Theorie elektrohydrodynamischer Instabilitäten in nematischen Flüssigkristallen nahe des Einsatzpunktes

(Deutsche Zusammenfassung)

In dieser Dissertation untersuche ich einige grundlegende Aspekte strukturbildender Prozesse in Elektrokonvektion nematischer Flüssigkristalle. Das System besteht aus einem Nematen mit negativer oder nur leicht positiver dielektrischer Anisotropie zwischen zwei transparenten Elektroden. In der hier untersuchten Konfiguration ist die lokale Orientierung (der Direktor) des Nematen an den Elektroden planarhomogen ausgerichtet. Legt man eine Wechselspannung an und erhöht die effektive Spannung oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes, so setzt eine Instabilität zu einem periodischen Muster ein, welches mit optischen Methoden gemessen werden kann. Die Muster hängen von den Materialparametern, der Schichtdicke und der Frequenz der angelegten Spannung ab. In dieser Arbeit wird der "konduktive Bereich" niedriger Frequenzen behandelt. Das vorgestellte Modell sollte jedoch auch für andere Fälle anwendbar sein.

Ein lange Zeit ungelöstes Problem in Elektrokonvektion ist die Hopfbifurkation zu laufenden Wellen, die man in dünnen Zellen mit relativ niedriger Leitfähigkeit beobachtet. Die übliche hydrodynamische Beschreibung von Helfrich, hier Standardmodell (SM) genannt, behandelt den Nematen wie einen anisotropen ohmschen Leiter und sagt in allen Fällen eine stationäre Bifurkation voraus. Eine andere mit dem SM nicht erklärbare Beobachtung stellt die in manchen Parameterbereichen mit empfindlichen Experimenten gemessene Hysteresis dar.

Dies war die Motivation, in dieser Dissertation eine Verallgemeinerung des SM zu formulieren und anzuwenden, das Modell des schwachen Elektrolyten (Weak Electrolyte Model, WEM).

Im Kapitel 2 gebe ich eine Skizze der Herleitung des Standardmodells mit den Methoden der generalisierten Hydrodynamik. Ziel ist es, die vielen Näherungen auf dem Weg von den erten Prinzipien (hydrodynamische Erhaltungssätze und Bilanzgleichungen sowie die mikroskopischen Maxwell-Gleichungen) zu den Grundgleichungen des SM aufzuzeigen.

Im Kapitel 3 formuliere ich das WEM. Im Gegensatz zu dem im SM angenommenen ohmschen Verhalten werden die Leitfähigkeitseigenschaften des Nematen im WEM durch zwei frei bewegliche Ladungsträgersorten mit entgegengesetzter Ladung beschrieben. Sie entstehen aus Verunreinigungen oder dotierten Molekülen durch eine Dissoziations-Rekombinations-Reaktion und bewegen sich, wie in schwachen Elektrolyten, relativ zu dem sie umgebenden Fluid mit einer Geschwindigkeit, die proportional zu ihren Mobilitäten und dem elektrischen Feld sind. Die Mobilitäten $\underline{\underline{\mu}}^{\pm}$ der zwei Ladungsträgersorten sind tensoriell mit den Hauptwerten $\mu_{\perp}^{\pm}$ und $\mu_{\|}^{\pm}$ senkrecht und parallel zum Direktor. Experimentelle Evidenz für die Wichtigkeit elektrolytischer Effekte gibt es seit mehr als 20 Jahren.

Das WEM drückt die Raumladungsdichte, die auch im SM erscheint, durch die Differenz der Teilchendichten der beiden Ladungsträgersorten aus. Die Migration der Ladungsträger führt zu einer Ladungstrennung und regt ein neues Feld ("Ladungsträger-Mode") an, welches durch die lokale Leitfähigkeit ausgedrückt werden kann. Die lokale Leitfähigkeit ist proportional zu der mit den Mobilitäten $\mu_{\perp}^{\pm}$ gewichtete Summe der Teilchendichten der Ladungsträger.

Das WEM enthält zwei neue dimensionslose Parameter, die nicht im SM enthalten sind,

$$\tilde{\alpha} = \sqrt{\frac{\mu_{\perp}^{+}\mu_{\perp}^{-}\gamma_1\pi^2}{\sigma_{\perp}^{\mathrm{eq}}d^2}}, \quad \tilde{r} = \frac{\tau_d}{\tau_{\mathrm{rec}}} = \frac{\gamma_1 d^2}{K_{11}\pi^2\tau_{\mathrm{rec}}},$$

mit der Rotationsviskosität γ_1 , der Orientierungselastizität K_{11} für Splay-Verzerrungen des Direktors, der Schichtdicke d und der Leitfähigkeit $\sigma_{\perp}^{\mathrm{eq}}$ im Gleichgewicht. Der Mobilitätsparameter $\tilde{\alpha}$ ist proportional zum geometrischen Mittel der Mobilitäten und beschreibt die Stärke der Anregung der Ladungsträger-Mode. Der Rekombinationsparameter ist definiert als die inverse Rekombinationszeit $(\tau_{\mathrm{rec}})^{-1}$ in Einheiten der inversen Direktor-Relaxationszeit $(\tau_d)^{-1}$ und beschreibt die Relaxation der Ladungsträger-Mode zum Gleichgewicht der Dissoziations-Rekombinations-Reaktion.

Im allgemeinen ist der nicht konvektierende Grundzustand des WEM nichttrivial und enthält Randschichten, in denen die Ladungsträger nicht die Gleichgewichtskonzentration haben. Im Kapitel 4 zeige ich, daß diese Randschichten in den meisten relevanten Experimenten vernachlässigt werden können. Dies ist ein wichtiges Ergebnis, da es die Voraussagen des WEM unabhängig von den Randbedingungen für die Ladungsträger macht, die von den komplizierten und unbekannten elektrochemischen Prozessen an den Elektroden abhängen. Experimente unterstützen diese Annahme. Im restlichen Teil dieser Arbeit benutze ich physikalisch saubere isolierende Randbedingungen, bei denen die Ladungsträger die Elektroden nicht durchdringen können.

Im Kapitel 5 linearisiere ich die Grundgleichungen des WEM um den trivialen Grundzustand, d.h. unter Vernachlässigung der Randschichten. Um analytische Resultate zu erhalten, verwende ich Modenapproximationen in niedrigster Ordnung. Zunächst zeige ich, daß man trotzdem quantitativ richtige Ergebnisse erhält. Die lineare Analyse gibt die Schwellenspannung, bei der die Instabilität einsetzt und den Wellenvektor des entstehenden Rollenmusters; im Falle einer Hopfbifurkation zusätzlich die Frequenz der laufenden Wellen.

Das WEM sagt, in Abhängigkeit von den Parametern, sowohl stationäre Bifurkationen als auch Hopfbifurkationen voraus. Die Bedingung für eine Hopfbifurkation ist in guter Näherung

$$C'(\omega_0)\left(\frac{\pi}{d}\right)^3 K_{11}\sqrt{\frac{\mu_\perp^+\mu_\perp^-}{\gamma_1\sigma_\perp^{\mathrm{eq}}}} > \frac{1}{\tau_{\mathrm{rec}}},$$

wobei die dimensionslose Funktion $C'(\omega_0)$ von der Grössenordnung 10 ist. Falls die dielektrische Anisotropie negativ ist, nimmt $C'(\omega_0)$ mit der Frequenz ω_0 der angelegten Wechselspannung zu. Unter der Annahme langer Rekombinationszeiten (wofür es für MBBA experimentelle Evidenz gibt), erklärt diese Gleichung qualitativ, warum Hopfbifurkationen nur in dünnen Zellen und für relativ niedrige Leitfähigkeiten von der Grössenordnung $10^{-8}(\Omega\mathrm{m})^{-1}$ beobachtet werden, und daß die Tendenz zu einer Hopfbifurkation mit steigender äußeren Frequenz zunimmt. Die experimentellen Ergebnisse für die Parameter am Kodimension-2 Punkt (der Grenze zwischen stationären und laufenden Rollen) sind konsistent mit einer Rekombinationszeit von 10s.

Ist man im Hopf-Bereich und nicht zu nahe am Kodimension-2 Punkt, so kann man die Rekombinationseffekte vernachlässigen und erhält quantitative Voraussagen für die Hopffrequenz. Die Hopffrequenz ist in diesem Fall durch die linke Seite der letzten Ungleichung gegeben, d.h. sie ist proportional zu d^{-3}, $(\sigma_\perp^{\mathrm{eq}})^{-1/2}$, $C'(\omega_0)$, und zu $(\mu_\perp^+\mu_\perp^-)^{1/2}$. Das geometrische Mittel $(\mu_\perp^+\mu_\perp^-)^{1/2}$ der Mobilitäten ist der einzige nicht im SM enthaltene Parameter.

Quantitative Vergleiche werden mit Experimenten an MBBA und I52 durchgeführt. Da nicht alle Materialparameter des SM für I52 bekannt sind, werden diese zunächst bestimmt, indem man die Voraussage des WEM an die gemessenen Thresholdspannungen und Rollenwinkel (Winkel der Rollenachsen zur Gleichgewichtsorientierung) als Funktion von ω_0 für verschiedene Temperaturen anpaßt. Es ist möglich, dafür das SM zu nutzen, da es nahezu den gleichen Threshold und den gleichen Rollenwinkel voraussagt wie das WEM.

In beiden Materialien stimmen die vorausgesagte mit den gemessene Hopffrequenzen überein, falls $(\mu_\perp^+\mu_\perp^-)^{1/2}$ von der Grössenordnung $10^{-10}\mathrm{m}^2/(\mathrm{Vs})$ ist. Dies ist konsistent mit unabhängigen Messungen der Mobilitäten. Nachdem man die Mobilität an einen Datenpunkt angepaßt hat, sind die Voraussagen für andere Werte von ω_0 und d fest. Die Figuren 5.9 - 5.11 zeigen, daß die Voraussage des WEM und die gemessenen Werte in weiten Parameterbereichen um typischerweise weniger als 10 % differieren. Insbesondere variierte man in den Experimenten d^3 um den Faktor 8 (zwei verschiedene Zellen), $\sqrt{\sigma_\perp}^{\mathrm{eq}}$ um den Faktor 2.2 (Variation der Temperatur), und $C'(\omega_0)$ um den Faktor 2.5 (Variation der Frequenz der Wechselspannung). In MBBA ändert sich die Hopffrequenz viel rapider mit steigendem ω_0. Die Figuren 5.7 und 5.8 zeigen, daß das WEM diesen Anstieg nahezu quantitativ in einem Bereich beschreibt, der mehr als einen Faktor 10 in der Hopffrequenz umfaßt. Das verschiedene Verhalten der beiden Materialien läßt sich auf die dielektrischen Anisotropie zurückführen, die in MBBA viel negativer ist.

Es stellte sich heraus, daß der Mechanismus der Hopfbifurkation ähnlich den Mechanismen anderer Systeme ist, die eine Hopfbifurkation zeigen (Figur 12): Der für die Instabilität verantwortliche primäre Carr-Helfrich-Mechanismus ist an eine sekundäre stabilisierende Rückkopplungsschleife angebunden, die vom langsam relaxierenden Ladungsträgerdichte-Feld erzeugt wird. In vielerlei Hinsicht ist die Rolle des Ladungsträger-Feldes analog zu der des Konzentrationsfeldes in thermischer Konvektion in binären Mischungen.

In Kapitel 6 wird die schwach-nichtlineare Analyse der wichtigsten Terme der WEM - Grundgleichungen durchgeführt. Ein wichtiges Ergebnis sind die Koeffizienten einer eindimensionalen komplexen Ginzburg–Landau Gleichung (CGL), die die Dynamik der Einhüllenden links- oder rechtslaufender Wellen beschreibt. Die schwach-nichtlineare Analyse sagt voraus, daß die für lange Rekombinationszeiten τ_{rec} erwartete Hopfbifurkation immer kontinuierlich (vorwärts) ist und daß die nichtlineare Sättigung stärker ist als im SM, d.h., die Amplituden sind bei gleichem Abstand vom Threshold kleiner. Für kleineres τ_{rec} wird die Bifurkation stationär und im allgemeinen (schwach) hysteretisch. Für noch kürzere Rekombinationszeiten wird die Bifurkation wieder kontinuierlich und im Grenzfall $\tau_{\mathrm{rec}} \to 0$ geht das WEM in das SM über (Figur 6.4).

Dies stimmt qualitativ mit den I52 Experimenten überein. Schlußfolgernd kann gesagt werden, daß drei verschiedene Voraussagen zu einer Rekombinationszeit in der Größenordnung 10-20s führen: Die Amplitude des nichtlinearen Zustands nach dem Sprung im hysteretisch-stationären Bereich, die Abnahme der gemessenen Frequenz der laufenden Wellen mit der angelegten Spannung im Hopf-Bereich, und die (lineare) Bedingung für eine Hopfbifurkation.

Zwei Experimente an MBBA zeigen ein verwirrenderes Verhalten. Die Korrelationen *subkritischer* Fluktuationen lassen sich nur mit einer oszillierenden linearen Dynamik erklären, aber die deterministische Bifurkation ist stationär-hysteretisch. Ich zeige, daß folgende Interpretation konsistent mit dem WEM ist: Die Hopfbifurkation ist *tasächlich* kontinuierlich, aber es erfolgt ein Sprung zu einem stationären nichtlinearen Zustand bei einer Spannung, die experimentell nicht von der Threshold-Spannung unterschieden werden kann. Aktuelle Experimente am Nematen Phase 5 bestätigen diese Vermutung.

Die gemessene Fluktuationsstärke der oben erwähnten subkritischen Fluktuation war nur 30% bis 40% höher, als man es von einer naiven Abschätzung mit Hilde des Gleichverteilungssatzes für *thermische* Fluktuation des Direktors (unter Vernachlässigung der Fluktuationen der Ladungsträger) enerwarten würde. Kann dieses Ergebnis, nach dem die thermischen Fluktuationen in diesem System nahezu die eines Gleichgewichtssystems sind, verstanden werden? Um ein besseres Verständnis thermischer Fluktuationen in diesen und anderen hydrodynamischen Systemen zu erhalten, wende ich im Kapitel 7 Landaus Methode hydrodynamischer Fluktuationen auf die Grundgleichungen des SM an. Das Ergebnis ist, das, in der Tat, die Direktorfluktuationen mit einem geeignet verallgemeinertem Gleichverteilungssatz bestimmt werden können, und daß die Fluktuationen der Raumladungen nur zu 3% bzw. zu 10 % in den beiden Systemen beitragen. Das WEM würde zu einen Faktor 2 führen, da man *zwei* kritische Moden (links-und rechtslaufende Wellen) hat. Dieser Faktor wird jedoch kompensiert durch die Korrelationszeit im Nenner von Gl. (7.41), die nach der Voraussage des WEM doppelt so lang ist wie im SM. Diese Zeit wurde ebenfalls experimentell bestimmt. Sie stimmt in beiden Experimenten mit dem WEM, nicht mit dem SM, überein.

Im abschließendem 8. Kapitel versuche ich, Hinweise auf interessante, noch offene Probleme zu geben. Die Koeffizienten der CGL wurden in dieser Dissertation für den einfachst-möglichen Fall der links oder rechtslaufende Wellen in einer Dimension ermittelt. Im allgemeinen muß man die Kopplung der links- und rechtslaufenden Wellen (für Schrägrollen gibt es sogar vier lineare kritische Moden), sowie möglicherweise die Kopplung an andere langsam relaxierende Moden, berücksichtigen. Gekoppelte Gleichungen dieser Art können möglicherweise das in Experimenten an I52 beobachtete raumzeitlich Chaos *lokalisierter* Zustände erklären. Besonders faszinierend ist die Möglichkeit, das ebenfalls beobachtete raumzeitliche Chaos *ausgedehnter* Zustände auf die Benjamin–Feir Instabilität der CGL zurückzuführen. Damit könnte man die Voraussagen der nach der Kuramoto-Sivashinsky-Gleichung einfachsten generischen Gleichung für raumzeitliches Chaos quantitativ mit Experimenten vergleichen.