

UNIVERZA V LJUBLJANI  
FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO

Gregor Skačej

**Sidranje na površini nematskega tekočega  
kristala: model s heksagonalno mrežo**

---

magistrsko delo

mentor  
Slobodan Žumer

LJUBLJANA 1999

Za pomoč in številne nasvete pri nastajanju tega dela se zahvaljujem  
svojemu mentorju, Slobodanu Žumru.

Veliko so k pričujočemu delu prispevali tudi Victor M. Pergamen-  
shchik, Giovanni Barbero in Anca L. Alexe-Ionescu, ki sem jim prav  
tako hvaležen.

Hvala gre tudi mojim domačim in vsem ostalim, ki so me vseskozi  
podpirali.

### Povzetek

V delu obravnavamo molekularno ureditev v bližini površine nematskega tekočega kristala. Posebna pozornost je posvečena elastičnim deformacijam ob površini in pojavu sidranja. Za preučevanje teh pojavov smo uporabili preprost mikroskopski model s heksagonalno mrežo in zanj ocenili tudi jakost sidranja. Na koncu smo v model vključili še spreminjanje gostote in stopnje urejenosti nematika blizu površine, da bi s tem jakost sidranja približali eksperimentalnim vrednostim.

**Ključne besede:** nematski tekoči kristal, elastičnost, ograditev, sidranje, heksagonalna mreža, površina, spreminjanje gostote, spreminjanje parametra urejenosti

PACS: 61.30.Cz, 61.30.Gd

### Abstract

This thesis deals with molecular ordering in a thin slab of nematic liquid crystal. Surface phenomena – like subsurface deformations and anchoring – have been studied in detail with a simple microscopic hexagonal lattice model which has also been used to estimate the anchoring strength. Finally, the analysis has been extended to density and order parameter variations close to the confining surface in order to achieve a better agreement of the estimated anchoring strength with experimental results.

**Keywords:** nematic liquid crystal, elasticity, confinement, anchoring, hexagonal lattice, surface, density variation, scalar order parameter variation

PACS: 61.30.Cz, 61.30.Gd

# Vsebina

---

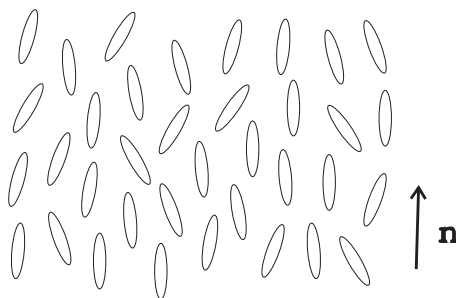
<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Elastičnost ograjenih nematikov</b>	<b>7</b>
2.1	Osnove . . . . .	7
2.2	Deformacije ob površini . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Model s heksagonalno mrežo</b>	<b>13</b>
3.1	Predstavitev modela . . . . .	13
3.2	Rezultati . . . . .	16
3.2.1	Plast prostega nematika . . . . .	17
3.2.2	Plast nematika v magnetnem polju . . . . .	19
3.2.3	Plast nematika z zunanjim sidranjem . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Spreminjanje gostote in parametra urejenosti</b>	<b>28</b>
4.1	Prيرهjeni model z mrežo . . . . .	28
4.2	Rezultati . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Sklep</b>	<b>36</b>
	<b>Literatura</b>	<b>38</b>

# 1

## Uvod

---

Tekoči kristali so anizotropne tekočine, ki jih sestavljajo podolgovate ali ploščate organske molekule. Zaradi asimetrije v obliki molekul kažejo vrsto lastnosti, ki jih pri “navadnih” (izotropnih) tekočinah ne srečamo in bi jih prej pripisali trdninam. Tekočekristalno stanje je pravzaprav posebno agregatno stanje snovi, saj ga od trdnega in navadnega tekočega stanja ločujeta nezvezna fazna prehoda. Poznamo več vrst tekočekristalnih faz; med njimi najpreprostejša je nematska faza. Obravnavali bomo takšne nematske (ali “nitaste”) tekoče kristale (na kratko “nematike”), ki jih sestavljajo podolgovate paličaste molekule. Ob zanemaritvi vplivov okolice (stene, zunanja polja) se molekule v vzorcu nematika uredijo tako, da so njihove dolge osi približno vzporedne, medtem ko so težišča posameznih molekul še vedno razporejena naključno po prostoru. V tem primeru govorimo o orientacijskem redu dolgega dosega, medtem ko translacijskega reda dolgega dosega v nematiku ni (slika 1.1).



**Slika 1.1** Shematični prikaz nematske tekočekristalne faze in vpeljava direktorja  $\mathbf{n}$ .

Nematiki so tekočine in imajo kot taki precej drugačne elastične lastnosti kot trdnine: tako pri strižni obremenitvi sicer stečejo, a se kljub temu lahko upirajo navorom, ki bi spremenili orientacijski red dolgega dosega. Takšni navori povzročijo v nematiku nastanek elastičnih deformacij, ki niso lokalizirane, temveč se porazdelijo po celotni prostornini vzorca. Nematiki imajo tudi zanimive elektromagnetne lastnosti, na primer anizotropni električno in magnetno susceptibilnost. Ti omogočata, da z zunanjim poljem (električnim ali magnetnim) krmilimo usmeritev dolgih osi

molekul. Ker so nematiki poleg tega še optično dvolomni, so primerni za gradnjo tekočokristalnih zaslonov, hitrih zaslonk in sorodnih optičnih naprav. Pri tovrstnih sistemih gre praviloma za majhne vzorce nematika, v katerih je tekoči kristal ograjen s trdnimi stenami. Vplivi kakršnihkoli ograjujočih površin postanejo v majhnih vzorcih nezanemarljivi, saj takšne površine vsiljujejo molekulam ob robu vzorca določeno ureditev. Za učinkovito gradnjo in načrtovanje omenjenih optičnih naprav je potemtakem poleg prostorninske elastičnosti potrebno dobro poznati tudi razmere ob površini vzorca. Razumevanje dogajanja ob površinah pa je tudi sicer velikega pomena v vseh ograjenih sistemih z visokim razmerjem površine in volumna (na primer v nematikih, ujetih v poroznem materialu [1]).

Namen tega dela je preučiti molekularno ureditev v tanki plasti nematika, še zlasti v bližini površine vzorca. V ta namen bo uporabljen preprost mrežni model nematskega tekočega kristala, ki temelji na dvodelčnih interakcijah med molekulami in je bil razvit že v [2]. Takrat je bil uporabljen predvsem za preučevanje elastičnih deformacij tik ob površini vzorca, deloma pa tudi za študij problematike sidranja (orientacijsko anizotropnega prispevka k prosti energiji sistema zaradi prisotnosti površine). Ker je v [2] ostalo odprtih nekaj vprašanj, zlasti tistih, ki se nanašajo na sidranje in njegovo jakost, se bomo v pričujočem delu posvetili njihovi razjasnitvi. V naslednjem poglavju bomo tako povzeli pojme, ki opredeljujejo orientacijsko urejanje nematika ob površini, ter nekatere fenomenološke pristope, ki se ukvarjajo s to problematiko. V tretjem poglavju bomo predstavili omenjeni model z mrežo [2,3]. Poleg tega bomo pokazali, kako izmeriti jakost sidranja v zunanjem magnetnem polju in metodo meritve priredili za mrežni model [3], ob tem pa podrobno preučili tudi elastične deformacije ob površini vzorca. V četrtem poglavju se bomo ukvarjali tudi z vprašanjem, kako dobljeno vrednost jakosti sidranja uskladiti z eksperimentalnimi rezultati. Rezultate in še vedno odprta vprašanja bomo povzeli v sklepnem poglavju.

## 2

# Elastičnost ograjenih nematikov

---

## 2.1 Osnove

Poleg spremenljivk, značilnih za izotropno kapljevino, zahteva analiza nematske ureditve vpeljavo dodatnih količin, ki vsebujejo podatke o usmerjenosti molekul. Kljub temu, da same molekule v splošnem niso osno simetrične, se ponavadi hitro vrtijo okoli svojih dolgih osi in jih lahko obravnavamo kot valjaste. V tem primeru pravimo, da je nematik enoosni in za opis smeri anizotropije zadošča en sam enotski vektor, ki ga imenujemo direktor in označimo z  $\mathbf{n}$ . Direktor podaja povprečno smer molekul v določenem delu vzorca (slika 1.1), okoli katere pri končni temperaturi molekule fluktuirajo. Smeri  $\pm\mathbf{n}$  sta v nematiku enakovredni, zato direktor ni pravi vektor, saj določa le orientacijo, nima pa smeri. Enoosni nematik ima tako center inverzije. Merilo za amplitudo molekulskih fluktuacij okoli  $\mathbf{n}$  je skalarni parameter urejenosti  $S(T)$ , ki je odvisen od temperature  $T$  in ga vpeljemo z

$$S(T) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \quad (2.1)$$

pri čemer  $\theta$  označuje kot med direktorjem in dolgo osjo posamezne molekule. Oklepaja  $\langle \dots \rangle$  pomenita ansambelsko povprečenje po večih molekulah v majhnem delu vzorca. Za izotropen vzorec dobimo  $S = 0$ , v primeru popolnega nematskega reda pa velja  $S = 1$ . Z rastočo temperaturo se amplituda molekulskih fluktuacij  $\theta$  večja, zato  $S(T)$  pada.

V primeru, da obravnavamo vzorec nematika, na katerega ne delujejo zunanje sile ali navori, je direktor konstanten vektor, ki se s krajem ne spreminja. Tedaj je vzorec nedeformiran ali homogen. V zelo velikem vzorcu to sicer ne drži v celoti: pojavijo se namreč kolektivna orientacijska gibanja molekul in z njimi dolgovalovne fluktuacije direktorja. Če pa obravnavamo majhen vzorec ograjenega nematika, lahko posamezne površine, ki vsiljujejo različno ureditev, že same privedejo do tega, da postane direktor od kraja odvisen in tako dobimo  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Direktorsko polje  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  postane ukrivljeno, kar predstavlja elastično deformacijo nematika ("krivinska elastičnost"). Takšno deformacijo je mogoče povzročiti tudi z zunanjim električnim ali magnetnim poljem. Kot vidimo, je pomen elastičnosti v tekočih kristalih drugačen kot v trdni snovi: tam namreč opazujemo polje pomikov v snovi, ki jo obre-

menimo na primer z raztezanjem ali stiskanjem. Tekoči kristal takšne obremenitve ne prenese, saj prej steče.

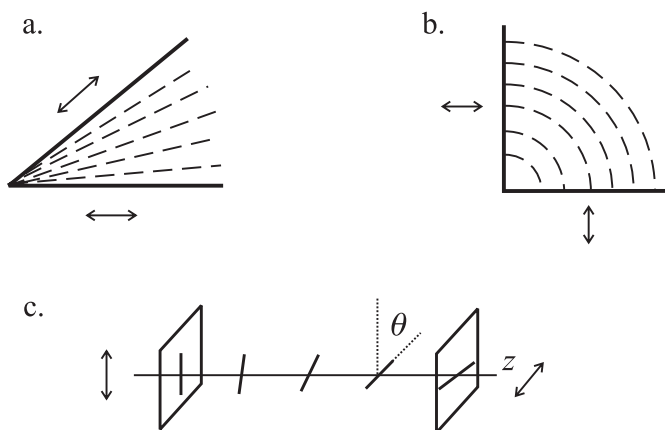
Merilo za moč deformacij nudijo krajevni odvodi komponent direktorja  $\partial n_i / \partial x_j = n_{i,j}$ , ki so v deformiranem vzorcu od nič različni. Če so značilne razdalje elastičnih deformacij v nematiku mnogo večje od molekulskih dimenzij  $\rho_0$  ( $\sim 1$  nm), torej  $|n_{i,j}| \ll 1/\rho_0$ , lahko podobno kot v trdni snovi uporabimo kontinuumsko sliko in ne obravnavamo podrobnosti na ravni molekul. Tedaj sta  $\mathbf{n}$  in  $S$  dobro definirani količini in lahko nadaljnjo kvantitativno analizo gradimo na njiju. Težave nastopijo, če deformacije postanejo močne in odvodi  $|n_{i,j}| \sim 1/\rho_0$  znatni. Tedaj se nefenomenološkemu opisu ne moremo izogniti.

Termodinamični potencial, ki je pri konstantni temperaturi in prostornini primeren za določanje ravnovesja v sistemu, je prosta energija. Ravnovesno stanje prostega nematika predstavlja homogen (nedeformiran) vzorec. Vsaka elastična deformacija z od nič različnimi odvodi  $n_{i,j}$  potemtakem pomeni odstopanje od ravnovesja, deformirano neravnovesno stanje pa ima zato višjo prosto energijo. V primeru šibkih deformacij ( $|n_{i,j}|$  dovolj majhni) lahko lokalno gostoto proste energije razvijemo po odvodih komponent direktorja (fenomenološki Landauov razvoj), pri čemer ostaja skalarni parameter urejenosti  $S(T)$  konstanten. Upošteva simetrije enosnega nematika se najnižji red razvoja glede na operator odvajanja  $\nabla$  za zelo velik vzorec glasi [4]

$$f_F(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}K_{11}[\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2}K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + \frac{1}{2}K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2. \quad (2.2)$$

S tem smo vpeljali Frankovo gostoto proste energije  $f_F$ . Če deformacije postanejo močne, je v razvoju načeloma treba upoštevati tudi višje člene. Poleg tega lahko v takšnih primerih pride tudi do sprememb v stopnji ureditve, ki jo opisuje skalarni parameter urejenosti  $S$ , zato je potrebno dodati simetriji problema ustrezajoče pence  $S$  in njegovih krajevni odvodov. Za zdaj se bomo ukvarjali le s primerom  $S = konst.$

V izrazu (2.2) smo vpeljali tri elastične konstante, ki so snovne lastnosti nematika. Vsaka izmed njih je povezana z določenim deformacijskim načinom, ki so



**Slika 2.1** Pahljačasta (a), upogibna (b) in zvojna (c) deformacija.



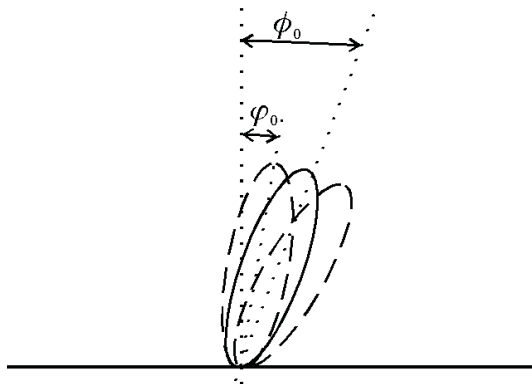
prikazani na sliki 2.1:  $K_{11}$  s pahljačasto deformacijo,  $K_{22}$  z zvojno in  $K_{33}$  z upogibno. Navedene konstante se med seboj razlikujejo, so pa pri sobni temperaturi vse velikostnega reda  $5 \times 10^{-12}$  N. Pogosto se izkaže, da je dovolj računati kar v enokonstantnem približku s  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ . Vse tri konstante so odvisne od parametra urejenosti  $S$ , in sicer so sorazmerne  $S^2$ , od koder izhaja tudi njihova temperaturna odvisnost.

Izkaže se, da se v najnižjem redu razvoja deformacijske proste energije pojavita še dodatna člena. Kljub temu, da sta bila prvič zapisana že pred desetletji [5–7], so ju avtorji kasneje večinoma brez razloga zanemarjali. Ustrezna prispevka k volumski gostoti proste energije se glasita

$$f_{24}(\mathbf{r}) = -K_{24} \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})], \quad (2.3)$$

$$f_{13}(\mathbf{r}) = K_{13} \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})], \quad (2.4)$$

kjer smo uvedli sedlasto-pahljačasto ( $K_{24}$ ) in pahljačasto-upogibno ( $K_{13}$ ) elastično konstanto. Prispevka  $f_{24}$  in  $f_{13}$  sta sicer prostorninskega izvora, vendar lahko oba zapišemo kot popolni divergenci. Zato ju lahko z uporabo Gaussovega izreka prevedemo v površinska člena, tako da prispevata le k robnim pogojem. Kljub temu sta pripadajoči konstanti  $K_{13}$  in  $K_{24}$  snovni konstanti nematika in nista odvisni od vrste in obdelave površine. Kadar je direktorsko polje takšno, da  $\mathbf{n}$  povsod po vzorcu leži v isti ravnini, je prispevek  $f_{24}$  identično enak nič, medtem ko za člen  $f_{13}$  to ne velja. Kljub navidezni podobnosti obstaja med prispevkoma s  $K_{13}$  in  $K_{24}$  še druga pomembna razlika: prvi eksplicitno vsebuje druge krajevne odvode komponent  $\mathbf{n}$ , medtem ko jih v drugem ni. Samo pri prvem se zato po uporabi Gaussovega izreka v površinski gostoti proste energije pojavi t.i. normalni odvod.



**Slika 2.2** Sidranje; površina vsiljuje smer  $\phi_0$ .

Omenimo še to, da so tik ob površini nematika v razvoju proste energije dovoljeni tudi členi, ki so linearni glede na direktor  $\mathbf{n}$  in kot taki prepovedani v notranjosti vzorca. Tam ima namreč nematik center inverzije in sta smeri  $\pm \mathbf{n}$  enakovredni, v tanki površinski plasti pa to ne drži več. Debelina te plasti je povezana z dosegom sil med molekulami nematika. Eden takih površinskih prispevkov je člen, ki opisuje

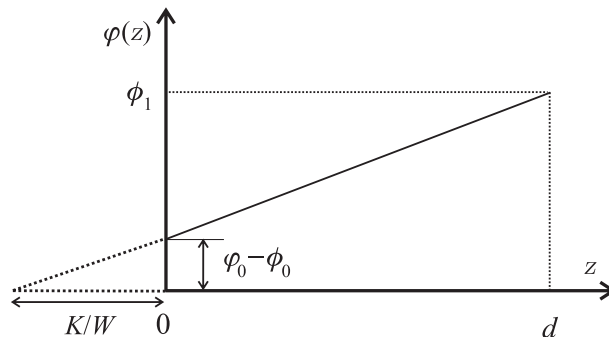
spontano pahljačasto deformacijo in je oblike  $K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})$  [8], kjer pomeni  $K_1$  pripadajočo elastično konstanto. V enodimenzijskem primeru nematika med vzporednima ploščama ima enako kotno odvisnost kot člen s  $K_{13}$  in ga tako v fenomenološki sliki renormalizira.

Poleg navedenih prispevkov k prosti energiji je v končnem vzorcu potrebno upoštevati tudi neposredno interakcijo nematika s steno, česar do zdaj še nismo vključili v opis. Stena lahko namreč sama uredi molekule v površinski plasti nematika, kar imenujemo zunanje sidranje. Preferenčna smer takega urejanja je odvisna od vrste in obdelave stene. Vsako odstopanje direktorja od te smeri stane nekaj proste energije, kar je mogoče opisati z različnimi fenomenološkimi približki. Dober in pogosto uporabljan približek je npr. (Rapini-Papoular [9])

$$f_s = \frac{1}{2}W \sin^2(\varphi_0 - \phi_0), \quad (2.5)$$

kjer pomeni  $W$  energijo sidranja na enoto ploskve (jakost sidranja; značilna vrednost  $10^{-5} \text{J/m}^2$  [10]),  $\varphi_0$  dejansko orientacijo direktorja ob steni in  $\phi_0$  smer, ki jo vsiljuje površina (slika 2.2). Če je  $W$  velik in je sidranje močno, je ugodno, da velja  $\varphi_0 \approx \phi_0$ .

Do urejanja molekul pa lahko prihaja tudi že ob sami prosti površini nematika brez prisotnosti stene, če so medmolekulske interakcije prostorsko anizotropne. Interakcijski volumni molekul blizu stene več niso popolne krogle, zaradi česar tudi pride do omenjene ureditve. Temu pojavu pravimo notranje sidranje, iz njega izvirajočo prosto energijo pa prav tako lahko modeliramo z izrazom, podobnim (2.5).



**Slika 2.3** Definicija ekstrapolacijske dolžine  $K/W$ .

Jakost sidranja ponavadi izražamo z ekstrapolacijsko dolžino, ki jo vpeljemo s kvocientom  $l = K/W$  [11]. Značilne eksperimentalne vrednosti te dolžine so  $l \gtrsim 100 \text{ nm}$  [12], izjemoma tudi manj [13]. Nazorni pomen ekstrapolacijske dolžine je mogoče razbrati iz slike 2.3. Merimo jo tako, da dejansko smer direktorja ob površini ( $\varphi_0$ ) z elastično deformacijo izmaknemo iz smeri, ki jo predpisuje stena ( $\phi_0$ ) in potem določimo odstopanje  $\varphi_0 - \phi_0$ . Primerno deformacijo nematika ponavadi dosežemo z magnetnim poljem ali pa tako, da nasprotna stena vzorca vsiljuje ureditev v smeri  $\phi_1 \neq \phi_0$ . Če imamo opravka z lokaliziranimi deformacijami ob površini, je potrebno biti previden. Kot  $\varphi_0$  namreč ni neposredno opazljiv, pač pa lahko opazimo kot  $\varphi_0 + \Delta\varphi$ , kjer je  $\Delta\varphi$  amplituda deformacije ob površini. Če  $\Delta\varphi$  ni prevelika, jo lahko pri določanju  $l$  kar zanemarimo.

## 2.2 Deformacije ob površini

Ko govorimo o deformacijah ob površini, imamo v mislih ostro variacijo v direktorskem polju, do katere pride v površinski plasti debeline nekaj molekulskih dolžin. Jakost te variacije je tako v grobem odvisna le še od njene amplitude. V nadaljevanju bomo na kratko pregleдали problematiko deformacij te vrste.

Obravnavajmo najpreprostejši primer, in sicer nematik med vzporednima neskončnima ploščama. Sledimo obravnavi v referenci [14]: direktor parametrizirajmo s kotom  $\varphi$ , ki ga oklepa z normalo vzorca  $z$  in zapišimo prostorninsko prsto energijo. V najnižjem redu jo sestavljata Frankov prispevek in prispevek člena  $f_{13}$ . Dodati je potrebno še površinski člen zaradi zunanega sidranja. Po uporabi Gaussovega stavka se v površinski gostoti proste energije pojavi tudi normalni odvod  $\varphi'$  (črtica ' pomeni odvajanje vzdolž  $z$ ). Ravnovesno direktorsko polje v ograjenem nematiku najdemo tako, da minimiziramo celotno prsto energijo, sestavljeno iz vseh prostorninskih in površinskih prispevkov. Naloge se lotimo variacijsko; pri tem dobimo Euler-Lagrangeovo diferencialno enačbo (ELE) za  $\varphi(z)$  in ustrezne robne pogoje. V omenjenem primeru se ELE glasi  $\varphi'' = 0$  in je torej diferencialna enačba 2. reda, medtem ko dobimo na obeh površinah vsega skupaj 4 robne pogoje (po dva za  $\varphi$  in  $\varphi'$ ). To pomeni, da zaradi prisotnosti normalnega odvoda problem matematično ni dobro definiran, poleg tega pa napoveduje nezvezno direktorsko polje v bližini površine [14]. Glede na to, da je bila izhodišče celotne analize kontinuumaska teorija, katere osnova so šibke elastične deformacije, smo naleteli na protislovje [15]. Vzrok zanj najdemo v tem, da smo odrezali razvoj proste energije pri končnem redu [16]. Različni avtorji so do danes nanizali vrsto predlogov, kako razumeti in razrešiti omenjeno protislovje. Glede na njihove napovedi lahko te predloge razvrstimo v dva sklopa.

Prvemu sklopu pripada “elastična teorija drugega reda” [17–19]. Vpelje dodaten efektivni člen višjega reda, ki stabilizira deformacijo. Pri tem se prejšnja nezveznost v direktorskem profilu prelevi v zvezno, a še vedno premočno variacijo direktorja, do katere pride ob steni v plasti debeline le nekaj molekul. Njena amplituda je sorazmerna vrednosti konstante  $K_{13}$  [20]. Popolnoma drugačni so bili začetni izsledki “modificirane teorije prvega reda” ali “teorije nekončnega reda” [15], ki pripada drugemu sklopu [15,21,22]. Močne deformacije naj bi bile nefizikalne in bi jih naj onemogočili stabilizirajoči členi v vseh višjih redih neskončnega razvoja proste energije. Kasnejše različice te teorije sicer dovoljujejo lokalizirano deformacijo ob robu vzorca, vendar ima ta majhno amplitudo in je zato šibka.

Novejše analize, temelječe na dvodelčnih interakcijah med molekulami [23–25], pa so pokazale, da v elastičnem delu proste energije prispevek člena s  $K_{13}$  pravzaprav v celoti izniči (in ne samo renormalizira) člen spontane pahljačaste deformacije s konstanto  $K_1$ . Podoben zaključek, da efektivno velja  $K_{13} = 0$ , sledi tudi iz teorije gostotnega funkcionala [26]. Čeprav ti rezultati na prvi pogled pomenijo, da izvora deformacije ob površini v resnici sploh ni, pa se izkaže, da je mogoče v homogenem delu proste energije poleg navadnega notranjega sidranja najti tudi površinski člen, ki ima enako funkcijsko kotno odvisnost kot tisti s  $K_{13}$  in lahko zato že sam predstavlja izvor deformacije [25], četudi se v elastičnem delu proste energije člena s  $K_1$

in s  $K_{13}$  med seboj uničita. Podoben izvor deformacije lahko predstavlja tudi zunanje sidranje, če je energija sidranja odvisna od površinskega normalnega odvoda  $\varphi'$  [15].

Da bi še z drugega zornega kota presodili naravo napovedanih deformacij ob površini, je bilo vzporedno z razvojem omenjenih pristopov objavljenih več mikroskopskih analiz, ki vse temeljijo na dvodelčnih interakcijah med pozameznimi molekulami bodisi v mrežni [2,3,27] bodisi v zvezni sliki nematika [2,28,29]. V vseh primerih so avtorji v tanki plasti nematika računali direktorski profil, ki minimizira prosto energijo. Skupni rezultat vseh analiz je ta, da se v bližini sten vzorca vedno pojavi bolj ali manj močna lokalizirana deformacija, če je dvodelčna medmolekulska interakcija prostorsko anizotropna. Podobni rezultati so bili dobljeni tudi pri računanju profilov z uporabo teorije gostotnega funkcionala [30]. Mikroskopski izvor deformacije je tekmovanje med zunanjim sidranjem, ki izvira iz interakcije nematika s steno, in notranjim sidranjem zaradi nepopolnih interakcij med sosednjimi molekulami nematika. Za obstoj deformacije je potrebno, da sta krajevni odvisnosti tekmujočih pojavov različni [3,30]. Največja slabost tovrstnih mikroskopskih modelov se kaže v tem, da je notranje sidranje, ki sledi iz njih, znatno močnejše od eksperimentalno izmerjenih vrednosti.

Vse zgornje analize so bile narejene ob predpostavki, da je skalarni parameter urejenosti  $S$  povsod po vzorcu konstanten in da je površina nematika "idealna", kar pomeni, da je gostota snovi ob površini stopničasta funkcija (Fowlerjev približek [31]). Kadar imamo opravka s prosto površino, v resnici pade gostota na majhno (neničelno) vrednost zvezno na razdalji nekaj molekulskih dolžin. Razen tega pride v tanki plasti ob površini v realnih vzorcih tudi do spremembe stopnje urejenosti nematika  $S$ . Pokaže se, da tudi že sama takšna variacija  $S$  lahko povzroči lokalizirano deformacijo ob površini, če  $K_{11} = K_{33} \neq K_{22}$  [32–34], prav tako pa prispeva tudi k notranjemu sidranju [33]. Kot je bilo pokazano v referencah [35–37], imata variaciji gostote snovi in stopnje nematske ureditve blizu površine vzorca dve posledici. Prva je ta, da se v elastičnem delu proste energije členu s  $K_1$  in s  $K_{13}$  ne izničita v celoti, ampak ostane učinkovit prispevek, ki je formalno podoben prvotnemu prispevku s  $K_{13}$ , a je šibkejši. Druga posledica pa je ta, da lahko postane učinkovito notranje sidranje znatno šibkejše kot v primeru idealne površine. Ker je bilo prav premočno sidranje tudi največja hiba modela s heksagonalno mrežo [3], ga bomo v tem delu na koncu prilagodili tako, da bo omogočal tudi spreminjanje gostote in skalarnega parametra urejenosti.

Najbližje dogajanju v realnem vzorcu nematika pa so vsekakor simulacije molekularne dinamike, pri katerih na osnovi anizotropnih privlačno-odbojnih dvodelčnih interakcij [38] računajo trajektorije posameznih molekul in njihove orientacije, potem pa iz teh zelo izčrpnih podatkov sklepajo na makroskopske količine, kot sta direktor in parameter urejenosti. Raziskave te vrste [39,40] kažejo med drugim tudi to, da prihaja ob stenah vzorcev do smektičnega urejanja in do močne variacije smeri direktorja tik ob površini. Smektične površinske plasti so opazili tudi dejansko [41,42], vendar se bomo temu problemu tukaj izognili.

## 3

# Model s heksagonalno mrežo

---

### 3.1 Predstavitev modela

Obravnavali bomo tanko plast nematskega tekočega kristala med vzporednima ploščama, kar je najenostavnejši enodimenzionalni primer. V ta namen bomo uporabili preprost mrežni model [2,3]. Med molekulami nematika bomo predpostavili dvodelčno interakcijo, ki je sestavljena iz prispevkov vrste Maier-Saupe in inducirani dipol-inducirani dipol. Takšna interakcija je, poleg steričnih kontaktnih interakcij, lahko odgovorna za nastanek nematske faze [43]. Izračunali bomo celotno energijo sistema in poiskali direktorski profil, ki jo minimizira. Poleg tega bomo predstavili metodo določanja ekstrapolacijske dolžine v magnetnem polju in z njo določili jakost notranjega sidranja [3].

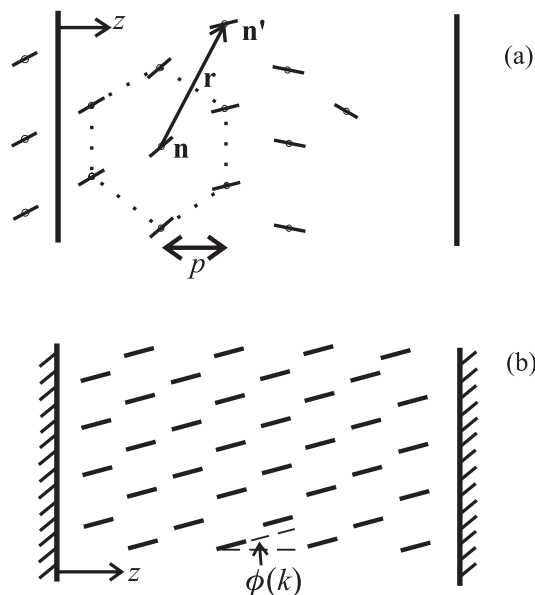
Povprečno orientacijo tekočokristalnih molekul opišemo z direktorjem. Za zdaj bomo predpostavili idealni nematski red, kar pomeni, da direktor povsod po vzorcu sovпада z dejansko smerjo dolgih osi molekul. Vse to je seveda res le za popolnoma urejen nematik pri absolutni ničli. V tem primeru je ustrezni termodinamični potencial kar energija, saj ta pri  $T = 0$  sovпада s prosto energijo in entropijskega prispevka ni potrebno upoštevati. Za par molekul z  $\mathbf{n}$  in  $\mathbf{n}'$  s krajevnimi koordinatami  $\mathbf{R}$  in  $\mathbf{R}'$ , ki ju povezuje vektor  $\mathbf{r} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$ , bomo uporabili medsebojno interakcijo

$$g_v(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r}) = -\frac{C}{r^6} \left[ \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' - 3\frac{\varepsilon}{r^2}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{n}' \cdot \mathbf{r}) \right]^2, \quad (3.1)$$

kjer pomeni  $0 \leq \varepsilon \leq 1$  parameter interakcijske anizotropije, medtem ko je  $C > 0$  konstanta, ki opisuje jakost interakcije. Za  $\varepsilon = 0$  predstavlja izraz (3.1) interakcijo vrste Maier-Saupe, za  $\varepsilon = 1$  pa vrste inducirani dipol-inducirani dipol. Ima isti izvor kot van der Waalsova interakcija, le da dodatno upošteva tudi anizotropno polarizirnost nematskih molekul. Za  $\varepsilon = 0$  je interakcija prostorsko izotropna, kar pomeni, da ni odvisna od medsebojne lege molekul, torej od  $\mathbf{r}/r$ . V tem primeru pride vedno le do vzporednega urejanja molekul ne glede na njihovo lego v vzorcu, to pa pomeni, da deformacije ob površini sploh ne more biti. Zanimivi so potemtakem le primeri z  $\varepsilon \neq 0$ , kjer so ureditveni pojavi zanimivejši, še zlasti v bližini površine nematika. Če vzamemo izraz (3.1) za opis dvodelčne interakcije, s tem

upoštevamo le privlačne interakcije dolgega dosega, ne pa tudi steričnih odbojnih interakcij kratkega dosega, upoštevanih na primer v [44,45]. Ker bomo nematski medij predstavili z diskretno mrežo molekul, ki ne morejo spreminjati svoje medsebojne lege, zanemaritev interakcij kratkega dosega ni velikega pomena za nadaljnjo razpravo.

Mrežna različica Maier-Saupejevega modela z  $\varepsilon = 0$  je bila preučena že pred leti s pomočjo pristopa Monte Carlo [46], medtem ko tovrstne analize za  $\varepsilon \neq 0$  še ni bilo. Natančnejše analize medmolekulskih interakcij v nematikih so bile opravljene tudi brez mrežnega približka, in sicer z uporabo simulacij molekularne dinamike [47]. Ti rezultati kažejo, da je za nastanek nematske faze potreben dvodelčni potencial, ki povzroča bočno vzporedno urejanje molekul. Interakcija (3.1) ima tak učinek za  $\varepsilon \leq 0.3$  in dejansko bomo kasneje videli, da le v tem območju vrednosti  $\varepsilon$  lahko dobimo stabilno nematsko fazo.



**Slika 3.1** (a) Nematik med vzporednima ploščama; molekule so razporejene v heksagonalno mrežo. (b)  $\phi(k)$  pomeni kot med direktorjem v  $k$ ti plasti in ploskovno normalo; v homogenem vzorcu velja  $\phi(k) = \varphi_0 = konst.$

Zaradi preprostosti smo se odločili predstaviti tekoči kristal z mrežnim modelom. Ker pa gre pri tem v resnici za zvezno sredstvo (tekočino), je potrebno najti tak model, ki globoko v notranjosti vzorca ne povzroča nobene “umetne” preferenčne ureditve. Razpravo bomo omejili na planarne deformacije, pri katerih dovolimo molekulam, da se vrtijo v vzporednih ravninah (ravnine  $xz$ ), ki so pravokotne na obe steni vzorca (ravnini  $xy$ ), pri čemer so težišča molekul pritrjena na mrežne točke. Da se izognemo umetnemu urejanju molekul zaradi mreže, je potrebno v ravnini  $xz$  izbrati heksagonalno (šestkotniško) mrežo, kot jo prikazuje slika 3.1 (a). Kubična mreža, uporabljena v referenci [27] z istim namenom kot tukaj, tej zahtevi ne ugoti in je kot taka neuporabna.

Razdaljo med plastmi molekul v mreži označimo s  $p$ , kjer  $p \rightarrow \rho_0$  [slika 3.1 (a)];  $\rho_0 \sim 1$  nm je približno razsežnost ene molekule vzdolž njene dolge osi]. Obravnavali bomo vzorec nematika debeline  $d$  z  $N$  plastmi molekul. V vsaki plasti parametriziramo nematski direktor s kotom  $\phi$  med njim in ploskovno normalo  $z$ :  $\mathbf{n} = (\sin \phi, 0, \cos \phi)$ . Vse molekule v  $k$ ti plasti (določeni z  $z = konst.$ ) imajo isto orientacijo, zato velja  $\phi = \phi(k)$  za vse  $k \in [1, N]$  [slika 3.1 (b)]. Obe steni, ki ograjujeta vzorec, vsiljujeta nematiku določeni orientaciji  $\phi_0$  in  $\phi_1$ . Tukaj bomo preučevali le primere s simetričnim zunanjim sidranjem, zato  $\phi_0 = \phi_1$ .

Pri končnih temperaturah ( $T > 0$ ) lahko vsak “spin”  $\mathbf{n}$  v mrežnem modelu predstavlja skupek večih molekul, katerih povprečna usmeritev je dana s smerjo lokalnega direktorja (“spina”). Analizo potem nadaljujemo na podoben način kot sedaj, vendar bomo to storili šele v naslednjem poglavju. Za zdaj bomo predpostavili tudi, da je gostota snovi po vsem vzorcu enaka, s spreminjanjem gostote pa se bomo ukvarjali kasneje.

Za interakcijo med molekulami nematika in stene vzamemo [9]

$$g_s(\mathbf{n}, \mathbf{\Pi}, \mathbf{r}) = -\frac{C_1}{r^6} [\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Pi}]^2, \quad (3.2)$$

pri čemer pomeni  $\mathbf{\Pi}$  smer, ki jo nematiku vsiljujeta steni,  $C_1 > 0$  pa je konstanta. Uvedimo parameter  $\eta_W = C_1/C$ , ki meri relativno jakost interakcij nematik-stena in nematik-nematik. Za  $\eta_W \sim 1$  sta obe vrsti interakcij približno enako močni.

Da bi izračunali celotno energijo sistema, je potrebno sešteti vse interakcije med molekulami nematika, prav tako pa tudi njihove interakcije s stenama. Najprej si oglejmo izračun prostorninskega prispevka k energiji. Položaj vsake od molekul v vzorcu določajo tri števila  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$ , ki se takole izražajo s kartezičnimi prostorskimi koordinatami  $xyz$ :  $x = p[2\alpha + \delta(\gamma)]/\sqrt{3}$ ,  $y = p\beta$  in  $z = p\gamma$ . Funkcija  $\delta(\gamma)$  je enaka 1, če je  $\gamma$  sod, sicer pa 0. Interakcijo dveh molekul pri koordinatah  $\{0, 0, m\}$  in  $\{\alpha, \beta, \gamma\}$  označimo z  $g_v(m; \alpha, \beta, \gamma)$ . Potem je mogoče zapisati energijo posamezne molekule v  $m$ ti plasti kot

$$\begin{aligned} f(m) = & \sum_{\gamma=1}^N \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} g_v(m; \alpha, \beta, \gamma \neq m) + \\ & + \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} g_v(m; \alpha \neq 0, \beta \neq 0, m), \end{aligned} \quad (3.3)$$

kjer ne smemo šteti interakcije molekule same s sabo. Vektor  $\mathbf{r}$  med molekulama lahko izrazimo z  $\alpha, \beta, \gamma$  in  $m$ :  $\mathbf{r} = p\{[2\alpha + \delta(\gamma) - \delta(m)]/\sqrt{3}, \beta, \gamma - m\}$ . Prav tako izrazimo pripadajoča direktorja  $\mathbf{n}$  in  $\mathbf{n}'$  s kotoma  $\phi(m)$  in  $\phi(\gamma)$ , kot nakazano zgoraj.

Celotno prostorninsko energijo vzorca na enoto površine dobimo s seštevanjem energij (3.3) za posamezne molekule preko vsega vzorca

$$\begin{aligned} F_v = & \frac{\sigma}{2} \sum_{m=1}^N \left[ \sum_{\gamma=1}^N \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} g_v(m; \alpha, \beta, \gamma \neq m) + \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} g_v(m; \alpha \neq 0, \beta \neq 0, m) \right], \end{aligned} \quad (3.4)$$

pri čemer smemo jemati le polovico vsote, da ne štejemo vsake interakcije dvakrat,  $\sigma \propto 1/p^2$  pa pomeni površinsko gostoto molekul. Na podoben način izračunamo še energijo interakcije nematika s ploščama

$$F_s = \sigma \sum_{m=-M+1}^0 \sum_{\gamma=1}^N \sum_{\alpha=-\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} g_s(m; \alpha, \beta, \gamma; \phi_0) + \\ + \sigma \sum_{m=N+1}^{N+M} \sum_{\gamma=1}^N \sum_{\alpha=\infty}^{\infty} \sum_{\beta=-\infty}^{\infty} g_s(m; \alpha, \beta, \gamma; \phi_0), \quad (3.5)$$

kjer je  $M$  število plasti molekul v steni.

Zaradi anizotropne magnetne susceptibilnosti nematogenih molekul je mogoče spreminjati njihovo orientacijo z magnetnim poljem [11]. Če torej postavimo vzorec nematika v magnetno polje  $\mathbf{B}$ , je potrebno upoštevati tudi ustrezní prispevek k energiji. Energijo posamezne molekule v  $m$ ti plasti z direktorjem  $\mathbf{n}$  lahko zapišemo z  $f_B(m) = -\int_0^{\mathbf{B}} \mathbf{p}_B(m, \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{B}$ , kjer pomeni  $\mathbf{p}_B(m, \mathbf{B})$  magnetni moment, ki ga v molekuli inducira zunanje polje  $\mathbf{B}$ . Od orientacije molekule odvisni del energije se potem glasi [11]

$$f_B(m) = -\frac{1}{2} V_0 \mu_0^{-1} \chi_a [\mathbf{n}(m) \cdot \mathbf{B}]^2, \quad (3.6)$$

kjer pomeni  $\chi_a$  mikroskopsko anizotropijo molekulske magnetne susceptibilnosti,  $\mu_0$  induksijsko konstanto in  $V_0$  efektivno prostornino molekule. Celoten magnetni prispevek k energiji vzorca lahko zdaj zapišemo kot

$$F_B = \sigma \sum_{m=1}^N f_B(m). \quad (3.7)$$

Prikladno je vpeljati še brezdimenzijski parameter  $\eta_B = V_0 p^6 \chi_a B^2 / 2\mu_0 C$ , ki primerja jakost magnetne interakcije z jakostjo interakcije med molekulami nematika samimi.

Celotno energijo vzorca  $F$  sestavljajo prostorninski (3.4), površinski (3.5) in magnetni prispevek (3.7):  $F = F_v + F_s + F_B$ . Elastično deformacijo lahko torej povzročimo bodisi z zunanjim sidranjem bodisi z magnetnim poljem. Če poznamo orientacije molekul  $\phi(k)$  v vseh  $N$  plasteh, lahko izračunamo  $F$ , to pa potem minimiziramo glede na vse spremenljivke  $\phi(k)$ . To storimo na primer tako, da postavimo

$$\frac{\partial F}{\partial \phi(k)} = 0 \quad (3.8)$$

in zahtevamo še  $\partial^2 F / \partial \phi(k)^2 > 0$  za vsak  $k \in [1, N]$ , potem pa numerično rešimo sistem nelinearnih enačb (3.8). S primernim začetnim približkom za  $\phi(k)$  lahko to storimo z večdimenzijsko Newtonovo “tangento” metodo [48]. Tako se izognemo uporabi nastavkov, ki bi nas omejili na kakšen poseben razred funkcij.

## 3.2 Rezultati

Naš namen je simulirati urejanje molekul v tekočih kristalih, zato v notranjosti simetričnega vzorca pričakujemo gladke direktorske profile  $\phi(k)$ . Ker pa temelji



model, s katerim bomo modelirali nematik, na mreži, moramo v določenih primerih pričakovati tudi rešitve, ki odgovarjajo trdni snovi (kristalu). Te so še posebej močno izražene prav zaradi predpostavke  $T = 0$ .

Zaradi medmolekulskih interakcij se okoli vsake molekule nematika pojavi neke vrste “orientacijsko polje”, čigar oblika je močno odvisna od parametra prostorske anizotropije  $\varepsilon$ . Sosednje molekule se potem poizkušajo urediti tako, da kaže pripadajoči direktor vzdolž “silnic” tega polja. Za  $\varepsilon = 0$  je to polje sestavljeno izključno iz vzporednih silnic, zato se molekule v tem primeru urejajo natanko vzporedno, ne glede na svojo lego v vzorcu. V primeru  $\varepsilon = 0$  lahko tako dobimo samo gladko nematsko rešitev za profil  $\phi(k)$ . Za  $\varepsilon \neq 0$  pa silnice orientacijskega polja več niso popolnoma vzporedne, čeprav za  $\varepsilon \lesssim 0.4$  v območju najbližjih sosedov to odstopanje še ni preveliko. Tudi v tem primeru gladka nematska rešitev še vedno predstavlja rešitev z najnižjo energijo. Če višamo vrednost  $\varepsilon$  še naprej, za  $0.4 \lesssim \varepsilon < 1$  orientacijsko polje postane podobno električnemu polju električnega dipola, ki je usmerjen vzdolž dolge osi molekule ( $\mathbf{n}$ ). Če vrednost  $\varepsilon$  spet znižamo, se polje raztegne vzdolž  $\mathbf{n}$  in se na koncu prelevi v polje skoraj vzporednih silnic, kakršnega dobimo v limiti majhnih  $\varepsilon$ .

Oglejmo si za velike  $\varepsilon$  molekulo in njenih prvih šest sosedov v ravnini, ki tvorijo šestkotnik. Naj bo dolga os osrednje molekule vzporedna z dvema stranicama šestkotnika. Na mestih štirih sosedov, ki pripadajo omenjenima stranicama, je “dipolno” ureditveno polje daleč od tega, da bi kazalo vzporedno z dolgo osjo osrednje molekule. Zaradi simetrijskih razlogov je tako ugodno, da se ti štirje sosedje uredijo pod kotom  $90^\circ$  glede na smer osrednje molekule. Energija takšne konfiguracije je znatno nižja od energije nematske rešitve, pri kateri bi bile vse molekule vzporedne. Na tak način je v vzorcu mogoče sestaviti poljubno zaporedje plasti, urejenih bodisi v smereh  $0^\circ$  ali  $90^\circ$  glede na osrednjo molekulo. To je primer rešitve, kakršno bi lahko pričakovali v trdnem kristalu. Nematska gladka rešitev sicer vse-skozi obstaja, vendar je metastabilna. Stabilna je le v območju  $\varepsilon \lesssim 0.4$ , zato bomo nadaljnjo analizo omejili na vrednosti  $\varepsilon \leq 0.3$ , ki hkrati zagotavljajo bočno vzporedno urejanje molekul in posledično obstoj nematske faze [47].

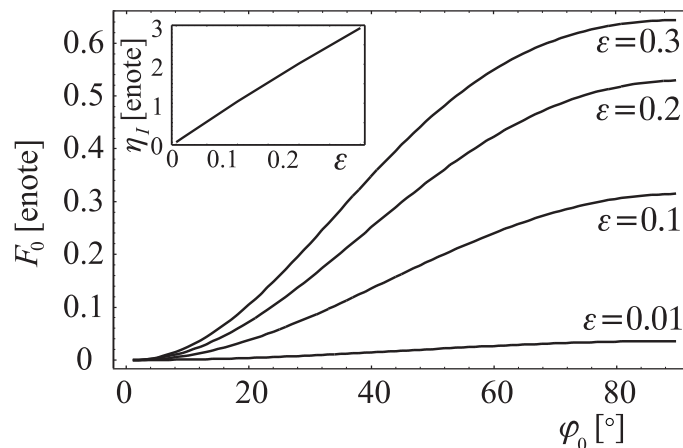
Vsote, ki nastopajo v izrazih za  $F_v$  in  $F_s$ , so neskončne, saj imamo opravka z interakcijami dolgega dosega. Iz praktičnih razlogov bomo doseg sil omejili: v vzorcih z 71 plastmi na  $17 \rho_0(p)$ , v vzorcih z 31 plastmi pa na  $7 \rho_0(p)$ . Takšna omejitev povzroči le minimalne spremembe v direktorskih profilih, ne spremeni pa njihovega kvalitativnega obnašanja. V četrtem poglavju bo doseg sil v vseh primerih znašal  $10p$ .

### 3.2.1 Plast prostega nematika

Najprej si oglejmo vzorec prostega nematika brez zunanjšega sidranja in v odsotnosti magnetnega polja. V naravi srečamo takšno prosto površino na meji med nematikom in njegovo paro. Z obravnavo tega primera bomo lahko preučili učinke nepopolnih medmolekulskih interakcij, saj interakcijski volumni molekul nematika blizu površine niso popolne krogle. V primeru, da imamo  $\varepsilon \neq 0$ , pride zaradi tega do površinskega urejanja molekul. Ker smo za modeliranje nematika izbrali mrežo, ki sama v not-

ranjosti vzorca ne povzroča nobenega dodatnega navora, zadošča računati energijo nedeformiranega homogenega vzorca  $F_0$  s  $\phi(k) = \varphi_0 = konst.$  [slika 3.1 (b)] kot funkcijo kota  $\varphi_0$ .

Če imamo  $\varepsilon = 0$ , dajo vse vrednosti  $\varphi_0$  enako energijo. Za  $\varepsilon \neq 0$  to ne drži več: za npr.  $\varepsilon = 0.3$  ima najnižjo energijo homeotropni direktorski profil s  $\varphi_0 = 0^\circ$ , kar pomeni, da se pri tej vrednosti  $\varepsilon$  molekule uredijo tako, da so njihove dolge osi pravokotne na površino. Če zdaj molekule izmaknemo iz homeotropne smeri, energija vzorca naraste. Ta ureditveni pojav imenujemo notranje sidranje, saj je notranja lastnost nematika in je izključno posledica nepopolnih interakcij med molekulami, ki so dovolj blizu površini. Podoben pojav urejanja so opazili tudi pri bolj zapletenih medmolekulskih potencialih, na primer pri Gay-Berneovem [38]. Slika 3.2 prikazuje odvisnosti  $F_0(\varphi_0)$  za različne vrednosti  $\varepsilon$ .



**Slika 3.2** Kotno odvisni del energije nedeformiranega vzorca kot funkcija kota  $\varphi_0$ . Za vse  $\varepsilon \leq 0.3$  je najugodnejša homeotropna orientacija. Manjša slika prikazuje odvisnost jakosti notranjega sidranja  $\eta_I$  od  $\varepsilon$ . Debelina vzorca je  $N = 31$  plasti.

Za opis notranjega sidranja vpeljimo njegovo jakost  $\eta_I$  (energijo sidranja na enoto površine). Sklicujoč se na podobnost s sidranjem vrste Rapini-Papoular (2.5) lahko  $\eta_I$  ocenimo s prilagajanjem parabole oblike  $\frac{1}{2}\eta_I\varphi_0^2$  odvisnosti  $F_0(\varphi_0)$  (slika 3.2) blizu  $\varphi_0 = 0^\circ$ . Ocene  $\eta_I$  za različne  $\varepsilon$  so prav tako prikazane na sliki 3.2. Ponavadi jakost sidranja raje izrazimo z de Gennes-Klémanovo ekstrapolacijsko dolžino  $K/\eta_I$ , ki smo jo vpeljali v drugem poglavju. V ta namen moramo oceniti še vrednost Frankove elastične konstante  $K$  za mrežni model. Najpreprosteje lahko oceno naredimo tako, da izberemo nek neravnovesni deformiran profil nematika  $\varphi(z)$  in izračunamo pripadajočo deformacijsko energijo dvakrat: prvič neposredno iz mrežnega modela in drugič v približku z eno konstanto iz kontinuumske slike:  $F = \int \frac{1}{2}K\varphi'^2 dz$  (2.2). Iz primerjave obeh vrednosti dobimo oceno za  $K$ . Da bi prispevki površinske elastičnosti kar najmanj motili, za omenjen neravnovesni profil izberemo tako deformacijo, do katere pride globoko v notranjosti vzorca. Pri tem je najbolje površinski kot  $\phi_0$  nastaviti bodisi blizu  $0^\circ$  bodisi blizu  $90^\circ$ , ko so energijski prispevki člena s  $K_{13}$  in njemu podobnih že dovolj majhni, saj so v obravnavani

geometriji sorazmerni  $\sin(2\phi_0)\phi'_0$ . Profil, ki ustreza navedenim zahtevam, je lahko  $\varphi(z) = a/\{1 + [(z - d/2)/b]^2\}$ , kjer je  $z \in (0, d)$ ,  $a$  in  $b$  pa sta konstanti.

Ekstrapolacijsko dolžino notranjega sidranja zdaj izračunamo po definiciji  $l_i = K/\eta_I$ . Za  $\varepsilon = 0.3$  dobimo  $l_i \sim (1.6 \pm 0.2)\rho_0$ , za  $\varepsilon = 0.2$   $l_i \sim (3.2 \pm 0.3)\rho_0$ , za  $\varepsilon = 0.1$   $l_i \sim (8.0 \pm 1.0)\rho_0$  in za  $\varepsilon = 0.01$   $l_i \sim (100 \pm 10)\rho_0$ , kjer pomeni  $\rho_0 \sim 1$  nm oceno za velikost molekule (tabela 3.1, drugi stolpec).

$\varepsilon$	$(l_i/\rho_0)_{hom}$	$(l_i/\rho_0)_{mag}$	$\Delta\phi_{max}$ [°]
0.01	$100 \pm 10$	$110 \pm 10$	0.75
0.1	$8.0 \pm 1.0$	$8.5 \pm 1.0$	6.9
0.2	$3.2 \pm 0.3$	$3.2 \pm 0.3$	14.9
0.3	$1.6 \pm 0.2$	$1.6 \pm 0.2$	24.1

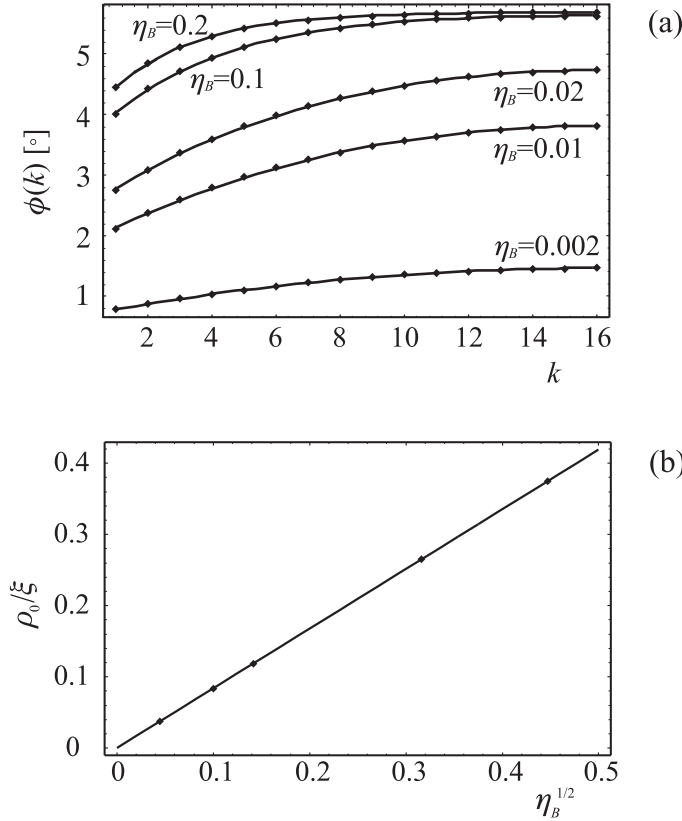
**Tabela 3.1** Ekstrapolacijske dolžine notranjega sidranja, ocenjene za homogen vzorec in za vzorec v magnetnem polju. Za slednji primer so v zadnjem stolpcu navedene največje vrednosti amplitude deformacije  $\Delta\phi$ , povzročene s poljem ( $\eta_B = 0.2$ ).

Ekstrapolacijska dolžina za  $\varepsilon = 0.3$  je primerljiva z  $\rho_0$  in je tako mikroskopska dolžina. Ta rezultat se ujema tudi z ugotovitvami modelov z zveznim nematikom [2,8]. Podoben rezultat je bil objavljen tudi v referenci [44] kot posledica anizotropne oblike molekul. Po drugi strani pa dajejo eksperimenti za  $l_i$  ponavadi vrednosti od 100 nm navzgor [12], kar pomeni, da se naši rezultati ujemajo z eksperimentalnimi le za zelo majhne  $\varepsilon$  ( $\varepsilon \lesssim 0.01$ ). Pri vsem tem se seveda moramo zavedati, da je težko neposredno primerjati izsledke preprostih mikroskopskih modelov, kot je naš, z eksperimenti. Opazljiva vrednost  $l_i$  je namreč posledica cele vrste interakcij [49]: steričnih, van der Waalsovih, dipolnih, kvadrupolnih, elektrostatskih zaradi selektivne adsorpcije ionov [50] itd. V realnih sistemih poleg tega v bližini površin pride še do variacij elastičnih konstant [51], skalarne parametra urejenosti [35–37,52], gostote nematika [35–37], koncentracije nečistoč [53] itd. Vsi ti pojavi lahko načeloma spremenijo lokalne elastične lastnosti tekočega kristala, kar se odraža tudi v spremembi navora, prenešenega s površine v notranjost vzorca, ter tako vplivajo na eksperimentalno določitev energije sidranja.

### 3.2.2 Plast nematika v magnetnem polju

Do zdaj smo obravnavali izključno nedeformirane direktorske profile, da bi preučili učinke notranjega sidranja. Zdaj bi ga radi preučili ponovno, vendar s simulacijo elastičnih deformacij, povzročenih z zunanjim magnetnim poljem. Z magnetnim poljem  $\mathbf{B}$  namreč določimo usmeritev molekul daleč v notranjosti vzorca, medtem ko blizu površine polje pri urejanju molekul tekmuje z notranjim sidranjem, če kot  $\alpha$  med smerjo magnetnega polja in homeotropno orientacijo (normalo vzorca) ni enak  $0^\circ$ . Posledica tega tekmovanja je deformacija direktorskega profila z amplitudo  $\Delta\phi = \phi_b - \phi_s$ , kjer  $\phi_b$  in  $\phi_s$  določata orientacijo direktorja v notranjosti (v sredini)

in na površini vzorca. Molekule, ki so dovolj blizu površine, pri takšni deformaciji izgubijo več energije zaradi notranjega sidranja, kot je pridobijo zaradi povečanih magnetne in upogibne energije. Celotna energija deformiranega vzorca je potem nižja od energije nedeformiranega.



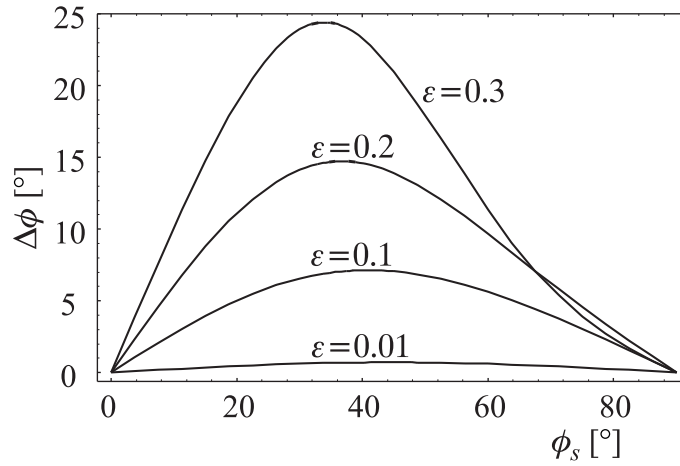
**Slika 3.3** (a) Deformacije v vzorcu prostega nematika za  $\varepsilon = 0.1$  in različne  $\eta_B \propto B^2$ ; kot med  $\mathbf{B}$  in normalo vzorca je enak  $\alpha \approx 5.73^\circ$  (0.1 rad). Točke predstavljajo profile, izračunane z mrežnim modelom, črte pa prilagojene fenomenološke rešitve (3.9). Debelina vzorca je  $N = 31$  plasti. (b) Odvisnost  $\xi^{-1}$  od  $\sqrt{\eta_B}$  za primer na sliki (a).

Fenomenološko rešitev za direktorski profil  $\varphi(z)$  je mogoče dobiti tudi z minimizacijo Frankove elastične energije (2.2), če ji dodamo še površinski izraz  $\frac{1}{2}\eta_I\varphi_0^2$ , ki opisuje notranje sidranje, ter magnetni prispevek, podoben izrazu (3.6) [11]. V primeru, da smer magnetnega polja  $\alpha$  ne odstopa preveč od homeotropne smeri notranjega sidranja, dobimo v simetričnem vzorcu direktorski profil oblike

$$\varphi(z) = \alpha + A \frac{\cosh\left(\frac{z-d/2}{\xi}\right)}{\cosh\left(\frac{d}{2\xi}\right)}. \quad (3.9)$$

V zgornjem izrazu je parameter  $A$  povezan z amplitudo deformacije, ki jo je povzročilo magnetno polje,  $d$  pomeni debelino vzorca,  $\xi$  pa značilno dolžino, na kateri do deformacije pride. To dolžino imenujemo tudi magnetna koherenčna dolžina in

je podana z  $\xi = \sqrt{K\mu_0/\chi_a B^2}$  [11]. Slika 3.3 (a) prikazuje profile  $\varphi(z)$  v magnetnem polju različnih gostot  $\mathbf{B}$  (za različne vrednosti parametra  $\eta_B \propto B^2$ ). Čim močnejše je magnetno polje, tem manjša je dolžina  $\xi$ . Fenomenološke rešitve (3.9) (polne črte) se dobro ujemajo z rešitvami, dobljenimi iz mrežnega modela (pike). To pomeni, da lahko vse profile iz mrežnega modela opišemo znotraj navadne Frankove elastične teorije, v kateri člen s  $K_{13}$  in njemu podobne izpustimo. Glavna posledica interakcijske anizotropije ( $\varepsilon \neq 0$ ) se kaže skozi notranje sidranje, ki je v sodelovanju z magnetnim poljem hkrati tudi izvor deformacije. Značilna razdalja te deformacije se spreminja z jakostjo magnetnega polja in je v šibkih poljih znatno večja od molekularne skale. Preveriti je možno celo odvisnost  $\xi \propto \eta_B^{-1/2} \propto B^{-1}$ , od koder je tudi mogoče dobiti oceno za Frankovo elastično konstanto  $K$  in sploh preveriti zanesljivost naših rezultatov [slika 3.3 (b)].



**Slika 3.4** Odvisnosti  $\Delta\phi$  od  $\phi_s$  za različne  $\varepsilon$ . Orientacijo molekul v notranjosti vzorca  $\phi_b$  določa magnetno polje z  $\eta_B = 0.2$ . Debelina vzorca znaša  $N = 31$  plasti.

Če je magnetno polje dovolj močno, njegova smer  $\alpha$  določa tudi kot  $\phi_b$  v notranjosti vzorca ( $\alpha \approx \phi_b$ ). Slika 3.4 prikazuje odvisnost  $\Delta\phi \approx \alpha - \phi_s$  od  $\phi_s$  za  $\eta_B = 0.2$ . Za  $\varepsilon \leq 0.3$  je  $\Delta\phi$  vedno pozitiven in ostane tak za vse vrednosti  $\phi_s$ , kar je posledica tega, da je smer urejanja molekul zaradi notranjega sidranja  $\phi_i$  vseskozi homeotropna ( $\phi_i = 0^\circ$ ). Velikost  $\Delta\phi$  je največja približno tam, kjer imajo krivulje na sliki 3.2 za posamezen  $\varepsilon$  največjo strmino. Amplituda  $\Delta\phi$  raste z rastočim  $\varepsilon$  in jakostjo notranjega sidranja.

Ker lahko iz prilagajanja krivulj (3.9) profilom, dobljenim iz mrežnega modela, določimo parametra  $A$  in  $\xi$ , lahko izračunamo tudi jakost notranjega sidranja  $\eta_I$ . Če jo izrazimo kot ekstrapolacijsko dolžino  $l_i = K/\eta_I$ , dobimo za majhne  $\phi_i - \alpha$  izraz

$$l_i = \left( \frac{\phi_i - \alpha}{A} - 1 \right) \xi \cosh \left( \frac{d}{2\xi} \right). \quad (3.10)$$

Od tod sledijo naslednje ocene za  $l_i$ : za  $\varepsilon = 0.3$   $l_i \sim (1.6 \pm 0.2)\rho_0$ , za  $\varepsilon = 0.2$   $l_i \sim (3.2 \pm 0.3)\rho_0$ , za  $\varepsilon = 0.1$   $l_i \sim (8.5 \pm 1.0)\rho_0$  in za  $\varepsilon = 0.01$   $l_i \sim (110 \pm 10)\rho_0$ ,

kjer  $\rho_0 \sim 1$  nm ponovno pomeni razsežnost molekule nematika (tabela 3.1, tretji stolpec). Ti rezultati se dobro ujemaajo z ocenami, ki smo jih že prej naredili za nedeformiran vzorec.

Deformacija direktorskega polja je rezultat tekmovanja med notranjimi lastnostmi nematika in zunanjim poljem. V primeru šibko anizotropnega medmolekulskega potenciala ( $\varepsilon \ll 1$ ) so tudi deformacije šibke. Močne postanejo šele takrat, ko opazujemo tekmovanje med dvema nenaravno močnima pojavoma: notranjim sidranjem, ki je za  $\varepsilon = 0.3$  približno  $10^2$ -krat močnejše od izmerjenega v realnih vzorcih, in magnetnim poljem s koherentno dolžino le nekaj nanometrov [sliki 3.3 (a) in 3.4]. Za vrednost  $\eta_B = 0.2$ , ki ji ustreza  $\xi \approx 3.5 \rho_0$  [slika 3.3 (a)], so največje vrednosti deformacijske amplitude  $\Delta\phi$  zbrane v četrtem stolpcu tabele 3.1.

### 3.2.3 Plast nematika z zunanjim sidranjem

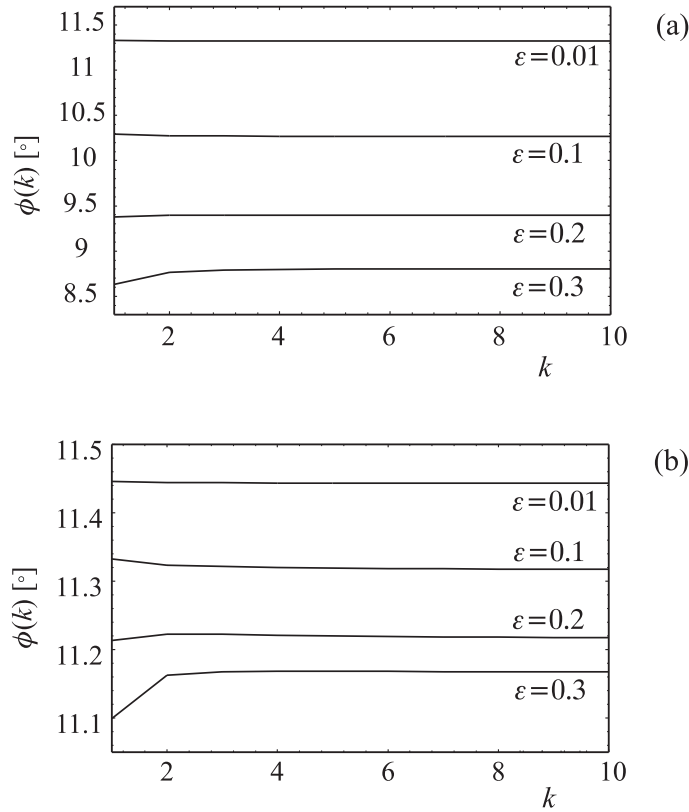
Do sedaj smo obravnavali idealizirane primere brez zunanjega sidranja, medtem ko imamo v realnih celicah z nematikom vedno trdne ograjujoče stene, od katerih izvira zunanje sidranje. Do urejanja molekul zaradi prisotnosti stene lahko zdaj pride v drugi smeri, kot bi to določalo notranje sidranje samo. Zunanje sidranje, ki ga povzročajo interakcije nematika s steno celice, je prav tako kot notranje omejeno na sorazmerno tanko plast ob površini vzorca. Zato je sedaj napovedovanje kvalitativnega obnašanja rešitev za direktorski profil bolj zapleteno kot v primeru z magnetnim poljem, saj se tam učinki magnetnega polja s krajem niso spreminjali.

Tudi jakost zunanjega sidranja  $\tilde{\eta}_W$ , ki je sorazmerna brezdimenzijskemu parametru  $\eta_W$ , lahko izrazimo z ekstrapolacijsko dolžino  $l_e = K/\tilde{\eta}_W$ . Konstanto  $K$  določimo na enak način kot za prost nematik. Tako dobimo za  $\eta_W = 1$  (interakciji nematik-nematik in nematik-stena enako močni) in  $\varepsilon = 0.1$  rezultat  $l_e = (1.4 \pm 0.2)\rho_0$ , kar je tudi znatno manj od realnih vrednosti. Tem se lahko približamo le z  $\eta_W \lesssim 0.01$ .

Zdaj se deformacija z amplitudo  $\Delta\phi$  zmeraj pojavi v tanki površinski plasti debeline 2-3 molekulskih dolžin (sliki 3.5 in 3.6). Vrednost  $\Delta\phi$  je odvisna od  $\varepsilon$  (od katerega je odvisna tudi jakost notranjega sidranja  $\eta_I$ ), od jakosti zunanjega sidranja (od parametra  $\eta_W$ ) in od smeri  $\phi_0$ , ki jo molekulam to sidranje vsiljuje. V notranjosti vzorca se profil približuje konstantni vrednosti  $\phi_b$ , kot napoveduje že Frankova elastična teorija. Vsak profil določata dve lastnosti: površinski kot urejanja molekul  $\phi_s$  in amplituda deformacije  $\Delta\phi = \phi_b - \phi_s$ .

Da bi razumeli izvor deformacije tudi v tem primeru, si spet poglobljimo učinke notranjega sidranja. Največji prispevek k tej vrsti sidranja prihaja od molekul, ki ležijo najbližje površini, torej v prvi plasti vzorca. Ker interakcije van der Waalove vrste (3.1) sežejo tudi dlje v notranjost nematika, molekule globlje v vzorcu prav tako prispevajo k notranjemu sidranju, čeprav v manjši meri. V teh globljih plasteh je lahko preferenčna smer urejanja zaradi drugačne geometrije celo drugačna od tiste, ki jo dobimo v prvi plasti, vendar le, če je interakcija (3.1) močno anizotropna ( $\varepsilon > 0.4$ ). V obravnavanem območju  $\varepsilon \leq 0.3$  notranje sidranje vselej vsiljuje homeotropno ureditev.

Površinski kot  $\phi_s$  določa tekmovanje med zunanjim (zahteva smer  $\phi_0$ ) in notranjim sidranjem (zahteva smer  $\phi_i$ ) v prvi plasti molekul. Vrednost  $\phi_s$  je vedno med

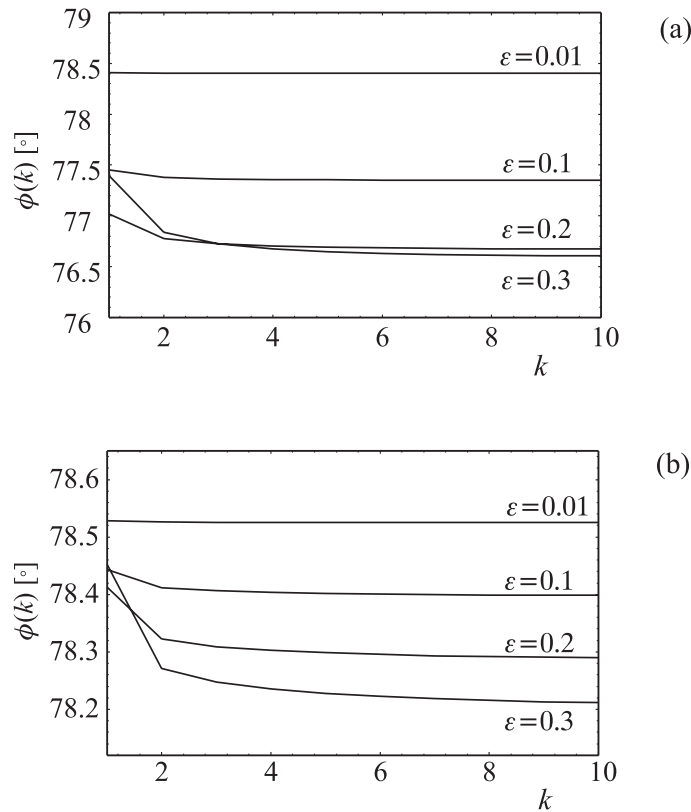


**Slika 3.5** Direktorski profili v vzorcu z nekontaktnim zunanjim sidranjem za različne  $\varepsilon$ . Zunanje sidranje vsiljuje smer  $\phi_0 \approx 11.46^\circ$  ( $0.2$  rad); njegova jakost pa znaša (a)  $\eta_W = 1$  in (b)  $\eta_W = 10$ . Debelina vzorca je 71 plasti molekul.

vrednostima  $\phi_0$  in  $\phi_i$ . V globljih plasteh so učinki obeh vrst sidranja šibkejši, ampak še vedno primerljive moči (za razliko od primera z magnetnim poljem). Da bi zdaj razumeli predznak  $\Delta\phi$ , moramo preučiti plasti, ki sledijo prvi. Jakost notranjega sidranja lahko, odvisno od  $\varepsilon$  in  $\phi_s$ , z razdaljo od površine pada hitreje ali počasneje od jakosti zunanjega sidranja. V notranjosti vzorca potem prevlada učinek sidranja, ki je upadalo počasneje. Na podoben način je moč razumeti obnašanje deformacije tudi v modelih z zveznim nematikom [2].

Te pojave je mnogo lažje preučiti, če za zunanje sidranje privzamemo kontaktni potencial, ki deluje le na molekule prve plasti vzorca, sicer pa ima enako obliko kot potencial (3.2). Takšno sidranje dobimo, če ob površini prevladujejo sterične interakcije zaradi dotikanja molekul. Zdaj ureditev molekul v plasteh globlje od prve določa notranje sidranje samo. Nekaj profilov je prikazanih na sliki 3.7. Za  $\varepsilon \leq 0.3$  je  $\Delta\phi$  negativen, kar se ujema z notranjim sidranjem, ki za te vrednosti  $\varepsilon$  zateva ureditev  $\phi_i = 0^\circ$ , medtem ko smo za zunanje kontaktno sidranje vzeli  $\phi_0 = 45^\circ$ .

V nadaljevanju bomo obravnavali samo nekontaktno sidranje. Slika 3.8 prikazuje odvisnosti  $\Delta\phi$  od  $\phi_s$  in je znatno drugačna od slike 3.4, ki je bila narisana v primeru deformacij v magnetnem polju. Na sliki 3.8 opazimo dva režima obnašanja  $\Delta\phi$ , če spreminjamo  $\phi_s$ : (a) Za  $\varepsilon \leq 0.1$  se predznak  $\Delta\phi$  ne spreminja, če spreminjamo  $\phi_s$ ,



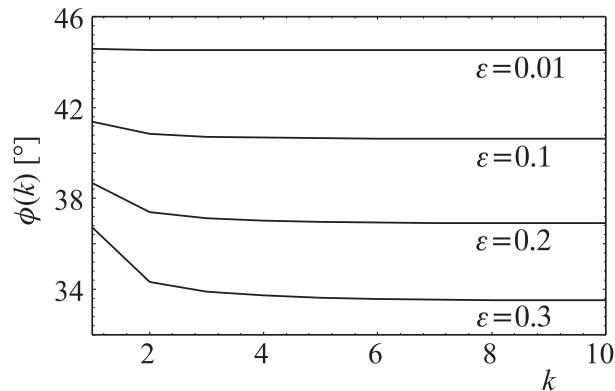
**Slika 3.6** Direktorski profili v vzorcu z nekontaktnim zunanjim sidranjem za različne  $\varepsilon$ . Zunanje sidranje vsiljuje smer  $\phi_0 \approx 78.54^\circ$   $[(\pi/2 - 0.2)$  rad]; njegova jakost pa znaša (a)  $\eta_W = 1$  in (b)  $\eta_W = 10$ . Debelina vzorca je 71 plasti molekul.

in je negativen. V tem primeru notranje sidranje z  $\phi_i = 0^\circ$  (v vseh plasteh) upada počasneje kot zunanje z  $\phi_0 \neq \phi_i$ , ko prodira v notranjost vzorca. Tam torej prevlada notranje sidranje in pomakne profile k  $\phi_i = 0^\circ$ . (b) Za  $0.1 < \varepsilon \leq 0.3$  vse navedeno drži za velike  $\phi_s$ , medtem ko velja za majhne ravno nasprotno: v notranjosti vzorca tako prevlada zunanje sidranje, iz česar sledi tudi drugačen predznak  $\Delta\phi$ , ki je zdaj pozitiven. Tudi za  $0.1 < \varepsilon \leq 0.3$  je smer urejanja zaradi notranjega sidranja še vedno homeotropna.

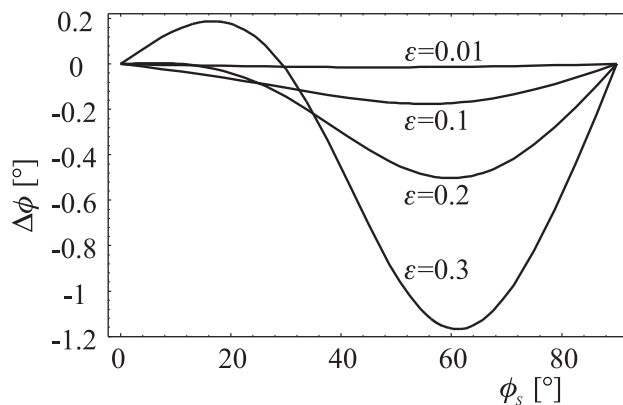
Spreminjamo lahko tudi parameter  $\eta_W$  in z njim jakost zunanjega sidranja. Na slikah 3.5 in 3.6 so prikazani le direktorski profili za sorazmerno močno sidranje ( $\eta_W = 1, 10$ ), kjer so razlike v obnašanju za različne  $\varepsilon$  še dovolj opazne. Če je  $\eta_W$  velik ( $l_e \ll l_i$ ), postane  $\Delta\phi$  majhen, saj zunanje sidranje tedaj prodira daleč v notranjost vzorca. Če pa je po drugi strani  $\eta_W$  majhen ( $l_e \gg l_i$ ), prevladajo učinki notranjega sidranja, ki povzročijo  $\phi_s \rightarrow 0^\circ$ , zaradi česar postane amplituda deformacije  $\Delta\phi$  spet majhna. Med tema limitama ima  $\Delta\phi$  maksimum, čigar lega je odvisna od parametrov  $\varepsilon$  in  $\phi_s$  (ali  $\phi_0$ ).

Primerjajmo sedaj odvisnosti  $\Delta\phi$  od  $\phi_s$  (slika 3.8) s tistimi, ki jih napoveduje fenomenološka teorija drugega reda kot posledico prisotnosti členov s  $K_{13}$  v





**Slika 3.7** Direktorski profili v vzorcu s kontaktnim zunanjim sidranjem za različne  $\varepsilon$ . Zunanje sidranje vsiljuje smer  $\phi_0 \approx 45^\circ$ ; njegova jakost pa znaša  $\eta_W = 1$ . V vzorcu je 31 plasti molekul.



**Slika 3.8** Odvisnosti  $\Delta\phi$  od  $\phi_s$  za različne  $\varepsilon$  v vzorcu z zunanjim nekontaktnim sidranjem ( $\eta_W = 1$ ). Debelina vzorca znaša  $N = 31$  plasti molekul.

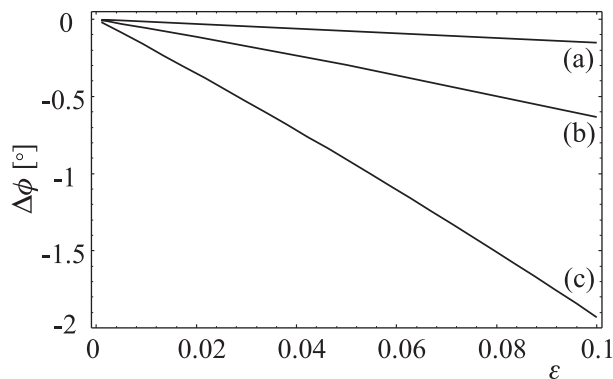
prosti energiji [17]. Čeprav te člene v resnici uničijo površinski prispevki spontane pahljačaste deformacije [23–26], pa kot izvor deformacije ostajajo prispevki iz homogenega dela proste energije, ki imajo enako kotno odvisnost kot člen s  $K_{13}$  [25]. Zato ima omenjena primerjava še vedno smisel. Odvisnost  $\Delta\phi(\phi_s)$ , dobljeno iz mrežnega modela, bomo tako primerjali s fenomenološko odvisnostjo [20]

$$\Delta\phi = -\frac{k_{13}}{2K} \sin(2\phi_s), \quad (3.11)$$

ki je sicer rezultat teorije drugega reda, vendar smo v njej nadomestili “golo” konstanto  $K_{13}$  z efektivno konstanto  $k_{13}$ . Ta ima izvor v nepopolnih medmolekulskih interakcijah blizu stene, pa tudi v interakciji nematika s steno. Značilna dolžina napovedane deformacije je reda nekaj molekulskih dolžin, kar se ujema z našimi izsledki. Dobro kvantitativno ujemanje svojih rezultatov z napovedano sinusno odvisnostjo  $\Delta\phi \propto \sin(2\phi_s)$  dosežemo le za  $\varepsilon \lesssim 0.01$ . V območju  $0.01 \lesssim \varepsilon \lesssim 0.1$  se maksimum v odvisnosti  $\Delta\phi(\phi_s)$  premakne od  $\phi_s = 45^\circ$  [značilno za  $\Delta\phi \propto \sin(2\phi_s)$ ]

k večji vrednosti in ujemanje je le še kvalitativno. Za še večje  $\varepsilon$  izgine tudi to ujemanje, saj odvisnost  $\Delta\phi(\phi_s)$  celo spremeni predznak v območju  $0^\circ \leq \phi_s \leq 90^\circ$ .

Raziščimo torej podrobneje ujemanje za  $\varepsilon \leq 0.1$ , kjer je  $\Delta\phi \propto \sin(2\phi_s)$  še zadovoljiv kvalitativni približek. V ta namen bomo narisali odvisnost  $\Delta\phi$  od  $\varepsilon$ , vselej pri  $\phi_s = 45^\circ$ . Tedaj namreč velja  $\Delta\phi = -k_{13}/2K$  (3.11). Iz psevdomolekularnih modelov [54,55], ki temeljijo na dvodelčnih medmolekulskih interakcijah, lahko izračunamo mikroskopske izraze za elastične konstante, ki so za izbrano dvodelčno interakcijo (3.1) odvisni od parametra  $\varepsilon$ . Frankova elastična konstanta se tako izraža kot  $K = (J/3)[1 - (12/5)\varepsilon + (54/35)\varepsilon^2]$ , “gola” pahljačasto-upogibna pa kot  $K_{13} = -(J/5)\varepsilon[-1 + (9/7)\varepsilon]$ , kjer je konstanta  $J$  odvisna od narave medmolekulske interakcije [56]. Razmerje  $K_{13}/2K$  za golo  $K_{13}$  in  $\Delta\phi$  tako postaneta odvisna od  $\varepsilon$ . Zdaj lahko primerjamo to teoretično napoved z odvisnostmi  $\Delta\phi(\varepsilon)$ , ki sledijo iz mrežnega modela. Kot vidimo na sliki 3.9, se teoretično napovedane deformacijske amplitude za golo  $K_{13}$  (3.11) ne ujemaajo z rezultati mreže, kar je bilo pričakovati. Vidimo tudi, da igra pomembno vlogo interakcija nematika s površino (zunanje sidranje), saj so deformacijske amplitude za kontaktno in nekontaktno sidranje različne.



**Slika 3.9** Odvisnosti  $\Delta\phi$  od  $\varepsilon$  v vzorcu z zunanjim sidranjem z  $\eta_W = 1$ ,  $\phi_0 = 45^\circ$  in  $N = 31$  plastmi: (a) nekontaktno sidranje, (b) kontaktno sidranje in (c) napoved teorije drugega reda z “golo” konstanto  $K_{13}$ .

Zgornji rezultati potrjujejo nepravilnost elastične teorije drugega reda z golo konstanto  $K_{13}$ . Hkrati kažejo tudi na to, da ima vsaj v primeru šibke anizotropije medmolekulskih interakcij energijski člen, ki povzroča deformacije, v obravnavanem enodimenzijem primeru enako kotno odvisnost kot člen s  $K_{13}$ . Njegov mikroskopski izvor najdemo v nepopolnih interakcijah med molekulami nematika blizu površine in v interakcijah molekul s steno. Značilna dolžina deformacije znaša le nekaj (2-3) molekulskih dolžin, vendar je njena amplituda  $\Delta\phi$  sorazmerno majhna. Za profile, izračunane z mrežnim modelom ( $\varepsilon \leq 0.3$  in  $\eta_W \lesssim 1$ ), na površini vzorca velja  $|(n_{i,j})_s| \lesssim 2 \times 10^{-2}/\rho_0 \ll 1/\rho_0$  in elastične deformacije torej niso močne.

V obravnavanem območju parametrov  $\varepsilon$  in  $\eta_W$  sta zunanje in notranje sidranje primerljivo močni, sta pa hkrati tudi vsako zase približno  $10^2$ -krat močnejši od pravih eksperimentalnih vrednosti. To je skupna hiba vseh mikroskopskih modelov, podobnih našemu. Vzrok temu je lahko vrsta pojavov, med drugim tudi neupoštevanje

variacij gostote in stopnje nematske ureditve v bližini sten vzorca. V naslednjem poglavju bomo mrežni model prilagodili tako, da bomo v njem lahko upoštevali tudi ta pojava. Pričakujemo, da bo ta popravek znižal ocenjeno jakost sidranja in jo tako približal realnim vrednostim.

# Spreminjanje gostote in parametra urejenosti

---

## 4.1 Prirejeni model z mrežo

Do sedaj smo obravnavali nematik ob predpostavki idealnega nematskega reda, kar je pomenilo, da so bile podolgovate tekočokristalne molekule povsod po vzorcu usmerjene natanko vzdolž lokalnega direktorja. V tem primeru je bil skalarni parameter urejenosti  $S$  enak ena, "spini" v mrežnem modelu pa so predstavljali kar molekule same. V resnici molekule pri končni temperaturi fluktuirajo okoli povprečne smeri, ki jo določa direktor  $\mathbf{n}$ . Parameter urejenosti  $S$  je zato manjši od ena, lahko pa se celo s krajem spreminja. Model z mrežo bomo v tem poglavju priredili tako, da bo omogočal tudi obravnavo takšnih primerov. Porazdelitev molekulskih dolgih osi  $\mathbf{a}$  po prostorskem kotu je za  $S \neq 0$  anizotropna, smer te anizotropije pa podaja vektor  $\mathbf{n}$ . Zaradi preprostosti se bomo omejili na enoosne nematike, v katerih je porazdelitev dolgih osi  $\mathbf{a}$  osno simetrična okoli smeri  $\mathbf{n}$ . "Spini" mrežnega modela tako za  $S < 1$  ne bodo več predstavljali molekul samih, ampak lokalne direktorje. Druga sprememba, ki bi jo radi vnesli v model, je spreminjanje gostote tekočega kristala ob površini vzorca. Do zdaj smo namreč vselej obravnavali izključno "idealno" površino, pri kateri je bila gostota  $\rho$  predstavljena s stopničasto nezvezno funkcijo, ki jo zdaj želimo nadomestiti z zvezno spreminjajočim se profilom gostote.

V nadaljevanju bomo obravnavali nematski tekoči kristal v približku povprečnega polja, v katerem zanemarimo neposredne korelacije med molekulami nematika. Razen steričnih sil kratkega dosega so namreč za nastanek nematske tekočokristalne faze odgovorne zlasti anizotropne interakcije van der Waalsove vrste, kakršne smo obravnavali v prejšnjem poglavju. Ker je doseg teh interakcij dolg, posamezna tekočokristalna molekula interagira z velikim številom sosedov, to pa pomeni, da je približek povprečnega polja dovolj dober. Ob zanemaritvi neposrednih korelacij posamezne molekule s sosedi lahko torej njeno obnašanje opišemo z enodelčno orientacijsko porazdelitveno funkcijo  $f$ , ki je odvisna od lege molekule  $\mathbf{R}$ , trenutne orientacije pripadajoče ji dolge osi  $\mathbf{a}$  in od lokalnega direktorja  $\mathbf{n}$ :  $f = f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R})$ . Funkcija  $f$  mora biti skalar, zato v njej nastopa skalarni produkt vektorjev  $\mathbf{n}$  in  $\mathbf{a}$ . Opis nematika s porazdelitveno funkcijo omogoča tudi preprosto posplošitev obravnave na nehomogene faze, v katerih postaneta  $S$  in  $\rho$  funkciji kraja.

Zaradi enostavnosti bomo privzeli, da sta profila  $S = S(\mathbf{R})$  in  $\rho = \rho(\mathbf{R})$  vnaprej

dani funkciji. V okviru celovite obravnave površine tekočega kristala bi bilo sicer potrebno poseči na primer po statističnomehانيčni teoriji gostotnega funkcionala [57,58], kjer z minimizacijo ustreznega termodinamičnega potenciala (velepotenciala) razen direktorskega profila  $\mathbf{n}(\mathbf{R})$  hkrati dobimo tudi rešitve za krajevni odvisnosti  $\rho(\mathbf{R})$  in  $S(\mathbf{R})$ . Od vseh členov, ki nastopajo v velepotencialu, bomo tukaj tako obdržali le člen, ki opisuje energijo anizotropnih medmolekulskih interakcij, medtem ko členu s kemijskim potencialom in entropijskega členu zaradi že vnaprej določenih odvisnosti  $\rho(\mathbf{R})$  in  $S(\mathbf{R})$  ni potrebno upoštevati.

Obravnavajmo par molekul pri koordinatah  $\mathbf{R}$  in  $\mathbf{R}'$  s trenutnima smerema dolgih osi  $\mathbf{a}$  in  $\mathbf{a}'$ , ustreznata lokalna direktorja pa označimo z  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{R})$  in  $\mathbf{n}' = \mathbf{n}(\mathbf{R}')$ . Urejanje molekul na mestu  $\mathbf{R}$  opišemo s porazdelitveno funkcijo  $f = f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R})$ , ki je lahko tudi funkcija kraja. Za nadaljnjo analizo jo je potrebno povezati s profiloma gostote  $\rho(\mathbf{R})$  in skalarnega parametra urejenosti  $S(\mathbf{R})$ .

Splošno obliko porazdelitvene funkcije  $f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R})$  opišemo z razvojem v vrsto po Legendreovih polinomih. Razvoj do najnižjega reda, ki že opisuje anizotropijo nematske faze in je v skladu z njeno simetrijo, se glasi

$$f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R}) = I(\mathbf{R}) + \Omega(\mathbf{R}) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2, \quad (4.1)$$

kjer predstavlja  $I(\mathbf{R})$  delež izotropnega nereda in  $\Omega(\mathbf{R})$  delež nematskega reda v ureditvi molekul. Gostoto snovi definiramo z integralom  $\rho(\mathbf{R}) = \int f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R}) d\mathbf{a}$ . Če ga izvedemo po vsem prostorskem kotu in izrazimo  $I(\mathbf{R})$ , sledi

$$I(\mathbf{R}) = \frac{\rho(\mathbf{R})}{4\pi} - \frac{\Omega(\mathbf{R})}{3}. \quad (4.2)$$

Količina  $\Omega(\mathbf{R})$  mora biti povezana s skalarnim parametrom urejenosti, ki ga zdaj označimo z  $\mathcal{S}(\mathbf{R})$ . V primeru popolnega nematskega reda mora biti  $I(\mathbf{R}) = 0$ , hkrati pa zahtevajmo  $\mathcal{S}(\mathbf{R}) = 1$ . Po drugi strani pa mora pri popolnoma neurejeni (izotropni) ureditvi z  $\mathcal{S}(\mathbf{R}) = 0$  veljati, da v funkciji  $f$  ni več kotne odvisnosti, torej  $\Omega(\mathbf{R}) = 0$ . Iz vsega navedenega sledi, da je potrebno  $\Omega(\mathbf{R})$  vpeljati kot

$$\Omega(\mathbf{R}) = \frac{3}{4\pi} \mathcal{S}(\mathbf{R}) \rho(\mathbf{R}). \quad (4.3)$$

Potem lahko porazdelitveno funkcijo  $f$  izrazimo s profiloma parametra urejenosti  $\mathcal{S}(\mathbf{R})$  in gostote  $\rho(\mathbf{R})$

$$f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R}) = \frac{\rho(\mathbf{R})}{4\pi} [1 - \mathcal{S}(\mathbf{R}) + 3\mathcal{S}(\mathbf{R})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2]. \quad (4.4)$$

Oglejmo si še enkrat ureditev molekul v primeru "popolnega nematskega reda". V porazdelitveno funkcijo (4.4) vstavimo  $\mathcal{S}(\mathbf{R}) = 1$  in dobimo  $f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R}) \propto (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2$ , ki je zvezna funkcija kota med  $\mathbf{a}$  in  $\mathbf{n}$  in ima maksimum v smeri  $\mathbf{n}$ . Po drugi strani so bile za  $S = 1$  v opisu iz prejšnjega poglavja vse molekulske dolge osi  $\mathbf{a}$  usmerjene natančno vzporedno z vektorjem  $\mathbf{n}$ . V tem primeru je bila orientacijska porazdelitvena funkcija pravzaprav  $\delta$ -funkcija v smeri  $\mathbf{n}$ , ki jo lahko sicer vedno zapišemo z neskončnim razvojem po Legendreovih polinomih. Zaradi preprostosti

bomo v tem poglavju jemali le prva dva člena razvoja, kot nakazano v enačbi (4.1), zato tudi na novo vpeljani parameter urejenosti  $\mathcal{S}$  ni enak parametru  $S$ , definiranim z izrazom (2.1). Pri primerjavi rezultatov iz tega in iz prejšnjega poglavja velja zato biti previden.

Zdaj v približku povprečnega polja zapišimo izraz za energijo medmolekulskih interakcij

$$E = \int_V d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \int d\mathbf{a} d\mathbf{a}' f(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{R}) g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{u}) f(\mathbf{n}' \cdot \mathbf{a}', \mathbf{R}'), \quad (4.5)$$

kjer pomeni  $\mathbf{u} = (\mathbf{R} - \mathbf{R}')/|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ ,  $g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{u})$  pa izraz, ki opisuje dvodelčno interakcijo. Za  $g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{u})$  bomo ponovno vzeli interakcijo vrste inducirani dipol-inducirani dipol, le da bomo nadomestili v izrazu za  $g_v$  (3.1) direktorja  $\mathbf{n}$  in  $\mathbf{n}'$  z dejanskima smerema dolgih osi molekul  $\mathbf{a}$  in  $\mathbf{a}'$ . Zaradi simetrije na izmenjavo obeh molekul velja  $g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}') = g_v(\mathbf{a}', \mathbf{a})$  in  $g_v(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = g_v(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ .

V enačbo (4.5) zdaj vstavimo izraz (4.4), ki podaja porazdelitveno funkcijo  $f$ . Po upoštevanju simetrij izraza  $g_v$  pri integracijah in po preurejanju členov lahko zapišemo interakcijsko energijo (4.5) kot vsoto treh prispevkov: izotropnega  $E_I$ , prispevka notranjega sidranja  $E_a$  in elastičnega (deformacijskega) prispevka  $E_{el}$ . Izotropni prispevek je dan z [37]

$$E_I = \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \int d\mathbf{a} d\mathbf{a}' g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{u}) \rho \rho' (1 - \mathcal{S})(1 - \mathcal{S}') \quad (4.6)$$

in po opravljenih integracijah ni odvisen od smeri direktorja  $\mathbf{n}$ . Tukaj in v naslednjih izrazih pomeni  $\mathcal{S} = \mathcal{S}(\mathbf{R})$ ,  $\mathcal{S}' = \mathcal{S}(\mathbf{R}')$ ,  $\rho = \rho(\mathbf{R})$  in  $\rho' = \rho(\mathbf{R}')$ . Člen, ki predstavlja notranje sidranje, je odvisen od  $\mathbf{n}$  in se glasi [37]

$$E_a = \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \int d\mathbf{a} d\mathbf{a}' g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{u}) \rho \rho' \times \\ \times [9\mathcal{S}\mathcal{S}'(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a}')^2 + 3(\mathcal{S} + \mathcal{S}' - 2\mathcal{S}\mathcal{S}')(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2]. \quad (4.7)$$

Elastični člen  $E_{el}$  opisuje deformacije v nematiku in je zato odvisen tako od  $\mathbf{n}$  kot tudi od  $\mathbf{n}'$ , zapišemo pa ga takole [37]:

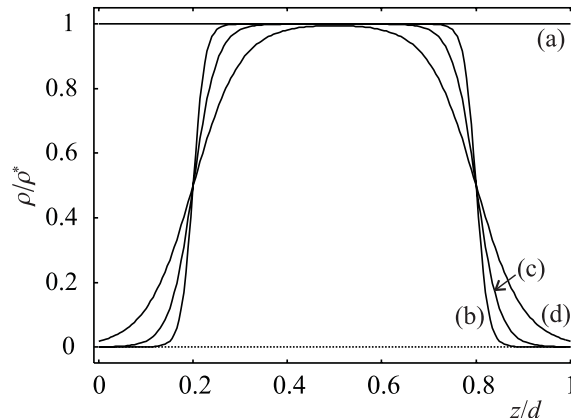
$$E_{el} = \frac{1}{(4\pi)^2} \int d\mathbf{R} d\mathbf{R}' \int d\mathbf{a} d\mathbf{a}' g_v(\mathbf{a}, \mathbf{a}', \mathbf{u}) \rho \rho' \times \\ \times \left[ \frac{3}{2}(\mathcal{S}' - \mathcal{S}) + 9\mathcal{S}\mathcal{S}'(\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \right] [(\mathbf{n}' \cdot \mathbf{a}')^2 - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2]. \quad (4.8)$$

V nedeformiranem vzorcu velja  $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$ , zato je elastični člen  $E_{el}$  takrat enak nič.

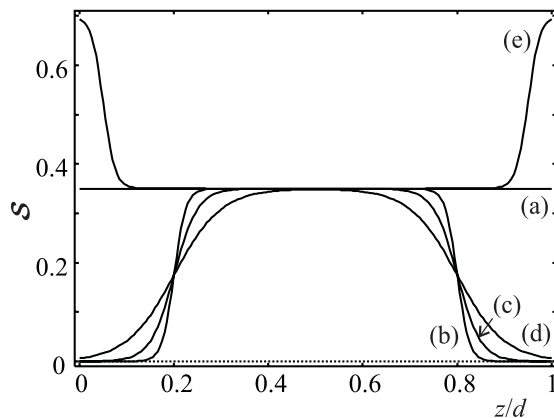
## 4.2 Rezultati

Tukaj se bomo posvetili predvsem drugemu členu,  $E_a$  (4.7), ki predstavlja prispevek notranjega sidranja, zato bo dovolj obravnavati nedeformiran vzorec. Podobno kot v prejšnjem poglavju bomo za neskončno plast prostega nematika izračunali odvisnost

$E_a$  od kota  $\varphi_0$  med  $\mathbf{n}$  in normalo vzorca ter iz nje dobili novo oceno za jakost notranjega sidranja  $\eta_I$ . Integracije po smereh dolgih osi molekul  $\mathbf{a}$  in  $\mathbf{a}'$  v enačbi (4.7) je mogoče izvesti analitično, če vzamemo, da lahko  $\mathbf{a}$  in  $\mathbf{a}'$  zavzameta katerokoli smer v prostoru. Mrežo samo potem uporabimo za izračun obeh integralov (vsot) po koordinatah  $\mathbf{R}$  in  $\mathbf{R}'$ , ki tudi nastopata v enačbi (4.7). Omejili se bomo na  $\varepsilon = 0.3$ , za katerega je v območju obravnavanih  $\varepsilon$  notranje sidranje najmočnejše.



**Slika 4.1** Profili gostote  $\rho(z)$ , normalizirani na vrednost  $\rho^*$  v notranjosti vzorca: (a) primeri (1), (2), (6), (7) in (14); (b) primera (3) in (8); (c) primera (4) in (9); (d) primera (5) in (10) (pripadajoči parametri so navedeni v tabeli 4.1). Debelina vzorca znaša  $N = 200p$ .



**Slika 4.2** Profili skalarnega parametra urejenosti  $\mathcal{S}(z)$ ;  $\mathcal{S}^* = 0.35$ : (a) primeri (2), (3), (4) in (5); (b) primera (6) in (8); (c) primera (7) in (9); (d) primer (10); (e) primer (14) (pripadajoči parametri so navedeni v tabeli 4.1). Debelina vzorca znaša  $N = 200p$ .

Sedaj je potrebno določiti profila gostote  $\rho(z)$  in skalarnega parametra urejenosti  $\mathcal{S}(z)$ . Kot že rečeno, lahko dobimo oba hkrati z uporabo gostotnega funkcionala. Profil parametra urejenosti pa je mogoče dobiti tudi preprosteje iz fenomenološkega Landau-de Gennesovega razvoja proste energije, v katerem moramo dovoliti tudi spreminjanje  $\mathcal{S}$ . Iz tega pristopa sledi tudi ocena za značilno dolžino variacije

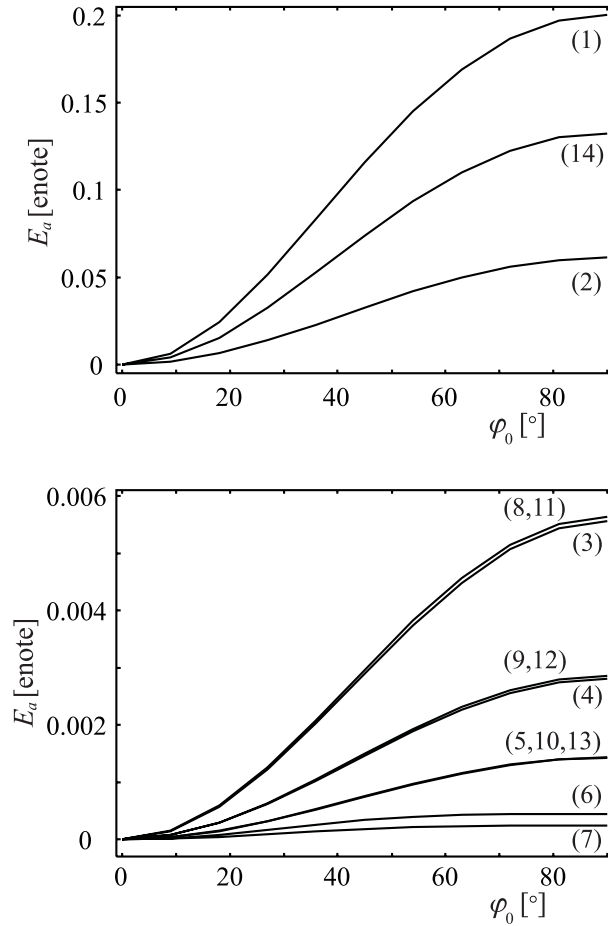
parametra urejenosti (korelacijsko dolžino), ki je odvisna od temperature in snovnih konstant nematika [11,59]. Ker nameravamo tukaj dobiti zgolj kvalitativno oceno energije sidranja, ustrežata za  $\rho(z)$  in  $\mathcal{S}(z)$  kakršnikoli funkcijski odvisnosti, ki se zvezno spreminjata v bližini površine vzorca. Zaradi podobnosti z nekaterimi rezultati, ki sledijo iz pristopov z gostotnim funkcionalom [58], izberemo

$$\rho(z) = \rho^* + \Delta\rho \left[ \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{z - \mu}{\sigma}\right) - \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{z - d + \mu}{\sigma}\right) - 1 \right] \quad (4.9)$$

in

$$\mathcal{S}(z) = \mathcal{S}^* + \Delta\mathcal{S} \left[ \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{z - \mu}{\sigma}\right) - \frac{1}{2} \tanh\left(\frac{z - d + \mu}{\sigma}\right) - 1 \right], \quad (4.10)$$

kjer pomenita  $\rho^*$  in  $\mathcal{S}^*$  vrednosti  $\rho$  in  $\mathcal{S}$  v notranjosti vzorca,  $\Delta\rho$  in  $\Delta\mathcal{S}$  sta povezana z amplitudama variacije pripadajočih količin, medtem ko parametra  $\sigma$  in  $\mu$  določata potek  $\rho(z)$  in  $\mathcal{S}(z)$  v bližini površine vzorca:  $\sigma$  je značilna dolžina variacije,  $\mu$  pa določa lego prevoja v profilih. Za nekaj primerov so ti prikazani na slikah 4.1 in 4.2.



**Slika 4.3** Kotno odvisni del energije nedeformiranega vzorca kot funkcija kota  $\varphi_0$  v primeru, če vpeljemo tudi variacijo  $\rho(z)$  in  $\mathcal{S}(z)$ . Številke v oklepajih povedo, za kateri primer gre, ustrezni parametri pa so zbrani v tabeli 4.1.



Odvisnosti energije nedeformiranega vzorca  $E_a$  (4.7) od kota  $\varphi_0$  med direktorjem in normalo vzorca za več izračunanih primerov prikazuje slika 4.3. Za izbrano vrednost  $\varepsilon$  je smer urejanja molekul zaradi notranjega sidranja še vedno homeotropna ( $\varphi_0 = 0^\circ$ ), odvisnost  $E_a$  od  $\varphi_0$  pa blizu  $0^\circ$  še vedno parabolična. Spet lahko določimo jakost sidranja  $\eta_I$  s prilagajanjem parabol odvisnosti  $E_a(\varphi_0)$ .

Ponovno želimo izraziti  $\eta_I$  v obliki ekstrapolacijske dolžine  $l_i = K/\eta_I$ , za kar moramo še enkrat oceniti vrednost elastične konstante  $K$ . To oceno je potrebno ponoviti, ker opis urejanja nematika z orientacijsko porazdelitveno funkcijo  $f$  niti za  $\mathcal{S} = 1$  ni popolnoma enakovreden tistemu iz prejšnjega poglavja, kjer je bila porazdelitev molekul okoli smeri  $\mathbf{n}$  neskončno ostra. Zato je tudi primerjava novih ocen za  $l_i$  s tistimi iz prejšnjega poglavja (tabela 3.1) lahko zavajajoča. Vrednost  $K$  tudi zdaj ocenimo z obravnavo neravnovesnega deformiranega direktorskega profila tako, da primerjamo fenomenološko deformacijsko energijo (2.2) in deformacijsko energijo  $E_{el}$ , tokrat izračunano iz enačbe (4.8). Nekaj rezultatov za  $l_i$  je zbranih v tabeli 4.1.

primer	$N$	$\mathcal{S}^*$	$\Delta\mathcal{S}$	$\Delta\rho$	$\sigma/p$	$\mu/p$	$(l_i/p)_{homog}$	$l_i/(l_i)_2$
1	201	1	0	0	—	—	$0.54 \pm 0.05$	2.2
2	201	0.35	0	0	—	—	$0.25 \pm 0.03$	1.0
3	201	0.35	0	1	5	40	$2.8 \pm 0.3$	11
4	201	0.35	0	1	10	40	$5.6 \pm 0.6$	22
5	201	0.35	0	1	20	40	$11.0 \pm 1.1$	44
6	201	0.35	0.35	0	5	40	$20 \pm 2$	80
7	201	0.35	0.35	0	10	40	$37 \pm 4$	150
8	201	0.35	0.35	1	5	40	$2.7 \pm 0.3$	11
9	201	0.35	0.35	1	10	40	$5.4 \pm 0.6$	22
10	201	0.35	0.35	1	20	40	$10.8 \pm 1.1$	44
11	401	0.35	0.35	1	5	40	$2.7 \pm 0.3$	11
12	401	0.35	0.35	1	10	40	$5.4 \pm 0.6$	22
13	401	0.35	0.35	1	20	40	$10.8 \pm 1.1$	44
14	201	0.35	-0.35	0	5	10	$0.11 \pm 0.1$	0.44

**Tabela 4.1** Ekstrapolacijske dolžine notranjega sidranja  $l_i$ , ocenjene za homogen vzorec pri  $\varepsilon = 0.3$ . Ostali podatki so razvidni iz tabele,  $p$  pa pomeni razdaljo med plastmi mreže.

Oglejmo si najprej primera (1) z  $\mathcal{S}^* = 1$  in (2) z  $\mathcal{S}^* = 0.35$ , pri katerih se vrednosti  $\mathcal{S}$  in  $\rho$  po vzorcu ne spreminjata. Elastična konstanta  $K$ , ki jo določimo v drugem primeru, je približno  $\mathcal{S}^{*2}$ -krat tolikšna kot tista, ocenjena v prvem. To se ujema z zvezo  $K \propto \mathcal{S}^{*2}$  [11,59], ki je vsebovana tudi v enačbi (4.8). Po drugi strani pa v grobem velja  $\eta_I \propto \mathcal{S}^*$  [60] in tako dobimo za ekstrapolacijsko dolžino  $l_i = K/\eta_I \propto \mathcal{S}^*$ . Razmerje ocen jakosti sidranja v primerih (2) in (1) znaša  $(\eta_I)_2/(\eta_I)_1 \approx 0.27$ . Iz primerjave tega razmerja in ocen za  $l_i$  [tabela 4.1:  $(l_i)_1 = (0.54 \pm 0.05)p$  in  $(l_i)_2 = (0.25 \pm 0.03)p$ ] z vrednostjo  $\mathcal{S}^* = 0.35$  vidimo, da je ujemanje s teoretično

napovedjo zadovoljivo. Z zmanjšanjem urejenosti nematika kljub zmanjšani jakosti sidranja ekstrapolacijska dolžina pade. Do tega pride zato, ker nematik hkrati postane tudi elastično "mehkejši", zaradi česar se vrednost elastične konstante relativno zmanjša bolj kot jakost sidranja. V vseh preostalih primerih bomo vedno imeli  $\mathcal{S}^* = 0.35$ , zato bodo vse spremembe v vrednosti  $l_i$  izvirale iz sprememb jakosti sidranja  $\eta_I$ . Vse pripadajoče ekstrapolacijske dolžine bomo primerjali z oceno  $l_i$ , dobljeno v primeru (2) (zadnji stolpec v tabeli 4.1).

Spet si oglejmo plast prostega nematika, ki je v ravnovesju s svojo paro. V primerih (3), (4) in (5) pade gostota tekočega kristala v površinski plasti debeline  $\sim 2\sigma$  skoraj na nič (slika 4.1), parameter urejenosti  $\mathcal{S}$  pa za zdaj obdržimo povsod po plasti nespremenjen. Značilna dolžina variacije gostote  $\sigma$  znaša v primeru (3)  $\sigma = 5p$  ( $p$  pomeni razdaljo med plastema v mrežnem modelu), v primeru (4)  $\sigma = 10p$  in v primeru (5)  $\sigma = 20p$ . Pripadajoče ocene ekstrapolacijskih dolžin so po vrsti  $(l_i)_3 = (2.8 \pm 0.3)p$ ,  $(l_i)_4 = (5.6 \pm 0.6)p$  in  $(l_i)_5 = (11.0 \pm 1.1)p$ . Vidimo, da je ekstrapolacijska dolžina z upoštevanjem variacije gostote ob robu vzorca narasla za več kot red velikosti glede na primer (2). Vidimo tudi, da je  $l_i$  približno sorazmerna debelini površinske plasti  $2\sigma$ .

Zdaj obravnavajmo primera (6) in (7), v katerih spreminjamo vrednost skalarne parametra urejenosti  $\mathcal{S}$  tako, da ta v površinski plasti pade skoraj na nič (slika 4.2), pri tem pa ostane gostota snovi povsod v plasti nespremenjena. Na tak primer lahko naletimo, če nematik omoči "razurejujočo" površino, ki ga v tanki plasti stali v izotropno kapljevino. Tudi na meji med izotropno in anizotropno kapljevino pride do pojava notranjega sidranja, ki pa je še za skoraj red velikosti šibkejše od tistega, ki ga opazimo, če se ob robu vzorca spreminja le gostota. Tako zdaj za  $\sigma = 5p$  dobimo  $(l_i)_6 = (20 \pm 2)p$  in za  $\sigma = 10p$   $(l_i)_7 = (37 \pm 4)p$ . Spet opazimo, da velja  $l_i \propto \sigma$ .

Sorazmernost  $l_i \propto \sigma$  je pravzaprav pričakovana. Obravnavajmo interakcijo ene izmed molekul v površinski plasti nedeformiranega vzorca z njenimi prvimi sosedi in pri tem upoštevajmo, da se  $\rho$  in  $\mathcal{S}$  po plasteh spreminjata. Interakcijska energija takega sistema vsebuje kotno odvisni del, iz katerega je moč izluščiti izraz za gostoto jakosti notranjega sidranja. Ta vsebuje člene oblike  $\rho(\rho\mathcal{S})''$ ,  $\rho\rho''\mathcal{S}$  in  $\rho\mathcal{S}(\rho\mathcal{S})''$ , kjer pomeni črtica ' odvajanje v smeri ploskovne normale vzorca. Vidimo, da so vsi trije členi sorazmerni  $1/\sigma^2$ , ko vanje vstavimo eksplicitni odvisnosti za  $\rho$  (4.9) in  $\mathcal{S}$  (4.10). Celotno energijo sidranja dobimo z integracijo teh izrazov preko površinske plasti, katere debelina je sorazmerna  $\sigma$ , zato je končni rezultat za jakost sidranja sorazmeren  $1/\sigma$ . Od tod takoj sledi tudi sorazmernost  $l_i \propto \sigma$ .

Oglejmo si še primere (8), (9) in (10), kjer obravnavamo variaciji  $\rho$  in  $\mathcal{S}$  hkrati, pri čemer zdaj obe količini v površinski plasti padeta na majhno vrednost. Rezultati so zelo podobni tistim, ki smo jih dobili izključno s spreminjanjem  $\rho$ : za  $\sigma = 5p$  dobimo  $(l_i)_8 = (2.7 \pm 0.3)p$ , za  $\sigma = 10p$   $(l_i)_9 = (5.4 \pm 0.6)p$  in za  $\sigma = 20p$   $(l_i)_{10} = (10.8 \pm 1.1)p$ . Kot kaže, igra spreminjanje  $\mathcal{S}$  v energiji sidranja manjšo vlogo kot spreminjanje  $\rho$ .

V primerih (11), (12) in (13) so bile  $l_i$  izračunane za enake parametre kot v primerih (8), (9) in (10), le v enkrat debelejšem vzorcu. Ocene za  $l_i$  so zdaj v vseh primerih enake ocenam, dobljenim v tanjšem vzorcu, kar potrjuje, da gre pri sidranju za površinski pojav, pa tudi to, da mrežni model sam ne povzroča nikakršnega dodatnega urejanja v notranjosti plasti.

V zadnjem primeru (14) gre za nematik v stiku z urejujočo steno, ki ob robu vzorca poviša stopnjo urejenosti tekočega kristala. Ker zdaj površina nematika ni prosta, pustimo njegovo gostoto nespremenjeno. V takem primeru jakost sidranja za razliko od ostalih primerov naraste, in sicer dobimo  $(l_i)_{14} = (0.11 \pm 0.1)p$ . Tudi to je bilo pričakovati, saj jakost sidranja narašča z naraščajočim  $\mathcal{S}$ .

Z variacijo gostote in skalarnega parametra urejenosti smo tako v nekaterih primerih uspeli zmanjšati jakost sidranja na površini prostega nematika tudi za faktor 40. S povečevanjem razdalje  $\sigma$ , ki opredeljuje debelino površinske plasti, bi lahko jakost sidranja načeloma znižali poljubno, vendar dolžina  $\sigma$  v resnici ne sme biti prost parameter. Tako mora biti na primer pri variaciji parametra urejenosti  $\sigma$  reda nematske korelacijske dolžine. Podobno tudi pri profilu gostote  $\sigma$  ne sme biti poljubna, ampak je med drugim odvisna od temperature.

Poraja se vprašanje, katero dolžino postaviti za razdaljo  $p$  med plastmi v mrežnem modelu. V tretjem poglavju smo lahko za  $p$  vzeli kar dolžino molekule  $\rho_0$ , saj so tam spini  $\mathbf{n}$  dejansko predstavljali molekule, a pri absolutni ničli. Zdaj nimamo več opravka z idealno urejenim tekočim kristalom, saj velja  $T > 0$ . Da bi vseeno upravičili uporabo mrežnega modela s statičnimi spini, si za  $S < 1$  predstavljamo spine kot skupke nekaj (reda  $10^2$  [61]) molekul, ki so zaradi sil kratkega dosega v povprečju urejene v smer lokalnih direktorjev  $\mathbf{n}$ . Če si zamišljamo, da posamezni vektor  $\mathbf{n}$  dejansko predstavlja v grobem kockast skupek stotih molekul, lahko razdaljo med plastema v modelu ocenimo na  $\sqrt[3]{100} \approx 4.6$ . Potem se ekstrapolacijske dolžine notranjega sidranja približajo eksperimentalnim rezultatom (značilno  $l_i \gtrsim 100$  nm [12], lahko tudi manj [13]), čeprav je takrat površinska plast že tudi precej široka. Težava z interpretacijo spinov kot skupkov molekul pa je ta, da moramo v mrežnem modelu za vse molekule v posameznem skupku predpostaviti, da so enako oddaljene od površine, kar vsaj pri kockastih skupkih ne drži. Zaradi tovrstnih nejasnosti ima smisel predvsem relativna primerjava ekstrapolacijskih dolžin z vrednostjo, ki jo dobimo v primeru brez variacije  $\rho$  in  $\mathcal{S}$  [primer (2)]. Zadnji stolpec v tabeli 4.1 tako prikazuje razmerja  $l_i/(l_i)_2$ . Odprto ostaja tudi vprašanje, kaj je s trdnimi površinami, ki imajo urejujoč učinek in tako ob robu vzorca povečujejo stopnjo urejenosti, pa na njih vseeno ne izmerijo mikroskopske ekstrapolacijske dolžine.

Ena izmed pomanjkljivosti obravnavanega modela je še ta, da eksplicitno ne upošteva steričnih odbojnih interakcij zaradi medsebojnega dotikanja molekul. V dovolj gosti snovi povzročajo namreč te interakcije vzporedno urejanje molekul, kar tudi v odsotnosti anizotropnih disperzijskih (van der Waalsovih) sil lahko privede do nastanka nematske faze. Pričakovati je, da bi vpeljava anizotropnih steričnih interakcij zmanjšala efektivno anizotropijo disperzijskih interakcij, kar bi bilo enakovredno zmanjšanju parametra  $\varepsilon$ . To pa lahko znatno zmanjša tudi jakost sidranja in poveča  $l_i$ , kot je bilo mogoče razbrati že iz tabele 3.1.

## 5

# Sklep

---

To delo predstavlja osvetlitev dveh pojavov, ki spremljata urejanje nematskega tekočega kristala v tanki plasti ob površini: lokaliziranih elastičnih deformacij in pojava sidranja. Za njuno preučevanje smo razvili mikroskopski mrežni model, čigar glavni odliki sta njegova preprostost in to, da v notranjosti vzorca ne pride do dodatnega urejanja molekul zaradi njihove razporeditve v mrežo. Začeli smo z obravnavo nepopolnih medmolekulskih interakcij v bližini površine vzorca. Če so te prostorsko anizotropne, se zaradi njih v vzorcu pojavi notranje sidranje, ki v primeru ne premočne interakcijske anizotropije (parameter  $\varepsilon \leq 0.3$ ) ureja molekule homeotropno. Jakost tega sidranja lahko podamo z ekstrapolacijsko dolžino, ki je za  $\varepsilon \approx 0.3$  reda molekulske dolžine, hkrati pa je znano, da so eksperimentalne vrednosti vsaj stokrat večje. Izmerimo ga lahko tako, da dodamo zunanje magnetno polje in z njim povzročimo elastično deformacijo nematika. Deformiran direktorski profil je v tem primeru rezultat tekmovanja med urejujočim učinkom magnetnega polja in notranjim sidranjem. V stiku s steno deluje na nematik tudi zunanje sidranje, ki pa ponavadi ureja molekule v drugi smeri kot notranje. Če ti sidranji (ali katera koli tekmujoča pojava) različno hitro pojemata v notranjost vzorca, pride v plasti debeline nekaj molekul do deformacije nematika, katere amplituda pa ni zelo velika, čeprav raste s povečevanjem anizotropije dvodelčne interakcije (z rastočim  $\varepsilon$ ).

V izboljšani različici modela smo opustili začetno predpostavko idealnega nematskega reda ter v model vpeljali stopnjo urejenosti molekul in gostoto, ki se po vzorcu (zlasti ob njegovi površini) spreminjata. Ponovno smo ocenili jakost notranjega sidranja na meji med nematikom in njegovo paro, kjer se tako gostota kot stopnja urejenosti v površinski plasti močno spremenita. Jakost sidranja je v tem primeru občutno manjša kot v primeru ostro odrezanega vzorca in idealnega nematskega reda. Če je prehod med tekočo in plinasto fazo dovolj gladek, jo je mogoče zmanjšati za poljuben faktor. Pri še vedno dokaj ostru površinski plasti debeline 10 molekul je zmanjšanje približno desetkratno, s čimer eksperimentalnih vrednosti še ne dosežemo. Odprto vprašanje ostajajo tudi razmere ob trdni urejujoči steni: v tem primeru se jakost sidranja ne zmanjša, saj gostota ne pade na majhno vrednost, pa tudi stopnja urejenosti naraste, poleg tega pa lahko ob steni pride tudi do smektičnega urejanja molekul.

Vzrok za še vedno premočno sidranje je iskati v tem, da smo za modeliranje

nematika upoštevali le anizotropne van der Waalsove interakcije dolgega dosega, ne pa tudi kontaktnih steričnih interakcij, ki so prav tako pomembne pri tvorbi nematske faze. Slednje lahko upoštevamo posredno z znižanjem vrednosti parametra interakcijske anizotropije  $\varepsilon$ , s čimer je mogoče znatno znižati tudi jakost sidranja. V nadaljevanju dela pa bi vsekakor kazalo tudi neposredno upoštevati odbojne sile kratkega dosega, na primer z uporabo Gay-Berneove interakcije. Poleg tega bi se bilo za simulacijo gibanja molekul potrebno odreči mrežnemu približku in se problema lotiti s tehnikami molekularne dinamike ali pristopi vrste Monte Carlo. Kljub vsemu lahko ocenimo rezultate mrežnega modela kot zelo zadovoljive, saj lahko ta kljub svoji preprostosti kvalitativno opiše obnašanje vrste pojavov ob površini nematika.

# Literatura

---

- [1] G. P. Crawford in S. Žumer, *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks* (Taylor and Francis, London, 1996).
- [2] G. Skačej, *Ureditev tekočega kristala v tanki plasti: molekularna slika* (diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 1996).
- [3] G. Skačej, V. M. Pergamenschik, A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero in S. Žumer, *Phys. Rev. E* **56**, 571 (1997).
- [4] F. C. Frank, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [5] C. W. Oseen, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
- [6] H. Zöcher, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 945 (1933).
- [7] J. Nehring in A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **54**, 337 (1971).
- [8] S. Faetti in M. Nobili, *J. Phys. II (France)* **4**, 1617 (1994).
- [9] A. Rapini in M. Papoular, *J. Phys. (Paris) Colloque* **30**, C4-54 (1969).
- [10] G. P. Crawford, R. Ondris-Crawford, S. Žumer in J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1838 (1993).
- [11] P. G. de Gennes in J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [12] L. M. Blinov, A. Yu. Kabayenkov in A. A. Sonin, *Liq. Cryst.* **5**, 645 (1989).
- [13] H. Lambez-Dreyfus, D. Stoenescu, I. Dozov in Ph. Martinot-Lagarde, poster na Evropski konferenci o tekočih kristalih, Hersonissos 1999.
- [14] C. Oldano in G. Barbero, *Phys. Lett. A* **110**, 213 (1985).
- [15] V. M. Pergamenschik, *Phys. Rev. E* **48**, 1254 (1993).
- [16] S. Stallina in G. Vertogen, *Phys. Rev. E* **53**, 1692 (1996).
- [17] G. Barbero, A. Sparavigna in A. Strigazzi, *Nuovo Cimento* **12D**, 1259 (1990).
- [18] S. Faetti, *Phys. Rev. E* **49**, 4192 (1994) in **49**, 5332 (1994).
- [19] I. Dahl in A. de Meyere, *Liq. Cryst.* **18**, 683 (1995).
- [20] R. Barberi, G. Barbero, M. Giocondo in R. Moldovan, *Phys. Rev. E* **50**, 2093 (1994).
- [21] H. P. Hinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **148**, 197 (1987).
- [22] V. M. Pergamenschik, P. I. C. Teixeira in T. J. Sluckin, *Phys. Rev. E* **48**, 1265 (1993).
- [23] S. Faetti in M. Riccardi, *Nuovo Cimento* **17D**, 1019 (1995).
- [24] S. Faetti in M. Riccardi, *J. Phys. II (France)* **5**, 1165 (1995).
- [25] A. L. Alexe-Ionescu in G. Barbero, *Liq. Cryst.* **25**, 189 (1998).

- [26] H. Yokoyama, Phys. Rev. E **55**, 2938 (1997).
- [27] G. Barbero, L. R. Evangelista in S. Ponti, Phys. Rev. E **53**, 1256 (1996).
- [28] P. Galatola, C. Oldano, M. Rajteri in G. Barbero, Phys. Lett. A **210**, 101 (1996).
- [29] M. Rajteri, G. Barbero, P. Galatola, C. Oldano in S. Faetti, Phys. Rev. E **53**, 6093 (1996).
- [30] P. I. C. Teixeira, Phys. Rev. E **55**, 2876 (1997).
- [31] R. H. Fowler, Proc. R. Soc. London Ser. A **159**, 229 (1937).
- [32] M. C. J. M. Vissenberg, S. Stallinga in G. Vertogen, Phys. Rev. E **55**, 4367 (1997).
- [33] G. Skačej, A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero in S. Žumer, Phys. Rev. E **57**, 1780 (1998).
- [34] G. Barbero, C. Ferrero, T. Günzel, G. Skačej in S. Žumer, Phys. Rev. E **58**, 8024 (1998).
- [35] V. M. Pergamenschchik, Phys. Lett. A **243**, 167 (1997).
- [36] V. M. Pergamenschchik in S. Žumer, Phys. Rev. E **59**, R2531 (1999).
- [37] V. M. Pergamenschchik in S. Žumer, v pripravi.
- [38] J. C. Gay in B. J. Berne, J. Chem. Phys. **74**, 3316 (1981).
- [39] J. Stelzer, P. Galatola, G. Barbero in L. Longa, poster predstavljen na konferenci 25. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle, Freiburg 1996.
- [40] Z. Zhang, A. Chakrabarti, O. G. Mouritsen in M. J. Zuckermann, Phys. Rev. E **53**, 2461 (1996).
- [41] C. Rosenblatt, Phys. Rev. Lett. **53**, 791 (1984).
- [42] B. M. Ocko, Phys. Rev. Lett. **64**, 2160 (1990).
- [43] W. Maier in A. Saupe, Z. Naturforsch. A **14**, 882 (1959) in **15**, 287 (1960).
- [44] L. R. Evangelista in S. Ponti, Phys. Lett. A **197**, 55 (1995).
- [45] J. Stelzer, L. Longa in H. R. Trebin, J. Chem. Phys. **103**, 3098 (1995).
- [46] P. A. Lebwohl in G. Lasher, Phys. Rev. A **6**, 426 (1972).
- [47] L. F. Rull, Physica A **220**, 113 (1995).
- [48] Z. Bohte, *Numerične metode* (DMFA Ljubljana, 1991).
- [49] S. Ponti in L. R. Evangelista, Liq. Cryst. **20**, 105 (1996).
- [50] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero in A. G. Petrov, Phys. Rev. E **48**, R1631 (1993).
- [51] H. Yokoyama, S. Kobayashi in H. Kamei, J. Appl. Phys. **61**, 4501 (1987).
- [52] G. Barbero in G. Durand, J. Appl. Phys. **69**, 6968 (1991).
- [53] B. Jérôme, Rep. Progr. Phys. **54**, 391 (1991).
- [54] G. Vertogen, S. D. P. Flapper in C. Dullemond, J. Chem. Phys. **76**, 216 (1982).
- [55] G. Vertogen, Physica A **117**, 227 (1983).
- [56] G. Barbero, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **195**, 199 (1991).
- [57] M. M. Telo da Gama, Mol. Phys. **52**, 585 (1984) in Mol. Phys. **52**, 611 (1984).
- [58] J. H. Thurtell, M. M. Telo da Gama in K. E. Gubbins, Mol. Phys. **54**, 321 (1985).

- [59] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz in P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, 1974).
- [60] M. Nobili in G. Durand, *Phys. Rev. A* **46**, R6174 (1992).
- [61] C. Chiccoli, P. Pasini, F. Semeria, E. Berggren in C. Zannoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **266**, 241 (1995).



## Izjava

Izjavljam, da sem v magistrskem delu predstavil rezultate lastnega znanstveno-raziskovalnega dela.

V Ljubljani, 15. 9. 1999.

Gregor Skačej