

MODELE FENOMENOLOGICZNE OŚRODKA CIEKŁOKRYSTALICZNEGO

CZESŁAW R Y M A R Z (WARSZAWA)

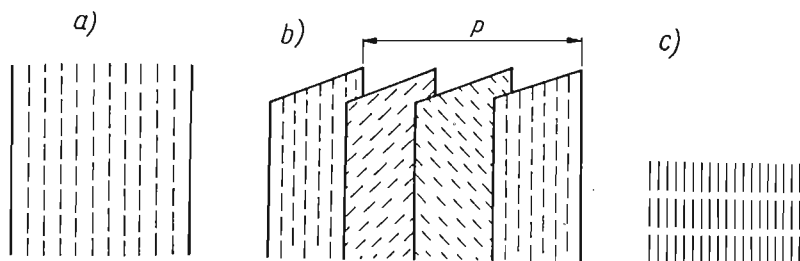
1. Wstęp

Molekuły niektórych związków organicznych posiadają wydłużony kształt. Gdy pozostają w stanie odpowiedniego zbliżenia (zagęszczenia), mogą wówczas tworzyć strukturę ciekłego kryształu lub inaczej cieczy anizotropowej. Jest to ośrodek, który posiada zarówno cechy cieczy, jak i ciała stałego. Przejawia więc on anizotropię zjawisk elektrycznych, magnetycznych, mechanicznych, a stąd również anizotropię zjawisk optycznych.

Anizotropie takie, jak wiadomo, występują często w ciałach stałych szczególnie krystalicznych, lecz nie są obserwowane w cieczach. Są to bowiem zjawiska makroskopowe stanowiące uśrednienie skomplikowanych zjawisk mikroskopowych i dlatego występują tylko w ośrodkach wykazujących dalekozasięgowe uporządkowanie. Uporządkowanie takie nie występuje w klasycznych cieczach. Wynika stąd, że stan ciekłokrystaliczny jest odmienny od stanów skupienia — ciecz lub ciało stałe, gdyż łączy w sobie cechy obydwu tych stanów. Dlatego jego opis makroskopowy wymaga nowych teorii modelowych. Ponieważ ciekłe kryształy mogą mieć różną budowę wewnętrzną, dlatego modele takie mogą również mieć zróżnicowaną strukturę w zależności od typu opisywanego kryształu.

Wyróżnia się zasadniczo trzy podstawowe typy kryształów ciekłych.

Kryształy nematiczne charakteryzują się uporządkowaniem kierunkowym wydłużonych molekuł. Natomiast środki ciężkości tych molekuł zajmują położenie przypadkowe (rys. 1a).



Rys. 1

Kryształy cholesterolowe posiadają wyższy poziom uporządkowania niż nematiczne. Można je traktować jako zbiór płaszczyzn o strukturze kryształu nematicznego, w których kierunki uporządkowania zmieniają się śrubowo przy przejściu od płaszczyzny do płaszczyzny. W ten sposób posiadają one przestrzenną śrubową strukturę okresową (rys. 1b).

Kryształy smektyczne wykazują najwyższy poziom uporządkowania. W tym przypadku są uporządkowane nie tylko molekuly lecz również środki ich ciężkości, które tworzą szereg równoległych płaszczyzn (rys. 1c).

Teorie modelowe tych kryształów pomimo istotnych różnic powinny zawierać również pewne ogólne cechy wspólne i te będą głównie przedmiotem naszych zainteresowań. Chodzi bowiem o poznanie zasadniczych własności ich konstrukcji. Niemniej rozpatrywane modele, poza ich aspektem ogólnym, będą dotyczyły głównie kryształów nematycznych.

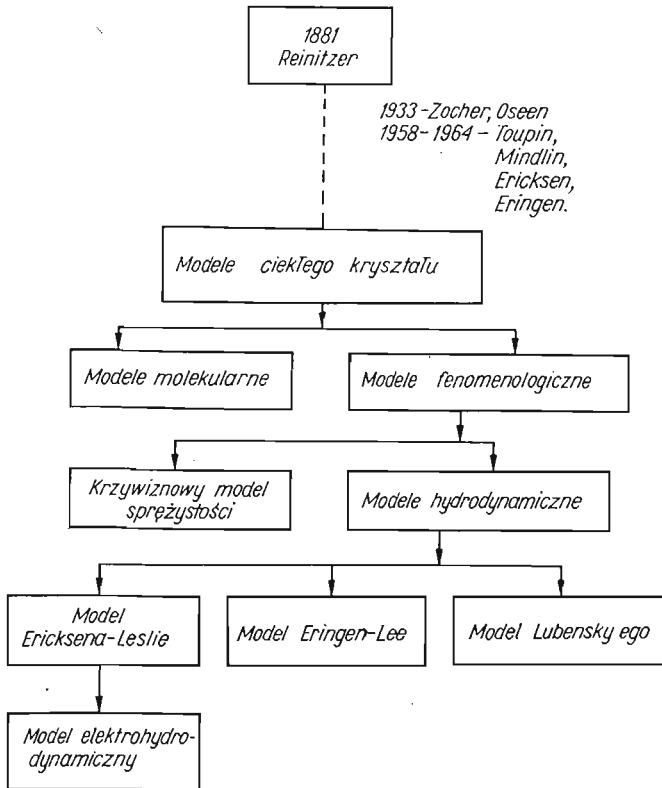
Należy podkreślić, że WANG prowadząc klasyfikację materiałów w oparciu o grupy symetrii materiałowej (z punktu widzenia ogólnych koncepcji teorii równań konstytutywnych) wykazał możliwość istnienia materiałów nie będących ani cieczami, ani ciałami stałymi [1]. Do podobnego wniosku doszedł również COLEMAN [2]. Stanowi to interesujący przykład uzasadnienia istnienia pewnego typu materiału na podstawie rozważań czysto teoretycznych. Stan ciekłokrystaliczny zwany mezofazą został doświadczalnie odkryty dość dawno (REINITZER 1888), jednak przez wiele lat był głównie przedmiotem badań doświadczalnych [6]. Brak było bowiem teoretycznych środków modelowych zarówno w zakresie molekularnym, jak i fenomenologicznym. Z jednej bowiem strony, trzeba było opracować odpowiednie środki opisu cech fizycznych cieczy, a z drugiej — środki modelowe opisu (na poziomie fenomenologicznym) ciągłych pól mikrostrukturalnych, w których można było ująć własności złożonej wewnętrznej budowy ciał fizycznych.

Okres właściwego rozwoju modeli fenomenologicznych, które nas głównie interesują, przypada na lata 1950—1960. Wtedy to sformułowano zasadnicze koncepcje opisu ośrodków z mikrostrukturą, a więc ośrodków z dodatkowymi (poza przemieszczeniem lub prędkością) stopniami swobody. Są to prace TOUPINA [3], MINDLINA [4], ERINGENA [5] i innych autorów. Stworzyły one podstawy do efektywnego modelowania zjawisk w ośrodku ciekłokrystalicznym, który stał się przedmiotem zainteresowań takich badaczy, jak FRANK, ERICKSEN, ERINGEN, de GENNES, LESLIE i inni. Wymieniamy tu oczywiście tylko nazwiska autorów, którzy zajmowali się aspektami fenomenologicznymi tej teorii. Obecnie można wyróżnić następujące modele ośrodka ciekłokrystalicznego: model zgięciowo-sprężysty, modele hydrodynamiczne, modele elektrohydrodynamiczne, modele magnetohydrodynamiczne. Nie są to wszystkie możliwe modele, lecz jedynie podstawowe ich grupy. Poza nimi istnieją modele molekularne mające często charakter półfenomenologiczny (ze względu na stosowane środki modelowe) lub inne, które powstają na podstawie rozważań molekularnych (patrz np. praca LUBENSKY'EGO [9]). Ogólną sytuację z tego zakresu przedstawia rys. 2.

Celem niniejszego opracowania, które posiada charakter przeglądowo-konfrontacyjny, jest ogólna prezentacja pojęć i środków modelowych, którymi operują powyższe teorie, ocena zakresu ich stosowalności oraz przyjętych uproszczeń i przybliżeń. Modele te są na ogół niekonsystentne, a niektóre z nich prowadzą do paradoksów i zjawisk niefizycznych. Chodzi również o ocenę modeli pod tym kątem widzenia. Powinno to stanowić bazę do dalszych prac w tym zakresie, a głównie do uściślenia stosowanych modeli i wyeliminowania występujących niejednoznaczności.

W ostatnich latach obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania ciekłymi kryształami ze względu na ich bardzo obiecujące zastosowania na skalę przemysłową (rzutniki obrazów, ekrany telewizyjne, bardzo czułe mierniki temperatury, modulatory światła oraz inne

nie zbadane możliwości aplikacyjne). Jest to bowiem stan materiału, w którym za pomocą stosunkowo niewielkich oddziaływań zewnętrznych można zmienić istotnie jego makroskopowe cechy fizyczne. Nic też dziwnego, że wiele związków ciekłokrystalicznych odkryto i odkrywa się w materii biologicznej, która bardzo elastycznie reaguje na warunki otoczenia. Rozszerza to znacznie zakres zainteresowań ciekłymi kryształami i wymaga pogłębionego ich badania.



Rys. 2

W rozdziale drugim przedstawiamy mikrostrukturalny opis kinematyki ośrodka ciekłokrystalicznego. W rozdziale trzecim dyskutujemy cechy modelu krzywiznowego FRANKA, a w czwartym — modeli hydrodynamicznych.

2. Opis mikrostrukturalny kinematyki ośrodka ciekłokrystalicznego

Przy budowie modeli ciągłych korzysta się z zasad zachowania masy, pędu, momentu pędu, energii, ładunku oraz z zasady wzrostu entropii, biorąc pod uwagę onsagerowską postać termodynamiki procesów nieodwracalnych. Ponadto uwzględnia się: niezależność relacji fizycznych od układu odniesienia i od wyboru układu jednostek. Nie oznacza to bynajmniej, że wszystkie modele skonstruowane w myśl powyższych zasad i założeń modelują realne sytuacje fizyczne. Należy bowiem uwzględniać jeszcze cechy indywidualne

materiału przez określenie odpowiednich równań konstytutywnych, a ponadto skonfrontować wyniki uzyskane dla modelu z wynikami eksperymentu.

Ruch ośrodka ciekłokrystalicznego opisuje się między innymi za pomocą funkcji ruchu

$$(2.1) \quad x^k = f^k(X^\alpha, t),$$

gdzie x^k jest położeniem cząstki X^α w chwili t . Najwygodniej jednak ruch takiego ośrodka opisywać za pomocą pola prędkości $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$. Jest to znana własność cieczy, dla której w równaniu konstytutywnym występują gradienty prędkości (model cieczy Stokesa). Przy modelowaniu dynamiki ośrodka o złożonej strukturze wewnętrznej każdy punkt traktowany jest jako odkształcalna cząstka. W takim przypadku funkcje $f^k(X^\alpha, t)$, bądź składowe pola prędkości, opisują ruch ośrodka masy takiej cząstki. Specyfikacja tych lub innych cech cząstki prowadzi do określenia mikrostruktury ośrodka, co oznacza, że poza polem prędkości uwzględnia się istnienie innych pól mikrostrukturalnych stopni swobody. Dla kryształów ciekłych określa się następujące pola mikrostruktury:

1. *Mikrostruktura ośrodka mikropolarnego* [5]. Oznacza się

$$(2.2) \quad \xi_k = Q_{k\alpha}(\mathbf{X}, t)\Sigma^\alpha,$$

gdzie ξ_k, Σ^α są odpowiednio wektorami promieniami punktów cząstki mikrostrukturalnej po deformacji i przed deformacją, zaczepionymi w środku jej masy. $Q_{k\alpha}$ jest macierzą ortogonalną, co oznacza, że jedyną deformacją jakiej doznaje cząstka (przypisana punktowi \mathbf{X}) jest jej sztywny obrót. Przyjęcie tej koncepcji oznacza, że molekuly kryształu ciekłego są traktowane jako nieodkształcalne, przy czym cząstka materialna modeluje na ogół zachowanie się nie jednej molekuly, lecz pewnego dużego ich zespołu, który doznaje obrotu jako całość. Tak zdefiniowana mikrostruktura jest bardzo ogólna. Nie uwzględnia ona faktu, że kryształ ciekły zbudowany jest z wydłużonych molekuł. Określona jest ona w opisie materialnym.

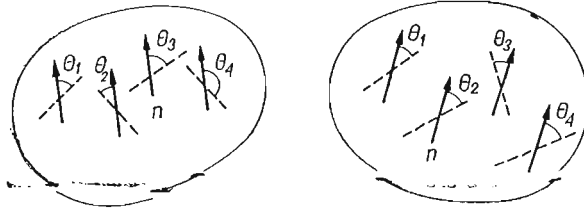
2. *Pole dyrektorów \mathbf{n} i uporządkowań S* . ERICKSEN przedstawia własności mikrostrukturalne kryształu ciekłego za pomocą pola wektorów jednostkowych \mathbf{n} , które nazywa «dyrektorami» [7]. Modelują one skierowanie osi wydłużonych molekuł lub ich grup. Długość «dyrektorów» pozostaje stała w czasie ruchu. Założenie to podyktowane jest głównie względami wygody opisu, lecz ogranicza możliwości modelowe tak zdefiniowanego pola mikrostruktury, gdyż traci się możliwość uwzględnienia zmian ewentualnego ruchu obrotowego molekuł względem osi wydłużenia. Należy również podkreślić, że «dyrektory» opisują tylko uśrednione uporządkowanie ośrodka ciekłokrystalicznego bez indywidualizacji zachowania się molekuł (bez ich ruchu cieplnego), a więc są to środki modelowe, wyraźnie fenomenologiczne. Celem wzbogacenia środków opisu wprowadza się ponadto skalarnie pole parametru uporządkowania zdefiniowanego następująco:

$$(2.3) \quad S = \langle \sin \theta \rangle,$$

gdzie θ jest kątem odchylenia molekuly od kierunku \mathbf{n} , a $\langle \rangle$ znakiem uśrednienia. przy uwzględnieniu statystyki kierunkowej odchyień $f(\theta)$ osi molekuł od średniego kierunku \mathbf{n} , co można zapisać w następujący sposób (por. rys. 3):

$$(2.4) \quad S = \int_0^\pi \left(1 - \frac{2}{3} \sin^2 \theta\right) f(\theta) \sin \theta d\theta.$$

Gdy $S = 0$ wówczas mamy do czynienia z cieczą, natomiast $S = 1$ oznacza idealne uporządkowanie wszystkich molekuł otoczenia punktu \mathbf{X} wzdłuż wektorów \mathbf{n} . Sytuacja ostatnia na skutek ruchów cząstek nigdy w rzeczywistości nie występuje i dlatego w realnych kryształach ciekłych $0 < S < 1$.



Rys. 3

3. *Pole tensorowe uporządkowań.* Wprowadzone pole «direktorów» \mathbf{n} prowadzi do kłopotliwych sytuacji, gdy kierunki \mathbf{n} i $-\mathbf{n}$ traktowane są jako ekwiwalentne. Dlatego DE GENNES [8] zaproponował, aby mikrostrukturę ośrodka ciekłokrystalicznego opisywać za pomocą pola tensorów bezśladowych $Q_{ij}(\mathbf{r})$. LUBENSKY [9] przedstawił sposób wyznaczania tego tensora, wychodząc z następującego tensora określonego dla molekuly α :

$$(2.5) \quad Q_{ij}^\alpha = v_i^\alpha v_j^\alpha - \frac{1}{3} \delta_{ij}.$$

Po wprowadzeniu tensora uśrednionego

$$R_{ij} = \sum_{\alpha} Q_{ij}^\alpha(\mathbf{r}, t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}^\alpha(t)],$$

definiujemy pole tensora makroskopowego $Q_{ij}(\mathbf{r}, t)$ w sposób następujący:

$$(2.6) \quad Q_{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{\langle R_{ij}(\mathbf{r}, t) \rangle m}{\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle},$$

gdzie m jest masą molekuly, a $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle$ wartością średnią gęstości rozkładu molekuł (gęstość masy ośrodka ciekłokrystalicznego).

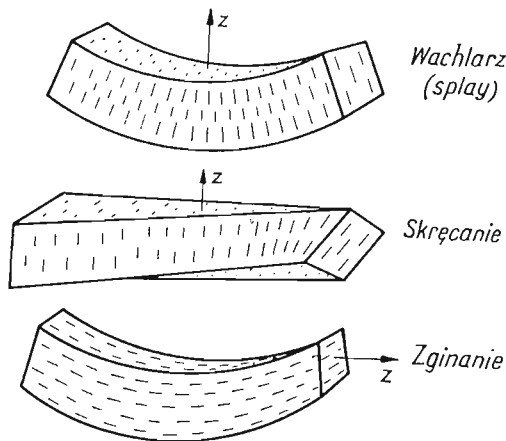
Tensorowy sposób opisu mikrostruktury staje się porównywalny z opisem za pomocą «direktorów» i pola S , jeśli zauważyć, że dla jednoosiowego kryształu nematycznego tensor $Q_{ij}(\mathbf{r}, t)$ wyraża się następująco:

$$(2.7) \quad Q_{ij}(\mathbf{r}, t) = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right),$$

gdzie S jest parametrem uporządkowania, a n_i, n_j składowymi «direktorów». LUBENSKY [9] dyskutuje równoważność tych opisów, lecz nie wszystkie kwestie zostały wyjaśnione (tensor Q_{ij} posiada 5 różnych składowych, a wektor \mathbf{n} trzy). Są to podstawowe opisy mikrostruktury kryształów ciekłych.

3. Krzywiznowa teoria sprężystości

W kryształach ciekłym istnieje uporządkowanie dalekiego zasięgu, co powoduje, że kryształ wykazuje sztywność na odkształcenia zgięciowo-skręceniowe. Teoria opisująca te zjawiska została zapoczątkowana przez ZOCHERA [10] i OSEENA w 1933 [11], a następnie rozwinięta przez FRANKA w 1958 [12]. Przedstawimy przybliżenie liniowe tej teorii, zakładając małe odkształcenia krzywiznowe. Rozróżnimy trzy rodzaje takich odkształceń (por. rys. 4): a) odkształcenia typu wachlarz, b) odkształcenia skręceniowe, c) odkształcenia zgięciowe.



Rys. 4

Jeżeli wymiarowy parametr charakterystyczny odkształcenia (promień krzywizny) jest dużo większy od długości molekuł, to do opisu procesu deformacji można stosować model ciągły. Oznacza to, że molekuly zmieniają swoje kierunki przestrzenne bardzo powoli w porównaniu np. z wymiarami ciała. Jeżeli oś z układu współrzędnych skierować zgodnie z kierunkiem osi molekuł, to składowe stanu deformacji dla poszczególnych jej rodzajów przyjmują postać:

$$(3.1) \quad \begin{aligned} a_1 &= \partial n_x / \partial x, & a_2 &= \partial n_y / \partial y \text{ dla wachlarza,} \\ a_3 &= -\partial n_y / \partial x, & a_4 &= \partial n_x / \partial y \text{ dla skręcania,} \\ a_5 &= \partial n_x / \partial z, & a_6 &= \partial n_y / \partial z \text{ dla zginania.} \end{aligned}$$

Ponieważ powyższe rodzaje deformacji są sprężyste, stąd w przybliżeniu liniowym energia swobodna ma postać następującą:

$$(3.2) \quad F = \sum_{i=1}^6 k_i a_i + \sum_{i,j=1}^6 k_{ij} a_i a_j,$$

gdzie k_i , k_{ij} są stałymi materiałowymi, które należy wyznaczyć doświadczalnie. Wyrażenie (3.2) na energię swobodną upraszcza się, gdy uwzględniamy jej niezmienniczość względem przekształceń charakteryzujących symetrię ośrodka.

1. Energia F nie powinna zmieniać się przy sztywnym obrocie ośrodka względem osi z , gdyż nie ulegają zmianie położenia molekuł. Z warunku tego wynika, że $k_3 = 0$,

a ponadto różne są od zera tylko następujące składowe tensora k_{ij} : $k_{11}, k_{22}, k_{33}, k_{12}, k_{24}$.

2. Gdy molekuly są niepolarne lub polarne, lecz rozłożone z równym prawdopodobieństwem w obydwu przeciwnych kierunkach, wówczas wybór znaku wektora \mathbf{n} jest dowolny i energia nie powinna zmieniać się przy przekształceniu (z zachowaniem skrętności)

$$\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n} \quad \text{lub} \quad x' = x, \quad y' = -y, \quad z' = -x,$$

co daje następujący warunek:

$$(3.3) \quad k_1 = k_{12} = 0.$$

Symetria przy $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$ występuje powszechnie w kryształach ciekłych.

3. Gdy w kryształcie ciekłym występują symetrie zwierciadlane, czyli gdy kryształ nie jest enancjomorficzny (co może zachodzić często w skali makroskopowej, chociaż poszczególne molekuly nie wykazują takich symetrii), wówczas zachodzi zależność

$$(3.4) \quad k_2 = k_{12} = 0.$$

Ogólnie wyrażenie na energię sprężystą zapisane w formie niezmienniczej (niezależnej od kierunku osi z) posiada postać

$$(3.5) \quad F = \frac{1}{2} k_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n} - s_0)^2 + \frac{1}{2} k_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n} + t_0)^2 + \frac{1}{2} k_{33} (\mathbf{n} \cdot \nabla \mathbf{n})^2 - k_{12} (\nabla \cdot \mathbf{n}) (\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n}),$$

gdzie $s_0 = -k_1/k_{11}$, $t_0 = -k_2/k_{22}$. Wynika stąd, że energia F zależy od n_i oraz $n_{i,j}$.

Ponieważ F przy stałych deformacjach stanowi potencjał dla sił wewnętrznych, stąd otrzymujemy następujące równanie konstytutywne:

$$(3.6) \quad \Pi_{ij} = - \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} = A \varepsilon_{ijk} n_k - k_{33} (\mathbf{n} \cdot \nabla n_i) n_j - B \delta_{ij},$$

gdzie ε_{ijk} jest całkowicie antysymetrycznym tensorem, a

$$A = k_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n} + t_0) - k_{12} (\nabla \cdot \mathbf{n}),$$

$$B = k_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n} - s_0) - k_{12} \mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n},$$

zaś dla wektora krzywiznowych sił wewnętrznych

$$(3.7) \quad f_i = \partial F / \partial n_i = A \varepsilon_{ijk} n_{k,j} + k_{33} (\mathbf{n} \cdot \nabla n_j) n_{j,i}.$$

Zakłada się, że stan równowagi dla kryształu ciekłego osiągany jest przy minimum energii swobodnej

$$(3.8) \quad G = \int_v dv F(n_i, n_{i,j}),$$

co oznacza, że

$$\delta G = 0.$$

Prowadzi to do następującego równania równowagi:

$$(3.9) \quad \partial \Pi_{ij} / \partial x_j + f_i = \gamma n_i,$$

gdzie γ jest mnożnikiem Lagrange'a, który wyznacza się z warunku $n^2 = 1$. Analizując to równanie dochodzimy do wniosku, że żądanie, aby wektor \mathbf{n} pozostawał jednostkowy, równoważne jest żądaniu, aby wewnętrzne siły krzywiznowe $h_i = \Pi_{ij,j} + f_i$ były równo-

ległe do pola «direktorów». Sens fizyczny tego żądania nie jest zbyt jasny, a ponadto okazuje się, że rozwiązania zagadnień granicznych dla równania (3.9) niekonieczne są stabilne (patrz [13]). Żądanie to wynika z ograniczeń (więzów) kinematycznych. Należy również podkreślić [13], że przedstawiony model zawiera człon diwergencyjny w gęstości energii F , który może być zawsze zamieniony na człon powierzchniowy i dlatego został on opuszczony w (3.5). Sytuacja taka stwarza jednak możliwości niejednoznacznego zdefiniowania tensora Π_{ij}

$$(3.10) \quad \Pi'_{ij} = \Pi_{ij} + \partial A_{ijk} / \partial x_k,$$

gdzie tensor A_{ijk} jest antysymetryczny względem indeksów j, k . Dodanie tensora A_{ijk} do Π_{ij} nie zmienia jednak postaci równania (3.9). Pomimo to interpretacja fizyczna członu powierzchniowego jest konieczna, gdyż inaczej struktura teorii staje się niejasna. Należy zająć się tym w oddzielnym opracowaniu.

Efekty krzywiznowe w kryształach ciekłych są bardzo niewielkie (stałe materiałowe k_{ij} są rzędu 10^{-6} dyn) w porównaniu z efektami zmiany objętości, lecz należy je uwzględnić, gdyż mogą one powodować znaczne zmiany jakościowe ich zachowania się.

4. Modele hydrodynamiczne

Poza sztywnością zgięciowo-skręciową, właściwą dla ciał stałych, kryształy ciekłe zachowują się jak ciecze. Molekuły wydłużone mogą bowiem poruszać się dość łatwo względem siebie wzdłuż wydłużonych osi.

Temu przepływowi uporządkowanemu przeciwstawiają się ruchy ciepłe w kierunku poprzecznym, a zatem należy rozpatrywać łącznie efekty krzywiznowe z efektami hydrodynamicznymi. Teorię uwzględniającą połączone efekty opracowali ERICKSEN i LESLIE [14, 15]. Przedstawimy jej zarys i ocenę. Będziemy operować następującymi polami ciągłymi: polem gęstości masowej ρ , polem prędkości \mathbf{v} , polem «direktorów» \mathbf{n} , polem temperatur T . Zachowanie się tych pól opisuje następujący układ równań:

1. Równanie ciągłości masy

$$(4.1) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Będziemy zakładać, że ośrodek jest nieściśliwy. Założenie to dla stanu ciekłego jest w pełni uzasadnione. Zatem równanie ciągłości przyjmuje postać

$$(4.2) \quad \text{div} \mathbf{v} = 0.$$

2. Równanie ruchu wynikające z zasady zachowania pędu

$$(4.3) \quad \frac{\partial}{\partial t} (J_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (T_{ij} + t_{ij}) = 0,$$

gdzie $J_i = \rho v_i$ jest gęstością pędu, a T_{ij} i t_{ij} są odpowiednio tensorami naprężeń odwracalnych i dysypacyjnych. Tensor T_{ij} określony jest w sposób następujący:

$$(4.4) \quad T_{ij} = \rho v_i v_j - p \delta_{ij} - \Pi_{kj} n_{k,i},$$

gdzie p jest ciśnieniem hydrodynamicznym.

Tensor t_{ij} określony jest następująco:

$$(4.5) \quad t_{ij} = -\alpha_1 n_k n_h d_{kh} n_i n_j - \alpha_2 n_j N_i - \alpha_3 n_i N_j - \alpha_4 d_{ij} - \alpha_5 n_i n_k d_{kj} - \alpha_6 d_{ik} n_k n_j,$$

gdzie

$$(4.6) \quad d_{ij} = v_{(i,j)},$$

$$(4.7) \quad N_i = \dot{n}_i - (\boldsymbol{\omega}_{ij} \times \mathbf{n}_j)_i,$$

$$(4.8) \quad \dot{n}_i = \frac{\partial n_i}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla(n_i),$$

$$(4.9) \quad \omega_{ij} = \mathbf{v}_{[i,j]}.$$

Jak wynika z (4.7) wektor \mathbf{N} określa prędkość ruchu względnego «direktorów» (względem cieczy).

Z (4.5) wynika natomiast, że naprężenia dyspacyjne zależą w sposób łączny od gradientów prędkości d_{ij} , od kierunków «direktorów» n_i oraz prędkości ich ruchu względnego N_i . α_i są stałymi materiałowymi. Stałą α_4 można utożsamiać z klasyczną stałą lepkości postaciowej μ , a pozostałe są stałymi lepkościowymi ciekłego kryształu. Jest ich pięć, lecz tylko trzy z nich są niezależne. Stałe te są następujące: $\gamma_1 = \alpha_3 - \alpha_2$, $\alpha_2 = \alpha_6 - \alpha_5$, α_3 . Wynika to z warunku niezmienniczości obrotowej energii oraz z relacji symetrii Onsagera. Wyznaczeniem trzech stałych lepkości zajmował się w Polsce w 1935 r. M. MIĘSOWICZ, były one zgodne z wartościami stałych wyznaczonymi ostatnio. Równania konstytutywne (4.4) i (4.5) wyprowadził LESLIE [15].

3. Równanie dla «direktorów»

$$(4.10) \quad \frac{\partial}{\partial t}(I\dot{n}_i) + \frac{\partial}{\partial x_i}(I\dot{n}_i n_j) + II_{ij,j} + f_i + f'_i = \gamma n_i,$$

gdzie I jest momentem bezwładności wydłużonej (pałeczkowatej) molekuly. II_{ij} i f_i zostały określone uprzednio [patrz (3.6), (3.7)], a f'_i jest wektorem lepkościowych sił wewnętrznych określonym następująco:

$$(4.11) \quad f'_i = (\alpha_3 - \alpha_2) N_i + (\alpha_3 + \alpha_2) d_{ij} n_j.$$

4. Równanie transportu entropii

$$(4.12) \quad \frac{\partial}{\partial t}(\rho s) + \nabla(\rho s \mathbf{v} + T^{-1} \mathbf{q}) = R,$$

gdzie s jest gęstością entropii, \mathbf{q} strumieniem ciepła.

Prawo Fouriera dla kryształu ciekłego przyjmuje postać

$$(4.13) \quad q_i = -\beta_1 n_i n_j T_{,j} - \beta_2 T_{,i},$$

a produkcja entropii wyraża się w następujący sposób:

$$(4.14) \quad TR = -t_{ij} d_{ij} - II_{ji} N_{ij} + f'_i N_i - T^{-1} q_i T_{,i}.$$

Zasada zachowania momentu pędu prowadzi do następującej relacji symetryzującej:

$$(4.15) \quad T_{0ij} - T_{0ji} + II_{ik} n_{j,k} - II_{jk} n_{i,k} + n_i f_j - n_j f_i = 0,$$

gdzie T_{0ij} jest tensorem naprężeń odwracalnych (w ośrodku bez dysypacji).

Należy stwierdzić, że w modelu powyższym równanie «direktorów» nie posiada charakteru zasady zachowania. Wiąże się z tym fakt, że nie istnieje lokalny niezmiennik odpowiadający obrotowi «direktorów». Prowadzi to w konsekwencji do paradoksu istnienia skończonej prędkości propagacji zaburzeń nieskończenie długiej fali. Ponadto, pojawiają się inne trudności natury modelowej. Założenie np., że «direktory» nie zmieniają długości w czasie ruchu oznacza nieuwzględnianie zmiany momentu pędu molekuly względem jej wydłużonej osi, a więc pominięcie jej rotacji względem tej osi.

Porównajmy model ERICKSENA-LESLIE z modelem LUBENSKY'EGO [9], który jest wynikiem rozważań na poziomie molekularnym oraz przeprowadzonych uśrednień. Równania wynikające z zasad zachowania masy, energii, pędu i momentu pędu przybierają postać:

$$(4.16) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + p_{i,i} = 0,$$

$$(4.17) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + J_{i,i} = 0,$$

$$(4.18) \quad \frac{\partial p_i}{\partial t} + \sigma_{ji,j} = 0,$$

$$(4.19) \quad \frac{\partial L_i}{\partial t} + \frac{\partial M_i}{\partial t} + \tau_{ji,j} = 0,$$

gdzie $p_i = \rho v_i$ jest gęstością pędu, ε gęstością energii wewnętrznej, J_i jest gęstością strumienia energii, L_i , M_i są gęstościami orbitalnego i lokalnego momentu pędu, a τ_{ji} tensorem naprężeń momentowych. Wszystkie powyżej przedstawione wielkości makroskopowe są uśrednieniami odpowiednich wielkości mikroskopowych. Mianowicie

$$(4.20) \quad \rho(\mathbf{x}, t) = \langle \rho(\mathbf{x}, t) \rangle = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\alpha}(t)),$$

gdzie α jest numerem molekuly, a m_{α} jej masą,

$$(4.21) \quad p_i = \langle p_i(\mathbf{x}, t) \rangle = \sum_{\alpha} p_i^{\alpha} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\alpha}(t)),$$

$$(4.22) \quad L_i = \sum_{\alpha} (\mathbf{x}^{\alpha} \times \mathbf{p}^{\alpha})_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\alpha}(t)),$$

$$(4.23) \quad M_i = \sum_{\alpha} I(\mathbf{v}^{\alpha} \times \dot{\mathbf{v}}^{\alpha})_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\alpha}(t)) = \rho/m I_{ij} \Omega_j,$$

gdzie I jest momentem bezwładności wydłużonych molekul, \mathbf{v} wektorem kierunkowym molekuly, I_{ij} makroskopowym tensorem momentów bezwładności, a Ω_j wektorem uśrednionej prędkości kątowej obrotu zespołu molekul. Tensor I_{ij} określony jest w sposób następujący:

$$(4.24) \quad I_{ij}(\mathbf{x}, t) = \frac{I}{\rho} \sum_{\alpha} (\delta_{ij} - v_i^{\alpha} v_j^{\alpha}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}^{\alpha}(t))$$

lub po uwzględnieniu (2.4) i (2.6):

$$(4.25) \quad I_{ij}(\mathbf{x}, t) = \frac{I}{m} \left[\frac{2}{3} \delta_{ij} - S(\mathbf{x}, t) \left[n_i(\mathbf{x}, t) n_j(\mathbf{x}, t) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right] \right].$$

Jeżeli bierzemy pod uwagę tylko ruch sztywny molekuł, wówczas składowa prostopadła Ω do \mathbf{n} wyrazi się w sposób następujący:

$$(4.26) \quad \Omega_{\perp i} = (\mathbf{n} \times \dot{\mathbf{n}})_i.$$

W przypadku ruchów niesztywnych relacja ta nie jest ścisła; jednak gdy zmiany przestrzenno-czasowe \mathbf{n} są niewielkie można uznać ją za zadowalającą. Ponieważ założenie $n^2 = 1$ w czasie ruchu oznacza, że składowa Ω równoległa do \mathbf{n} jest w przybliżeniu równa zero, zatem zasada zachowania momentu pędu (4.19) przyjmuje postać

$$(4.27) \quad J \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{n} \times \dot{\mathbf{n}}]_i + \frac{\partial L_i}{\partial t} + \tau_{ji,j} = 0,$$

gdzie $J = \rho I/m \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3} S \right)$.

Po wyeliminowaniu $\frac{\partial L_i}{\partial t}$ za pomocą (4.18) otrzymamy

$$(4.28) \quad J \frac{\partial}{\partial t} [\mathbf{n} \times \dot{\mathbf{n}}]_i + \varepsilon_{ijk} \sigma_{jk} + \tau_{ji,j} = 0,$$

gdzie

$$(4.29) \quad \tau'_{ji} = \tau_{ji} - \varepsilon_{ikl} x_k \sigma_{lj}.$$

Porównajmy równanie (4.27) z równaniem «direktorów» (4.10) modelu ERICKSENA-LESLIE. Jeżeli przyjąć, że mamy do czynienia z opisem przestrzennym, zdefiniować można siłę g_i w sposób następujący:

$$g_i = f_i + f'_i - \gamma n_i$$

oraz założyć, że $I = \text{const}$, wówczas otrzymamy równanie

$$(4.30) \quad I \ddot{\mathbf{n}}_i + g_i + \Pi_{ji,j} = 0.$$

Po założeniu, że $J = I$, pomnożeniu (4.30) przez $\varepsilon_{ikl} n_k$ i wprowadzeniu następujących określeń

$$(4.31) \quad \varepsilon_{kij} \sigma_{ij} = \varepsilon_{kij} (n_i g_j - \Pi_{jl} n_{i,l}),$$

$$(4.32) \quad \tau'_{ij} = \varepsilon_{ilk} n_l \Pi_{kj},$$

otrzymamy równanie (4.27).

Można jednak łatwo zauważyć, że brak jest jednoznacznej relacji pomiędzy g_i , Π_{jl} oraz σ_{ij} . Po zdefiniowaniu bowiem g_i , Π_{jl} w sposób następujący:

$$(4.33) \quad g_i = \frac{\partial F}{\partial n_i} - \gamma n_i + \beta_j n_{i,j},$$

$$(4.34) \quad \Pi_{ij} = - \frac{\partial F}{\partial n_{i,j}} - \beta_j n_i,$$

gdzie β_j są dowolnymi stałymi, γ wyznacza się z warunku $n^2 = 1$, a F jest gęstością energii swobodnej Franka, nie zmieniają się zależności pomiędzy zasadą zachowania momentu pędu i równaniem «direktorów».

Inny model hydrodynamiczny kryształu ciekłego uzyskali ERINGEN i LEE [16]. Jest on przykładem modelu mikropolarnego. Równania tego modelu są następujące:

$$(4.35) \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0,$$

$$(4.36) \quad \frac{d}{dt}(i_{kl}) + \varepsilon_{kmn} v_n i_{lm} + \varepsilon_{lmn} v_n i_{km}.$$

Jest to równanie mikroinercji stanowiące wyższe przybliżenie momentowe zasady zachowania masy (przybliżenie drugiego stopnia)

$$(4.37) \quad t_{ji,j} + \rho f_i = \rho \dot{v}_i,$$

$$(4.38) \quad m_{ji,j} + \varepsilon_{imn} t_{mn} + \rho l_i = \rho \dot{\sigma}_i,$$

$$(4.39) \quad \rho \dot{\varepsilon} = \rho h + q_{i,i} + t_{ij}(v_{i,j} - \varepsilon_{ijk} v_k) + m_{ij} v_{j,i}.$$

Są to równania odpowiadające zasadom zachowania pędu, momentu pędu i energii. Występujące tutaj wielkości to i_{kl} — gęstość momentów bezwładności (molekuł), \mathbf{v} wektor prędkości kątowej, m_{ji} tensor naprężeń momentowych, l_i gęstości momentów sił, σ_i gęstości momentów pędu, które wyrażają się następująco:

$$(4.40) \quad \sigma_l = (i_{mn} \delta_{lk} - i_{lk}) v_k.$$

W modelu tym występuje opis materialny. Ruch punktu materialnego, zgodnie z koncepcją mikrostruktury podaną w (2.1), (2.2) przedstawia się następująco:

$$(4.41) \quad x'_k = x_k(X^\alpha, t) = Q_{k\alpha}(X^\alpha, t) \Sigma_\alpha.$$

Z modelu ERINGENA-LEE istnieje również przejście do modelu ERICKSENA-LESLIE (patrz [17]). Wystarczy założyć, że wektor jest jednostkowy oraz równoległy do «direktora» \mathbf{n} w konfiguracji odniesienia (chodzi tutaj o opis materialny). Wtedy

$$(4.42) \quad n_i = \xi_i = Q_{i\alpha} \Sigma_\alpha,$$

$$(4.43) \quad I n_k n_l = \rho i_{kl}.$$

Równanie «direktorów» staje się równoważne zasadzie zachowania momentu pędu, gdy zachodzą relacje podobne do relacji między modelem LUBENSKY'EGO i ERICKSENA-LESLIE. Występuje tu również wyżej wspomiana niejednoznaczność.

Równanie mikroinercji przybiera przy tych założeniach postać zasady zachowania momentów bezwładności

$$(4.44) \quad \dot{I} + I v_{i,i} = 0.$$

W ten sposób można powiedzieć, że modele LUBENSKY'EGO i ERINGENA-LEE są równoważne, chociaż pierwszy z nich jest przybliżony. Pełne badanie ich równoważności będzie przedmiotem osobnych rozważań.

5. Zakończenie

Przedstawiliśmy ośrodki kinematyczne oraz modele opisujące zachowanie się kryształów ciekłych. Podaliśmy przy tym tylko niezbędne i podstawowe wiadomości z tego zakresu. Istnieją bowiem obszerne opracowania przeglądowe zawierające pełniejsze prezen-

таcje теорії феноменологічних oraz szereg глибоких розважань фізичних. Szczególnie wartościowa jest najnowsza, obszerna praca przeglądowa z tego zakresu STEPHENA i STRALEYA [13].

Uwagę naszą skoncentrowaliśmy raczej na krytycznej ocenie istniejących środków modelowych. Występujące niejednoznaczności w modelu ERICKSENA-LESLIE przy definicji tensora Π_{ij} oraz w relacji pomiędzy modelami ERICKSENA-LESLIE, LUBENSKY'EGO i ERINGENA-LEE wymagają odrębnego badania.

Kryształy ciekłe wykazują niezwykle interesujące efekty powierzchniowe dopasowania struktury uporządkowań w warstwie przylegającej do ścianek (do geometrii ścianek). Są one bardzo silne. Zagadnieniu temu poświęcono również zbyt mało uwagi (patrz [18]). Niezwykle ważne praktycznie są rozważania z zakresu efektów optyczno-elektrycznych, optyczno-akustycznych itp. Zagadnienia te będą przedmiotem dalszych badań teoretycznych i eksperymentalnych. Niezbędne do tego celu modele elektro- i magnetohydrodynamiczne zostaną przedyskutowane w oddzielnym opracowaniu.

Literatura cytowana w tekście

1. C. C. WANG, *A general theory of superfluids*, ARMA, 6, 20 (1965).
2. B. D. COLEMAN, *Simple liquid crystals*, ARMA, 6, 20 (1965).
3. R. A. TOUPIN, *Theory of elasticity with couple stresses*, ARMA, 17 (1964).
4. R. D. MINDLIN, *Microstructure in linear elasticity*, ARMA, 16 (1964).
5. A. C. ERINGEN, *Theory of micromorphic media*, Int. J. Eng. Sci., 2 (1964) 205.
6. G. H. BROWN, W. G. SHOW, *The mesomorphic state of liquid crystals*, Chem. Rev., 6, 57 (1957), 1049 - 1157.
7. J. L. ERICKSEN, *Anisotropic fluids*, ARMA, 4 (1960), 231 - 237.
8. P. G. de GENNES, *Phenomenology of short-range-order effects in the isotropic phase of nematic materials*, Phys. Lett., 8, 30A (1969), 454 - 455.
9. T. C. LUBENSKY, *Molecular description of nematic liquid crystals*, Phys. Rev., 2, 6 (1970) 2497 - 2514.
10. H. ZÖCHER, *Anisotropy effects in liquid crystals*, Trans. Faraday Soc., 29 (1933).
11. C. W. OSEEN, *The theory of liquid crystals*, Trans. Faraday Soc., 29 (1933), 883 - 889.
12. F. C. FRANK, *On the theory of liquid crystals*, Discussion Faraday Soc., 25 (1958), 19 - 28.
13. M. J. STEPHEN, J. P. STRALEY, *Physics of liquid crystals*, Rev. Mod. Phys., 4, 46 (1974), 617 - 704.
14. J. L. ERICKSEN, *Hydrostatic theory of liquid crystals*, ARMA, 9 (1962), 371 - 378.
15. F. M. LESLIE, *Some constitutive equations for liquid crystals*, ARMA, 4, 28 (1968), 265 - 283.
16. A. C. ERINGEN, J. D. LEE, *Wave propagation in nematic liquid crystals*, J. Chem. Phys., 12, 54 (1971), 5027 - 5034.
17. A. C. ERINGEN, J. D. LEE, *Theories of liquid crystals and ordered fluids*, 2, (1973), 315 - 330.
18. J. L. ERICKSEN, *Liquid crystals and Cosserat surfaces*, Quart. J. Mech. Appl. Math., 2, 22 (1974), 213-219.

Резюме

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

В работе представлены основные формальные средства макроскопического описания поведения жидких кристаллов. Обсуждена также структура феноменологических гидродинамических моделей, причем выявлены случаи их неэквивалентности и неединственности. Это касается главным образом зависимости между моделью Эриксона-Лесли и моделями Любенского и Эрингена-Ли в области принципа сохранения момента количества движения.

Работа имеет обзорный характер и является введением в тематику «Модели жидких кристаллов», которая будет предметом дальнейших исследований. Электрогидродинамические и магнито-гидродинамические модели, представляющие собой развитие гидродинамических моделей, будут обсуждены в отдельной публикации.

Summary

PHENOMENOLOGICAL MODELS OF A LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM

Fundamental formal means have been presented of a macroscopic behaviour of liquid crystals. The structure of phenomenological hydrodynamic models has also been discussed, attention being attracted to their non-equivalence and ambiguity. This refers mainly to the relation between the Ericksen-Leslie's model and those of Lubensky and Eringen-Lee within the conservation principle of the angular momentum.

The work is both a review and a comparison and constitutes an introduction into the subject «Models of liquid crystals» to which further study will be devoted. Electrohydrodynamic and magneto-hydrodynamic models, which are developed from hydrodynamic models, will be discussed in a separate publication.

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

Praca została złożona w Redakcji dnia 21 listopada 1975 r.
