \rightarrow f \rightarrow b' \rightarrow e \rightarrow d \rightarrow f \rightarrow b$ の順に回転している。したがって、ループの巻数、すなわちトポジカル電荷はゼロである。

次に、Figs. 3.12, 及び、3.13 に基づいて、Model 2, Model 3 のトポジカル欠陥の動きを説明する。Fig. 3.12 に示す Model2 の場合、層角は CN 層上の点 f で $\theta = 90^\circ$ 、AL 層上の点 c で $\theta = 0^\circ$ である。Fig. 3.12 (c) に示す秩序空間 M 上を、 θ は AL 層上を $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ で反時計回りに回転し、ついで CN 層上の $e \rightarrow f \rightarrow$ で反時計回りに回転しつづける。すなわち、層角度は反時計回りに 1 周分だけ回転するので、CN 層の分岐点付近 (Fig. 3.12 (b) の塗りつぶした三

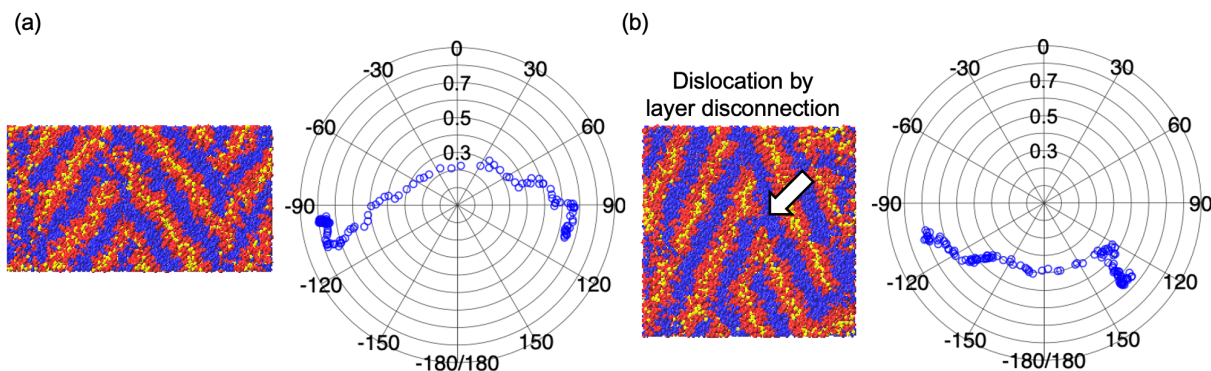


Fig. 3.10. Deformed states of smectic layers before and after dislocation generation for Model 3 (cf. TABLE 3.9).^[69] Panel (a) shows the polar plots of the orientational order parameter $(S, 2\theta)$ at $\varepsilon = 0.32$ and the corresponding snapshot before dislocations are generated. Panel (b) shows the polar plots at $\varepsilon = 0.48$ and the corresponding snapshot after dislocations are generated. The radial axis of the polar plots represents the scalar order parameter S , and the angular axis represents the angle 2θ , i.e., twice the director angle θ . The $(S, 2\theta)$ rotates on the upper semicircle of M before dislocation generation, whereas it rotates on the lower semicircle after dislocation generation.

角で示す箇所)に発生したトポロジカル欠陥のトポロジカル電荷は $-1/2$ である。同様に、その下の塗りつぶした丸で示す箇所に発生したトポロジカル欠陥のトポロジカル電荷は $+1/2$ である。転位の Burgers ベクトル \mathbf{b} は $|\mathbf{b}| = 5 - 3 = 2$ である。したがって、トポロジカル欠陥は、 $\pm 1/2$ のディスクリネーション対をもつ Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 2$ の転位とみなされる。Model3 では、CN 層上の点 f と AL 層上の点 c の層角は共に $\theta = 90^\circ$ である。層角は、CN 層の点 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$ では時計回りに回転し、AL 層の点 $e \rightarrow f \rightarrow a$ では反時計回りに回転している。したがって、ループの巻数、すなわちトポロジカル電荷は 0 である。転位の Burgers ベクトル \mathbf{b} は $|\mathbf{b}| = 3 - 2 = 1$ である。したがって、層間剥離による転位は、ディスクリネーション対をもたないの Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 3 - 2 = 1$ の転位と考えられる。

以上をまとめると、Model2 では $\pm 1/2$ のディスクリネーション対をもつ Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 2$ の転位がトポロジカル欠陥として発生する。一方、Model3 ではディスクリネーション対をもたないの Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 3 - 2 = 1$ の転位がトポロジカル欠陥として発生する。このように、分子の頭尾対称性は、変形時のトポロジカル欠陥の性質を決める重要な要素である。スメクチック SmA_d 相の層は、分子が逆方向に並んだ分子ペアから構成されているため、無負荷状態では2つのサブレイヤからなる層は頭尾対称性を持つ。しかし、大きな変形を与えると、隣り合う分子ペアが欠陥の中心で解離し、頭部と尾部の非対称性が引き起こされる。したがって、構成する単分子の頭尾対称性、すなわち、末端基 (CN-CN, AL-AL) の LJ ポテンシャルのエネルギーパラメータの値 $\epsilon_{\text{CN-CN}}$ と $\epsilon_{\text{AL-AL}}$ の対称性、すなわち比率 $r = \epsilon_{\text{CN-CN}}/\epsilon_{\text{AL-AL}}$ がトポロジカル欠陥の種類を決定している。Model2 と Model3 ではそれぞれ $r = 1.23$ と 1.96 である。

また、異なる対称比 ($r = 1.01, 1.23, 1.85, 1.96, 2.06, 2.32$) の力場について、発生するトポロジカル欠陥の種類の比較を TABLE 3.13 にまとめた。また、各モデルにおける層が融解した状態のスナップショットを Fig.14 に示す。 $r = 1.01 - 1.85$ の頭尾対称の力場では、回転対称性が先に破れ、 $\pm 1/2$ のディスクリネーション対をもつ Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 2$ の転位が誘起される

Table 3.11. Variations of QoIs such as the scalar orientational order parameter S , the layer critical angle γ , and the density distribution G_z^{pk} over the neighborhood of the force field parameters of Model 2 (cf. TABLE 3.8).^[69] The evaluation range is $(p_1, p_2) = (p_1^c - 0.02, p_2^c - 0.02)$ to $(p_1^c + 0.02, p_2^c + 0.02)$ in the parameter space of the correction factor, where the center of the range (p_1^c, p_2^c) is the correction factor of Model 2. The 9 points (Model 2A-2H) are selected based on the Latin square design and QoIs are calculated from each model. The correction factor (p_1, p_2) and the energy parameters $\epsilon_{\text{CN,CN}}$ and $\epsilon_{\text{AL,AL}}$ are also shown in the table. The energy parameters $\epsilon_{\text{P3,P3}}$ and $\epsilon_{\text{C6,C6}}$ are the same as those of Model 2, and the other energy parameters are calculated with the correction factor $p_{u(i)v(j)} = \sqrt{p_{u(i)u(i)}p_{v(j)v(j)}}$, where $u(i)$ and $v(j)$ are the types of the i -th and j -th CG particles, respectively. The values of size parameters are the same as those of Model 2. The parameters of type WP in TABLE 4.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)).

Models		Model 2	Model 2A	Model 2B	Model 2C	Model 2D	Model 2E	Model 2F	Model 2G	Model 2H
p_1		0.641	0.661	0.621	0.641	0.641	0.661	0.621	0.661	0.621
p_2		0.806	0.806	0.806	0.826	0.786	0.826	0.786	0.786	0.826
$\epsilon_{\text{CN,CN}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.559	2.639	2.480	2.559	2.559	2.639	2.480	2.639	2.480
$\epsilon_{\text{AL,AL}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.074	2.074	2.074	2.125	2.022	2.125	2.022	2.022	2.125
S		0.698	0.691	0.678	0.703	0.688	0.687	0.683	0.686	0.692
γ		55°	57°	48°	53°	50°	53°	53°	55°	52°
G_z^{pk}	nm^{-3}	10.7	11.0	10.5	11.0	10.6	10.9	10.6	10.7	10.8

ことが確認できる。一方、 $r = 1.96 - 2.32$ の比較的非対称な力場では、並進対称性が先に破れ、層の切断によってディスクリネーション対をもたないの Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 3 - 2 = 1$ の転位が誘起されることが確認された。これらの結果は、異なる極性を持つ脂質二重膜の実験結果と一致する^[91]。以上により、座屈誘起のトポロジカル欠陥の性質を決定する分子力場の支配因子の1つは構成分子の頭尾対称性にあり、頭尾部対称性が高いほど $\pm 1/2$ ディスクリネーション対をもつ Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 2$ の転位が支配的であり、頭尾部対称性が低いほど層の切断によるディスクリネーション対をもたないの Burgers ベクトル $|\mathbf{b}| = 3 - 2 = 1$ の転位が支配的であることがわかった。

3.5.3 分子長とトポロジカル欠陥を伴う層の融解との関係

本研究では第1論文^[18]において、分子長 $a = 1.7\text{-}2.5$ nm が異なる液晶分子に関して CGMD による座屈のシミュレーションを実施し、層の融壊に及ぼす液晶分子の形状の影響を検討した。その結果、その崩壊の臨界歪み s_c が構成分子の分子長に依存することを明らかにした。分子長が長い程、臨界歪み s_c が大きく、トポロジカル欠陥の発生を伴う層の融解が起きにくいことがわかった。層の融解の臨界点付近において分子長が長い程、シェブロン頂点付近でのスカラー秩序変数 S の低下が小さく、分子長と先端幅の比が影響していると考えられる。

Table 3.12. Variations of QoIs such as the scalar orientational order parameter S , the layer critical angle γ , and the density distribution G_z^{pk} over the neighborhood of the force field parameters of Model 3 (cf. TABLE 3.9).^[69] The evaluation range is $(p_1, p_2) = (p_1^c - 0.02, p_2^c - 0.02)$ to $(p_1^c + 0.02, p_2^c + 0.02)$ in the parameter space of the correction factor, where the center of the range (p_1^c, p_2^c) is the correction factor of Model 3. The 9 points (Model 3A-3H) are selected based on the Latin square design and QoIs are calculated from each model. The correction factor (p_1, p_2) and the energy parameters $\epsilon_{\text{CN,CN}}$ and $\epsilon_{\text{AL,AL}}$ are also shown in the table. The energy parameters $\epsilon_{\text{P3,P3}}$ and $\epsilon_{\text{C6,C6}}$ are the same as those of Model 3, and the other energy parameters are calculated with the correction factor $p_{u(i)v(j)} = \sqrt{p_{u(i)u(i)}p_{v(j)v(j)}}$, where $u(i)$ and $v(j)$ are the types of the i -th and j -th CG particles, respectively. The values of size parameters are the same as those of Model 3. The parameters of type WP in TABLE 4.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)).

Models		Model 3	Model 3A	Model 3B	Model 3C	Model 3D	Model 3E	Model 3F	Model 3G	Model 3H
p_1		0.797	0.797	0.797	0.817	0.777	0.817	0.777	0.817	0.777
p_2		0.631	0.651	0.611	0.631	0.631	0.651	0.611	0.611	0.651
$\epsilon_{\text{CN,CN}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	3.182	3.182	3.182	3.262	3.102	3.262	3.102	3.262	3.102
$\epsilon_{\text{AL,AL}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1.623	1.675	1.572	1.623	1.623	1.675	1.572	1.572	1.675
S		0.661	0.653	0.634	0.665	0.659	0.676	0.651	0.665	0.665
γ		53°	53°	54°	56°	55°	53°	55°	60°	54°
G_z^{pk}	nm^{-3}	10.1	10.4	9.77	10.2	10.0	10.5	9.70	10.0	10.1

Table 3.13. Models of CG force fields with various head-tail symmetry ratio $r = \epsilon_{\text{CN,CN}}/\epsilon_{\text{AL,AL}}$ to study the relation between the molecular symmetry and the types of dislocations.^[69] Type P of dislocations indicates the dislocation with protrusion, and type D indicates the dislocation by layer disconnection. The correction factor (p_1, p_2) and the energy parameters $\epsilon_{\text{CN,CN}}$ and $\epsilon_{\text{AL,AL}}$ are also shown in the table. The energy parameters $\epsilon_{\text{P3,P3}}$ and $\epsilon_{\text{C6,C6}}$ are the same as those of Models 2 and 3, and the other energy parameters are calculated with the correction factor $p_{u(i)v(j)} = \sqrt{p_{u(i)u(i)}p_{v(j)v(j)}}$, where $u(i)$ and $v(j)$ are the types of the i -th and j -th CG particles, respectively. The values of size parameters are the same as those of Models 2 and 3. The parameters of type WP in TABLE 4.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)).

Models		Model 4A	Model 2	Model 4B	Model 3	Model 4C	Model 4D
r		1.01	1.23	1.85	1.96	2.06	2.32
p_1		0.570	0.641	0.777	0.797	0.800	0.900
p_2		0.871	0.806	0.651	0.631	0.600	0.600
$\epsilon_{\text{CN,CN}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.276	2.559	3.103	3.182	3.194	3.594
$\epsilon_{\text{AL,AL}}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	2.241	2.074	1.675	1.623	1.544	1.544
Type of dislocations		P	P	P	D	D	D

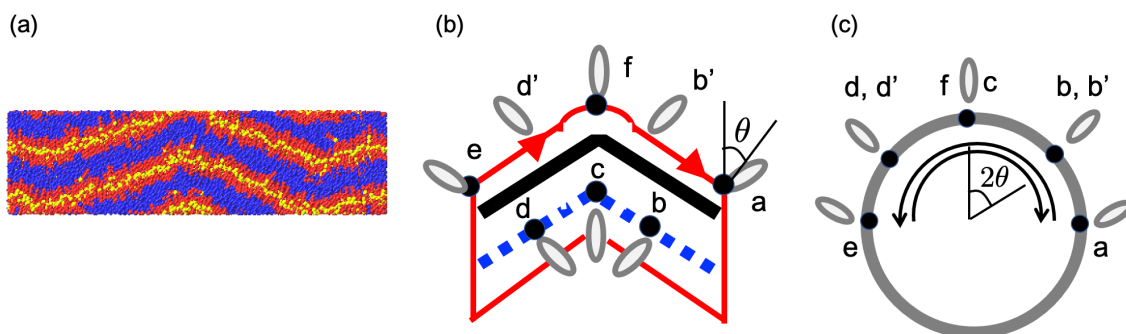


Fig. 3.11. Defect-free undulated layers of Model 2 (cf. TABLE 3.8).^[69] Panel (a) shows a snapshot at $\varepsilon = 0.08$, (b) shows the loop around the apex of the buckling layer, where several points a-f are described along the loop, and (c) shows the corresponding loop in the order parameter space M , i.e., the circle S^1 of which the angular axis represents twice the layer angle 2θ . The corresponding map of a-f points are shown in $M = S^1$. In Panel (b), the thick solid line indicates the density maxima of CN particles, and the dotted line indicates the density maxima of AL particles, which is equivalent to the density minima of CN particles. The ellipsoids indicate the layer angles pointing in the direction of the layer normal of density maxima of CN particles and of AL particles.

3.6 第3章の結論

Pareto 集合に基づく多目的最適化により、スメクチック液晶の液晶分子の詳細を考慮しつつ、座屈変形を再現する十分な精度を持つCG力場を導出することができた。秩序変数、層融解の臨界角、およびRDFを目的関数として、それらの応答曲面をGPにより推定し、得られた応答曲面を探索空間としてGAを用いてPareto最適解集合を求めた。Pareto最適解集合から、液晶変形を評価するのに適した分子対称性の高いCG力場と分子対称性の低いCG力場をそれぞれ選択した。得られたモデルは、座屈変形、スメクチック層の融解、トポロジカル欠陥を伴う変形特性に関して既知の理論や実験を再現する。スメクチック液晶の座屈不安定性と欠陥発生をCGMDで再現した研究は、知る限りにおいて、これが初めてである。最後に、本研究で得られたCGモデルをTable 3.14に、使用したライブラリをTable 3.15にまとめる。

Table 3.14. Summary of the derived CG models with respect to their characteristics and force field parameters and the intermolecular potentials.^[69] The parameters of type WP in TABLE 3.2 are adopted as the intramolecular interactions (cf. Eq. (3.12)) for all models.

	Characteristics	Force field parameters
Model 1	model derived by the IBI method	TABLE 3.3
Model 2	model that prioritizes the layer critical angle in $p_1 < p_2$ subdomain	TABLE 3.8
Model 3	model that prioritizes the layer critical angle in $p_1 > p_2$ subdomain	TABLE 3.9
Model 2A-2H	models for validating the robustness of Model 2	TABLE 3.11
Model 3A-3H	models for validating the robustness of Model 3	TABLE 3.12

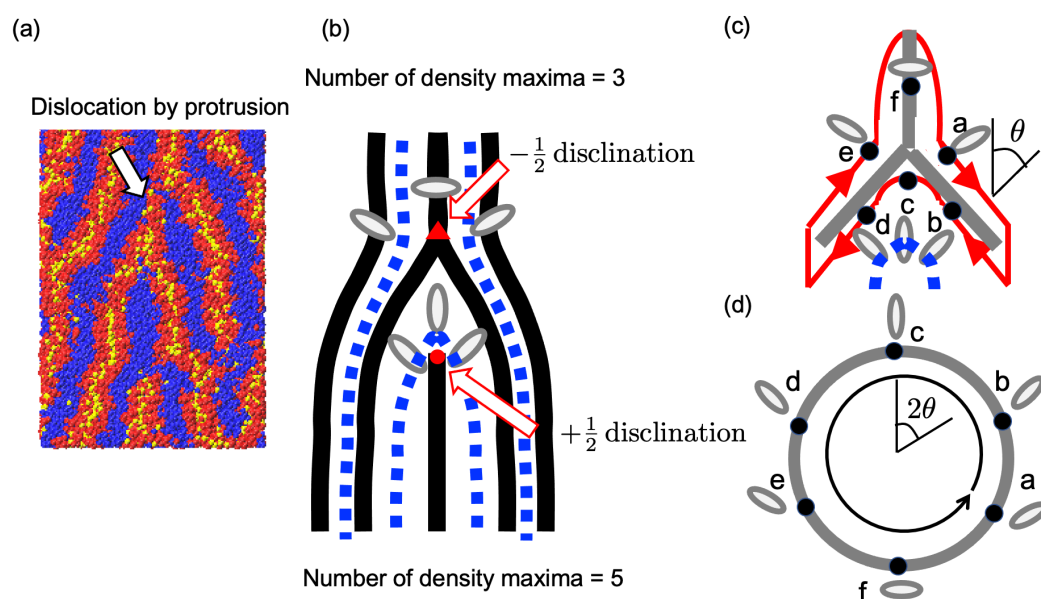


Fig. 3.12. Disclinations and dislocations of the lamellar system of Model 2 (cf. TABLE 3.8).^[69] Panel (a) shows the snapshot at $\varepsilon = 0.64$, and (b) shows the corresponding schematic of the dipole disclination pair around the edge dislocation: the $-\frac{1}{2}$ disclination located at the branching point of the layer (the triangular point), and the $+\frac{1}{2}$ disclination located between the branching point and the edge of the disconnection layer (the circular point). Panel (c) shows the loop around the $-\frac{1}{2}$ disclination, where several points a-f are described along the loop Γ_S , and (d) shows the corresponding loop Γ_M on the circle S^1 of the order parameter space M . In (b) and (c), the thick solid line indicates the density maxima of CN particles, and the dotted line indicates the density maxima of AL particles, which is equivalent to the density minima of CN particles. The ellipsoids indicate the layer angles pointing in the direction of the layer normal of density maxima of CN particles and of AL particles. The corresponding map of a-f points are shown in Panel (d).

Table 3.15. List of the packages and libraries used in this chapter

Library name	Contents	URL
Gromacs	MD and CGMD simulation	https://www.gromacs.org/
VOTCA	CGMD parameter extraction package	https://www.votca.org/
VMD	Visualization of molecular systems	https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/
Gpy	Gaussian process python library	http://sheffieldml.github.io/GPy/
Platypus	Genetic algorithm python library for multiobjective optimization	https://platypus.readthedocs.io/en/latest/

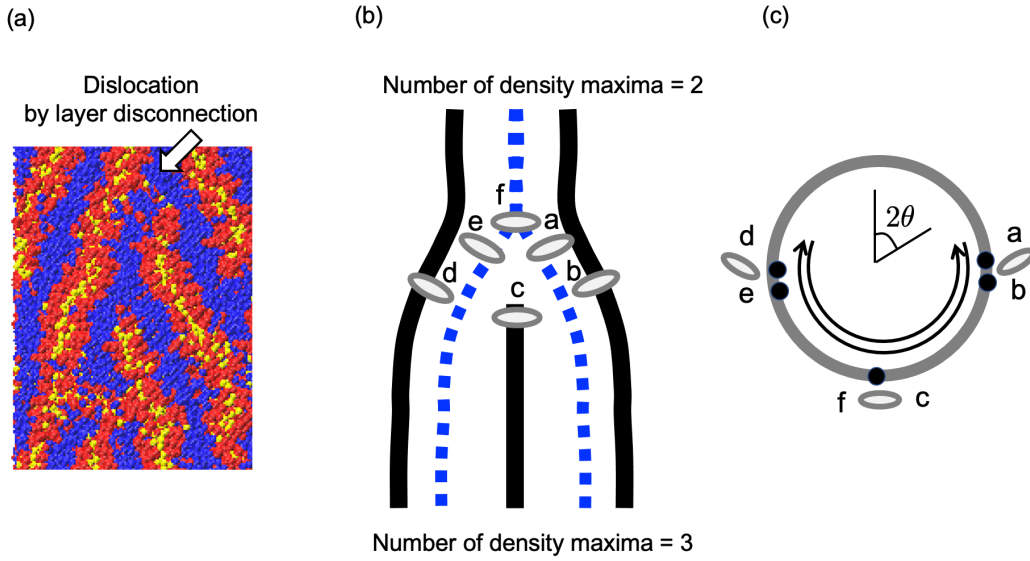


Fig. 3.13. Disclinations and dislocations of the lamellar system of Model 3 (cf. TABLE 3.9).^[69] Panel (a) shows the snapshot at $\varepsilon = 0.64$, (b) shows the corresponding schematic of the dislocation, and (c) shows the corresponding loop Γ_M on the circle S^1 of the order parameter space M . In (b), the thick solid line indicates the density maxima of CN particles, and the dotted line indicates the density maxima of AL particles, which is equivalent to the density minima of CN particles. The ellipsoids indicate the layer angles pointing in the direction of the layer normal of density maxima of CN particles and of AL particles. The corresponding map of a-f points are shown in Panel (c).

付録 3.A Gauss 過程と Bayes 最適化

本章では Gauss 過程により目的関数の応答曲面を求め、Bayes 最適化と組み合わせることで効率的に予測の精度を高めた。ここで、Gauss 過程と Bayes 最適化のアルゴリズムを説明する。

Gauss 過程

汎関数空間に属するある関数 $f(x)$ の確率密度が平均関数 μ 、共分散関数（相関関数） $K(x, x')$ をもつ Gauss 分布、

$$P[f] \sim \exp \left[-\frac{1}{2} \int dx dx' (f(x) - \mu(x))^\dagger K(x, x')^{-1} (f(x') - \mu(x')) \right], \quad (3.28)$$

に従う時、そのような関数 $f(x)$ の集合を Gauss 過程という。 $f(x)$ を潜在関数という。共分散 $K(x, x')$ は第2章で説明した Gauss 模型における Green 関数 G_0 に相当し、Gauss 過程に従う関数 $f(x)$ の特性が共分散関数 $K(x, x')$ により規定される。例えば

$$\begin{aligned} K(x, x') &= \{K_{i,j}\} = k(x_i, x_j), \\ k(x_i, x_j) &= \theta_1 \exp \left[-\frac{(x_i - x_j)^2}{\theta_2} \right], \end{aligned} \quad (3.29)$$

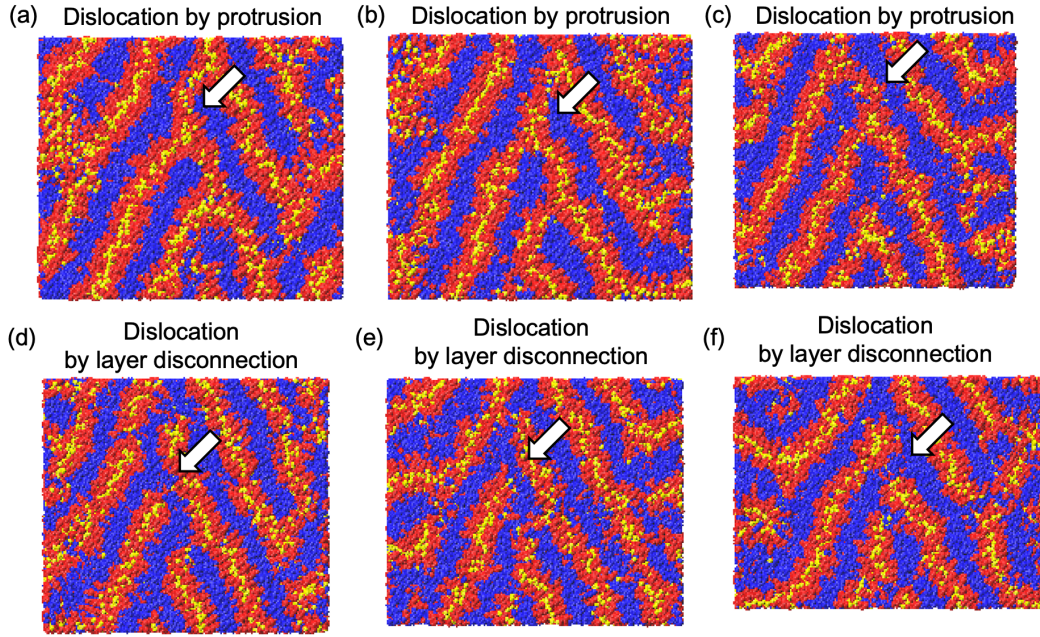


Fig. 3.14. Snapshots of dislocations of the symmetric and asymmetric force fields (cf. TABLE 3.13): (a) Model 4A, (b) Model 2, (c) Model 4B, (d) Model 3, (e) Model 4C, and (f) Model 4D. It should be noted that the head-tail symmetry ratio $r = 1.01, 1.23, 1.85, 1.96, 2.06,$ and 2.32 for (a), (b), (c), (d), (e), and (f), where $r = \epsilon_{\text{CN-CN}}/\epsilon_{\text{AL-AL}}$.^[69]

とカーネル関数 $k(x_i, k_j)$ を定める。ここで θ_1, θ_2 はハイパーパラメータとする。この時、近距離の相関しかもたないため、 x と x' の距離が近いほど $f(x)$ と $f(x')$ の相関が大きく、両者は近い値をとる。

Bayes 推論による確率過程の予測について考える。一般に、データ $\mathcal{D} = \{\mathbf{Y}, \mathbf{X}\}$ が与えられた時の点 (x_*, y_*) における予測値は

$$\mathbf{P}[y_* | x_*, \mathcal{D}] = \int df \mathbf{P}[y_* | x_*, \mathbf{X}, f] \mathbf{P}[f | \mathcal{D}], \quad (3.30)$$

で与えられる。ここで $\mathbf{P}[B|A]$ は B の A の元での条件付き確率を表し、 $\mathbf{P}[f|\mathcal{D}]$ はデータ \mathcal{D} が与えられた時の F の事後分布の確率過程である。 $\int df$ は汎関数積分を表す。一般の確率分布では Eq. 3.30 は可解ではないが、関数の確率分布が Gauss 分布に従う時は解析的に解くことができる。

今、Gauss 過程による予測値 (x_*, y_*) 及びデータ $\mathcal{D} = \{\mathbf{X}, \mathbf{Y}\}$ の同時分布関数を

$$\mathbf{P}[y_*, \mathbf{Y} | x_*, \mathbf{X}] = \mathcal{N}(0, \mathbf{K}), \quad (3.31)$$

とする。 $\mathcal{N}(\cdot)$ は Gauss 過程を表し、共分散関数を行列 \mathbf{K} は

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{x^*x^*} & \mathbf{K}_{x^*X} \\ \mathbf{K}_{x^*X} & \mathbf{K}_{XX} \end{pmatrix},$$

で表される。ここで $\mathbf{K}_{X,X}$ は各要素が $k[x, x']$ ($x \in X, x' \in X$) をとり、 \mathbf{K}_{x^*,x^*} は $k[x^*, x^*]$ をとり、 $\mathbf{K}_{x^*,X}, \mathbf{K}_{X,x^*}$ は各要素が $k[x^*, x]$ ($x \in X$ をとる。この時、条件付き確率分布である予測分布は

$$\mathbf{P}[y_* | x^*, \mathcal{D}] = \mathcal{N}(\mu^*, \sigma^*), \quad (3.32)$$

であり,

$$\begin{aligned}\mu^* &= \mathbf{K}_{x^*,X} \mathbf{K}_{X,X}^{-1} \mathbf{Y}, \\ \sigma^* &= \mathbf{K}_{x^*,x^*} - \mathbf{K}_{x^*,X} \mathbf{K}_{X,X} \mathbf{K}_{X,x^*},\end{aligned}\quad (3.33)$$

となる. これにより y_* の推定, 及び μ^* や σ^* の推定が可能となる.

Bayes 最適化

Bayes 最適化とは繰り返しの最適解探索において前述の Gauss 過程を用いて少ないサンプリング回数で効率的に最適解の推定を行う手法である. 探索には Gauss 過程で得られた μ や σ を用いた獲得関数により, 次のサンプリングデータの決定する. 獲得関数は, 最適解に近いところに高い評価を与える ”活用” と, まだ探索されていない領域に高い評価を与える ”探索” のバランスのとれた関数が望ましい. 獲得関数には Probability of improvement (PI), Expected of improvement (EI), Upper confidence bound (UCB) など様々な関数があるが, ここでは EI について説明する.

EI では次のステップのサンプリングデータが今までの最適値を改善する確率とどれだけ改善するかの改善量を掛け合わせた改善期待値を評価する. 今までの最適解を $f(x^*)$ とすると, 次のステップでの改善量 $I(x)$ は

$$\begin{aligned}I(x) &= \max [\mu(x) + \sigma(x)z - f(x^*), 0], \\ P(z) &= \mathcal{N}(0, 1),\end{aligned}\quad (3.34)$$

で与えられる. この時, 改善量 $I(x)$ の期待値 $EI(x)$ は分布関数 $\varphi(z)$ を用いて,

$$\begin{aligned}EI(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dz I(x) \varphi(z), \\ \varphi(z) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-z^2/2),\end{aligned}\quad (3.35)$$

で与えられる. 式変形により, 最終的に $EI(x)$ は

$$EI(x) = (\mu - f(x^*)) \Phi\left(\frac{\mu - f(x^*)}{\sigma}\right) + \sigma \varphi\left(\frac{\mu - f(x^*)}{\sigma}\right),\quad (3.36)$$

で与えられる. ここで $\Phi[z]$ は累積分布関数であり,

$$\Phi(z) = 1 - \int_z^{\infty} dz \phi(z),\quad (3.37)$$

で与えられる. この $EI(x)$ が最大になる点 x を次の探索点とする.

第4章 CGMDが示す特異粘弾性のスケーリングに基づくスメクチック液晶の座屈遷移モデル

4.1 第4章の概要

本章では代表的なスメクチック液晶材料である 4'-octyl-4-biphenylcarbonitrile, いわゆる 8CB の実際の微細構造に基づいて, CGMD によりスメクチック液晶の座屈不安定性を引き起こす支配要因を考察する. 本研究の CG 力場は, トポロジカル欠陥の発生を含む座屈特性を正確に記述するために最適化され, 検証されている. この力場を用いて CGMD シミュレーションを行うことにより, 高周波数振動領域における揺らぎによる特異粘弾性的な力学的挙動を明らかにし, 臨界座屈不安定性にどのように影響するかを検討する. 次に, シミュレーション結果を基に, 繰り込み群を用いて結合定数がひずみ速度とドメインサイズに依存するスケーリングモデルを構築する. このモデルは, 圧縮弾性率 B や座屈遷移の臨界ひずみ s_c などの物理量を, $10 \mu\text{m}, 10^{-1} - 10^7 \text{ s}^{-1}$ の時空間スケールまで予測することが可能である. 最後に, 既存の実験結果との整合性により本モデルを検証する.

4.2 第4章の背景と目的

本章では CGMD シミュレーションによるスメクチック液晶の微視的な座屈挙動解析について説明する. 前章で獲得した機械学習による多目的最適化した CGMD 力場を用いて, CGMD による座屈シミュレーションを行ったところ, スメクチック液晶は, 弾性と流体の両方の性質を持つ特異的な粘弾性挙動が明らかになった. このような特異的な粘弾性的挙動は第2章で説明した従来の連続体理論 (平均場近似) では十分に考慮されていない. したがって, スメクチック液晶の特異粘弾性特性を正確に再現するための変形理論の再構築が必要である.

これまで, スメクチック液晶の座屈不安定性に関しては, 弾性連続体モデルで扱った報告がほとんどである^[32-34]. 既往事例^[33]では, スメクチック液晶の弾性モデルが提案され, そのモデルを用いて, 層に垂直な方向に拡張歪を加えた場合の臨界座屈遷移が解析されている. 臨界ひずみ s_c が層と平行なセルサイズ L に依存し, $s_c \sim 1/L^2$ で表され, セルサイズ L が大きくなると, ひずみ s_c が小さくなることが示されている. このモデルでは, スメクチック液晶を均質な弾性媒体として扱っている. しかし, スメクチック液晶は均質ではなく分離した層で構成されており^[93-95], 各層の力学的・熱的揺らぎとの相関を考慮する必要がある. 別の事例^[95]では, q_x を波数ベクトル $\mathbf{q} = (q_x, q_z)$ の層の面内成分, L_x^p は層の面内相関長としたとき, 層揺らぎは無限波長極限 $1/q_x \gg L_x^p \sim 10 \text{ nm}$ では協同的に振る舞うと報告されている. 一方で, $1/q_x \sim L_x^p$

の短波長領域では、各層は無相関で独立に振る舞い、臨界歪み s_c は層数 N に依存することが示されている。従って、座屈モデルには臨界歪みの層数 N への依存性を考慮する必要がある。

また、座屈転移は臨界点 $s = s_c$ を持つので、平坦相から座屈相への臨界遷移とみなすことができる。このため、くりこみ群の方法^[26,27] やスケーリング法^[28,29] を用いて、臨界座屈遷移を解析することが可能である。既往研究事例^[96] では、グラフェンのような薄い弾性膜における座屈遷移のスケーリング理論が報告されており、熱揺らぎの短波長スケールを積分して結合定数にくり込む Wilson 流の繰り込み群の方法によって、弾性結合定数のスケール依存性が導出されている。また、別の事例^[12,13,97] は、スメクチック液晶の圧縮弾性率 B と曲げ弾性率 K のスケール依存性が異なる熱揺らぎのモード間の非線形結合に起因することを明らかにされ、繰り込み群の方法を用いて解析されている。また別の事例^[98] は、スメクチック液晶が熱揺らぎ以外のランダムノイズにさらされると、結合定数 B と K が既往文献^[12,13] とは異なるスケーリング則に従うことが指摘されている。

さらに、いくつかの研究は、周囲の流動場の影響を受けた場合における、スメクチック液晶の座屈不安定性に焦点を当てている^[23-25,99-103]。既往事例^[99] では、スメクチック液晶層と平行に流れるせん断流の下で平均場近似流動モデルを用いて座屈不安定性が研究され、流れによる座屈遷移の臨界流速が推定されている。一方、周囲の流れ場は揺らぎを抑制する効果もある^[25,102,103]。既往事例^[25] は、ネマチック相からスメクチック相への相転移点付近において、ネマチック液晶内において局所的に形成されたスメクチックドメインに対するせん断流の影響が調べられている。時間依存 Ginzburg-Landau 方程式 (TDGL 方程式)^[104] を用いて、せん断流動下における液晶の相関関数 $G(q)$ 、あるいは構造因子 $S(q)$ が計算され、大きな Deborah 数 $\dot{s}\tau > 1$ の場合は揺らぎが大きく抑制されることが見出されている。ここで \dot{s} はせん断速度、 τ は液晶の緩和時間である。また、歪み速度 \dot{s} に対する揺らぎの減少が、 $\dot{s}^{-2/3}$ に従うことが示されている。また、別の事例^[103] は、2次元の $O(2)$ モデルに対して、TDGL とモンテカルロシミュレーションを用いてせん断流下における秩序変数の相関関数 $G_{\theta\theta}$ が調べられ、せん断流の影響により秩序変数の揺らぎが抑制されることが明らかにされている。これらの報告では、せん断流による座屈不安定性の臨界挙動が主な関心事であるため、揺らぎの非線形効果は無視されている。したがって、これらのモデルでは、せん断流が誘起する項以外の結合定数は異常なスケーリング挙動を示さない。

上記のように、既存の報告では、スメクチック液晶の座屈遷移に弾性モデルや流体モデルが用いられている。しかし、以下の点でそれらが既存の理論や実験結果^[12,13,16,38-44] 及び本研究の CGMD シミュレーションの結果と対応していないことを本研究では発見した。主な相違点は、既存の理論や実験結果^[12,13,16,38-44] 及び我々の CGMD のシミュレーション結果において、スメクチック液晶が座屈遷移時に粘弾性挙動を示すこと、すなわち、弾性率 B と臨界ひずみ s_c がともにひずみ速度依存性を示すことである。前述の弾性体モデルでは、 B と s_c のひずみ速度依存性は見られない。流体モデルにおいても、既往研究では、周囲のせん断流による座屈不安定性に限られ、圧縮流や伸長流が座屈遷移に与える粘弾性的な影響については議論されていない。これは、熱揺らぎとの非線形結合を含む前述のスメクチック液晶の粘弾性モデル^[16,44] においても同様である。これは、粘弾性特性が発現する周波数領域でのスメクチック相の内部状態のダイナミクスを特定することが困難であることに一因があると考えられる。一方で、超音波周波数領域での振動は、前述のように様々な産業応用^[30,105-108] において実際に用いられる。このため、これまでの実験では説明が困難であった、スメクチック液晶の粘弾性臨界座屈遷移

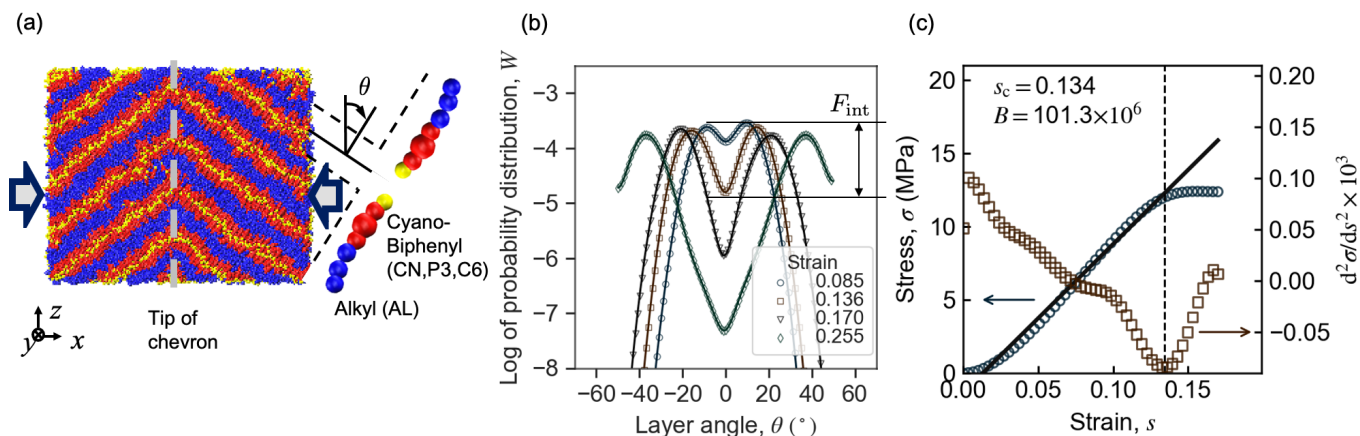


Fig. 4.1. (a) Schematic diagram of smectic A_d cell and its constituent 8CB molecule.^[109] A single molecule consists of a cyano-biphenyl group by three types of CG particles CN, P3, and C6, and an alkyl group by AL particles. Each layer consists of two sublayers to form the double-layered Sm-A_d phase. Molecules are aligned in the opposite directions in the two sublayers, where the weakly bound AL-AL pair is placed outside the layer and the strongly bound CN-CN pair is placed in the center of the layer. The definition of xyz coordinate of the system, that of layer angle θ , and that of chevron tip are also shown in the figure. (b) $W = \ln P$ in the buckling phase. The average layer angle θ_0 is defined by the layer angle corresponding to the maximum value of W . The interfacial free energy F_{int} is calculated by $F_{\text{int}} = W_{\text{max}} - W_{\text{min}}$, where W_{min} and W_{max} are the minima near $\theta = 0^\circ$ and maxima near $\theta = \pm\theta_0$, respectively. (c) Relation between stress σ and strain s : the empty circles represent s - σ curve, the empty squares represent s - $d^2\sigma/ds^2$, and the solid line represents the linear regression line of s - σ in the range of $s < s_c$. We define the compression modulus B as the slope of the linear regression line, and the critical strain s_c as s at the peak of s - $d^2\sigma/ds^2$ nearest to the peak of s - σ . The extracted values of B and s_c are shown in the figure.

をCGMDによりシミュレーションすることは重要な課題である。

本章では代表的なスメクチック液晶材料である4'-octyl-4-biphenylcarbonitrile, いわゆる8CBの実際の微細構造に基づいて, CGMDによりスメクチック液晶の座屈不安定性を引き起こす支配要因を考察する. 本研究のCG力場^[69]は, トポロジカル欠陥の発生を含む座屈特性を正確に記述するために最適化され, 検証されている. この力場を用いてCGMDシミュレーションを行うことにより, 超音波振動領域において, スメクチック液晶の層の内部構造の揺らぎを含む力学的挙動を明らかにし, 臨界座屈不安定性にどのように影響するかを検討する. 次に, シミュレーション結果を基に, 結合定数がひずみ速度とドメインサイズに依存するスケーリングモデルを構築する. このモデルは, 圧縮弾性率 B や座屈遷移の臨界ひずみ s_c などの物理量を, $10\ \mu\text{m}$, $10^{-1} - 10^7\ \text{s}^{-1}$ の時空間スケールまで予測することが可能である. 最後に, 既存の実験結果との整合性により本モデルを検証する.

4.3 CGMDによる座屈シミュレーション

4.3.1 シミュレーション方法

まず, 座屈の挙動を正確に記述するために最適化された8CBの粗視化力場^[69]を用いて, 座屈不安定性のCGMDシミュレーションを行う. CGMDシミュレーションにはGROMACS^[75]を,

分子の可視化にはVMD^[110]を用いる。Fig. 4.1 (a)に示すように、シミュレーションモデルはシアノビフェニル基とアルキル基を表す4つのCG粒子からなり、 xy 平面に単位長 L の周期を持つ N 層セルを構成する。各層は2層のサブレイヤーからなりスメクチックSm-A_d相を形成している。2つの層において分子は相対して配列し、弱い結合のAL-AL対は層の外側に、強い結合のCN-CN対は層の中央に配置されている。その結果、層間相互作用は層内相互作用よりも弱くなる。このことは、連続体モデルで予想される均質なバルク構造とは異なる。シミュレーションの条件は文献^[69]と同じである。y方向は固定境界条件、z方向はNPT条件で、x方向のひずみ速度 $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 - 28.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ でセルを圧縮する。圧縮開始時にSm-A_d相を維持するために、初期設定として約 10° の正弦波形状の層を配置する。次に、温度300 K、圧力 10^5 Pa で、Langevin熱浴を用いて、x、y方向の境界条件を固定し、結合時間1 fsでNPTアンサンブルで平衡化する。熱浴の制御条件は、秩序変数と拡散係数が既存の実験とシミュレーションの結果^[76,78,83,84]と一致するように決定する。圧力はweak coupling algorithm^[68]を用いたバロスタット(barostat)により、圧縮率 10^{-5} bar^{-1} 、結合定数1 nsで制御される。バロスタットの制御条件は、文献^[111,112]にあるサブミクロン厚のセルの液晶緩和時間 $\tau = 0.1 - 1 \mu\text{s}$ を再現するように決定した。平衡化後、セルをx方向に圧縮し、ひずみ速度 $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 - 28.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (例えば、 $L = 14 \text{ nm}$ のセルでは $2.5 - 40 \text{ nm}/\mu\text{s}$)で圧縮する。圧縮は $s = 0.20$ から 0.40 のひずみまで150から1500 nsかけて行い、応力-ひずみ関係や秩序変数の分布を推定する。

次に、スメクチック液晶の並進秩序パラメータ u と配向秩序パラメータ Q を定義する。スメクチック液晶は、前述のように、1次元の周期的な層構造を持つ複雑性流体であり、その各層は2次元の流体として振る舞う。スメクチック層の秩序変数として、平面状態からの変位場 $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ と定義する。ここで、 u_x と u_y は層の面内変位場、 u_z は層の面外変位場であり、ここでは u_x と u_y のアンサンブル平均のみを考慮し、揺らぎ成分を積分して除去する。 u_x と u_y のアンサンブル平均は層変形時のひずみに相当する。この時、 u_z はスメクチック液晶の唯一の有意な変位パラメータであり、一次元層構造の並進対称性を表す秩序変数と考えられる。以下、 u_z を u と呼ぶ。変形したスメクチック液晶の密度は秩序変数 u を用いて次のように記述される。

$$\rho[z] = \rho_0 + \rho_1 \text{Re} \exp[iq(z - u)], \quad (4.1)$$

ここで、 q は波数 $q = 2\pi/d$ 、 d は層間間隔である。また、層角度 θ は、

$$\theta = \sqrt{\left(-\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(-\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2}, \quad (4.2)$$

と定義される。さらに、配向秩序変数テンソル Q は

$$Q = \langle \mathbf{d} \otimes \mathbf{d} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \rangle = S \left(\mathbf{n} \otimes \mathbf{n} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \right), \quad (4.3)$$

と定義される。ここで、 $\langle x \rangle$ は x のアンサンブル平均を、 \mathbf{d} は分子主軸を表す。局所配向秩序パラメータ $Q(x, y)$ は、 x 、 y 方向に $0.2 \mu\text{m}$ 間隔で $\pm 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内で各領域について抽出する。スカラー配向秩序変数 S は Q の最大固有値から得られ、また、液晶のダイレクタ \mathbf{n} は対応する固有ベクトルから求めることができる。ダイレクタの z 軸とのなす角はSm-A相の場合は層角度 θ と一致する。Fig. 4.1 (b)は歪みが座屈相の時の、層角度 θ の分布 $P(\theta)$ の対数値 $W = \log P$

を表す。正負左右の W の極大値における層角度が平均層角度 θ_0 を表す。また、 $\theta = 0$ を軸に分布が正負対称になることから、層が圧縮されうねりが大きくなると、うねりの頂点であるシェブロン頂点 (chevron tip) を境界にして $\theta > 0$ の領域と $\theta \leq 0$ の領域にドメインが分かれる。そのため、シェブロン頂点付近にドメイン境界が形成される。そのドメイン境界の界面自由エネルギー F_{int} は $\theta = 0$ 付近の極小値 W_{min} と $\theta = \pm\theta_0$ 付近の極大値 W_{max} から $F_{\text{int}} = W_{\text{max}} - W_{\text{min}}$ が計算される。

次に、CGMDの結果から圧縮弾性率 B と臨界ひずみ s_c を抽出する手順を説明する。Fig. 4.1 (c) は応力 σ と歪み s の関係を表したもので、中抜きの丸は s - σ 曲線、中抜きの四角は s - $d^2\sigma/ds^2$ 、実線は $s < s_c$ の範囲でフィッティングした s - σ の直線回帰線を表している。この直線回帰線の傾きを圧縮弾性率 B とし、 s - σ 曲線のピークに最も近い s - $d^2\sigma/ds^2$ ピークにおける歪み s を臨界ひずみ s_c と定義する。

4.3.2 シミュレーション結果

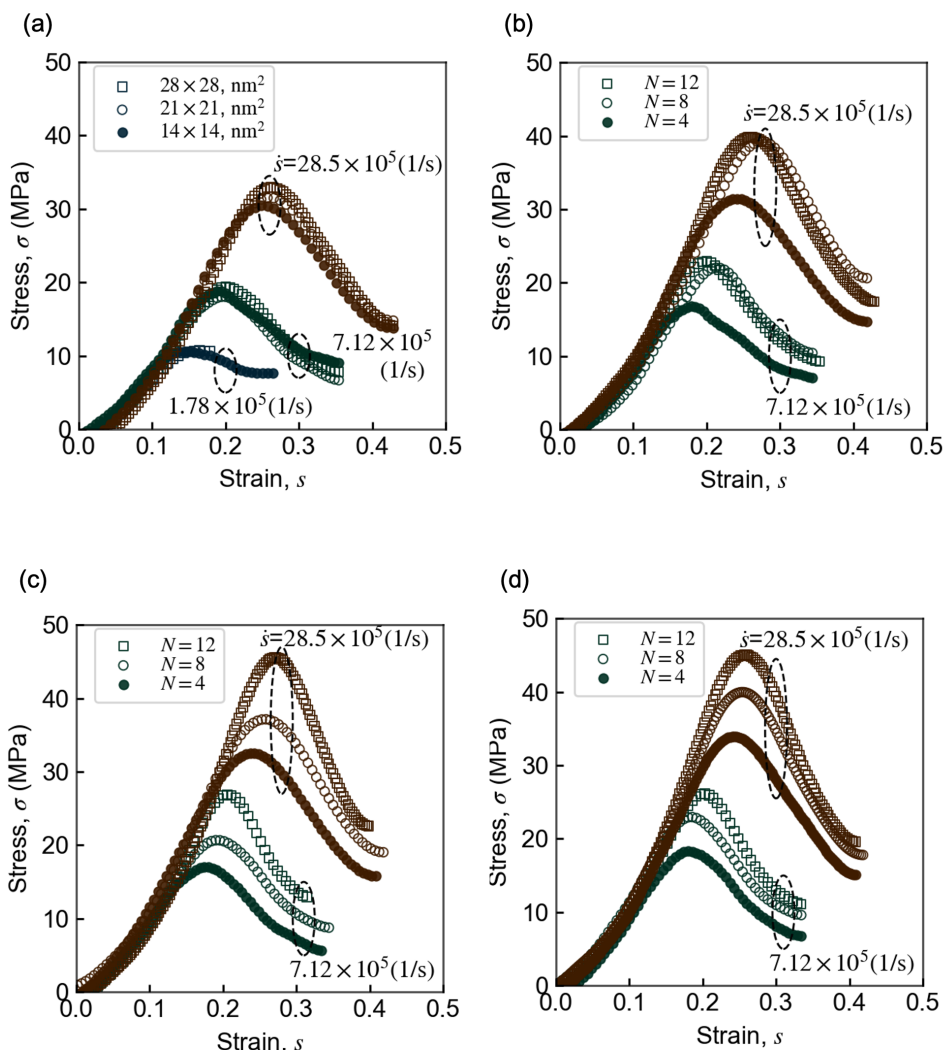


Fig. 4.2. Stress-strain curves of the smectic cells under the conditions of (a) $N = 4$, $L = 14, 21, 28$ nm, and $\dot{s} = 1.78 \times 10^5$ to 28.5×10^5 s^{-1} , and (b) $L = 14$ nm, (c) $L = 21$ nm, and (d) $L = 28$ nm for $N = 4, 8, 12$, and $\dot{s} = 7.12 \times 10^5$ to 28.5×10^5 s^{-1} , where N indicates the number of layers, L indicates the unit cell size, and \dot{s} indicates the strain rate.^[109]

4.3.2.1 応力-歪み関係

Fig. 4.2 は、 y 方向に固定境界条件、 z 方向に自由 NPT 境界条件を設定し、 x 方向に圧縮した場合の応力-ひずみ関係を示したものである。応力-ひずみ曲線は、歪みが小さいときは歪みが増すにつれて応力も増し、弾的な性質を示す。Fig. 4.2 (a) より、応力-ひずみ関係のセルサイズ依存性は小さく、各サイズの臨界ひずみ s_c はほぼ同じであることがわかる。一方、応力-ひずみ曲線は、ひずみ速度依存性が大きい。ひずみ速度が大きくなると、曲線は特異的な粘弾的な挙動を示し、臨界点付近でオーバーシュートしている。また、Figs. 4.2 (b), (c), (d) より、応力-歪み関係は層数 N に強く依存していることがわかる。このように、上記の CGMD の結果から、

応力-ひずみ関係および臨界ひずみ s_c はセルサイズ L にはあまり依存せず、ひずみ速度 \dot{s} と層数 N に依存することがわかる。この結果は、臨界歪み s_c が $s_c \sim q_c^2 \sim 1/L^2$ というセルサイズ依存性を持つ従来モデルとは大きく異なる。液晶のような緩和時間の遅いソフトマターでは、秩序変数と外部刺激が非線形に結合しているため、ひずみ速度が緩和周波数に近づくと、応力-ひずみ関係は特異的な粘弾性的挙動を示すようになる。従来の連続体モデル^[32,33]では、この依存性が考慮されていない。また、ひずみ速度 $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ での臨界応力 $\sigma_c = 10^7 \text{ Pa}$ のCGMDによる推定値は、理論値 $\sigma_c \sim 10^4 \text{ Pa}$ ^[10,11] よりはるかに大きい。また、圧縮弾性率はCGMDにより $B \sim 10^8 \text{ Pa}$ と見積もられ、実験値 $B = 10^6\text{-}10^7$ ^[9] の10-100倍である。そこで、4.5.2節でスケーリング理論を用いて、臨界応力 σ_c と圧縮弾性率 B を実験条件の時空間スケールに外挿する。

4.3.2.2 層角度のひずみ速度依存性

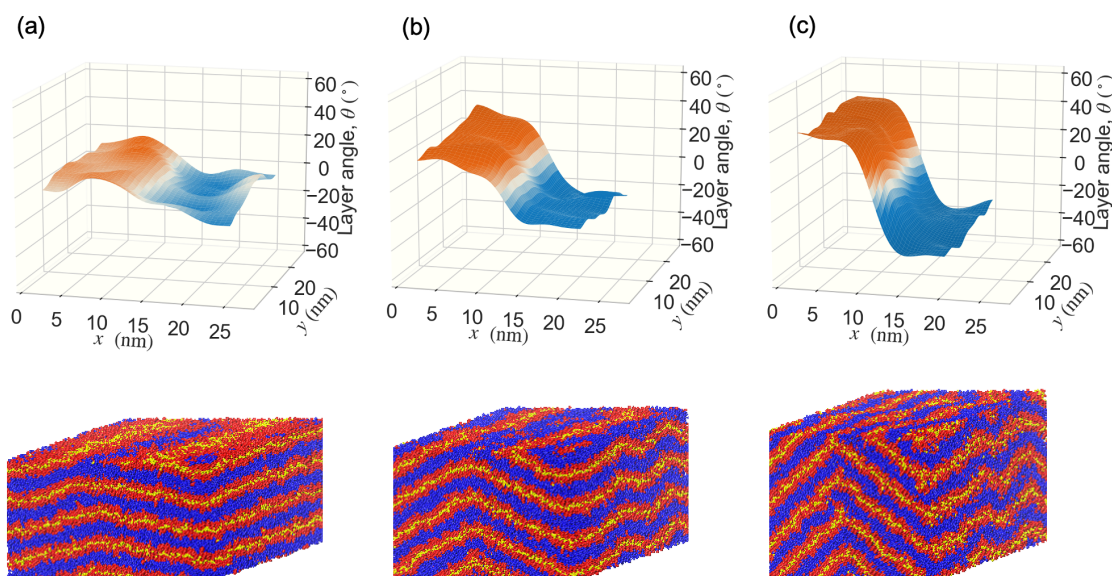


Fig. 4.3. Distributions of layer angle and the corresponding snapshots of buckling states of the four-layered cell of $L = 28 \text{ nm}$ compressed at lower strain rates of $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, when the strains are $s =$ (a) 0.085, (b) 0.17, and (c) 0.255, respectively.^[109]

次に、層角のひずみ速度依存性を説明する。Fig. 4.3 と Fig. 4.4 はそれぞれ、単位セルサイズ $L = 28 \text{ nm}$ の4層セルを低歪み速度と高歪み速度で圧縮したときの、層角度の分布とそれに対応する座屈状態のスナップショットである。低歪み速度の場合、圧縮初期は Figs. 4.3 (a) のように初期形状を保ち、ひずみが $s > s_c$ ($s_c = 0.085 - 0.17$) を超えると Fig. 4.3 (b) のように平坦相から座屈相に遷移することがわかる。さらに歪みが大きくなると、Fig. 4.3 (c) に示すようにシェブロン状に変形する。一方、高歪み速度の場合、Fig. 4.4 からわかるように、歪み速度が低い場合に比べ、圧縮が誘起する流れ（以下、圧縮誘起流）により層のうねりが抑制されていることがわかる。この場合、歪みが $s = 0.085 - 0.171$ の範囲では、セルは平坦相のままである。さらに、Fig. 4.3 (c) に示すように、低歪み速度の場合、 $L = 28 \text{ nm}$ においてうねりのドメインサ

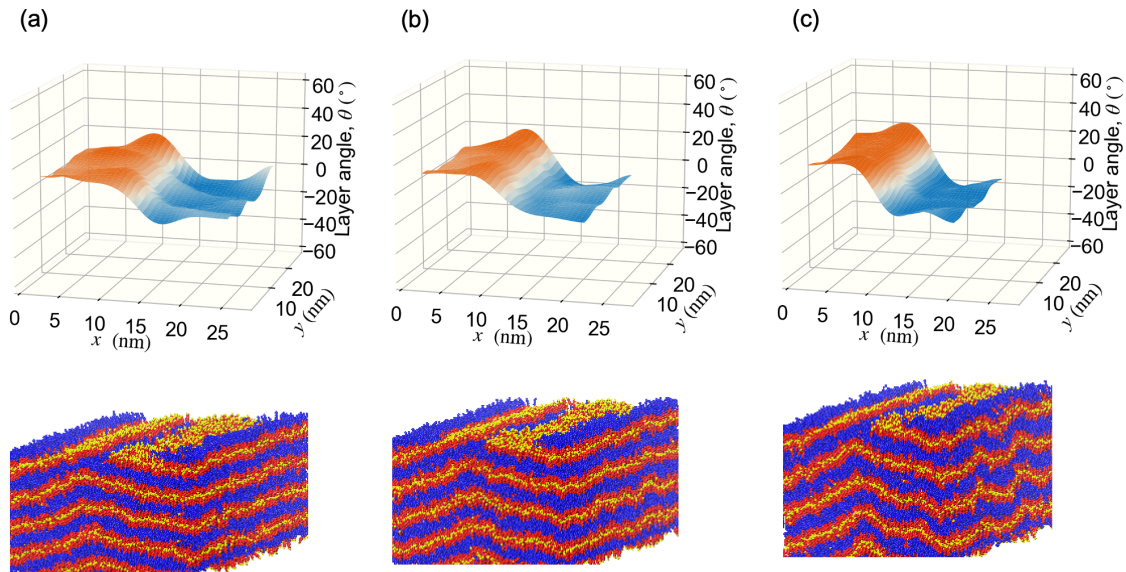


Fig. 4.4. Distributions of layer angle and the corresponding snapshots of buckling states of the four-layered cell of $L = 28$ nm compressed at higher strain rates of $\dot{s} = 28.5 \times 10^5$ s $^{-1}$, when the strains are $s =$ (a) 0.085, (b) 0.17, and (c) 0.255, respectively.^[109]

イズは x 方向では $L_x^p = L$ であり, y 方向では $L_y^p = L/2$ である. 一方, $L = 14$ nm と 21 nm の場合は, 図には示していないが, ドメインサイズは $L_y^p = L$ となり, ユニットセルサイズと一致する. この傾向は高歪み速度の場合も低歪み速度の場合と同様である. Fig. 4.5 は Figs. 4.3 及び 4.4 の層角度分布について, 層角度 θ を x 軸とする, θ の確率密度の Log プロットである. (a) は $s = 1.78 \times 10^5$ s $^{-1}$ で圧縮した場合であり, (b) は歪み速度 $s = 28.5 \times 10^5$ s $^{-1}$ で圧縮した場合である. また, Fig. 4.6 は Fig. 4.5 から計算した平均層角度 θ_0 及び界面自由エネルギー F_{int} の歪み s 依存性である. 応力-歪み曲線から抽出した臨界歪み s_c を合わせて付記した. 平均層角度 θ_0 は臨界歪みを超えた座屈相において, 歪みと $\theta_0 - s$ の線形関係が見られる. 一方, 界面自由エネルギー F_{int} は正弦波的な変形からシェブロン形状の変形になるに従って増加し, シェブロン形状になると, ドメイン境界が安定し, F_{int} が一定になる. 以上から, 応力-歪み関係から求めた臨界歪み s_c 以上の場合の座屈相においては, シェブロン頂点付近にドメイン境界が形成され, 各ドメインは平均層角度 $\pm\theta_0$ を中心に分布する. また, 臨界歪み $s = s_c$ 付近では θ_0 は歪み s と線形関係があることがわかる.

4.3.2.3 層角度分布の層数依存性

前述のように, CGMD で計算される応力-歪み関係は, セルサイズ L には依存せず, 層数 N に依存する (Fig. 4.2 (c), (d) 参照). 層数が $N = 4$ から $8, 12$ と増加するにつれて, 臨界ひずみ s_c , 臨界応力 σ_c ともに増加する. このため, 従来の連続体モデルによる推定は, 本研究の CGMD の結果と整合しない. この原因を理解するために, 4 層および 8 層のセルの各層の層角分布を調べる. Fig. 4.7 は, 歪み $s = 0.253$, セルサイズ $L = 14$ nm のときの変形のスナップショットである. 各層のシェブロン先端の位置は中抜きで示した. 4 層セルの場合, 各層のシェブロン

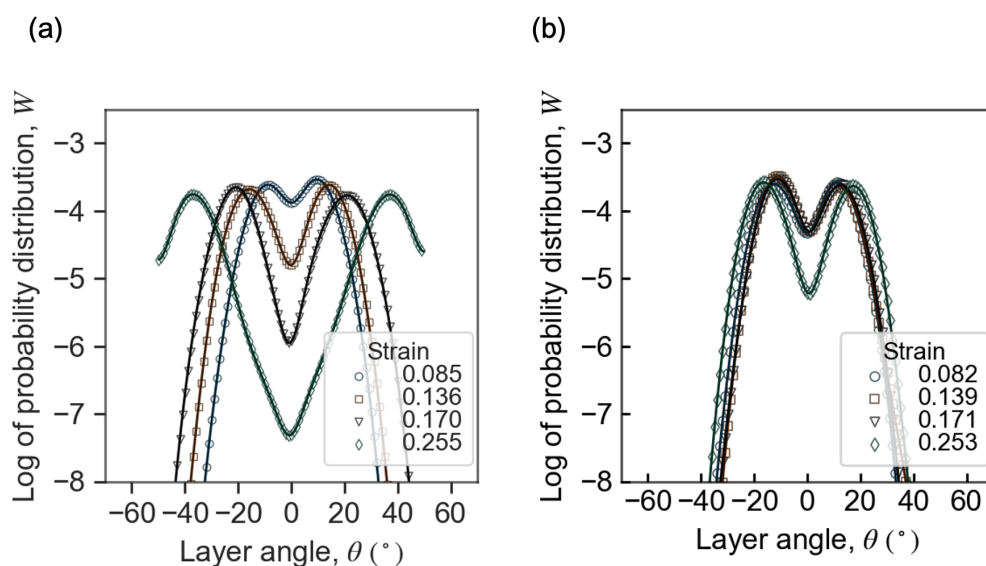


Fig. 4.5. Strain dependence on the layer angle distribution of a four-layer cell of $L = 28 \text{ nm}^{[109]}$ under the conditions of (a) $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and $s = 0.085\text{-}0.255$, and (b) $\dot{s} = 28.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ and $s = 0.082\text{-}0.253$, respectively.

先端は z 方向に一様に分布し、その x 座標は同じ位置にある。一方、8層セルでは、各層のシェブロン先端は z 方向に正弦波状に分布していることがわかる。このことは、 z 方向の周期的な単位長が十分長い場合、各層が協調して座屈することが困難であることを示唆している。Fig. 4.8は、4層構造セルの各層の層角度平面分布の等高線図を示す。圧縮条件は $\dot{s} = 7.12 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ で、臨界ひずみは $s = 7.12 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ である。平坦相では $\theta = \pm 15^\circ$ の小領域が各層にランダムに分布し、大きさも異なる (Fig. 4.8(a), (c), (e)) のに対し、座屈相では各層の領域境界が x 方向中央付近で同じ位置にある (Fig. 4.8(b), (d), (f))。このように、平坦相では各層が協調して座屈することが困難であるが、8層セルではそれがより顕著になる。Fig. 4.9は、4層セルと同じ圧縮条件下での8層セルの各層の層角度平面分布の等高線図である。Fig. 4.9(a), (c), (e)に示すように、平坦相では $s = 0.171$ で層角分布が層ごとに異なり、座屈相では $s = 0.253$ においても Figs. 4.9(b), (d), (f) のように層ごとに領域境界が異なることがわかる。これは、層数の増加により協調的な座屈が難しくなっていることを示す。

4.3.3 座屈シミュレーションのまとめ

CGMDシミュレーションにより、座屈遷移の臨界ひずみ s_c は、ひずみ速度 \dot{s} が液晶の緩和周波数 $f = 10^6\text{-}10^7 \text{ s}^{-1}$ と同じ範囲にある場合に、強く依存することが明らかになった。また、応力-歪み曲線、圧縮弾性率 B 、層角度 θ もこの周波数領域で強い歪み速度依存性を持つ。これは、スメクチック液晶が複合流体であり粘性と弾性を併せ持つことに起因し、特異的な挙動を示すと考えられる。さらに、この周波数領域では、層間の協調座屈が起こりにくく、臨界ひずみ s_c は層数 N に大きく依存する。従来のスメクチック液晶の弾性モデル^[32,33]では、これらの効果が考慮されておらず、この依存性を説明することができない。そのため、臨界ひずみ s_c のひず

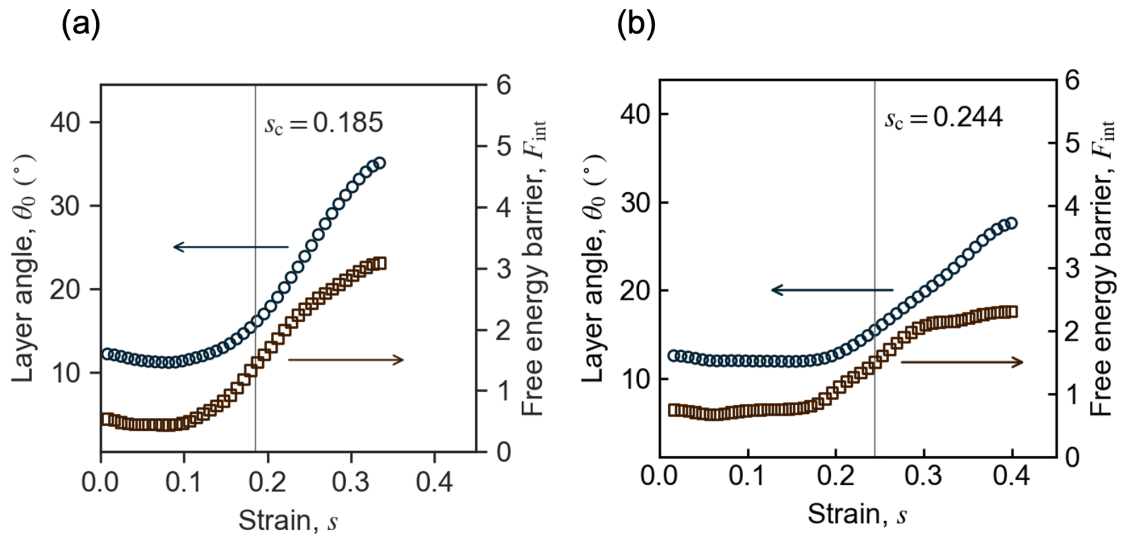


Fig. 4.6. Strain dependence of the layer angle distribution and interfacial energy of a four-layered cell with $L = 28$ nm under the conditions of (a) $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{s} = 28.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.^[109] The critical strain s_c is added in each figure.

み速度 \dot{s} と層数 N 依存性を説明できる新しいモデルが必要である。一方、CGMD から計算された臨界応力 σ_c と圧縮弾性率 B は、既存の実験値^[10,11] よりはるかに大きい。これは、圧縮の周波数範囲がシミュレーションと実験とで異なるためである。そこで、スケーリング理論に基づき、実験に対応した周波数領域での臨界応力 σ_c と圧縮弾性率 B を推定し、実測との整合性を確認する。以下の節で、これらの点について述べる。

4.4 スメクチック液晶の粘弾性座屈遷移モデル

前節で述べたように、歪み速度 \dot{s} を周波数に換算した時にその周波数がスメクチック液晶の緩和周波数に近い周波数領域では、ひずみ速度 \dot{s} が大きくなるにつれて、臨界ひずみ s_c が増加する (Fig. 4.2 参照)。第2章 2.3 節で説明した従来の LdG モデル^[32] の自由エネルギーは歪み速度に依存しないため、Fig. 4.2 に示す特異的な粘弾性特性を説明できない。また、第2章 2.5 節で説明した複素弾性率モデル^[45] においても、うねりの非線形性は熱揺らぎとの結合としてとりいれられ、流れ場との結合は考慮していない。本節では、スメクチック液晶の特異粘弾性挙動を説明する新たな座屈遷移モデルを導出する。また、臨界歪み s_c 、圧縮弾性率 B 、相関長 (ドメインサイズ) L_x^p が満たすべき、歪み速度 \dot{s} 、セルサイズ L 、層数 N に対するスケーリング則を求める。

4.4.1 座屈誘起流による特異粘弾性モデル

本節では、LdG モデルに揺らぎの効果を取り込み、メゾスケールのスメクチック液晶の動的挙動を記述するモデルを構築する。これは、既往文献^[25] に記載されたせん断流中のスメクチック

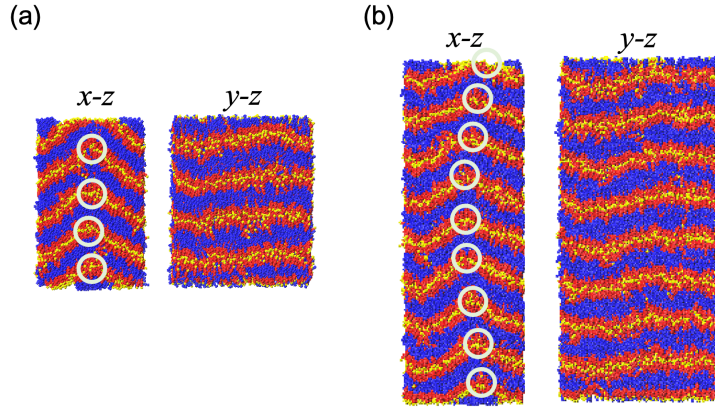


Fig. 4.7. Deformation of (a) the four-layered and (b) eight-layered cells at $s = 0.253$ with $L = 14$ nm and $\dot{s} = 7.12 \times 10^5$ s $^{-1}$.^[109] The locations of the chevron tips on each layer are indicated by empty circles.

ク液晶の揺らぎモデルを一般的な速度勾配テンソルを持つ流れに適用したもので、本論文におけるスメクチック液晶のメソスケールの動的挙動を記述する基本モデルである。

流動を考慮しないスメクチック液晶の動的モデル

最初に揺らぎや流動を考慮しない場合の動的モデルを説明する。以下、簡単のため系を x - z 軸をもつ2次元とし、 x 軸を層に平行な方向、 z 軸を層に垂直な方向とする。de Gennes はスメクチック液晶の自由エネルギーを2.1節で述べたスメクチック液晶の秩序変数である変位 u を用いて

$$F = \frac{1}{V} \int_{x \in V_d} dx dz f, \quad (4.4)$$

$$f = \frac{1}{2} B \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_z}{\partial x} \right)^2 \right)^2 + \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} \right)^2,$$

と定式化した。ここで f は自由エネルギー密度であり、 x, y 軸は層に平行方向に z 軸は層に垂直方向に設定する。 B は層に垂直方向の圧縮弾性率であり、 K は曲げ弾性率であり、 V は系の体積である。層法線方向の圧縮弾性エネルギーを表す第一項では、 u_z の z 方向の平衡状態からの変位として $\partial u_z / \partial z$ の代わりに $u_{zz} = \partial u / \partial z - 1/2 (\partial u / \partial x)^2$ が用いられている。これは u_{zz} がスメクチック層のグローバルな回転に対して不変であるためである。静的な挙動は自由エネルギーを最小することで得られ、以下の Euler-Lagrange 方程式で表される。

$$g = -\frac{\delta F[\phi]}{\delta \phi} = -\sum_{\alpha \in \mathcal{D}} \sum_{i=0}^{N_\phi} (-1)^i \partial_\alpha^i \frac{\partial f}{\partial (\partial_\alpha^i \phi)} = 0. \quad (4.5)$$

ここで、 $\mathcal{D} = \{x, z\}$ 、 N_ϕ は F における $\nabla^i \phi$ の i の最大次数であり、 $\partial_\alpha = \partial / \partial \alpha$ を表す。 g は自由エネルギー密度 F の一般化力密度 (generalized force density) であり次のように与えられる。

$$g = B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K \frac{\partial^4 u}{\partial x^4} - B \left[\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) + 2 \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial z} \right) - \frac{3}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \right]. \quad (4.6)$$

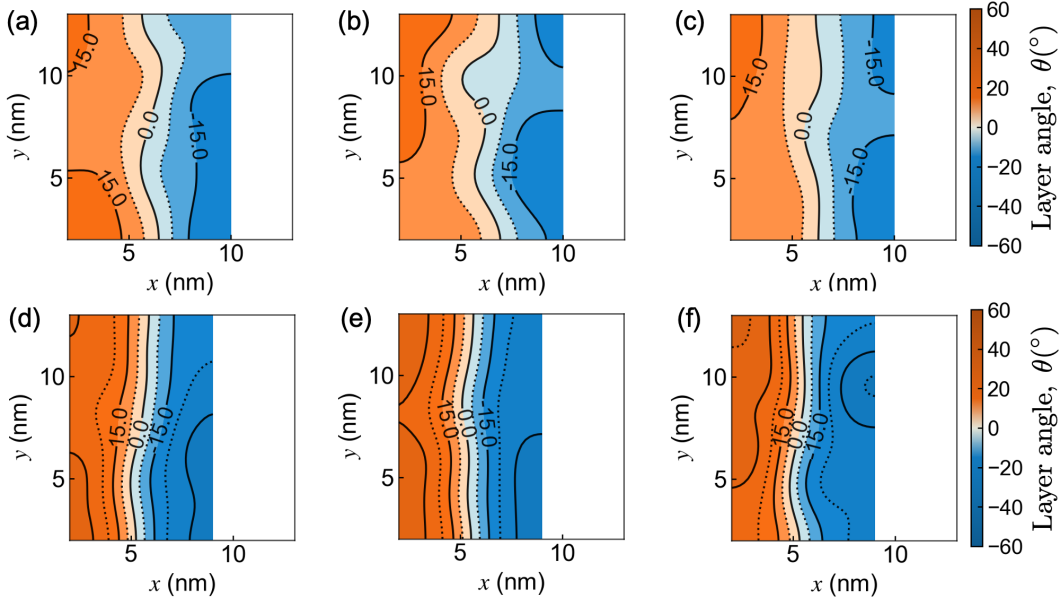


Fig. 4.8. Layer angle distributions of (a), (d) 1st, (b), (e) 2nd, and (c), (f) 3rd layer in the four-layered cell at strains of (a), (b), (c) $s=0.171$ and (d), (e), (f) $s=0.253$, respectively.^[109] The cell with $L = 14$ nm is compressed with $\dot{s} = 7.12 \times 10^5$ s⁻¹. The contour lines of $\theta = 0^\circ$ and $\theta = \pm 15^\circ$ are labelled to represent the domain boundaries.

また、揺らぎを考慮しない場合の系の動力学の挙動は以下の異方性の流体方程式で表される。

$$v_z = \frac{\partial u_z}{\partial t}, \quad (4.7)$$

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \sum_{\alpha \in \mathcal{D}} \frac{\partial \sigma_{z\alpha}}{\partial \alpha} + \sum_{\alpha \in \mathcal{D}} \sum_{\beta \in \mathcal{D}} \eta_{z\alpha\beta} \frac{\partial^2 v_z}{\partial \alpha \partial \beta},$$

ここで $\mathcal{D} = \{x, z\}$ であり、 v_z は流速、 ρ は密度、 $\eta_{z\alpha\beta}$ は異方性粘性係数である。Eq. 4.7 の第2式の右辺の第1項は非散逸的な項であり、第2項は散逸的な項である。 $\beta = \delta = x$ の粘性率のみを考える場合、 $\eta_{zxzx} = \eta_3$ であり、Harvard 表記でいう η_3 に一致する。また、 $\sigma = \{\sigma_{\alpha\beta}\}$ ($\alpha \in \mathcal{D}$, $\beta \in \mathcal{D}$) は応力テンソルであり、 $\sigma_{z\beta}$ は $u_{z,\beta} = \partial u_z / \partial \beta$ の共役として以下の F の汎関数微分で与えられる。

$$\sigma_{zz} = \frac{\delta F}{\delta u_{z,z}} = B \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right), \quad (4.8)$$

$$\sigma_{zx} = \frac{\delta F}{\delta u_{z,x}} = -K \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) - B \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right).$$

これより、一般化力密度 g と応力テンソル σ の間に

$$g = \sum_{\alpha \in \mathcal{D}} \frac{\partial \sigma_{z\alpha}}{\partial \alpha}, \quad (4.9)$$

の関係がなりたつため、Eq. 4.7 の第2式の右辺の第1項は一般化力密度 g に等しい。また、非圧縮条件

$$\sum_{\alpha \in \mathcal{D}} \frac{\partial v_z}{\partial \alpha} = 0, \quad (4.10)$$

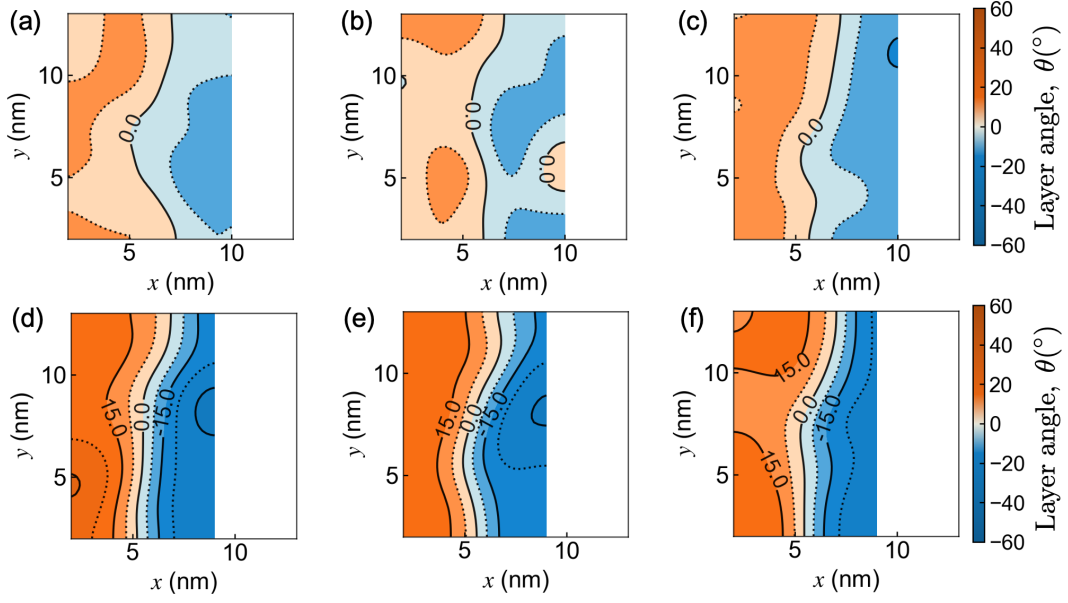


Fig. 4.9. Layer angle distributions of (a), (d) 2nd, (b), (e) 4th, and (c), (f) 6th layer in the eight-layered cell at strains of (a), (b), (c) $s=0.171$ and (d), (e), (f) $s=0.253$, respectively.^[109] The cell with $L = 14$ nm is compressed with $\dot{s} = 7.12 \times 10^5$ s⁻¹. The contour lines of $\theta = 0^\circ$ and $\theta = \pm 15^\circ$ are labelled to represent the domain boundaries.

を課す.

$\partial v_z / \partial t = 0$ の定常状態を考える. 秩序変数 u_z を u と記す. また, 粘性係数として η_3 のみを考え, $\beta = \delta = x$ とする. この時, Eq. 4.7 は

$$\left(\eta_3 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \frac{\partial}{\partial t} u = g[u], \quad (4.11)$$

となり, 形式的に

$$\frac{\partial}{\partial t} u = \left(\eta_3 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^{-1} g[u], \quad (4.12)$$

とかける. x, z 軸に対応する波数を $\mathbf{q} = (q, k)$ とすれば, Eq. 4.12 の Fourier 変換は u の Fourier 係数を $\tilde{u}_{q,k}$ とし, g の線形部のみ Fourier 係数 $\tilde{g}_{q,k} = -(Bk^2 + Kq^4) \tilde{u}_{q,k} = -\Gamma_{q,k} \tilde{u}_{q,k}$ を用いると,

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{u}_{q,k} = -\frac{Bk^2 + Kq^4}{\eta_3 q^2} \tilde{u}_{q,k}, \quad (4.13)$$

となる. これより, 系の減衰時定数はモード $\mathbf{q} = (q, k)$ に依存し,

$$\tau_{q,k} = \frac{\eta_3 q^2}{Bk^2 + Kq^4}, \quad (4.14)$$

で与えられる.

座屈誘起流による特異粘弾性モデルの基礎方程式

以上のように, 系が変形を伴わない場合は系の動的挙動は Eq. 4.7 で与えられるが, 変形を伴う場合は, 修正が必要となる. 今, 変形による変形勾配テンソルを \mathbf{S} , 変形速度勾配テンソル

を \dot{S} とすると、点 $\mathbf{r} = (x, z)$ は $\delta\mathbf{r} = \mathbf{S}\mathbf{r}$ だけアフィン変形をし、 $\mathbf{V} = (V_x, V_z) = \dot{\mathbf{S}}\mathbf{r} + (0, v_z)$ の流速をもつ。特に変形の周波数が液晶の周波数 $\tau_{q,k}^{-1}$ と同程度である場合は、秩序変数である層の変位 u は減衰する前に移流して保存する。このため、Eq. 4.7 に移流項を追加する必要がある。また内部の変形速度をグローバルな変形勾配テンソル \mathbf{S} 、及び変形速度勾配テンソル $\dot{\mathbf{S}}$ で表したため、削減した自由度は揺らぎ h として方程式に追加する必要がある。以上を考慮すると、変形を伴う場合のスメクチック液晶の動力学を表す Eq. 4.12 の拡張モデルは Langevin 系の場の理論で以下のように与えられる。

$$\frac{\partial}{\partial t}u + V_x \frac{\partial}{\partial x}u + V_z \frac{\partial}{\partial z}u = \left(\gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right)^{-1} g[u, \mathbf{S}] + h. \quad (4.15)$$

尚、本節以下、粘性係数を $\gamma = \eta_3$ で表す。また、その Fourier 変換は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\tilde{u}_{q,k} + i(\tilde{V}_q q + \tilde{V}_k k)\tilde{u}_{q,k} &= -\mu_{q,k}\Gamma_{q,k}[\mathbf{S}]\tilde{u}_{q,k} + \tilde{h}_{q,k}, \\ \mu_{q,k} &= \frac{1}{\gamma q^2}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

で与えられる。 $\tilde{u}_{q,k}$, \tilde{V}_q , \tilde{V}_k , $\tilde{h}_{q,k}$ はそれぞれ u , V_x , V_z , h の Fourier 係数である。 $\mu_{q,k}$ は Onsager の運動学的係数 (kinetic coefficient) である。揺らぎ $\tilde{h}_{q,k}$ は第2種揺動散逸定理より

$$\langle \tilde{h}_{q,k}\tilde{h}_{q',k'} \rangle = 2\mu_{q,k}\delta(q+q')\delta(k+k'), \quad (4.17)$$

を満たす。以上の導出から分かる通り、Eqs. 4.15, 4.16 は変形勾配テンソル $\dot{\mathbf{S}}$ に依存する非散逸の移流項と、変形テンソル \mathbf{S} に依存する散逸項との競合過程を表現できる。変形テンソル \mathbf{S} 及び変形勾配テンソル $\dot{\mathbf{S}}$ の両方に依存する点で、特異粘弾性を表現するモデルといえる。

次に具体的に、2次元の xz 空間に埋め込まれたスメクチックセルを考える。ひずみ速度ベクトル $\dot{\mathbf{s}}$ は次式で与えられる。

$$\mathbf{ds}/dt = (\dot{s}_x, \dot{s}_z) = (-\dot{s}, \dot{s}). \quad (4.18)$$

ここで t は時間であり、 $\dot{s} = ds/dt$ である。Poisson 比 $\nu = 1$ とした。高ひずみ速度では、面外変位場 u は面内のディレクタ \mathbf{n} が平衡に達する前に $u(x, z, t + \delta t) = u(x - \dot{s}_x x \delta t, z - \dot{s}_z z \delta t, t)$ として移動する。物質微分を用いると、変位場 u の流体力学的運動方程式は Eq. 4.15 から時間領域 Ginzburg-Landau 方程式に従う。

$$\left(\eta_3 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \dot{s}_x x \frac{\partial}{\partial x} + \dot{s}_z z \frac{\partial}{\partial z} \right] u = g + h. \quad (4.19)$$

ここで g は 2.3.2 節の Eq. 2.19 で定義された一般化された熱力学的力場密度であり、 $\dot{s}_x x \frac{\partial}{\partial x} + \dot{s}_z z \frac{\partial}{\partial z}$ は移流項である。 h は層内のランダム揺らぎを表し、Markov-Gauss 性をもつ。以下 g として非線形項は摂動として結合定数に繰り込むため、線形項のみを考える。このとき、移流項は Fourier 変換により

$$\begin{aligned} \dot{s}_x x \frac{\partial}{\partial x}u + \dot{s}_z z \frac{\partial}{\partial z}u &\rightarrow -\dot{s}_x \frac{\partial}{\partial k}(k\tilde{u}_{q,k}) - \dot{s}_z \frac{\partial}{\partial q}(q\tilde{u}_{q,k}), \\ &= -\dot{s}_x k \frac{\partial}{\partial k}(\tilde{u}_{q,k}) - \dot{s}_z q \frac{\partial}{\partial q}(\tilde{u}_{q,k}), \end{aligned} \quad (4.20)$$

と変換される．等号は非圧縮条件 $\dot{s}_x + \dot{s}_z = 0$ を用いた．これより，Eq. 4.19 の Fourier 変換は次のように表される．

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial t} - \dot{s}_x q \frac{\partial}{\partial q} - \dot{s}_z k \frac{\partial}{\partial k} \right] \tilde{u}_{q,k} &= \mu_{q,k} \tilde{g}_{q,k} + \tilde{h}_{q,k}, \\ \left[\frac{\partial}{\partial t} - \dot{s}_x q \frac{\partial}{\partial q} - \dot{s}_z k \frac{\partial}{\partial k} \right] \tilde{u}_{q,k} &= -\mu_{q,k} (Bk^2 + Kq^4 - \Delta q^2) \tilde{u}_{q,k} + \tilde{h}_{q,k} \\ &= -\mu_{q,k} \tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} \tilde{u}_{q,k}, \\ \mu_{q,k}^{-1} &= \gamma q^2, \end{aligned} \quad (4.21)$$

ここで $\tilde{u}_{q,k}$, $\tilde{g}_{q,k}$, and $\tilde{h}_{q,k}$ は波数 $\mathbf{q} = (q, k)$ の揺らぎモードの Fourier 係数を表す． $\mu_{q,k}$ は運動学的係数 (kinetic coefficient) いわゆる Onsager 係数である． $\tilde{G}_{q,k}^{(0)}$ をフローがない場合の相関関数として， $\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} = 1/\tilde{G}_{q,k}^{(0)}$ でありフローがない場合の頂点関数と呼ぶ．また，第2種揺動散逸定理によれば，ランダムゆらぎ h は，その分散は以下のように表現される．

$$\langle \tilde{h}_{q,k} \tilde{h}_{-q,-k} \rangle = 2\mu_{q,k}. \quad (4.22)$$

ここで $\langle A \rangle$ は物理量 A のアンサンブル平均である． $k_B T = 1$ とする． k_B は Boltzmann 定数， T は絶対温度である．

流動がない場合，Eq. 4.21 より

$$\tilde{u}_{q,k}(t) = \int_0^t dt' \exp[-(t-t')\mu_{q,k}\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}] h(t'), \quad (4.23)$$

から，緩和時間 $\tau_{q,k}$ は次式で与えられる．

$$\tau_{q,k} = \frac{1}{\mu_{q,k}\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}} = \frac{\gamma q^2}{Bk^2 + Kq^4 - \Delta q^2}. \quad (4.24)$$

また，Eq. 4.21 に $\tilde{u}_{q,k}$ を乗じ，時間で積分すると， $t \rightarrow \infty$ の定常状態で，

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{q,k}^{(0)} = \langle \tilde{u}_{q,k}(t)^2 \rangle &= \int_0^t dt' \int_0^{t''} dt'' \exp[-(2t-t'-t'')\mu_{q,k}\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}] \times \langle h(t') h(t'') \rangle \\ &\rightarrow \frac{2\mu_{q,k}}{2\mu_{q,k}\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}} = \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}}, \end{aligned} \quad (4.25)$$

より， $\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} \tilde{G}_{q,k}^{(0)} = 1$ が再現する．流動を受ける場合の頂点関数を Eq. 4.21 より

$$\tilde{\Gamma}_{q,k} = \tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} - \mu_{q,k}^{-1} \dot{s}_x q \frac{\partial}{\partial q} - \mu_{q,k}^{-1} \dot{s}_z k \frac{\partial}{\partial k}, \quad (4.26)$$

と定義すると，流動がない場合の導出と同様にして相関関数 $\tilde{G}_{q,k} = \langle \tilde{u}_{q,k} \tilde{u}_{-q,-k} \rangle$ が満たす次式が導かれる [23–25, 103]．

$$\left[\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} - \mu_{q,k}^{-1} \dot{s}_x q \frac{\partial}{\partial q} - \mu_{q,k}^{-1} \dot{s}_z k \frac{\partial}{\partial k} \right] \tilde{G}_{q,k} = 1. \quad (4.27)$$

Eq. 4.27 は、スメクチック液晶の圧縮誘起流体に対する挙動を決定する相関関数 $\tilde{G}_{q,k}$ の基本式であり、この式は、圧縮誘起流下でのスメクチック液晶の動的挙動を決定する。Eqs. 4.21 及び 4.27 から、Fourier 空間上の $\tilde{G}_{q,k} = \langle \tilde{u}_{q,k} \tilde{u}_{-q,-k} \rangle$ は次式を満たす。

$$\left[\mu_{q,k} \tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} - s_x q \frac{\partial}{\partial q} - s_z k \frac{\partial}{\partial k} \right] \tilde{G}_{q,k} = \mu_{q,k}. \quad (4.28)$$

ここで

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)} &= \frac{1}{\tilde{G}_{q,k}^{(0)}} = Bk^2 + Kq^4 - \Delta^{(0)} q^2, \\ \Delta^{(0)} &= 2Bs, \end{aligned} \quad (4.29)$$

及び

$$\begin{aligned} \tau_{q,k} &= \frac{1}{\mu_{q,k} \tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}} = \frac{\gamma q^2}{Bk^2 + Kq^4 - \Delta^{(0)} q^2}, \\ \mu_{q,k}^{-1} &= \gamma q^2. \end{aligned} \quad (4.30)$$

ここで、 $k_B T = 1$ とし、絶対温度 T は結合定数に組み込む。 k_B は Boltzmann 定数である。 $\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}$ 及び $\tilde{G}_{q,k}^{(0)}$ はそれぞれ、流れがない場合の頂点関数と相関関数である。 $\mu_{q,k}$, γ , B , 及び K は運動学的係数、粘性係数、圧縮弾性率、及び曲げ弾性率である。散逸項 $\mu_{q,k} \tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}$ は減衰率を表し、その逆数が緩和時間 $\tau_{q,k}$ である。一方、非散逸項 $-s_x q \partial / \partial q - s_z k \partial / \partial k$ は秩序変数の移流を表す。本式には非線形効果が含まれていないが、非線形揺らぎの効果は4章で結合定数に繰り込む。従って散逸項と非散逸項をもち、揺らぎとの非線形結合を結合定数に繰り込んだ Eq. 4.28 は座屈による圧縮誘起流中のスメクチック液晶の特異粘弾性的挙動を表す基本方程式となる。

相関関数 (Green 関数)

次に、式 4.28 において、摂動展開を行い相関関数 $\tilde{G}_{q,k}$ を求める。 $\tilde{G}_{q,k}$ を s の冪乗で摂動展開し、1次摂動 $\tilde{G}_{q,k} = \tilde{G}_{q,k}^{(0)} + \tilde{G}_{q,k}^{(1)}$ まで考えると次式が導かれる。

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{q,k}^{(0)} &= \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}}, \\ \tilde{G}_{q,k}^{(1)} &= \left[\frac{s \gamma q^2}{\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}} \left(k \frac{\partial}{\partial k} - q \frac{\partial}{\partial q} \right) \right] \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (4.31)$$

そして、相関関数の逆数である流れの下の頂点関数 $\tilde{\Gamma}_{q,k}$ は、次式のように記述される。

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_{q,k} &= \tilde{G}_{q,k}^{-1} = \frac{1}{\tilde{G}_{q,k}^{(0)}} \left(1 - \frac{\tilde{G}_{q,k}^{(1)}}{\tilde{G}_{q,k}^{(0)}} \right) = Bk^2 + Kq^4 - \Delta q^2 + \Sigma_{q,k}^s, \\ \Sigma_{q,k}^s &= -(\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)})^2 \left[\frac{s \gamma q^2}{\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}} \left(k \frac{\partial}{\partial k} - q \frac{\partial}{\partial q} \right) \right] \frac{1}{\tilde{\Gamma}_{q,k}^{(0)}}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

ここで $\Sigma_{q,k}^s$ は自己エネルギーであり、流れに起因する移流項と層揺らぎとの間の相互作用を表す。 $\Gamma_{q,k}^{(0)}$ は q の2次式なので、自己エネルギー $\Sigma_{q,k}^s$ の最低次数は q^2 であり、

$$\Sigma_{q,k}^s = \frac{1}{2}\Delta_{q,k}^s q^2 + A_{q,k} q^4 + \dots, \quad (4.33)$$

のように展開される。ここで $\Delta_{q,k}^s$ と $A_{q,k}$ は圧縮誘起流の自己エネルギーの展開係数である。 q^2 より高次の項を無視すると、自己エネルギーの1次項 $\Sigma_{q,k}^{s(1)}$ は次式で記述される。

$$\begin{aligned} \Sigma_{q,k}^{s(1)} &= \frac{1}{2}\Delta_{q,k}^{s(1)} q^2, \\ \Delta_{q,k}^{s(1)} &= 2B(\dot{s}\tau_{q,k}) \left[\left(\frac{k}{q} \right)^2 + 2s \right]. \end{aligned} \quad (4.34)$$

ここで、 $\Delta_{q,k}^{s(1)}$ は波数依存性をもつ自己エネルギー結合定数である。上式を導くとき、曲げエネルギー $Kq^4/2$ は $\Gamma_{q,k}^{(0)}$ の他の項より小さいので摂動に寄与しないと仮定した。この時、結合定数 $\Delta_{q,k}^{s(1)}$ は無次元 Deborah 数 $De = \dot{s}\tau_{q,k}$ で決定される。さらに $\Delta_{q,k}^{s(1)}/B$ は $\dot{s}\gamma/B$, q/k , s のような無次元量から構成される。たとえ摂動展開に高次の項が含まれていても、結合定数は1次の摂動と同じ変数に依存すると考える。したがって、波動ベクトルに依存する結合定数 $\Delta_{q,k}^s$ は無次元スケーリング関数 ϕ を用いて次のように記述することができる。

$$\Delta_{q,k}^s = B\phi \left[\frac{\dot{s}\gamma}{B}, \frac{q}{k}, \sqrt{\frac{K}{B}} k, s \right], \quad (4.35)$$

ここで、無次元変数 $\sqrt{K/B}k$ を導入して、結合定数の波数依存性を表現した。異方性比 q/k と無次元波数 $\sqrt{K/B}k$ はセルサイズ L_x と層数 N に依存するので、 $\Delta_{q,k}^s$ を q と k に積分することで実効結合定数 Δ^s を求めることができる。したがって、実効結合定数 Δ^s は、別のスケーリング関数 Φ を用いて次のように記述することができる。

$$\Delta^s = B\Phi \left[\frac{\dot{s}}{\dot{s}_0}, \frac{N}{N_0}, \frac{L_x}{L_0} \right]. \quad (4.36)$$

ここで \dot{s}_0 , N_0 , and L_0 は各変数の単位スケールであり、また、 s_z は $s \gg s_z$ として省略した。以下、簡単のために単位スケール $x_0 = 1$ ($x_0 \in \{\dot{s}_0, N_0, L_0\}$) とする。圧縮誘起流が層変動を抑制するCGMDの結果から判断すると、結合定数は $\Delta^s > 0$ である。

導き出された結合定数 Δ^s を用いて、最終的に移流項の導入により補正された相関関数を以下のように記述することができる。

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{q,k} &= \frac{1}{Bk^2 + Kq^4 - \Delta q^2}, \\ \Delta &= 2Bs - \Delta^s. \end{aligned} \quad (4.37)$$

ここで Δ はいわゆる質量項であり、系の臨界挙動を制御する。 $\Delta^s > 0$ は圧縮誘起流の自己エネルギーの結合定数である。

Eq. 4.37 は、平坦相ではひずみ s が大きくなると層揺らぎが大きくなり、それに伴い $\tilde{G}_{q,k}$ の分母がゼロに近づくことを示している。しかし、ひずみ速度 \dot{s} が増加すると、流動効果による

自己エネルギー $\Sigma_{q,k}^s = \Delta^s q^2/2$ が増加し、揺らぎが抑制されることも示している。圧縮誘起流による移流項と層のランダムな揺らぎとの結合により、層が局所的に変形する。特に、液晶の緩和周波数に近い高周波領域（Deborah 数 $De = s\tau_{q,k} \sim 1$ ）で流れが発生した場合、層内のダイレクタが動き出す前に、各層がランダムに動きはじめるため、各層のうねりの位相差が大きくなる（Eq. 4.34 参照）。Eq. 4.37 は、この効果を圧縮誘起流れの自己エネルギー $\Sigma_{q,k}^s$ と圧縮による Bsq^2 の揺らぎエネルギーの競合によって表している。

自由エネルギー，臨界ひずみ，相関長

Eq. 4.37 から、流れの効果を取り入れたこのモデルの有効自由エネルギーは、Fourier 空間で次のように記述される。

$$\begin{aligned}
 F &= \int_{(q,k) \in \Lambda} \frac{dk}{2\pi} \frac{dq}{2\pi} \tilde{f}_{q,k}, & (4.38) \\
 \tilde{f}_{q,k} &= \frac{1}{2}Bs^2 + \left[\frac{1}{2}Bk^2 + \frac{1}{2}Kq^4 - \frac{1}{2}\Delta q^2 \right] \tilde{u}_{q,k}^2 \\
 &\quad - \frac{1}{2}B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{8}B \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^4, \\
 \Delta &= 2Bs - \Delta^s.
 \end{aligned}$$

ここで積分は $\Lambda = [\Lambda_x, \Lambda_0] \times [\Lambda_z, \Lambda_0]$ の範囲で行う。上限値 $\Lambda_0 = \pi/a$ は層厚などの分子スケールの逆数で、 a は層厚、下限値 (Λ_x, Λ_z) は $\Lambda_i = \pi/L_i^p$ ($i \in \{x, z\}$) で表される最低モードのうねりの波数ベクトルである。 L_i^p は後述する相関長である。Eq. 4.38 より、臨界ひずみ s_c は

$$\begin{aligned}
 s_c &= s_c^0 + \delta s_c, & (4.39) \\
 s_c^0 &= 2k_c \lambda, \quad \lambda = \sqrt{\frac{K}{B}}, \quad k_c = \frac{\pi}{L_z}, \quad q_c = \sqrt{\frac{k_c}{\lambda}}, \\
 \delta s_c &= \frac{\Delta^s}{B} = \Phi[s, N, L_x],
 \end{aligned}$$

と求まる。ここで s_c^0 は流れがないときの臨界ひずみ、 L_z はセル厚、 δs_c はひずみ速度 $s \neq 0$ で流れのある場合における臨界ひずみの増分である。臨界ひずみの増分 δs_c は Δ^s と同じスケーリング関数 $\Phi[s, N, L_x]$ で表される。

次に、うねりの基底長であるドメインサイズを決定する面内 L_x^p 、及び面外相関長 L_z^p について考察する。Eq. 4.39 から $k^2 = \lambda q^4$ を用いれば $Bk^2/2 = Kq^4/2$ である。このため、Eq. 4.38 で表される有効自由エネルギーにおいて、圧縮エネルギーが支配的である場合も曲げエネルギーが支配的である場合も、支配的なエネルギーは $Kq^4/2$ で表される。したがって、自由エネルギーの秩序変数を層角度 $\tilde{\theta} = q\tilde{u}$ とした場合、 $(Kq^4/2)\tilde{\theta}^2$ を微分項、 $\Delta\tilde{\theta}^2/2$ を質量項とした時の Landau 理論の自由エネルギーと一致する。このため相関長 ξ は、

$$\xi = \sqrt{\frac{2K}{|\Delta|}}, & (4.40)$$

となる。ドメインサイズを相関長とすると、流れがない場合は

$$\begin{aligned} L_x^P &= \xi \sim \sqrt{\lambda L_z}, \\ L_z^P &= L_z, \end{aligned} \quad (4.41)$$

と表され、相関長はセルの厚さ L_z に依存する。一方、流れがある場合は、

$$|\Delta| \sim \Delta^s = B\Phi[\dot{s}, N, L_x], \quad (4.42)$$

を用いると、相関長はスケーリング関数 Φ によって

$$\begin{aligned} L_x^P &\sim \lambda\Phi[\dot{s}, N, L_x]^{-1/2}, \\ L_z^P &\sim \lambda\Phi[\dot{s}, N, L_x]^{-1}, \end{aligned} \quad (4.43)$$

と表される。CGMDの結果 (cf. Fig. 4.3) から、 $L > L_y^P$ の場合、 y 方向の面内相関長は $L_y^P = 14\text{-}20\text{ nm}$ 、 $B = 10^7\text{ Pa}$ 、 $K = 10^{-10}\text{ N}$ 、 $\lambda = \sqrt{K/B} = 3\text{ nm}$ を用いて面外相関長は $L_z^P = (L_y^P)^2/\lambda \sim 100\text{ nm}$ と推定される。この推定値 $L_z^P \sim 100\text{ nm}$ は、既存の実験文献^[112]にある緩和時間 $\tau_{q,k} = 0.1\text{-}1.0\ \mu\text{s}$ の液晶セル厚 $L_z = 90\text{-}240\text{ nm}$ に相当する。このことから、シミュレーションセルの実効的な厚さは $L_z^P \sim 100\text{ nm}$ であることがわかる。

4.4.2 繰り込み群による揺らぎに対する結合定数の補正

この節では、繰り込み群の方法^[26,96,98]を用いて、前節で無視した自由エネルギーの非線形項を結合定数に繰り込む。これにより、結合定数はスケールに依存するようになる。本研究では結合定数のループ展開の方法として文献^[32,45]の方法を採用し、計算手順の物理的意味を直感的に理解できるようにした。これにより場の理論のFeynmanダイアグラムによる摂動展開との対応関係がわかりやすくなる。以下、裸の結合定数を $\{B_0, K_0, \Delta_0\}$ 、スケール依存性をもつ結合定数を $\{B(l), K(l), \Delta(l)\}$ または単に $\{B, K, \Delta\}$ と表記する。

自由エネルギー密度 f をひずみ $s_z = s$ に対して微分し、揺らぎを平均化すると、応力 σ は次のように表される。

$$\sigma = B_0 \left[s_z - \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle \right]. \quad (4.44)$$

第2項は層角度揺らぎ $\theta = -\partial u/\partial x$ の影響を表し、揺らぎが大きくなると有効圧縮弾性率 B_R は小さくなる。このため、応力-ひずみ曲線は、この非線形項の影響により線形関係から外れる。層角度揺らぎの平均は次のように表される。

$$\left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\rangle = \chi_B \sigma, \quad (4.45)$$

ここで χ_B は外部応力 σ に対する層角度揺らぎの応答関数であり、 $\langle \widetilde{A} \rangle$ は Fourier 空間上の物理量 A のアンサンブル平均を表す。式 4.44 から、

$$B(l) = \frac{B_0}{1 + B_0 \chi_B} = B_0 - B_0^2 \chi_B = B_0 + \delta B, \quad (4.46)$$

となる．ここで $\delta B = -B_0^2 \chi_B$ が揺らぎによる B の補正項である．揺動散逸定理を用いて応答関数は

$$\begin{aligned} \chi_B &= \left\langle \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 [q, k] \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 [-q, -k] \right\rangle_{q=0, k=0} \\ &= \left\langle \frac{1}{4} (q' + q)^2 (-q')^2 \tilde{G}_{q'+q, k'+k} \tilde{G}_{-q', -k'} + \frac{1}{4} (q')^2 (-q' + q)^2 \tilde{G}_{q', k'} \tilde{G}_{-q+q', -k'+k} \right\rangle_{q=0, k=0}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

と表される．ここで $\mathbf{q} = (q, k)$ は揺らぎの波数ベクトルであり，繰り込み条件より $\mathbf{q} = 0$ を課す． (q', k') は全波数で積分するための被積分用の波数ベクトルである．ここで (q', k') を改めて (q, k) と表す．また，第2章の Eq. 2.87 で表された周波数依存性を表すスケール因子 $\text{Re}[D_{p,q}(t)] \sim \exp(-s\tau)$ の影響は，簡単のため $s\tau \sim 0$ として省略する．これより揺らぎによる補正項 δB は

$$\delta B = -B^2 \chi_B = -2 \int_{(q,k) \in \Lambda} \frac{dk}{2\pi} \frac{dq}{2\pi} \times \frac{1}{4} B^2 q^4 \tilde{G}_{q,k} \tilde{G}_{-q,-k}, \quad (4.48)$$

と表される．積分は $\Lambda = [\Lambda_x, \Lambda_0] \times [\Lambda_z, \Lambda_0]$ の範囲で行う．上限値 $\Lambda_0 = \pi/a$ は分子スケールの逆数 (a は分子サイズ)，下限値 (Λ_x, Λ_z) は最低モードのうねりの波数ベクトルで $\Lambda_i = \pi/L_i^p$ ($i \in \{x, z\}$) で表される． L_x^p は相関長である．以下， Λ_0 を紫外 (UV) カットオフ， Λ_x と Λ_z を赤外 (IR) カットオフと呼ぶことにする．上式は文献^[113]における Fig. 6 (a) の Feynman ダイアグラムに対応する．

今， $B_0 k^2 + K_0 q^4 > \Delta_0 q^2$ を仮定し，Eq. 4.37 を $\Delta_0 q^2$ で展開すると，静的相関関数 $\tilde{G}_{q,k}$ は

$$\tilde{G}_{q,k} = \tilde{G}_{q,k}^0 + \left(\tilde{G}_{q,k}^0 \right)^2 \Delta_0 q^2, \quad (4.49)$$

と近似される．ここで，

$$\tilde{G}_{q,k}^0 = \frac{1}{B_0 k^2 + K_0 q^4}, \quad (4.50)$$

である．これより揺らぎによる補正 δB は

$$\delta B = -2 \int_{(q,k) \in \Lambda} \frac{dk}{2\pi} \frac{dq}{2\pi} \times \frac{1}{4} B^2 q^4 \left[\left(\tilde{G}_{q,k}^0 \right)^2 + 2 \left(\tilde{G}_{q,k}^0 \right)^3 \Delta_0 q^2 \right], \quad (4.51)$$

と求められる．Eq. 4.51 において，第1項は圧縮が小さい場合の揺らぎによる圧縮率 B の補正であり，第2項は圧縮が大きい場合の補正である．ここでは，この第2項のみを考慮し，歪み s 及び歪み速度 \dot{s} による揺らぎが圧縮弾性率 B_R へ及ぼす寄与を検討する．これは第1項の表す熱揺らぎの効果を無視することに相当する． $\Gamma(\cdot)$ をガンマ関数として，Euler のベータ関数の公式

$$\int_0^\infty dk \frac{k^{d-1}}{(a^2 + k^2)^n} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma(n-d/2) \Gamma(d/2)}{\Gamma(n) (a^2)^{(n-d/2)}}, \quad (4.52)$$

を用い， k は $[-\infty, \infty]$ の範囲で積分すると Eq. 4.51 の揺らぎによる補正 δB は

$$\begin{aligned} \delta B &= -\frac{\Gamma(5/2) \Gamma(1/2) \Delta_0}{(2\pi)^2 \Gamma(3)} \frac{1}{B_0^2 \lambda^5} \int_{\Lambda_x}^{\Lambda_0} dq q^{-4} \times B \\ &= -\frac{1}{32\pi} \Delta_0 \left(\frac{B_0}{K_0^5} \right)^{1/2} \Lambda_0^{-3} \left[(\Lambda_x / \Lambda_0)^{-3} - 1 \right] B \\ &= -C_B g_0 \left[(\Lambda_x / \Lambda_0)^{-3} - 1 \right] B, \end{aligned} \quad (4.53)$$

である. ここで C_B は定数である. また g_0 は

$$g_0 = \Delta_0 \left(\frac{B_0}{K_0^5} \right)^{1/2} \Lambda_0^{-3}, \quad (4.54)$$

であり, 臨界座屈転移の特徴を決定する有意な無次元パラメータである. これより $\delta B/B \sim (1/\Lambda_x)^3 = L_x^3$ で長さの3乗に比例して揺らぎにより圧縮弾性率 B が小さくなる. 結合定数 B は次式で表される.

$$\begin{aligned} B &= B_0 + \delta B = B_0 - B^2 \chi_B \\ &= B_0 - \frac{1}{32\pi} \Delta_0 \left(\frac{B_0}{K_0^5} \right)^{1/2} \Lambda_0^{-3} [(\Lambda_x/\Lambda_0)^{-3} - 1] B. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Eq. 4.55 及び Eq. 4.37 の $\Delta_0 = 2B_0 s - \Delta^s$ から, 揺らぎの増加に従い $B \rightarrow B_0 - B^2 \chi_B$ となり, 圧縮誘起流により揺らぎが抑制される場合は $B \rightarrow B_0$ となることがわかる. さらに, $Bk^2 + Kq^4 \sim \Delta q^2$ で B は発散する. 従って, $\delta B = -\chi_B B^2$ は系の特異な粘弾性を表現している. また, 文献^[98]は乱れたポテンシャル Δ 中のスメクチックの弾性特性の繰り込み群解析の事例だが, 自由エネルギーは本論文と同じである. Eq. 4.55 は文献^[98]の式(8)と係数も含めて一致していることを確認した.

同様に他の結合定数 Δ , K に対する補正を計算する. 応力テンソル σ の zx 成分は,

$$\sigma_{zx} = -K_0 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) - \Delta_0 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) - B_0 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right), \quad (4.56)$$

で与えられる. これより $\Delta = \Delta_0 + \delta\Delta$, $K = K_0 + \delta K$ により定義される揺らぎによる補正 $\delta\Delta$, δK は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} \delta\Delta &= B\Delta \left\langle \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} \right) [q, k] \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} \right) [-q, -k] \right\rangle \right\rangle_{q=0, k=0} \\ &= B\Delta \left\langle \left\langle [(k+k')^2 (q')^2 + [k+k']k'[q+q']q'] \tilde{G}_{q'+q, k'+k} \tilde{G}_{-q', -k'} \right\rangle \right\rangle_{q=0, k=0}, \\ \delta K &= BK \frac{\partial}{\partial q^2} \bigg|_{q=0, k=0} \left\langle \left\langle \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} \right) [q, k] \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} \right) [-q, -k] \right\rangle \right\rangle \\ &= BK \frac{\partial}{\partial q^2} \bigg|_{q=0, k=0} \left\langle \left\langle [(k+k')^2 (q')^2 + [k+k']k'[q+q']q'] \tilde{G}_{q'+q, k'+k} \tilde{G}_{-q', -k'} \right\rangle \right\rangle, \end{aligned} \quad (4.57)$$

これらは文献^[113]の Fig.6 (b), (c) に対応する. $\delta\Delta$ の計算は δB と同様で,

$$\begin{aligned} \delta\Delta &= C_\Delta g_0 (\lambda \Lambda_0)^2 [(\Lambda_x/\Lambda_0)^{-1} - 1] \Delta, \\ \delta K &= C_K g_0 (\lambda \Lambda_0)^2 [(\Lambda_x/\Lambda_0)^{-1} - 1] K, \end{aligned} \quad (4.58)$$

となる. C_Δ, C_K は定数であり, $\lambda = \sqrt{K/B}$ である. Eqs. 4.53 及び 4.58 より, 揺らぎが増えると B は減少し, K 及び Δ は増加する.

しかし, 揺らぎが増加すると, $\delta B/B \ll 1$, $\delta\Delta/\Delta \ll 1$ 及び $\delta K/K \ll 1$ は成立せず, 摂動展開の妥当性が保証されない. このため, 運動量殻積分による繰り込み群変換 (Renormalization

group 変換, 以下, RG 変換) を用いる. 最初に工学次元解析を行う. これは非線形項を含めない形で RG 変換の再スケールステップを行うことに等しい. $q' = qe^l$ 及び $x = x'e^l$ の再スケールにより秩序変数は $u = u'(e^l)^\eta$ と変換されるとする. η は秩序変数場のスケール次数である. $\int d^d x B(\partial u/\partial z)^2$ は RG 変換の再スケールにより不変のため, 結合定数は $B(l) = B(e^l)^{d-2-2\eta}$, $K(l) = K(e^l)^{d-4-2\eta}$, 及び $\Delta(l) = \Delta(e^l)^{d-2-2\eta}$ と変換される.

次に Eqs. 4.53 及び 4.58 に示す非線形項の運動量殻積分を行い, 続いて再スケールを行う RG 変換を実施する. $e^{\delta l} \approx 1 + \delta l$ と無限小変換を繰り返すことで, 最終的に, $\Lambda = \Lambda_0 e^{-l}$ のスケールにおける RG 変換のベータ関数は

$$\begin{aligned}\beta_B &= \frac{dB(l)}{dl} = [2\eta - 3C_B g_0] B(l), \\ \beta_\Delta &= \frac{d\Delta(l)}{dl} = [2\eta + C_\Delta g_0] \Delta(l), \\ \beta_K &= \frac{dK(l)}{dl} = [(-2 + 2\eta) + C_K g_0] K(l), \\ \beta_{g_0} &= \frac{dg_0(l)}{dl} = (5 - 2\eta) g_0(l) - C_{g_0} g_0^2(l),\end{aligned}\tag{4.59}$$

となる. 空間次数は $d = 2$ とした. $\beta_{g_0} = 0$ により, RG 変換の有意な無次元変数 g_0 は Gauss 型固定点 $g_0^* = 0$ の他に非ゼロ固定点 $g_0^* = C_{g_0}/(5 - 2\eta)$ をもつ. また, ベータ関数 Eq. 4.59 は文献^[98]の Eqs. (10)-(11) と一致することを確認した.

これにより, $k = \Lambda_0 \rightarrow k = \Lambda_0 e^{-l}$ の RG 変換により, ”走る”結合定数 $\{B, \Delta, K\}$ は非ゼロ固定点付近において,

$$\begin{aligned}B(l) &= B(0) (e^l)^{x_{B^*}}, \\ \Delta(l) &= \Delta(0) (e^l)^{x_{\Delta^*}}, \\ K(l) &= K(0) (e^l)^{x_{K^*}},\end{aligned}\tag{4.60}$$

となる. ここで $\{B(l), \Delta(l), K(l)\}$ のスケール次数 $\{x_{B^*}, x_{\Delta^*}, x_{K^*}\}$ は

$$\begin{aligned}x_{B^*} &= 2\eta - 3C_B g_0^*, \\ x_{\Delta^*} &= 2\eta + C_\Delta g_0^*, \\ x_{K^*} &= (-2 + 2\eta) + C_K g_0^*.\end{aligned}\tag{4.61}$$

で表される. $\{B(0), \Delta(0), K(0)\}$ は $k = \Lambda_0$ におけるベータ関数の初期値である.

最後に, 繰り返された圧縮弾性率 B_R のスケール指数を求める. スメクチック液晶の場合は ϕ^4 モデルと異なり, 系の結合定数が感受率 B や K で表されるため, 物理的に測定される B_R と, 自由エネルギーを記述する結合定数 $B(l)$ を切り分ける必要がある. そのため, 工学的次元の影響は, B_R が有限サイズのセルにおける実際の物理量を表すように, 場のスケール指数 η を調整することで取り除かなければならない^[96,98]. 彼らのアプローチに従うと, スケール依存性をもつ繰り返された圧縮弾性率 B_R は次のようになる.

$$\begin{aligned}B(k) &= B_0 \left(\frac{\Lambda_0}{k} \right)^{-\eta_{B^*}}, \\ \eta_{B^*} &= 3C_B g_0^*,\end{aligned}\tag{4.62}$$

ここで k は系のFourier空間上のスケール(波数)であり、 $B_0 = B(0)$ と Λ_0 は定数である。Eq. 4.43の $k = \pi/L_z^p \sim \Phi$ を用いると、最終的に、繰り込まれた圧縮弾性率 B_R はスケーリング関数 Φ を用いて

$$B_R = \alpha_B (\Phi[\dot{s}, N, L_x])^{\eta_{B^*}}, \quad (4.63)$$

と表される。ここで、 α_B は定数である。このように、繰り込まれた圧縮弾性率 B_R は、相関長 L_x^p や L_z^p のスケーリング関数と同じ形のスケーリング関数 Φ で記述することができる。

4.4.3 ひずみ速度依存性をもつ座屈転移モデルのまとめ

圧縮誘起流の自己エネルギー $\Sigma_{q,k}^s$ を有効自由エネルギー F と相関関数 $\tilde{G}_{q,k}$ に組み込んだひずみ速度依存モデルを構築した。また、繰り込み群の方法により、揺らぎの非線形効果を結合定数に組み込み、結合定数をスケール依存にした。このモデルは、揺らぎが抑制され、ひずみ速度 \dot{s} が増加するにつれて臨界ひずみが増加するCGMDの結果を再現することができる。また、圧縮誘起流の自己エネルギーの結合定数 Δ^s 、流れに伴う臨界歪みの増加量 δs_c 、相関長 L_p^x と L_p^z 、及び、繰り込まれた圧縮弾性率 B_R はすべてスケーリング関数 $\Phi[\dot{s}, N, L_x]$ で記述できることを示した(Eqs. 4.36, 4.39, 4.43, 及び 4.63を参照)。また、以上の取り扱いは線形応答理論による特異粘弾性挙動を取り扱うことと定性的に等しいことを示した。

本研究のスケーリングモデルと既往文献^[23-25, 103]のモデルとの違いについて簡単に触れる。既存の文献では、外部せん断流を受けるスメクチック液晶や膜の座屈安定性を議論している。彼らの主な関心は座屈遷移を引き起こす臨界流速であるため、層揺らぎの非線形効果は無視され、臨界流量以外の結合定数は彼らのモデルにおいて異常なスケーリング挙動を示さない。これに対し、本研究のモデルは、スメクチック液晶が圧縮されたときに層内・層間誘導流によって引き起こされるスケールに依存した座屈挙動を解明することを目的としたものである。層揺らぎの非線形効果を繰り込み群で結合定数に繰り込んでいるため、モデルの結合定数は、歪み速度および系の相関長に依存するスケール依存性を示す。

4.5 結果及び考察

本節では、まず、前節で開発したモデルが、CGMDの結果の物理的な姿を明らかにすることを示す。次に、圧縮弾性率 B_R と臨界ひずみ s_c のひずみ速度 \dot{s} 、層数 N 、セルサイズ L に対するスケーリング関係を定式化した。そのスケーリング指数から、臨界座屈遷移における支配因子を特定し、 $L = 10 \mu\text{m}$ 、 $f = 10^{-1} - 10^7 \text{ s}^{-1}$ の時空間スケールで圧縮弾性率 B_R と臨界ひずみ s_c を推定することが可能となる。検証として、これらの推定値が既存の実験値と一致することを示す。

4.5.1 解析モデルとCGMDシミュレーションの比較

4.5.1.1 座屈遷移の歪み速度依存性

提案したモデルによると、応力-ひずみ関係は臨界点から遠い平坦相では線形であり、臨界点に近づくと非線形になる。この線形性は、Eq. 4.38の $Bs^2/2$ 項の層圧縮エネルギーが、臨界点

から遠い平坦相で支配的であるために成立する。一方、臨界点付近では $Kq^4/2$ と Bsq^2 の項が支配的であり、層揺らぎを増加させる。この揺らぎは非線形項と結合し、応力-ひずみ曲線は非線形となる。臨界歪み s_c は、いわゆる質量項 $\Delta q^2/2$ によって決定される。質量項においては、圧縮による層揺らぎのエネルギー Bsq^2 と圧縮誘起流の自己エネルギー $\Sigma_{q,k}^s$ が競合する。圧縮誘起流の自己エネルギーは層揺らぎを抑制するため、歪速度の増加による自己エネルギーの増加とともに臨界歪み s_c が増加する。また、層揺らぎと圧縮誘起流によるエネルギーの競合は圧縮弾性率 B_R にも影響し、 B_R は臨界点 $s = s_c$ 付近のひずみ速度 \dot{s} に依存する (Fig. 4.2, 後述する Fig. 4.10 参照)。

4.5.1.2 座屈遷移の層数依存性

圧縮誘起流の自己エネルギー $\Sigma_{q,k}^s$ は層数 N と歪み速度 \dot{s} に依存し、層間の面外変位場 u の位相ずれを引き起こす。スメクチック液晶の緩和周波数に近い $\dot{s} = 10^5$ から 10^7 s^{-1} の周波数領域でセルを圧縮すると、層内のダイレクタ \mathbf{n} が平衡状態に達する前に面外変位場 u が移動する。これにより、層間の位相差が生じる。この位相シフトは相関長 L_z^p 、すなわち層に垂直なうねりの基底モードの波長を持つ。相関長 L_z^p は層間の相互作用が弱ため比較的大きく、前述のように 100 nm 程度と考えられている。この長さスケールはCGMDシミュレーションの単位セルサイズよりも大きいので、境界条件に注意する必要がある。層数 $N = 8-12$ 、セルサイズ $L = 14-28 \text{ nm}$ のセルでは、境界条件は変形特性に大きな影響を与えない。この場合、各層が協調的に座屈することは困難である。各層の協調座屈は液晶の緩和時間よりも長い時間を必要とするため、高ひずみ率では協調運動が難しくなる。一方、 $N = 4$ のセルでは周期境界条件の影響を受けやすく、各層が協調的に動くことができ、セルサイズ $L \rightarrow \infty$ の挙動を示す。したがって、圧縮誘起流の自己エネルギー $\Sigma_{q,k}$ は層数 N に依存性を持つ。これにより、応力-歪み関係 (Fig. 4.2)、うねり (Fig. 4.7)、面内層角分布 (Fig. 4.8 及び Fig. 4.9) の層数依存性が説明できる。

4.5.1.3 座屈遷移のセルサイズ依存性

本研究の提案したモデルによれば、圧縮誘起流の自己エネルギー $\Sigma_{q,k}$ と臨界ひずみ s_c はセルサイズ L に依存する。しかし、Fig.4.2のCGMDの結果では、明確ではない。これは以下のように考えることができる。Fig. 4.3に示すように、 $L = 14$ または 21 nm ではドメインサイズは L であるのに対し、 $L = 28 \text{ nm}$ では y 方向のドメインサイズは L ではなく $\sim L/2$ である。したがって、ドメインサイズはセルサイズ L とは異なる面内相関長 $L_y^p = 14-20 \text{ nm}$ で決定されていると考えられる。液晶の緩和時間は層のうねりの波数に依存する。緩和周波数がひずみ速度の周波数より低い場合の長波数モードは、流れによって強く減衰され、層のうねりに寄与しない。相関長は、この減衰される長波数モードの波数で規定される。前述のように、CGMDは相関長を $L_y^p = 14-20 \text{ nm}$ と推定しており、これはセルサイズ $L = 28 \text{ nm}$ より小さくなっている。したがって、 $L_y^p < L$ の場合、ドメインサイズは相関長 L_y^p で決定され、 L への依存性は弱くなる。

4.5.2 臨界座屈遷移のスケーリング解析

本節ではCGMDの結果から、圧縮弾性率 B_R と臨界ひずみ s_c の具体的なスケーリング関数を導出する。また、これらのスケーリング関数の対数重回帰検定により、座屈安定性の主な原因を特定する。

$\Phi[\dot{s}, N, L_x]$ に同次関数を仮定し、Eq. 4.63 に代入すると、 B_R のスケーリング関数は次のようになる。

$$B_R[\dot{s}, N, L_x] = \alpha_B L_x^{-z_0} \dot{s}^{z_1} N^{z_2}. \quad (4.64)$$

ここで、 z_0, z_1, z_2 は B_R のスケーリング関数の臨界次数である。同様に、Eq. 4.39 の同次関数を仮定すると、 s_c のスケーリング関数は次のようになる。

$$s_c[\dot{s}, N, L_x] \sim \delta s_c = \alpha_{s_c} L_x^{-w_0} \dot{s}^{w_1} N^{w_2}. \quad (4.65)$$

w_1, w_2, w_3 は s_c のスケーリング関数の臨界次数である。また、 $s_{0c} \ll \delta s_c$ のため、 s_{0c} は無視した。

次に、ひずみ速度 \dot{s} 、層数 N 、セルサイズ L が圧縮弾性率 B_R と限界ひずみ s_c に及ぼす影響を、これらのスケーリング関数の対数重回帰検定により評価する。以下では、セルサイズを $L = L_x = L_y$ と定義する。 B_R または s_c を Y とし、Eq. 4.64 及び Eq. 4.65, の対数をとると、次のようになる。

$$\ln Y = \beta_0 + \beta_1 \ln \dot{s} + \beta_2 \ln N + \beta_3 \ln L. \quad (4.66)$$

ここで β_i ($i = 1, 2, 3$) は回帰係数である。これらの $X = \{\dot{s}, N, L\}$ の因子が $Y = \{B_R, s_c\}$ 上で統計的に有意であるかどうかを重回帰分析により評価する。Table 4.1 は、4.1.1 節で説明した方法によって得られた圧縮弾性率 B_R と s_c のサンプリングデータである (Fig. 4.2 参照)。データは $\dot{s}/\dot{s}_0 = 1, 4, 8, 6$, $L/L_0 = 1, 1.5, 2$, and $N/N_0 = 1, 2, 3$ のセルの応力-ひずみ曲線から抽出した。ここで、 $\dot{s}_0 = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $L_0 = 14 \text{ nm}$, $N_0 = 4$ である。

Table 4.1. Dependence of the compressive modulus B_R and the critical strain s_c on the strain rate \dot{s} , the cell size L , and the number N of layers: \dot{s} , L , and N are normalized by $\dot{s}_0 = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $L_0 = 14 \text{ nm}$, and $N_0 = 4$, respectively.^[109]

Strain rate \dot{s}/\dot{s}_0	Cell size L/L_0	Number of layers N/N_0	Compressive modulus B_R	Critical strain s_c
1	1.0	1	103.7×10^6	0.118
1	1.5	1	107.4×10^6	0.134
1	2.0	1	101.3×10^6	0.134
4	1.0	1	131.3×10^6	0.184
4	1.5	1	126.6×10^6	0.187
4	2.0	1	138.6×10^6	0.185
8	1.0	1	157.2×10^6	0.200
8	1.5	1	155.2×10^6	0.216
8	2.0	1	167.2×10^6	0.225
16	1.0	1	186.5×10^6	0.234
16	1.5	1	176.0×10^6	0.246
16	2.0	1	198.6×10^6	0.244
4	1.0	2	153.2×10^6	0.202
4	1.5	2	140.7×10^6	0.192
4	2.0	2	155.4×10^6	0.189
4	1.0	3	162.5×10^6	0.188
4	1.5	3	184.6×10^6	0.229
4	2.0	3	177.1×10^6	0.209
8	1.0	2	179.3×10^6	0.233
8	1.5	2	174.7×10^6	0.221
8	2.0	2	184.9×10^6	0.225
8	1.0	3	181.1×10^6	0.223
8	1.5	3	221.8×10^6	0.252
8	2.0	3	218.3×10^6	0.220
16	1.0	2	217.7×10^6	0.266
16	1.5	2	203.2×10^6	0.247
16	2.0	2	215.5×10^6	0.255
16	1.0	3	230.7×10^6	0.240
16	1.5	3	262.0×10^6	0.286
16	2.0	3	262.3×10^6	0.251

B_R の回帰係数 β_i を Table 4.2 に, s_c の回帰係数 β_i を Table 4.3 に示す. $\bar{\beta}$ は回帰係数 β_i の平均値, $\beta_i, \delta\beta$ はその標準偏差, $\beta_{0.025}$ と $\beta_{0.975}$ は 95% 信頼性区間の下限値と上限値を示す. $t = \bar{\beta}/\delta\beta$ は t 検定の t 値で, 回帰係数 β_i が有意であるか否かを示す. Fig. 4.10 は, 圧縮弾性率 B_R と限界ひずみ s_c の歪み速度 \dot{s} に対する依存性を示す. スケーリング関数 (Eq.4.66, Table 4.2, Table 4.3 参照) でフィッティングした回帰曲線を合わせて示す. Fig. 4.11 に B_R と s_c の層数 N 依存性, Fig 4.12 にセルサイズ L 依存性を示す. これらの図から, 圧縮弾性率 B_R と臨界ひずみ s_c は, ひずみ速度 \dot{s} と層数 N に大きく依存し, セルサイズ L には弱く依存することがわかる. セルサイズ L への依存性が低い理由は, 前節で述べたように, $L_y^p < L$ の場合, 相関長 L_y^p によってドメインサイズが決定されるためと想定される. これに対し, 層数 N に対する依存性が高い理由は,

Table 4.2. Regression coefficients of the scaling function of the compression modulus $B_R(\dot{s}, L, N)$ (cf. Eq. 4.66): "const." represents a constant term, $\bar{\beta}$ represents a mean of the regression coefficient, and $\delta\beta$ represents its standard deviation.^[109] $\beta_{0.025}$ and $\beta_{0.975}$ are the values of coefficients within two standard deviations, respectively. $t = \bar{\beta}/\delta\beta$ is the t -value of a t -test, which indicates whether the regression coefficient β_i is significant or not. The regression coefficients are calculated from the data shown in Table 4.1.

	$\bar{\beta}$	$\delta\beta$	t	$P > t $	$\beta_{0.025}$	$\beta_{0.975}$
const.	4.570	0.030	150.793	0.000	4.508	4.633
$\log(\dot{s})$	0.222	0.014	16.449	0.000	0.195	0.250
$\log(N)$	0.229	0.024	9.598	0.000	0.180	0.278
$\log(L)$	0.083	0.037	2.216	0.036	0.006	0.160

Table 4.3. Regression coefficients of the scaling function of the critical strain $s_c(\dot{s}, L, N)$ (cf. Eq. 4.66): "const." represents a constant term, $\bar{\beta}$ represents a mean of the regression coefficient, and $\delta\beta$ represents its standard deviation.^[109] $\beta_{0.025}$ and $\beta_{0.975}$ are the values of coefficients within two standard deviations, respectively. $t = \bar{\beta}/\delta\beta$ is the t -value of a t -test, which indicates whether the regression coefficient β_i is significant or not. The regression coefficients are calculated from the data shown in Table 4.1.

	$\bar{\beta}$	$\delta\beta$	t	$P > t $	$\beta_{0.025}$	$\beta_{0.975}$
const.	-2.025	0.030	-67.157	0.000	-2.088	-1.964
$\log(\dot{s})$	0.213	0.013	15.855	0.000	0.186	0.241
$\log(N)$	0.094	0.024	3.957	0.001	0.045	0.143
$\log(L)$	0.048	0.037	1.288	0.209	-0.029	0.125

以下のように考えられる。すなわち、層間に垂直な相関長 L_z^p が比較的大きく、シミュレーションボックスの周期的境界の影響が小さい場合、層数が多いほど層間の位相ずれにより複数の層が協調的に座屈することが難しくなるからである。

次に、圧縮弾性率 B_R と臨界応力 σ_c を Eq. 4.66 のスケーリング関数を用いてスケーリングする。Table 4.1 のデータから、 $10 \mu\text{m}$ 、時間領域周波数 $\dot{s} = 10^{-1}$ to 10^5 s^{-1} で B_R と σ_c を導出した。Table 4.4 は $L = 10 \mu\text{m}$, $N = 4$, $\dot{s} = 0.1$ to 10^5 s^{-1} のセルに対する推定値である。この表には、圧縮弾性率 B_R と臨界応力 σ_c の実験値と理論値^[9,11]が含まれている。 $\dot{s} = 10^{-1}$ and 10 s^{-1} の低周波領域での B_R の推定値はそれぞれ $B_R = 5.58 \times 10^6$ と $15.7 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、実験値の $B_R = 5.9 \times 10^6$ - $25.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ ^[9] と一致する。臨界応力 σ_c については、文献^[11]では、 $\lambda = 1 \text{ nm}$, $K = 5.4 \cdot 10^{-12} \text{ N}$, and $B = 5.4 \times 10^6$ として、 $\sigma_c = 2\pi B\lambda/L_z = 0.0339/L_z \text{ Pa}$ を理論的に推定している。 $\dot{s} = 10^{-1}$ - 10 s^{-1} の低周波領域での本研究の見積もりは $\sigma_c = 4.18 \times 10^4$ - $3.11 \times 10^5 \text{ Pa}$ であり、 $L_z = 0.1$ - $10 \mu\text{m}$ のセルでの理論値 3.3×10^4 - $3.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ に相当する^[11]。

Table 4.4. Estimates of the compressive moduli B and the critical stresses $\sigma_c = Bs_c$ in the cases of the effective cell thickness $L_z^P = 0.1 \mu\text{m}$, the cell size $L = 10 \mu\text{m}$, the number of layers $N = 4$, and the strain rate $\dot{s} = 0.1$ to 10^5 s^{-1} , derived from the scaling functions Eq. 4.66 (cf. Tables 4.2 and 4.3).^[109] The table includes the experimental and theoretical values of B and σ_c in the existing literature.

\dot{s} (s^{-1})	This work ($L_z^P = 0.1 \mu\text{m}, L = 1 \mu\text{m}, N = 4$)				References
	1×10^{-1}	1×10^1	1×10^3	1×10^5	
B ($\times 10^6 \text{ Pa}$)	5.58	15.7	43.4	121	5.9 – 25.3 ^[9]
σ_c ($\times 10^4 \text{ Pa}$)	4.18	31.1	232	1731	3.3 – 33 ^[11]

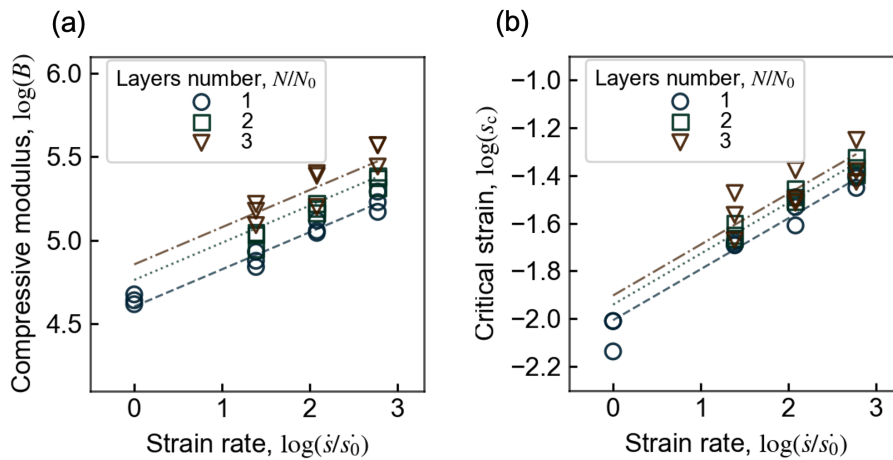


Fig. 4.10. Dependence of (a) the compressive modulus B_R and (b) the critical strain s_c on the strain rate \dot{s} .^[109] Empty circles indicate the data for the number of layers $N = 4$ ($N/N_0 = 1, N_0 = 4$), empty squares indicate those for $N = 8$ ($N/N_0 = 2$), and empty triangles indicate those for $N = 12$ ($N/N_0 = 3$). Three data sets for $L = 14, 21,$ and 28 nm are used for each condition of \dot{s} and N . The regression curves fitted by the scaling functions are also shown (cf. Eq 4.66, Table 4.2 and Table 4.3). The dashed line indicates the regression curve for $N = 4$, the dotted line for $N = 8$, and the dash-dot line for $N = 12$, respectively. Log stands for \ln in the figures.

4.5.3 CGMDと実験とのモデルの整合性のまとめ

本節では、特に圧縮周波数がスメクチック液晶の緩和周波数を超える場合、圧縮誘起流による層揺らぎと層間位相差の競合が、臨界座屈挙動を決定することを明らかにした。また、圧縮弾性率 B_R と臨界ひずみ s_c のひずみ速度 \dot{s} 、層数 N 、セルサイズ L に対する同次関数を用いたスケーリング関係を定式化した。CGMD データに対する回帰係数から、ひずみ速度 \dot{s} と層数 N が臨界座屈遷移における支配因子であることが明らかとなった。CGMD データにフィッティングしたスケーリング関数により、 $L = 10 \mu\text{m}, f = 10^{-1} - 10^7 \text{ s}^{-1}$ の時空間スケールで圧縮弾性率 B_R と臨界応力 σ_c を推定することができた。低周波領域における B_R と σ_c の推定値は、既存の文献にある実験値および理論値と一致することを示した^[9,11]。

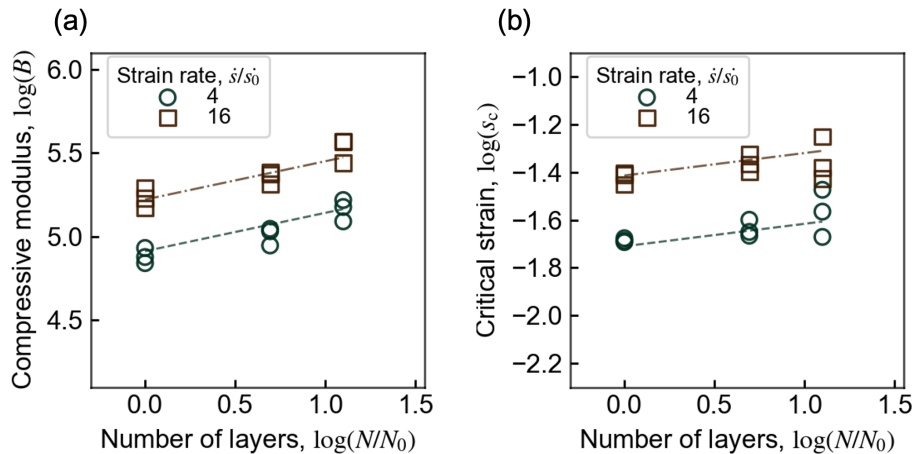


Fig. 4.11. Dependence of (a) the compressive modulus B_R and (b) the critical strain s_c on the number N of layers.^[109] Empty circles indicate the data for the strain rate of $\dot{s} = 7.12 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($s_0 = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), and empty squares indicate those for $\dot{s} = 28.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Three data sets for $L = 14, 21,$ and 28 nm are used for each condition of \dot{s} and N . The regression curves fitted by the scaling functions are also shown (cf. Eq 4.66, Table 4.2 and Table 4.3). The dashed line indicates the regression curve for $\dot{s}/s_0 = 4$, and the dash-dot line for $\dot{s}/s_0 = 16$, respectively. Log stands for \ln in the figures.

4.6 第4章の結論

本章では、スメクチック液晶の臨界座屈について、トポロジカル欠陥生成を含む座屈特性に最適化したCG力場を用いたCGMDによって明らかにされた特異的な粘弾性挙動を再現するスケーリング解析式を開発した。特に、スメクチック液晶の緩和周波数に近い $10^5 - 10^7 \text{ s}^{-1}$ の高周波数領域における座屈不安定性の発生機構を明らかにした。このような超音波領域の振動特性はスメクチック液晶の特異粘弾性特性を把握する上で産業上有用なものであるが、実験によって内部構造を把握することは困難であった。したがって、本研究で得られた知見は、スメクチック液晶の座屈不安定性を微視的観点から制御するための材料設計指針になる。以下、応用例を説明する前に、主に2つの重要なポイントをまとめる。

まず、CGMDにより、臨界ひずみ s_c 、応力-ひずみ曲線、圧縮弾性率 B 、層角 θ などの物理量が、ひずみ速度 \dot{s} と層数 N に強く依存することが明らかになった。液晶の緩和周波数に近い高周波数領域では、圧縮に誘起された流れが、層内のダイレクタが動き出す前に各層をランダムに動かし、各層間でうねりの大きな位相ずれが発生していることがわかった。その結果、ひずみ速度と層数の増加に伴い、複数層の協調座屈が抑制されることがわかった。つまり、ひずみ速度による圧縮誘起流の抑制効果とひずみによる層のうねりの揺らぎとの競合がスメクチック液晶の臨界座屈挙動を決定していることが明らかになった。

第二に、シミュレーション結果を再現するために、結合定数がひずみ速度依存性とドメインサイズ依存性を併せ持つスケーリングモデルを開発した。圧縮による流動と層揺らぎの結合を表現するために、自己エネルギーをモデルに導入した。また、揺らぎの非線形効果を繰り込み群を用いて結合定数に繰り込み、スケール依存性を持たせた。これにより、モデルの圧縮弾性率 B_R と限界ひずみ s_c は、ひずみ速度 \dot{s} 、層数 N 、セルサイズ L の同次関数によるスケーリング関数で記述される。また、シミュレーションデータに対する回帰係数を導き、臨界座屈遷移における支配因子を同定した。CGMDデータに合わせ込んだスケーリング関数により、 $L = 10 \mu\text{m}$,

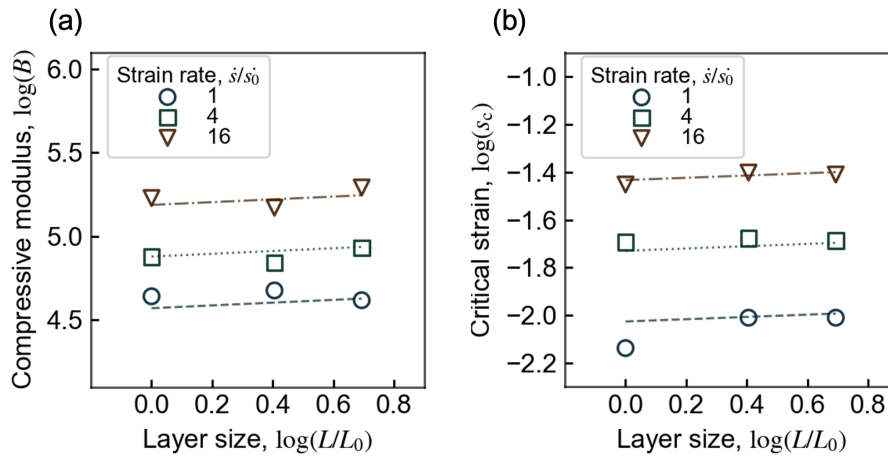


Fig. 4.12. Dependence of (a) the compressive modulus B_R and (b) the critical strain s_c on the cell size L .^[109] Empty circles indicate the data for the strain rate of $\dot{s} = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ($s_0 = 1.78 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$), empty squares indicate those for $\dot{s} = 7.12 \times 10^5$, and empty triangles indicate those for $\dot{s} = 28.5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. The data sets for the four-layered cell are used for each condition of \dot{s} and L . The regression curves fitted by the scaling functions are also shown (cf. Eq 4.66, Table 4.2 and Table 4.3). The dashed line indicates the regression curve for $\dot{s}/s_0 = 1$, the dotted line for $\dot{s}/s_0 = 4$, and the dash-dot line for $\dot{s}/s_0 = 16$, respectively. Log stands for \ln in the figures.

$f = 10^{-1} - 10^7 \text{ s}^{-1}$ の時空間スケールで圧縮弾性率 B_R と臨界応力 σ_c を推定することができた。低周波領域における B_R と σ_c の推定値は、既存文献の実験値および理論値と整合していることを示した。

以上のように、CGMDシミュレーションと開発したスケーリングモデルを組み合わせることで、実験で確認できる低い周波数領域から、現在の実験では到達できない高い周波数領域までの広い範囲で、分子構造を反映したスメクチック液晶の座屈特性を推定することが可能となった。

第5章 結論

本論文ではCGMDを用いてスメクチック液晶の特異粘弾性挙動や座屈遷移現象を微視的な観点から捉え、その動的なスケーリング解析モデルを構築した。粗視化分子動力学モデルは、分子構造やその特性を用いて系統的に導出したものであり、実験と既知の理論を再現する検証ができています。粗視化モデル抽出に援用した機械学習では、計算コストが高いというMDの弱点に対処している。また、解析的な理論の構築では、桁違いのスケールをつなぐ枠組みを確立できた。実験的な特徴は再現し、粗視化モデルの予見性能を活かしている。結果として得られた知見も、液晶が流体と弾性体の中間の性質を持つことが反映されていて、重要な設計因子を特定している。

このCGMDと動的なスケーリング解析モデルからなるフレームワークの応用として、スメクチック液晶材料の微細構造設計指針を以下に提案する。シミュレーションによると、相関長とほぼ等しいか小さい単位セルサイズのセルを超音波領域のひずみ速度で圧縮すると、面内方向の液晶のダイレクタ場が平衡状態に達する前に面外方向に層の変位が動いてしまう。このため、層間の変位場の位相がずれ、複数層の協調座屈が起きない。そこで、層間に平行に数十nmの周期構造を設け、層間に垂直に大きな面外周期構造を設けることで高アスペクト比を実現し、座屈不安定性を抑制することができると考えられる。

このように、本フレームワークは実験的に検証可能な低周波領域から現在の実験では到達できない高周波領域まで、ナノスケールでの構造設計指針を与えることができ、固体分野で顕著な物質予測を可能にする密度汎関数法に匹敵するシミュレーションツールとなり得る。本フレームワークは、流動場におけるラメラ膜やミセル膜の超音波に対する応答を予測することができる。そのため、本ツールによる予測に基づき、スメクチック液晶のミセル構造を形成し、超音波を照射することで動的に構造変化を誘起し、薬物放出を制御するドラッグデリバリーシステムに適した物質構造設計が実現できる可能性がある。このように、本フレームワークは、ソフトマター分子やナノ構造の設計を支援するツールとして応用できる可能性を持っている。

謝辞

本研究の遂行にあたり、指導教員として、また主査として終始多大なご指導を賜った、東京農工大学工学研究院 先端機械システム部門 准教授 花崎 逸雄先生に深謝致します。同学科教授 夏恒先生、同学科教授 山中晃徳先生、同学科准教授 高田智史先生、同学科准教授 堀 琢磨先生には、本論文の作成にあたり、副査として適切なお助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。また、株式会社ジャパンディスプレイの皆様には、本研究の遂行にあたり多大なご協力頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] K. Nickmans, J. Murphy, B. de Waal, P. Leclère, J. Doise, R. Gronheid, D. J Broer, and A. Schenning, "Sub-5 nm patterning by directed self-assembly of oligo(dimethylsiloxane) liquid crystal thin films," *Advanced Materials*, vol. 28, p. 10068, 09 2016.
- [2] D. S. Kim, and D. K. Yoon, "Curvatures of smectic liquid crystals and their applications," *Journal of Information Display*, vol. 19, no. 1, pp. 7–23, 2018.
- [3] H.-Y. Chen, R. Shao, E. Korblova, W. Lee, D. Walba, and N. A. Clark, "A bistable liquid-crystal display mode based on electrically driven smectic A layer reorientation," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 16, p. 163506, 2007.
- [4] H. Iino, and J. Hanna, "Liquid crystalline organic semiconductors for organic transistor applications," *Polymer Journal*, vol. 49, no. 1, pp. 23–30, 2017.
- [5] N. Gheorghiu, J. L. West, A. Glushchenko, and M. Mitrokhin, "Patterned field induced polymer walls for smectic A bistable flexible displays," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 26, p. 263511, 2006.
- [6] K. Kishimoto, M. Yoshio, T. Mukai, M. Yoshizawa, H. Ohno, and T. Kato, "Nanostructured anisotropic ion-conductive films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 11, pp. 3196–3197, 2003.
- [7] J. Als-Nielsen, J. Litster, R. Birgeneau, M. Kaplan, C. Safinya, A. Lindegaard-Andersen, and S. Mathiesen, "Observation of algebraic decay of positional order in a smectic liquid crystal," *Physical Review B*, vol. 22, no. 1, p. 312, 1980.
- [8] H. Bei, Y. Gao, S. Shim, E. P. George, and G. M. Pharr, "Strength differences arising from homogeneous versus heterogeneous dislocation nucleation," *Physical Review B*, vol. 77, no. 6, p. 060103, 2008.
- [9] M. Fisch, P. S. Pershan, and L. Sorensen, "Absolute measurement of the critical behavior of the smectic elastic constant of bilayer and monolayer smectic-A liquid crystals on approaching the transition to the nematic phase," *Physical Review A*, vol. 29, no. 5, p. 2741, 1984.
- [10] C. Blanc, C. Meyer, S. Asnacios, M. Kleman, I. Lelidis, and J.-L. Martin, "Do lamellar liquid crystals flow like solids?" *Philosophical Magazine Letters*, vol. 85, no. 12, pp. 641–648, 2005.
- [11] P. Oswald, and G. Poy, "Dislocations dynamics during the nonlinear creep of a homeotropic sample of smectic-A liquid crystal," *The European Physical Journal E*, vol. 41, no. 6, pp. 1–11, 2018.
- [12] G. Grinstein, and R. A. Pelcovits, "Nonlinear elastic theory of smectic liquid crystals," *Physical Review A*, vol. 26, no. 2, p. 915, 1982.
- [13] G. Grinstein, and R. A. Pelcovits, "Anharmonic effects in bulk smectic liquid crystals and other" one-dimensional solids," *Physical Review Letters*, vol. 47, no. 12, p. 856, 1981.
- [14] L. Golubović, and Z.-G. Wang, "Kardar-parisi-zhang model and anomalous elasticity of two-and three-dimensional smectic-A liquid crystals," *Physical Review E*, vol. 49, no. 4, p. 2567, 1994.

- [15] L. Golubović, and Z.-G. Wang, “Anharmonic elasticity of smectics A and the kardar-parisi-zhang model,” *Physical Review Letters*, vol. 69, no. 17, p. 2535, 1992.
- [16] G. F. Mazenko, S. Ramaswamy, and J. Toner, “Breakdown of conventional hydrodynamics for smectic-A, hexatic-B, and cholesteric liquid crystals,” *Physical Review A*, vol. 28, no. 3, p. 1618, 1983.
- [17] J. Jeong, and M. W. Kim, “Confinement-induced transition of topological defects in smectic liquid crystals: From a point to a line and pearls,” *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 20, p. 207802, 2012.
- [18] M. Sakamoto, and I. Hanasaki, “Buckling instability of smectic lamellar phase affected by the constituent molecular shape,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 58, no. SD, p. SDDC03, 2019.
- [19] I. Hanasaki, J. H. Walther, S. Kawano, and P. Koumoutsakos, “Coarse-grained molecular dynamics simulations of shear-induced instabilities of lipid bilayer membranes in water,” *Physical Review E*, vol. 82, no. 5, p. 051602, 2010.
- [20] T. Shigematsu, K. Koshiyama, and S. Wada, “Kelvin-Helmholtz-like instability of phospholipid bilayers under shear flow: System-size dependence,” *Physical Review E*, vol. 102, no. 2, p. 022408, 2020.
- [21] Y. Shan, X. Qiang, J. Ye, X. Wang, L. He, and S. Li, “Shear-induced microstructures and dynamics processes of phospholipid cylinders in solutions,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, pp. 1–15, 2019.
- [22] A. Onuki, *Phase transition dynamics*. Cambridge University Press, 2002.
- [23] A. Onuki, and K. Kawasaki, “Critical phenomena of classical fluids under flow. I: Mean field approximation,” *Progress of Theoretical Physics*, vol. 63, no. 1, pp. 122–139, 1980.
- [24] A. Onuki, “Phase transitions of fluids in shear flow,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, no. 29, p. 6119, 1997.
- [25] R. Bruinsma, and C. Safinya, “Landau theory of the nematic–smectic-A phase transition under shear flow,” *Physical Review A*, vol. 43, no. 10, p. 5377, 1991.
- [26] K. G. Wilson, and J. Kogut, “The renormalization group and the ϵ expansion,” *Physics Reports*, vol. 12, no. 2, pp. 75–199, 1974.
- [27] J. Polchinski, “Renormalization and effective lagrangians,” *Nuclear Physics B*, vol. 231, no. 2, pp. 269–295, 1984.
- [28] J. Cardy, *Scaling and renormalization in statistical physics*. Cambridge university press, 1996, vol. 5.
- [29] V. Privman, *Finite size scaling and numerical simulation of statistical systems*. World Scientific, 1990.
- [30] Y. Harada, D. Koyama, M. Fukui, A. Emoto, K. Nakamura, and M. Matsukawa, “Molecular orientation in a variable-focus liquid crystal lens induced by ultrasound vibration,” *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2020.
- [31] I. Yasuki, T. Kazuhito, K. Akifumi, and M. Takashi, “Amphiphilic liquid crystalline polymer micelles that exhibit a phase transition at body temperature,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, no. 28, pp. 31 513–31 524, 2022.
- [32] P. G. de Gennes, and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1993.
- [33] L. Limat, and J. Prost, “A model for the chevron structure obtained by cooling a smectic A liquid crystal in a cell of finite thickness,” *Liquid Crystals*, vol. 13, no. 1, pp. 101–113, 1993.

- [34] R. Ribotta, and G. Durand, “Mechanical instabilities of smectic-A liquid crystals under dilative or compressive stresses,” *Journal de Physique*, vol. 38, no. 2, pp. 179–204, 1977.
- [35] A. Altland, and B. D. Simons, *Condensed matter field theory*. Cambridge university press, 2010.
- [36] M. Le Bellac *et al.*, *Quantum and statistical field theory*. Oxford University Press, 1991.
- [37] R. Kubo, “The fluctuation-dissipation theorem,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 29, no. 1, p. 255, 1966.
- [38] Y. Thiriet, and P. Martinoty, “Ultrasonic study of the shear mechanical impedance of butyloxybenzylidene octylaniline near the crystalline-B-smectic-A phase transition,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 43, no. 5, pp. 137–145, 1982.
- [39] R. Bartolino, and G. Durand, “Rheological behaviour of a smectic A liquid crystal under layer compression,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 44, no. 2, pp. 79–83, 1983.
- [40] S. Fujii, S. Komura, Y. Ishii, and C. D. Lu, “Elasticity of smectic liquid crystals with focal conic domains,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 23, p. 235105, 2011.
- [41] S. Fujii, Y. Ishii, S. Komura, and C.-Y. Lu, “Smectic rheology close to the smectic-nematic transition,” *Europhysics Letters*, vol. 90, no. 6, p. 64001, 2010.
- [42] J. Yamamoto, and K. Okano, “Direct evidence for the absence of $1/\omega$ type anomalous frequency dependence of the shear viscosities of smectic-A liquid crystals,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, no. 3A, p. L273, 1988.
- [43] V. Balandin, E. Gurovich, A. Kashitsyn, S. Pasechnik, A. Tabidze, and A. GOLDBERG, “Experimental study of the critical dynamics in the vicinity of the smectic A-smectic C phase transition,” *Soviet Physics JETP*, vol. 71, no. 2, p. 270, 1990.
- [44] D. Collin, J. Gallani, and P. Martinoty, “Nonconventional hydrodynamics of smectic-A phases of liquid crystals: An experimental study of various compounds with the use of ultrasound,” *Physical Review A*, vol. 34, no. 3, p. 2255, 1986.
- [45] F. Jähnig, and F. Brochard, “Critical elastic constants and viscosities above a nematic-smectic A transition of second order,” *Journal de Physique*, vol. 35, no. 3, pp. 301–313, 1974.
- [46] I. I. Smalyukh, and O. Lavrentovich, “Three-dimensional director structures of defects in grandjean-cano wedges of cholesteric liquid crystals studied by fluorescence confocal polarizing microscopy,” *Physical Review E*, vol. 66, no. 5, p. 051703, 2002.
- [47] M. Kleman, and O. D. Lavrentovich, *Soft matter physics: an introduction*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [48] M. V. Kurik, and O. Lavrentovich, “Defects in liquid crystals: homotopy theory and experimental studies,” *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 31, no. 3, p. 196, 1988.
- [49] N. D. Mermin, “The topological theory of defects in ordered media,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 51, no. 3, p. 591, 1979.
- [50] G. Toulouse, and M. Kléman, “Principles of a classification of defects in ordered media,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 37, no. 6, pp. 149–151, 1976.

- [51] M. Rahimi, H. Ramezani-Dakheel, R. Zhang, A. Ramirez-Hernandez, N. L. Abbott, and J. J. de Pablo, "Segregation of liquid crystal mixtures in topological defects," *Nature Communications*, vol. 8, no. 1, p. 15064, 2017.
- [52] I. Hanasaki, J. H. Walther, S. Kawano, and P. Koumoutsakos, "Coarse-grained molecular dynamics simulations of shear-induced instabilities of lipid bilayer membranes in water," *Physical Review E*, vol. 82, no. 5, p. 051602, 2010.
- [53] G. A. Voth, *Coarse-graining of condensed phase and biomolecular systems*. CRC press, 2008.
- [54] A. Callan-Jones, R. A. Pelcovits, V. Slavin, S. Zhang, D. Laidlaw, and G. Lorient, "Simulation and visualization of topological defects in nematic liquid crystals," *Physical Review E*, vol. 74, no. 6, p. 061701, 2006.
- [55] T. Soddemann, G. K. Auernhammer, H. Guo, B. Dünweg, and K. Kremer, "Shear-induced undulation of smectic-A : Molecular dynamics simulations vs. analytical theory," *The European Physical Journal E*, vol. 13, no. 2, pp. 141–151, 2004.
- [56] B. Mukherjee, L. Delle Site, K. Kremer, and C. Peter, "Derivation of coarse grained models for multi-scale simulation of liquid crystalline phase transitions," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 116, no. 29, pp. 8474–8484, 2012.
- [57] A. Jaramillo-Botero, S. Naserifar, and W. A. Goddard III, "General multiobjective force field optimization framework, with application to reactive force fields for silicon carbide," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, no. 4, pp. 1426–1439, 2014.
- [58] A. Mishra, S. Hong, P. Rajak, C. Sheng, K.-i. Nomura, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, "Multiobjective genetic training and uncertainty quantification of reactive force fields," *npj Computational Materials*, vol. 4, no. 1, p. 42, 2018.
- [59] K. Deb *et al.*, "Evolutionary algorithms for multi-criterion optimization in engineering design," *Evolutionary Algorithms in Engineering and Computer Science*, vol. 2, pp. 135–161, 1999.
- [60] F. Leonarski, F. Trovato, V. Tozzini, A. Les, and J. Trylska, "Evolutionary algorithm in the optimization of a coarse-grained force field," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, no. 11, pp. 4874–4889, 2013.
- [61] C. A. C. Coello, G. B. Lamont, D. A. Van Veldhuizen *et al.*, *Evolutionary algorithms for solving multi-objective problems*. Springer, 2007, vol. 5.
- [62] P. Angelikopoulos, C. Papadimitriou, and P. Koumoutsakos, "Bayesian uncertainty quantification and propagation in molecular dynamics simulations: a high performance computing framework," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 14, p. 144103, 2012.
- [63] K. Farrell, J. T. Oden, and D. Faghihi, "A bayesian framework for adaptive selection, calibration, and validation of coarse-grained models of atomistic systems," *Journal of Computational Physics*, vol. 295, pp. 189–208, 2015.
- [64] S. Wu, P. Angelikopoulos, G. Tauriello, C. Papadimitriou, and P. Koumoutsakos, "Fusing heterogeneous data for the calibration of molecular dynamics force fields using hierarchical bayesian models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 145, no. 24, p. 244112, 2016.
- [65] A. M. Gopakumar, P. V. Balachandran, D. Xue, J. E. Gubernatis, and T. Lookman, "Multi-objective optimization for materials discovery via adaptive design," *Scientific Reports*, vol. 8, no. 3738, 2018.

- [66] A. Krishnamoorthy, A. Mishra, N. Grabar, N. Baradwaj, R. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, "Evolutionary multi-objective optimization and pareto-frontal uncertainty quantification of interatomic force-fields for thermal conductivity simulations," *Computer Physics Communications*, p. 107337, 2020.
- [67] M. P. Allen, and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [68] H. J. Berendsen, J. v. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [69] M. Sakamoto, and I. Hanasaki, "Derivation of coarse-grained force fields for buckling-induced topological defects of liquid crystals," *Physical Review E*, vol. 104, no. 2, p. 024704, 2021.
- [70] G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi, and C. Zannoni, "Towards in silico liquid crystals. realistic transition temperatures and physical properties for n-cyanobiphenyls via molecular dynamics simulations," *ChemPhysChem*, vol. 10, no. 1, pp. 125–136, 2009.
- [71] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, "Development and testing of a general amber force field," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, no. 9, pp. 1157–1174, 2004.
- [72] N. J. Boyd, and M. R. Wilson, "Optimization of the gaff force field to describe liquid crystal molecules: the path to a dramatic improvement in transition temperature predictions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 38, pp. 24 851–24 865, 2015.
- [73] A. Jakalian, B. L. Bush, D. B. Jack, and C. I. Bayly, "Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. am1-bcc model: I. method," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 21, no. 2, pp. 132–146, 2000.
- [74] A. Jakalian, D. B. Jack, and C. I. Bayly, "Fast, efficient generation of high-quality atomic charges. am1-bcc model: Ii. parameterization and validation," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 23, no. 16, pp. 1623–1641, 2002.
- [75] B. Hess, C. Kutzner, D. Van Der Spoel, and E. Lindahl, "GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 3, pp. 435–447, 2008.
- [76] D. Täuber, and C. Borczyskowski, "Single molecule studies on dynamics in liquid crystals," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 14, pp. 19 506–19 525, Oct. 2013.
- [77] B. Schulz, M. G. Mazza, and C. Bahr, "Single-molecule diffusion in freely suspended smectic films," *Physical Review E*, vol. 90, no. 4, p. 040501, 2014.
- [78] B. Schulz, D. Täuber, J. Schuster, T. Baumgärtel, and C. von Borczyskowski, "Influence of mesoscopic structures on single molecule dynamics in thin smectic liquid crystal films," *Soft Matter*, vol. 7, no. 16, pp. 7431–7440, 2011.
- [79] M. Saito, J. Yamamoto, R. Masuda, M. Kurokuzu, Y. Onodera, Y. Yoda, and M. Seto, "Direct observation of interlayer molecular translational motion in a smectic phase and determination of the layer order parameter," *Physical Review Research*, vol. 1, p. 012008, Aug. 2019.
- [80] K. Wang, M. Jirka, P. Rai, R. J. Twieg, T. Szilvási, H. Yu, N. L. Abbott, and M. Mavrikakis, "Synthesis and properties of hydroxy tail-terminated cyanobiphenyl liquid crystals," *Liquid Crystals*, vol. 46, no. 3, pp. 397–407, 2019.

- [81] F. Eikelschulte, S. Y. Yakovenko, D. Paschek, and A. Geiger, "Electrostatic properties of cyano-containing mesogens," *Liquid Crystals*, vol. 27, no. 9, pp. 1137–1146, 2000.
- [82] C. Adam, S. Clark, G. Ackland, and J. Crain, "Conformation-dependent dipoles of liquid crystal molecules and fragments from first principles," *Physical Review E*, vol. 55, no. 5, p. 5641, 1997.
- [83] Palermo Mattia Felice, Pizzirusso Antonio, Muccioli Luca, Zannoni Claudio, "An atomistic description of the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4' cyanobiphenyl (8CB)", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 20, p. 204901, 2013.
- [84] R. G. Horn, "Refractive indices and order parameters of two liquid crystals," *Journal de Physique*, vol. 39, no. 1, pp. 105–109, 1978.
- [85] S. Sharma, K. Neupane, A. Adorjan, A. Baldwin, and S. Sprunt, "One nanosecond photon correlation spectroscopy on smectic liquid crystal films," *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 6, p. 067801, 2005.
- [86] C. Roland, R. Bogoslovov, R. Casalini, A. Ellis, S. Bair, S. Rzoska, K. Czuprynski, and S. Urban, "Thermodynamic scaling and the characteristic relaxation time at the phase transition of liquid crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 22, p. 224506, 2008.
- [87] V. Rühle, C. Junghans, A. Lukyanov, K. Kremer, and D. Andrienko, "Versatile object-oriented toolkit for coarse-graining applications," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 5, pp. 3211–3223, 2009.
- [88] Miyajima Seiichi, Nakazawa Keisuke, Niikura Keiko, Ujiye Yasuhiro, Yashiro Makiko, Chiba Takehiko, "Effect of terminal polar substituents on the nature of smectic A liquid crystals of a series of 4-(4'-octyloxybenzoyloxy) benzylidene-4'-substituted anilines", *Liquid Crystals*, vol. 8, no. 5, pp. 707–718, 1990.
- [89] E. Brochu, V. M. Cora, and N. De Freitas, "A tutorial on bayesian optimization of expensive cost functions, with application to active user modeling and hierarchical reinforcement learning," *arXiv preprint arXiv:1012.2599*, 2010.
- [90] M. R. Wilson, "Molecular dynamics simulations of flexible liquid crystal molecules using a gay-berne/lennard-jones model," *The Journal of chemical physics*, vol. 107, no. 20, pp. 8654–8663, 1997.
- [91] D. Ruppel, and E. Sackmann, "On defects in different phases of two-dimensional lipid bilayers," *Journal de Physique*, vol. 44, no. 9, pp. 1025–1034, 1983.
- [92] C. Harrison, Z. Cheng, S. Sethuraman, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, and D. H. Adamson, "Dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic system," *Physical Review E*, vol. 66, no. 1, p. 011706, 2002.
- [93] A. Poniewierski, R. Hołyst, A. C. Price, L. B. Sorensen, S. D. Kevan, and J. Toner, "Dynamic correlation functions for finite and infinite smectic-A systems: Theory and experiment," *Physical Review E*, vol. 58, no. 2, p. 2027, 1998.
- [94] A. Poniewierski, R. Hołyst, A. Price, and L. Sorensen, "Dynamic critical behavior of the Landau-Peierls fluctuations: Scaling form of the dynamic density autocorrelation function for smectic-A films," *Physical Review E*, vol. 59, no. 3, p. 3048, 1999.
- [95] C. Loison, M. Mareschal, K. Kremer, and F. Schmid, "Thermal fluctuations in a lamellar phase of a binary amphiphile–solvent mixture: A molecular-dynamics study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 24, pp. 13 138–13 148, 2003.

- [96] S. Shankar, and D. R. Nelson, “Thermalized buckling of isotropically compressed thin sheets,” *Physical Review E*, vol. 104, no. 5, p. 054141, 2021.
- [97] T. Lubensky, G. Grinstein, and R. A. Pelcovits, “Gauge transformations and anharmonic effects in smectic liquid crystals,” *Physical Review B*, vol. 25, no. 9, p. 6022, 1982.
- [98] L. Radzihovsky, and J. Toner, “Dirt softens soap: Anomalous elasticity of disordered smectics,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 23, p. 4414, 1997.
- [99] P. Oswald, and S. Ben-Abraham, “Undulation instability under shear in smectic A liquid crystals,” *Journal de Physique*, vol. 43, no. 8, pp. 1193–1197, 1982.
- [100] A. Zilman, and R. Granek, “Undulation instability of lamellar phases under shear: A mechanism for onion formation?” *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 11, no. 4, pp. 593–608, 1999.
- [101] M. Goulian, and S. T. Milner, “Shear alignment and instability of smectic phases,” *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 10, p. 1775, 1995.
- [102] S. W. Marlow, and P. D. Olmsted, “Dynamical coarse-graining of highly fluctuating membranes under shear flow,” *Physical Review E*, vol. 66, no. 6, p. 061706, 2002.
- [103] H. Nakano, Y. Minami, and S. Sasa, “Long-range phase order in two dimensions under shear flow,” *Physical Review Letters*, vol. 126, no. 16, p. 160604, 2021.
- [104] P. C. Hohenberg, and B. I. Halperin, “Theory of dynamic critical phenomena,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 49, no. 3, p. 435, 1977.
- [105] S. Taniguchi, D. Koyama, Y. Shimizu, A. Emoto, K. Nakamura, and M. Matsukawa, “Control of liquid crystal molecular orientation using ultrasound vibration,” *Applied Physics Letters*, vol. 108, no. 10, p. 101103, 2016.
- [106] V. Greanya, M. Spector, J. Selinger, B. Weslowski, and R. Shashidhar, “Acousto-optic response of nematic liquid crystals,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7571–7575, 2003.
- [107] O. Kapustina, “On the mechanism of the effect of ultrasound on a nematic liquid crystal at oblique incidence,” *Acoustical Physics*, vol. 54, no. 6, pp. 778–782, 2008.
- [108] C. Vitoriano, “Acousto-optic effect in nematic liquid crystals: Experimental evidence of an elastic regime,” *Physical Review E*, vol. 88, no. 3, p. 032501, 2013.
- [109] M. Sakamoto, and I. Hanasaki, “Analytical model of critical buckling transition for smectic liquid crystal based on the viscoelastic scaling of coarse-grained molecular dynamics,” *Physical Review E*, vol. 107, p. 014703, 2023.
- [110] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, “Vmd: visual molecular dynamics,” *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- [111] A. C. Price, L. B. Sorensen, S. D. Kevan, J. Toner, A. Poniewierski, and R. Holyst, “Coherent soft-x-ray dynamic light scattering from smectic-A films,” *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 4, p. 755, 1999.
- [112] S. Sharma, K. Neupane, A. Adorjan, A. Baldwin, and S. Sprunt, “One nanosecond photon correlation spectroscopy on smectic liquid crystal films,” *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 6, p. 067801, 2005.
- [113] O’ Hern CS, Lubensky TC, “Nonlinear elasticity of the sliding columnar phase”, *Physical Review E*, vol. 58, no. 5, p. 5948, 1998.