

論 文

# イオンを含んだ液晶の状態表現

間 多 均<sup>\*,1</sup>

(2000年8月8日受付; 2001年1月26日受理)

## State Equations of Liquid Crystals Including Ions

Hitoshi MADA<sup>\*,1</sup>

(Received August 8, 2000; Accepted January 26, 2001)

The fundamental equations were derived for liquid crystals involving ions. Poisson's equation was modified to describe the ion polarization. The diffusion equation was added to the torque balance equation, Poisson equation, and the equation of motion. Solving these equations under adequate boundary conditions, 3-D distributions of director, electric potential, velocity, and ion density will be obtained.

### 1. まえがき

液晶のディスプレイ装置への応用はかなり進んでおり、その振る舞いはほとんど解明されてきた。しかし、より高精細な、印刷レベルの解像度が要求された場合に、従来無視していたイオンが影響を及ぼしてくる。液晶パネル内における液晶のダイレクタ分布が光学的な性質を決定するが、これまで行われていたようなセル厚方向の分布のみを考える一次元モデルでは正確な表現ができなくなる。画素間ピッチと液晶層厚が同程度となってくると横方向の電界が無視できなくなるからである。そのために、三次元のダイレクタ分布を求めなければならない。

ダイレクタ分布は、電界によるトルクとダイレクタの歪みによる回復トルクとのバランスを表現しているトルクバランス方程式から得ることができる<sup>1)</sup>。最近、液晶の変形時における流れを考慮することによる、三次元分布のシミュレーションが報告されている<sup>2)</sup>。流れを求めるためにはトルクバランス方程式に粘性トルクを追加し、さらに運動量保存則を考慮すればよい。

一方、液晶中には自由に運動できる荷電粒子が含まれている<sup>3)</sup>。このような不純物イオンは運動により電流を生じるばかりでなく、ディスプレイにおける焼き付き現象を起こす<sup>4)</sup>。さらに、電位分布も変化させる。したがって、イオンの影響を考慮しなければならない。

この論文では、より正確な液晶の三次元ダイレクタ分布を求めるための、イオンの振る舞いを表現する基本式を導出した。さらに、配向膜面におけるアンカリングの問題に対しても新たに境界条件として付加した。

### 2. 理論的検討

ダイレクタは電界に応答して変形を起こすが、同時に流れも生じる。したがって、ダイレクタ分布を得るために流れと電位分布も計算しなければならない。さらにこの論文では電位分布に影響を与えるイオンの分布も考慮する。したがって、求める変数は、ダイレクタ  $\mathbf{n}$ 、流れ  $\mathbf{v}$ 、電位  $\phi$ 、正負の電荷密度  $\rho^+$ 、 $\rho^-$  である。ダイレクタ  $\mathbf{n}$  と流れ  $\mathbf{v}$  は、従来からのトルクバランス方程式と運動量保存則から得られる。

ここでは電位分布  $\phi$ 、正負の電荷密度分布  $\rho^+$ 、 $\rho^-$  の決定について検討する。

#### 2.1 基礎方程式

##### 2.1.1 電位分布

液晶中のイオン電荷密度を  $\rho$  とし、電束密度を  $\mathbf{D}$  とするとガウスの法則

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \rho \quad (1)$$

が成立する。電荷密度は正負のイオン密度の和  $\rho = \rho^+ + \rho^-$  である。同様に電束密度も

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^+ + \mathbf{D}^- \quad (2)$$

と表現できると仮定する。液晶中のイオン密度は非常にうすく、このような線形関係が保たれると仮定してよい。

液晶中での電束密度  $\mathbf{D}$  と電界  $\mathbf{E}$  の関係は

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + \Delta \epsilon (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} + \mathbf{P}_{\text{ion}} \quad (3)$$

と書くことができる。記号  $\epsilon_{\perp}$ 、 $\Delta \epsilon$  はそれぞれダイレクタ

キーワード：液晶, イオン, ダイレクタ, 空間分布, シミュレーション

\* 帝京大学理工学部 (320-8551 栃木県宇都宮市豊郷台 1-1)

School of Science and Technology, Teikyo University, 1-1 Toyosatodai, Utsunomiya 320-8551, Japan

<sup>1</sup> mada@ees.teikyo-u.ac.jp

に垂直方向の誘電率と誘電率の異方性を示している。第一項は電界に比例する分極成分，第二項はその異方性成分で，ダイレクタ  $\mathbf{n}$  の関数となっている<sup>5)</sup>。最後の項はイオンの分極成分である。式(3)を式(1)に代入し，電界  $\mathbf{E}$  を電位  $\phi$  で表現すると次のポアソン方程式が得られる。

$$\epsilon_1 \nabla^2 \phi + \Delta \epsilon \operatorname{div}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \phi) \mathbf{n} = \operatorname{div} \mathbf{P}_{\text{ion}} - \rho \quad (4)$$

イオン分極は電荷の空間的なずれの平均値と考えてよいので

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = \rho \langle \mathbf{r} \rangle - \langle \mathbf{r}_0 \rangle \quad (5)$$

とかける<sup>6)</sup>。ここでブラケットは空間平均を意味し，無バイアス時の平均位置  $\langle \mathbf{r}_0 \rangle$  とバイアス時の平均位置  $\langle \mathbf{r} \rangle$  である。それぞれ以下のように表現できる。

$$\langle \mathbf{r}_0 \rangle = \frac{\int \mathbf{r} \rho_0^+ d^3 r}{\int \rho_0^+ d^3 r} + \frac{\int \mathbf{r} \rho_0^- d^3 r}{\int \rho_0^- d^3 r} \quad (6)$$

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \frac{\int \mathbf{r} \rho^+ d^3 r}{\int \rho^+ d^3 r} + \frac{\int \mathbf{r} \rho^- d^3 r}{\int \rho^- d^3 r} \quad (7)$$

ここで， $\rho_0$  と  $\rho$  は無バイアス時とバイアス時の電荷分布である。

### 2.1.2 電荷分布

前項の議論で電位分布を決定するためには，電荷分布  $\rho$  が知られていなければならないことがわかる。

電流連続方程式は電流密度を  $\mathbf{i}$  として

$$\operatorname{div} \mathbf{i} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (8)$$

である。液晶中を流れる電流は，伝導電流（オームの法則）

$$\mathbf{i}_c = \sigma_{\perp} \mathbf{E} + \Delta \sigma (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} \quad (9)$$

と拡散電流（フィックの法則）

$$\mathbf{i}_d = D_{\perp} \operatorname{grad} \rho - \Delta D (\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \rho) \mathbf{n} \quad (10)$$

の和で表される。ここで， $\sigma_{\perp}$ ， $D_{\perp}$  はそれぞれ導電率と拡散係数のダイレクタに垂直な成分を， $\Delta \sigma$ ， $\Delta D$  はそれぞれ導電率と拡散係数の異方性成分を表す。これらの電流を式(8)に代入して次のような拡散方程式を得る。

$$\begin{aligned} \sigma_{\perp} \nabla^2 \phi + \Delta \sigma \operatorname{div}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \phi) \mathbf{n} \\ + D_{\perp} \nabla^2 \rho + \Delta D \operatorname{div}(\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \rho) \mathbf{n} = \frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned} \quad (11)$$

液晶の流れによってイオンが移動することによる電流も存在するが，液晶は非圧縮性流体  $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$  なので電流連続方程式に代入すると消えるため考慮しなかった。

## 2.2 境界条件

基礎方程式は，適当な境界条件の下で解かなければならない。

境界は二種類に分類することができる。図1に最も単純なセル構造を示す。実際に存在する境界を実線で，計算の

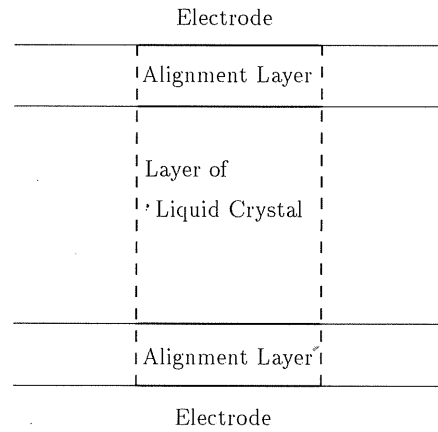


Fig. 1 A liquid crystal cell structure and boundaries.

ために液晶を切断する仮想的な境界を波線で示してある。液晶を考える場合，それぞれの境界でデリクレ条件やノイマン条件を満足しない。そのため，それぞれ第一種境界，第二種境界と呼ぶことにする。

電位  $\phi$  と速度  $\mathbf{v}$  に関しては従来の議論と同一であるので，電荷密度  $\rho$  とダイレクタ  $\mathbf{n}$  の境界条件について検討する。

### 2.2.1 電荷密度

(a) 配向膜と液晶の界面（第一種境界）

表面電荷密度を  $\sigma$ ，界面の面素ベクトルを  $\boldsymbol{\nu}$  としてガウスの法則から

$$\mathbf{D}_1 \cdot \boldsymbol{\nu} - \mathbf{D}_2 \cdot \boldsymbol{\nu} = \sigma \quad (12)$$

が境界条件となる。表面電荷密度は，バルク中のイオンが吸着などにより表面に固定されることから生ずる。したがって，上下界面が対称の場合は次のように表現できる。

$$\int \sigma d^2 r = \frac{1}{2} \left( \int \rho_0^+ d^3 r - \int \rho_0^- d^3 r \right) \quad (13)$$

この値を直接決定するためには

$$\frac{d\sigma}{dt} = A(\sigma_{\text{max}} - \sigma) \rho - B\sigma \quad (14)$$

を解かなければならない<sup>8)</sup>。式中の  $A$ ， $B$  はイオンの吸着係数と離脱係数を表している。また， $\sigma_{\text{max}}$  は配向膜に吸着できる最大電荷密度を表している。

(b) 第二種境界

実際の界面ではないため表面電荷は存在せず， $\sigma = 0$ ，つまり

$$\mathbf{D}_1 \cdot \boldsymbol{\nu} = \mathbf{D}_2 \cdot \boldsymbol{\nu} \quad (15)$$

が境界条件となる。

### 2.2.2 ダイレクタ

(a) 配向膜と液晶の界面（第一種境界）

境界条件が固定されるストロングアンカリングの場合には，配向膜表面のダイレクタは既知として与えられる。ウィークアンカリングの場合は境界条件がバルクの状態に

応じて変化する。

界面での平衡状態は表面エネルギー極小の条件から

$$\frac{\partial f_s}{\partial n_i} - \left( \frac{\partial f_s}{\partial n_{i,j}} \right)_{,j} + \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \nu_j + \frac{\partial D_s}{\partial \dot{n}_i} = 0 \quad (16)$$

で与えられる。記号  $D_s$  は散逸関数、下付の添え字は各座標を表しており、記号コンマはそれ以降の添え字での空間微分を意味し、ドットは時間による全微分を意味している。項内の共通の添え字は全座標に対する和を意味する。この解がダイレクタの境界条件となる。表面エネルギーは

$$\begin{aligned} f_s = & -\frac{1}{2} d_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})^2 - \frac{1}{4} d_2 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})^4 + \frac{1}{2} \beta_1 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^2 \\ & + \frac{1}{4} \beta_2 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^4 + b_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}) (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) (\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\nu}) \\ & + \frac{1}{2} b_2 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})^2 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^2 + (k_2 + k_{24}) \boldsymbol{\nu} \cdot (\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} \\ & + \mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) + k_{13} \boldsymbol{\nu} \cdot (\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n}) + J_1 \mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n} \\ & + \mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) + J_2 \mathbf{d} \cdot (\mathbf{n} \operatorname{div} \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (17)$$

である<sup>7)</sup>。ただし、記号  $\mathbf{d}$  は配向膜と液晶で決定される容易軸である。表面では流れ  $\mathbf{v}$  は 0 なので、エネルギーの散逸はダイレクタの回転のみによる。したがって、散逸関数は

$$\begin{aligned} D_s = & \frac{1}{2} \alpha_0 \dot{\mathbf{n}}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{11} (\mathbf{d} \cdot \dot{\mathbf{n}}) + \frac{1}{2} \alpha_{\perp} (\boldsymbol{\nu} \cdot \dot{\mathbf{n}})^2 \\ & + \frac{1}{2} \alpha_{\text{mix}} (\mathbf{d} \cdot \dot{\mathbf{n}}) (\boldsymbol{\nu} \cdot \dot{\mathbf{n}}) \end{aligned} \quad (18)$$

で与えられる<sup>8)</sup>。ここで、 $\alpha$  は表面粘性係数である。したがって、式(16)の各項は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial n_i} = & -d_1 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}) \mathbf{d} - d_2 (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})^3 \mathbf{d} + \beta_1 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \boldsymbol{\nu} \\ & + \beta_2 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^3 \boldsymbol{\nu} + b_1 \{ (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) (\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\nu}) \mathbf{d} \\ & + b_2 \{ (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}) (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu})^2 \mathbf{d} + (\mathbf{n} \cdot \mathbf{d})^2 (\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\nu}) \boldsymbol{\nu} \\ & + (k_2 + k_{24}) (\boldsymbol{\nu} \operatorname{div} \mathbf{n} - \boldsymbol{\nu} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) + k_{13} \boldsymbol{\nu} \operatorname{div} \mathbf{n} \\ & + J_1 (\mathbf{d} \operatorname{div} \mathbf{n} - \mathbf{d} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) + J_2 \mathbf{d} \operatorname{div} \mathbf{n} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f_s}{\partial n_{i,j}} \right)_{,j} = & (k_2 + k_{24}) \{ \operatorname{grad} (\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}) \\ & + \operatorname{rot} (\mathbf{n} \times \boldsymbol{\nu}) \} k_{13} \operatorname{grad} (\boldsymbol{\nu} \cdot \mathbf{n}) \\ & + (J_1 + J_2) \operatorname{grad} (\mathbf{d} \cdot \mathbf{n}) + J_1 \operatorname{rot} (\mathbf{n} \times \mathbf{d}) \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \nu_j = & k_1 \boldsymbol{\nu} \operatorname{div} \mathbf{n} - k_2 \boldsymbol{\nu} \times \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} - q_0) \\ & + k_3 \boldsymbol{\nu} \times \mathbf{n} (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial D_s}{\partial n_i} = & \alpha_0 \dot{\mathbf{n}} + \alpha_{11} (\mathbf{d} \cdot \dot{\mathbf{n}}) \mathbf{d} + \alpha_{\perp} (\boldsymbol{\nu} \cdot \dot{\mathbf{n}}) \boldsymbol{\nu} \\ & + \frac{1}{2} \alpha_{\text{mix}} \{ (\mathbf{d} \cdot \dot{\mathbf{n}}) \boldsymbol{\nu} + (\boldsymbol{\nu} \cdot \dot{\mathbf{n}}) \mathbf{d} \} = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

これらを式(16)に代入して界面のダイレクタを決定できる。

(b) 第二種境界

ダイレクタが連続であることから

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2 \quad (23)$$

$$\mathbf{n}_{1,i,j} = \mathbf{n}_{2,i,j} \quad (24)$$

が境界条件となる。

### 3. 考察と結言

液晶ディスプレイの光学的特性を知るために、ダイレクタの三次元空間分布を計算する基礎方程式を導いた。従来から用いられていたトルクバランス方程式

$$\begin{aligned} k_1 \mathbf{n} \times \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{n} \\ - k_2 \mathbf{n} \times [ (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} - q_0) \operatorname{rot} \mathbf{n} + \operatorname{rot} \{ \mathbf{n} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} - q_0) \} ] \\ + k_3 \mathbf{n} \times [ (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) \times \operatorname{rot} \mathbf{n} + \operatorname{rot} \{ \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n}) \} ] \\ + \Delta \varepsilon \mathbf{n} \times (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E} - \gamma_1 \mathbf{n} \times \dot{\mathbf{n}} - \gamma_2 \mathbf{n} \times \mathbf{A} : \mathbf{n} = 0 \end{aligned} \quad (25)$$

運動量保存則

$$\begin{aligned} 2\mu_2 \{ (n_{i,j} n_j + n_i n_{j,i}) n_k A_{ki} n_l + n_i n_j (n_k A_{kl} n_l)_{,ij} \} \\ 2\eta A_{i,j,i,j} + \frac{1}{2} (\mu_3 - \mu_4) (n_{i,j} A_{jk} n_k + n_i A_{j,k,j} n_k + n_i A_{j,k} n_{k,j}) \\ \frac{1}{2} (\mu_3 + \mu_4) (n_{k,j} A_{ki} n_j + n_k A_{ki} n_j + n_k A_{ki} n_{j,i}) \\ + \frac{1}{2} (\mu_4 - \mu_1) (n_{j,i} N_i + n_j N_{i,j}) \\ + \frac{1}{2} (\mu_4 + \mu_1) (n_{i,j} N_j + n_i N_{j,i}) k_1 (n_{k,kj} n_{j,i} + n_{k,k} n_{j,ij}) \\ - k_2 \{ (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} - q_0)_{,j} n_i (\operatorname{rot} \mathbf{n})_j \\ + (\mathbf{n} \cdot \operatorname{rot} \mathbf{n} - q_0) n_{i,j} (\operatorname{rot} \mathbf{n})_j \} \\ + k_3 \{ (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})_{i,j} (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})_j \\ + (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})_i (\mathbf{n} \times \operatorname{rot} \mathbf{n})_{j,j} \} = 0 \end{aligned} \quad (26)$$

新たに追加したポアソン方程式

$$\varepsilon_{\perp} \nabla^2 \phi + \Delta \varepsilon \operatorname{div} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \phi) \mathbf{n} = \operatorname{div} \mathbf{P}_{\text{ion}} - \rho \quad (27)$$

それぞれ正負の電荷に対する拡散方程式

$$\begin{aligned} \sigma_{\perp} \nabla^2 \phi + \Delta \sigma \operatorname{div} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \phi) \mathbf{n} \\ + D_{\perp} \nabla^2 \rho + \Delta D \operatorname{div} (\mathbf{n} \cdot \operatorname{grad} \rho) \mathbf{n} = - \frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned} \quad (28)$$

を加えた5式が基礎方程式となる。上式中の係数  $k$ ,  $\gamma$ ,  $\mu$  は液晶の弾性定数、回転粘性、粘性係数を表している。また、記号  $q_0$  は捻れ構造の波数である。さらに、記号  $A_{ij}$  は流れの勾配の対称成分、 $N_i$  はダイレクタの回転を意味している。

求める変数は、ダイレクタ  $\mathbf{n}$ 、流れ  $\mathbf{v}$ 、電位  $\phi$ 、正負の電荷密度  $\rho^+$ ,  $\rho^-$  の9である。基礎方程式の数も9となり、変数の数と一致するため、求める変数は一意的に決定できることが明らかとなった。

さらに考慮しなければならない点がいくつか残っている。一つは全イオン量と表面電荷量の問題である。この論文では、表面電荷も含めた全イオン量は一定であると仮定していた。しかし、現実には表面からの注入<sup>9)</sup>、バルク中の再結合発生<sup>10)</sup>などが観測されており、一定ではなく条件により変化する。この現象は、 $\int \rho_0 d^3r$  の変化として表現しなければならない。

液晶は異方性がある特徴となっている。異方性の大きさを表すために配向秩序度が用いられる。この値は一定温度では一定の値をもつと考えるが、配向膜界面とバルクで異なる値をもつ<sup>11)</sup>場合がある。このことは配向秩序度が空間的に変化していることを意味する。液晶の各種係数、弾性定数、粘性係数、誘電率などは配向秩序度の関数となっている。したがって、より厳密には係数の空間変化も考慮しなければならない。

この論文では、配向膜を完全な絶縁体として考えたが、実際には有限の導電率をもつ。解くべき方程式として配向膜中のポアソン方程式と拡散方程式が追加されなければならない。

このように、いくつかの問題点を残してはいるが、従来は考慮されていなかったイオンの振る舞いがシミュレーション可能であることを示した。さらに、ウィークアンカリングの場合にも適応できるように境界条件を与えた。今後、これらの方程式を実際に計算し、実験値との比較を行わなければならない。さらに、ここで検討した問題も含め

てより完全な体系を構築していく必要がある。

#### 参考文献

- 1) P.G. de Gennes and J. Prost : *The Physics of Liquid Crystals*, p. 117, Clarendon Press, Oxford (1993)
- 2) Y. Kizu : Proc. of AM-LCD'98 (1998) 133
- 3) H. Mada and K. Osajima : J. Appl. Phys., **60** (1986) 3111
- 4) S.H. Perlmutter, D. Doroski and G. Moddel : Appl. Phys. Lett., **69** (1996) 1182
- 5) P.G. de Gennes and J. Prost : *The Physics of Liquid Crystals*, p. 134, Clarendon Press, Oxford (1993)
- 6) J.G. Kirkwood : J. Pol. Sci., **12** (1954) 1
- 7) H. Mada and S. Saito : Jpn. J. Appl. Phys., **38** (1999) L1118
- 8) J. Stelzer, R. Hirning and H.R. Trebin : J. Appl. Phys., **74** (1993) 6048
- 9) S. Murakami, H. Naito and M. Okuda : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **303** (1997) 225
- 10) Yu.K. Yarovoi, T.I. Shabatina, V.A. Batyuk and G.B. Sergeev : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **191** (1990) 283
- 11) H. Mada and S. Kobayashi : Appl. Phys. Lett., **35** (1979) 4