

タイトル	ネマチック液晶における欠陥の対消滅の数値シミュレーション
著者	佐々木, 裕司; SASAKI, Yuji
引用	北海学園大学工学部研究報告(52): 17-26
発行日	2025-01-10

ネマチック液晶における欠陥の対消滅の数値シミュレーション

佐々木 裕 司*


Numerical Simulation of Defect Annihilation in Nematic Liquid Crystals

Yuji SASAKI*

要 旨

ネマチック液晶は長さ数ナノメートルの棒状分子が一様な方向に並んだ状態である。分子配向は電場・温度・界面などの外部からの刺激によって容易に変化するため、その制御は基礎と応用の両面から重要である。特に電場と界面を使った配向制御は液晶デバイスにとって一般的な手法である。負の誘電異方性をもつネマチック液晶を垂直配向セルに注入し、電場を印加するとumbilicと呼ばれる欠陥構造を得ることができる。これまでに私たちは、umbilic欠陥が周期的に配列する現象を見出し、観察に必要な実験条件について明らかにしてきた。その一方で、理論的な理解は不十分なままであり、液晶の振る舞いを記述するために用いられてきた従来の方程式を修正する必要がある。最近になり、液晶材料を閉じ込める絶縁層における電位分布を考慮した方程式を組み込むことによって、umbilic欠陥のパターン形成を再現可能であることが分かってきた。そこで本研究では、構成方程式の妥当性をさらに検証することを目的とし、欠陥の対消滅過程について数値シミュレーションを行った。多数の欠陥が安定して存在する条件から、対消滅が起こる条件へと電場をクエンチして時間発展について調べた。解析の結果、系の対称性が変化しない条件では、欠陥の数が時間に対して反比例して減少していくことが分かり、私たちが提案する構成方程式の妥当性を支持する結果が得られた。

1. はじめに

液晶とは液体と結晶（固体）の中間の性質をもつ物質の状態（相）である。分子形状に応じて様々な液晶相が存在する。ネマチック相は最も一般的な液晶相であり、のような数ナノ

* 北海学園大学工学部電子情報工学科

* Department of Electronics and Information Engineering, Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

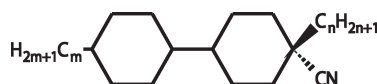


図1 液晶分子の化学構造の例

メートルの棒状分子が一樣な方向に並んだ状態である。結晶的な異方性に加えて、液体のような流動性をもっている。分子が一樣な方向に並んでいるため、ネマチック液晶には様々な異方性が現れる。特に、屈折率異方性と誘電率異方性は液晶デバイスにとって重要である。例えば、配向が電場によって変化するとき、液晶物質を通過する光の性質も変化することになる。この電氣的・光学的な特徴によって、ディスプレイなどの幅広い分野に用いられている。液晶物質を扱う上で、分子配向の制御はあらゆる分野において常に重要である。ディスプレイなどの標準的な用途では、試料セル内部で一樣な配向を実現し、それを操作している。これまでの研究から、大面積に渡って一樣な配向を得る技術は十分に知られてきたと言える。その一方で最近では、液晶の配向を局所的に制御することも興味深い研究対象となっている。分子の向きを微小な空間で精密に揃えることによって、偏光回折格子や軸対象偏光素子などの光学素子へ応用することができる。現在、配向場を局所的に制御するには光配向と呼ばれる技術が最も用いられている。これは基板表面に光異性化反応を起こす分子を配向膜として塗布し、直線偏光を照射することで試料全体の配向をトップダウン的に定める手法である。それ以外にも、液晶材料では自発的に微細なパターンを示すことが知られており、ボトムアップ型の秩序形成もまた材料の新たな機能性を探る上で重要である。これまでに私たちは、液晶に電圧を印加したときに、次章で紹介するumbilicと呼ばれる欠陥構造が規則的に配列する現象を見出してきた。本研究では、欠陥のパターン形成を記述するための構成方程式がその他の現象にも適用可能であるかを検証するため、umbilic欠陥の対消滅の振る舞いについて注目した。数値シミュレーションを通して、私たちの提案する方程式がテクスチャの粗大化を記述することができるかについて調べた。

2. フレデリクス転移とumbilic欠陥

液晶に電場を印加することは、配向を変化させる上で標準的な手法である。液晶の運動を記述する際には配向ベクトル \mathbf{n} を用いる。 $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ は単位ベクトルである。屈折率異方性は $(\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp})$ は長軸方向の屈折率と短軸方向の屈折率の差で表される。誘電率異方性は長軸と短軸の比誘電率の差 $(\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})$ として同様に定義される。電場による自由エネルギー密度は $-\frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$ であるので、

$$f_e = -\frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = -\frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (1)$$

である。 ϵ_0 は真空中の誘電率であり、 ϵ は下記のように表現される。

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} - \Delta\varepsilon n_1 n_1 & \Delta\varepsilon n_1 n_2 & \Delta\varepsilon n_1 n_3 \\ \Delta\varepsilon n_1 n_2 & \varepsilon_{\perp} - \Delta\varepsilon n_2 n_2 & \Delta\varepsilon n_2 n_3 \\ \Delta\varepsilon n_1 n_3 & \Delta\varepsilon n_2 n_3 & \varepsilon_{\perp} - \Delta\varepsilon n_3 n_3 \end{pmatrix}$$

電場に対する配向変化は、誘電率異方性の符号によって異なってくる。誘電率異方性が正の場合 ($\Delta\varepsilon > 0$)、分子は電場の方向に配向し、負の場合 ($\Delta\varepsilon < 0$) には電場に対して垂直に配向する。実験を行う際には試料セルの中に封入された液晶材料に電場を印加することになる。その模式図を図 2 に示す。通常、透明電極 (ITO) 膜付きガラスが基板として用いられる。基板の内側には高分子の膜が塗布される。界面の効果によって分子の配向を定め、試料内部の初期の配向を決定することができる。例えば図 2 (a) は分子が基板に対して垂直に配向した状態である。誘電異方性が負であれば、電場を印加すると図 2 (b) のように配向が変化する。配向が歪むことによって弾性的なエネルギーが変化する。これはフランクの弾性自由エネルギーと呼ばれ、下記のように与えられる。

$$f_d = \frac{1}{2} K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 \{\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})\}^2 + \frac{1}{2} K_3 |\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})|^2 \quad (2)$$

ここで K_1 、 K_2 、 K_3 は弾性定数であり、三つの項はそれぞれ広がり (splay)・ねじれ (twist)・曲がり (bend) 変形に対応している。試料セル内部の液晶分子は $f = f_d + f_e$ のエネルギーを系全体に渡って積分した値 ($F = \int f dv$) が最小となるような構造を取る。配向を求めるには F についての変分を取ればよく、

$$\left(\frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}} \right)_i = \frac{\partial f}{\partial n_i} - \sum_j^3 \frac{d}{dx_j} \frac{\partial f}{\partial \left(\frac{\partial n_i}{\partial x_j} \right)} = 0 \quad (3)$$

を計算することで求めることができる。本研究で扱う垂直配向セルの場合、配向を変化させるためには、下記で与えられる閾値 V_{th} 以上の値を印加する必要がある。

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{K_3}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \quad (4)$$

配向が変化したときの断面図を図 2 (b, c) に示す。基板の界面ではアンカリングの効果によって垂直配向が維持され、試料セルの真ん中 ($z = d/2$) において配向が一番傾く構造をしている。電場による配向の変化はフレデリクス転移と呼ばれ、ディスプレイを使う上で基本的な役割を担っている。特に、垂直配向セルの場合、分子の傾く方向は定められていない。そのため、例えば図 2 (c) のように、異なる方向を向いた領域が生じる。二つの領域の中央ではどちら側にも倒れることができないため垂直配向となる。さらに、実際の試料は三次元的であるため、上から見ると図 2 (d) のような構造になる。このような構造を umbilic と呼ぶ^{1,2)}。偏

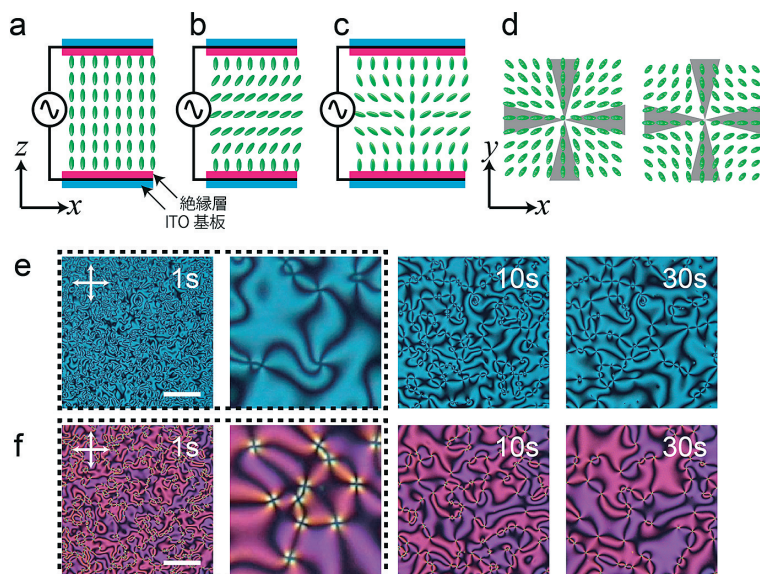


図2 (a) 垂直配向 (b) 誘電異方性が負の場合 (c) umbilic欠陥の断面図 (d) umbilic欠陥を上から見た時の様子 (e) (f) 偏光顕微鏡観察を行った時の様子. 図は文献¹¹⁾より引用.

光顕微鏡を用いてクロスニコルの条件で観察すると十字模様が見られる. 光学素子としても興味深い性質を有しており, 様々な研究がなされている³⁾. 実際に顕微鏡観察をすると図2 (e, f) のような画像が得られる. 黒い線が交わっている部分がumbilic欠陥に対応している. 画像から分かるように欠陥が生じる場所に規則性はなく, 実験ごとに変化する. さらに, 液晶は流動性をもっているために, 欠陥の場所は時間と共に変化する. 異符号の強度をもつ欠陥は互いに対消滅し, 配向の歪が少ない状態へと変化していく^{4,5,6)}. また, umbilic欠陥に限らず, 液晶中で観察される欠陥の動きは興味深いものであり, 物理の研究対象とされてきた⁷⁾.

3. Umbilicのパターン形成

図2 (e, f) に示した通り, ステップ的に電場を印加した場合, 試料セル内部には多数のumbilic欠陥が生成され, その位置は無秩序である. 異符号の欠陥同士には配向のひずみを解消しようと弾力的な引力が生じるため, 欠陥は時間と共に消滅していく. しかしながら, その振る舞いは液晶を覆う界面の性質によって, 大きく異なることが起きることを私たちは報告してきた^{8,9)}. その条件について簡単に述べる. まず, 1つ目の条件は, 電極を覆う配向膜に電気絶縁性が高いものを用いることである. 例えば, フッ素系樹脂であるサイトップ (AGC社) や層間絶縁膜であるスピノンガラス (Honeywell社) などが利用可能である. 2つ目に, 液晶試料には導電性が高いものを用いることが重要である. 液晶物質に少量のイオン性物質を混合することで得ることができる. このような条件をもつ試料セルに交流電圧を印加したときの典

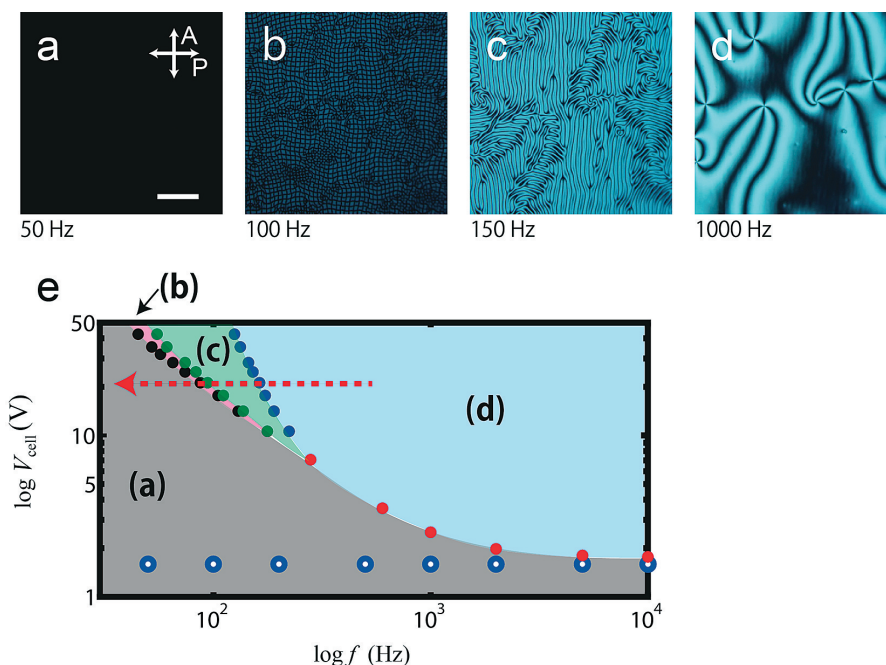


図3 配向膜と液晶の導電性が無視できないときの状態図 (a) 垂直配向 (b) グリッドパターン (c) ストライプパターン (d) ランダムなパターン. 白抜き青丸はフレデリクス転移の閾値を表している. 図は文献¹¹⁾より引用.

型的な偏光顕微鏡画像と閾値電圧の振る舞いが図3である. 通常フレデリクス転移に必要な閾値電圧は図3 (e) の青丸のデータで表されている. 試料セルに必要な電圧は式(4)で示されたフレデリクス転移の閾値から外れ, 図3 (e) のような周波数に依存した振る舞いを示す. 偏光顕微鏡観察を行うと, 高周波では従来から知られていた無秩序な様子が見られる. それに対して, 低周波側では, 図3 (b, c) のようにストライプパターンやグリッドパターンといった規則正しいテクスチャが観察される. 特に, グリッドパターンは強度±1の欠陥が交互に並んだものである. なお, 閾値電圧の曲線を解析すると, 液晶部分に印加されている電圧は通常フレデリクス転移とほぼ同じであり, 電圧降下の大部分は絶縁層で起こることが分かる¹⁰⁾.

4. 数値計算

図3に示した通り, 印加する交流電圧の条件によって, 異なるパターンが得られることがある. これらのパターンを実験的に得る方法は分かっているが, 理論的な解明には至っていない. そこで数値計算を活用して現象の正確な記述を目指す. 計算を実行するために, 市販のソフトウェア (Comsol Multiphysics) を用いた. まず, 配向変化に伴う弾性エネルギーと電気的エネルギーは式(1), (2)の通りである. 配向のダイナミクスを記述する方程式は下記のよ

うに与えられる.

$$r \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial t} = -\frac{\delta F}{\delta \mathbf{n}} \quad (5)$$

r は回転の粘性係数である. 配向ベクトル $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ は単位ベクトルである必要がある. $|\mathbf{n}|=1$ の条件をソフトウェアに取り入れるために, ここでは自由エネルギー密度の式に

$$f \Rightarrow f + \frac{a}{4} (n^2 - 1)^2$$

の項を付け加えた. a は任意の定数である. $|\mathbf{n}|$ が1より大きくなったときに, エネルギー的に不安定になるため, \mathbf{n} の大きさを1付近に固定することができる. 配向膜の抵抗が無視できるような場合であれば, 電場を一定と見なして式(5)を解けばよい. ただし, この方程式だけでは配向のパターン形成は得ることができない. そこで配向膜の効果を取り入れる必要があると考えられる. 電氣的絶縁性の高い配向膜が寄与するのは電場分布(電圧降下)であると期待される. 電極間に一定の電圧が印加されたとしても, 必ずしも全てが液晶試料に印加されないことを考慮する. 電場は液晶, 絶縁層に関係なくガウスの法則を満たすので, $\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$ が成り立つ. 交流電圧を考えているので, 電氣的なポテンシャルを $\phi = \text{Re}[\tilde{\phi} e^{i\omega t}]$, 電荷密度を $\rho = \text{Re}[\tilde{\rho} e^{i\omega t}]$ ($\tilde{\phi}, \tilde{\rho}$ は複素振幅) とすると, $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ および電荷保存則から

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} = \nabla \cdot \sigma \nabla \phi \quad (6)$$

ガウスの法則は

$$\rho = \nabla \cdot \mathbf{D} = -\nabla \cdot \varepsilon (\nabla \phi) \quad (7)$$

であるので

$$\nabla \cdot \left((\sigma + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon) \nabla \tilde{\phi} \right) = 0 \quad (8)$$

を満たすことになる. 導電率は誘電率と同様に下記のように与えられる.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{\perp} - \Delta \sigma n_1 n_1 & \Delta \sigma n_1 n_2 & \Delta \sigma n_1 n_3 \\ \Delta \sigma n_1 n_2 & \sigma_{\perp} - \Delta \sigma n_2 n_2 & \Delta \sigma n_2 n_3 \\ \Delta \sigma n_1 n_3 & \Delta \sigma n_2 n_3 & \sigma_{\perp} - \Delta \sigma n_3 n_3 \end{pmatrix}$$

多くの場合, 試料内部の電場は一様であると仮定するため, 電位分布の役割を考慮せずに計算が行われることが多い. それに対して, 本研究では電位に関する方程式を連立させて解を求めることにした¹¹⁾.

計算に用いた基本的数値は下記の通りである. 液晶材料の物性値はCCN-37についての文献¹²⁾を利用して $K_1 = 4.9$ pN, $K_2 = 4.4$ pN, $K_3 = 10.3$ pNとした. 短軸の比誘電率は $\varepsilon_{\perp} = 10.8$, 導

電率は $\sigma_{\perp} = 2.15 \times 10^{-6}$ S/mである。 $\Delta\epsilon = -7.0$ である。導電率異方性については測定データが無いので、その他の液晶材料に関するデータを参考にして $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 1.5$ と仮定した。基板界面の配向はディリクレ境界条件として垂直配向 $\mathbf{n} = (0, 0, 1)$ を与える。試料セルの側面についても垂直配向の条件を課しており、周期境界条件は与えていない。内部の液晶の初期条件については垂直配向である。液晶部分の厚さは $d_{LC} = 5.0 \mu\text{m}$ であり、絶縁層の厚さを 434.8 nm とした。絶縁層については導電率が 1.12×10^{-11} S/mであり、比誘電率を 7.06 とした。

5. 計算結果

5.1 umbilicのパターン形成

グリッドパターンの準備について説明する。試料に低周波の交流電圧を印加する。ここでは周波数を 300 Hz 、振幅を $6.5 \text{ V}_{\text{rms}}$ として、式(5)と(8)を連立して計算したときの結果が図4である。垂直配向を初期条件としている。図に示してある模様は偏光顕微鏡を使ってクロスニコルの条件で観察した場合に相当する。一辺が 0.9 mm の正方形の領域で計算を行っている。図4(a)の一部を拡大したものが図4(b)であり、そこに分子の配向を加えたものが図4(c)である。四角い模様の交点はumbilic欠陥となっていることが確認できる。強度が $+1$ の欠陥は中心から放射状に広がった形をしていることも確認できる。このように、数値計算から私たちの見出した現象を記述することが可能である。

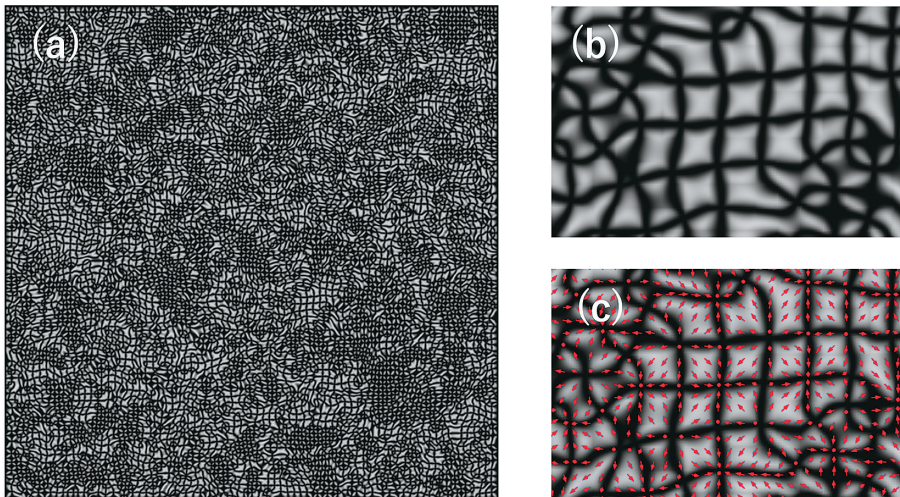


図4 数値計算によって得られたグリッドパターン (a) 全体の様子 ($900 \mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$) (b) 拡大図と (c) そこでの配向場

5.2 高周波における欠陥の対消滅

上記のように、欠陥が格子状に並んだ配向場を再現する上で、電位分布を詳細に考慮するこ

とが本質的に重要であることが分かる。式 (8) の導入は通常の内マチック液晶の振る舞いについても適用できると期待される。その一例として、欠陥の対消現象に注目する。格子状に並んだumbilic欠陥 (図 4 (a)) を初期条件として、印加電圧を急激に変化 (クエンチ) させて配向の安定性を計算した。特に興味があるのは、絶縁層とイオンの効果が無視できる領域へとクエンチしたときの振る舞いである。つまり、図 3 (e) において閾値電圧がフレデリクス転移の値とほぼ変わらない高周波数の条件へ切り替えられたとき、グリッドパターンがどのように変化するかを評価する。設定した交流電圧の振幅は $2.8 \text{ V}_{\text{rms}}$ 、周波数は 1 MHz である。ここでは時間については任意単位で表記している。時間依存性の例が図 5 に示されている。印加電圧を図 4 (a) の状態からクエンチした後、 $t=10$ では多数の欠陥からなる非一様な模様 (テクスチャ) が観察されている。さらに時間が経過していくと、細かな模様は図 5 (b) のように大きな不均一なテクスチャに粗大化している。ランダムなテクスチャを配向場と一緒に拡大した様子が図 5 (c) である。興味深いことに、強度 + 1 のumbilic欠陥の配向はコアを周回するような形をしている。グリッドパターンを構成する強度 + 1 のumbilic欠陥がコアを中心に放射状に広がる形をとっているのは大きく異なる。理由はねじれ変形の弾性定数 K_2 が広が

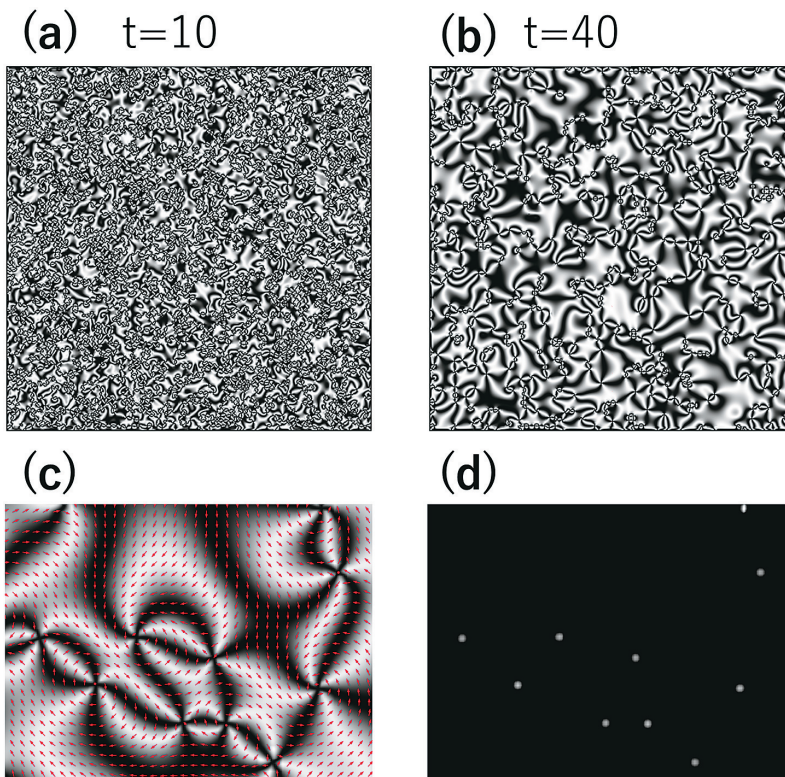


図 5 グリッドの状態から電場をクエンチして (a) $t=10$ と (b) $t=40$ のテクスチャ (c) ランダムな模様の拡大図と配向場 (d) umbilic欠陥の位置

り・曲がり変形のそれと比べて一番小さいからであると考えることができる。数値計算の利点を生かして、欠陥の数 ($N(t)$) がどのように変化しているかを調べた。欠陥の数を数えるために、配向ベクトル $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$ のz成分である n_3 の二乗の値をグレースケールでプロットしたときの様子が図5 (d) である。umbilic欠陥の中心部においては、分子は垂直配向をとるため、 n_3 の値が1に近づく。図5では白い部分が欠陥の中心に対応しており、これらをソフトウェアで数えた。図6 (a) のように、時間が経過するにつれて、白い点の数が減少していく。その様子をグラフにしたのが図6 (b) である。横軸に時間、縦軸に欠陥の数をとり両対数グラフとして表している。クエンチしてしばらくはグラフの傾きが緩やかであり、欠陥がゆっくりと消滅している。初期条件として用いたグリッドパターンでは、欠陥が周期的に並んでいるため、準安定な状態になっていると思われる。欠陥がある程度規則正しく並んでいる場合、その配置が崩れるまでは欠陥は消滅しにくいことが予想される。時間が経過すると傾きが

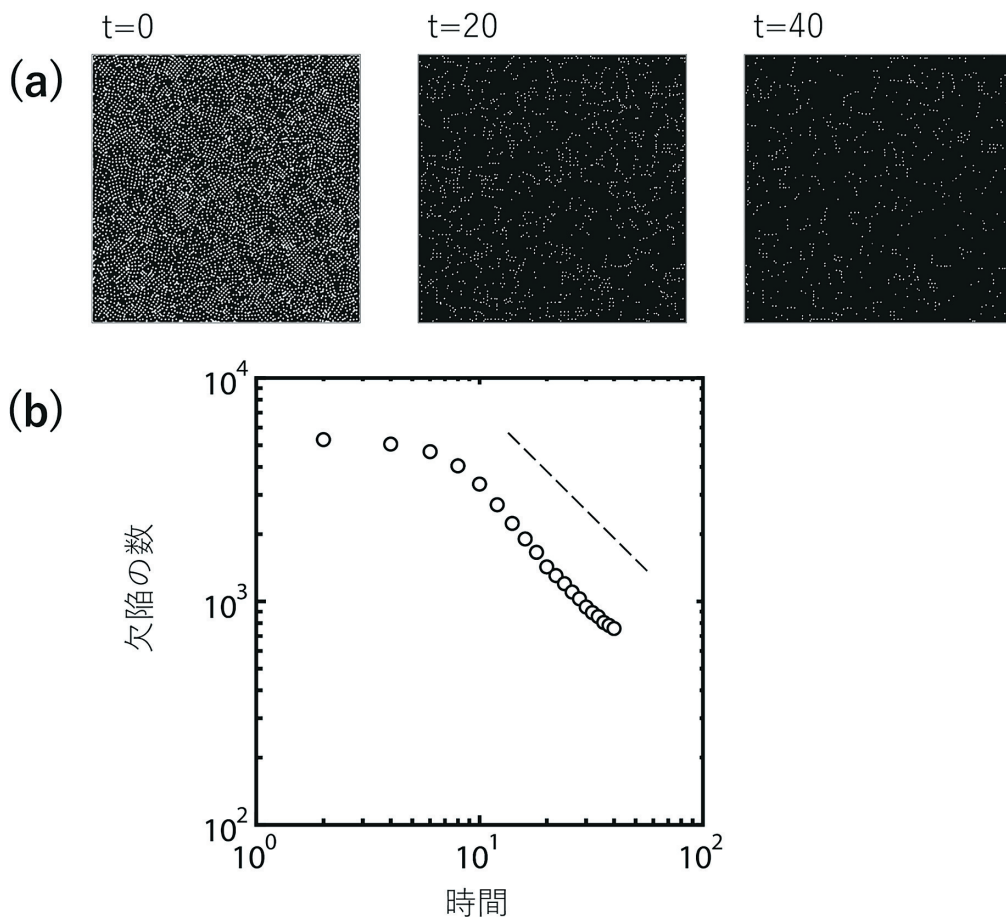


図6 欠陥の対消滅の様子. (a) 異なる時刻におけるスナップショット. (b) 欠陥の数の変化の時間依存性.

- 1 の直線的な振る舞いを見ることができ、 $N(t) \propto t^{-1}$ であることを示している。この事実は、これまでの実験的な報告^{4,5)}と矛盾していない。したがって、数値計算においても欠陥の消滅過程を再現できることが分かった。

6. まとめ

本研究では負の誘電異方性を有する液晶に電場を印加したときの振る舞いを数値的に調べた。液晶のもつ自由エネルギーに加え、試料セル内部における電位の空間分布も考慮することにより、独特の秩序形成が起きることが示された。多数のumbilic欠陥がある状態を初期条件として、そこからパターンが維持できない条件へと電場をクエンチし、テクスチャの時間発展を調べた。電場を切り替えた直後は、欠陥は緩やかに減少し始め、正方格子の構造が崩れてくると、時間に対して反比例しながら減少していく様子が観察された。したがって、シミュレーションで用いた方程式は欠陥のパターン形成のみならず、対消滅のダイナミクスを記述する上でも適切であると考えられる。今回の研究で用いた有限要素解析は、試料内部の配向のダイナミクスを三次元的に計算する上でも有用であることが示された。さらに色々な電圧振幅、周波数を用いることで、より詳しい理解を得ることが期待される。

参考文献

- 1) A. Rapini, J. Phys. 34, 629 (1973)
- 2) A. Rapini, L. Léger, and A. Martinet, J. Phys., Colloq. 36 C1-189 (1975)
- 3) E. Brasselet, Phys. Rev. Lett. 121, 033901 (2018)
- 4) H. Orihara and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan 55, 2151 (1986)
- 5) T. Nagaya, H. Hotta, H. Orihara, and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan 61, 3511 (1992)
- 6) I. Dierking, O. Marshall, J. Wright, and N. Bulleid, Phys. Rev. E 71, 061709 (2005)
- 7) I. Chuang, R. Durrer, N. Turok, and B. Yurke, Science 251, 1336 (1991)
- 8) Y. Sasaki, V.S.R. Jampani, C. Tanaka, N. Sakurai, S. Sakane, K. V. Le, F. Araoka, and H. Orihara, Nat. Commun. 7, 13238 (2016)
- 9) Y. Sasaki, M. Ueda, K. V. Le, R. Amano, S. Sakane, S. Fujii, F. Araoka, and H. Orihara, Adv. Mater. 29, 1703054 (2017)
- 10) Y. Sasaki, J. Takahashi, S. Yokokawa, T. Kikkawa, R. Mikami, and H. Orihara, Adv. Mater. Interfaces 8, 2100379 (2021)
- 11) Y. Sasaki, F. Araoka, and H. Orihara, J. Phys. D: Appl. Phys. 56, 453001 (2023)
- 12) P. Oswald, G. Poy, and A. Dequidt, Liq. Cryst. 44, 969 (2017)