

Fizika mehke snovi - seminar

Vpliv deformacije na relaksacije fluktuacij direktorja v nematskih tekočekristalnih elastomerih

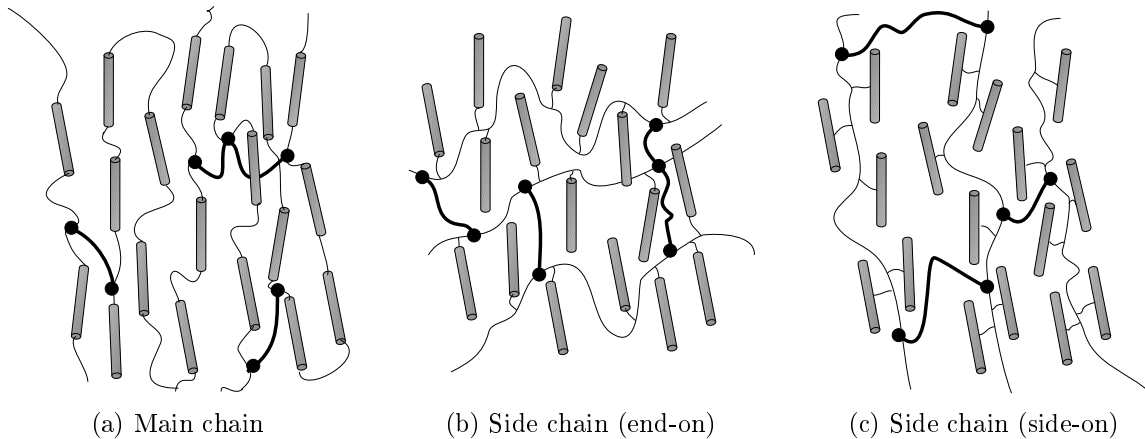
Andrej Petelin

September 2008

Sklopitev med nematskim redom in entropičnimi lastnostmi polimerne mreže dajo nematskim elastomerom zanimive in uporabne lastnosti. Zanimiv pojav, ki ga lahko opazimo v nematskih tekočekristalnih elastomerih, je t.i. mehka elastičnost, to je deformacija pri kateri pride do zvezne rotacije direktorja brez dovedenega dela. V seminarju so predstavljeni mehanizmi mehke elastičnosti, saj so ti pomembni za razumevanje relaksacij fluktuacij direktorja. Glavni del seminarja je izračun vpliva deformacije na relaksacijski čas fluktuacij direktorja. Prikazana je metoda za merjene relaksacijskih časov fluktuacij in predstavljenih je nekaj meritev, ki potrjujejo teoretične napovedi.

Kazalo

1	Uvod	1
2	Fizika nematskih elastomerov	2
2.1	Neoklasična teorija elastičnosti	2
2.2	Mehka elastičnost	4
2.3	Skoraj mehka elastičnost	6
2.4	Fenomenološki opis nematskih elastomerov	7
2.5	Kritična vrednost raztega	10
3	Fluktuacije direktorja v nematskih elastomerih	11
3.1	Amplitude fluktuacij	11
3.2	Dinamika fluktuacij	14
4	Fotonska korelacijska spektroskopija	15
4.1	Sipanje svetlobe na fluktuacijah direktorja	15
4.2	Sipalni eksperiment	16
4.3	Vpliv deformacije na relaksacije fluktuacij	17
4.3.1	Deformacija vzdolž direktorja	17
4.3.2	Deformacija prečno na direktor	19
5	Zaključek	21

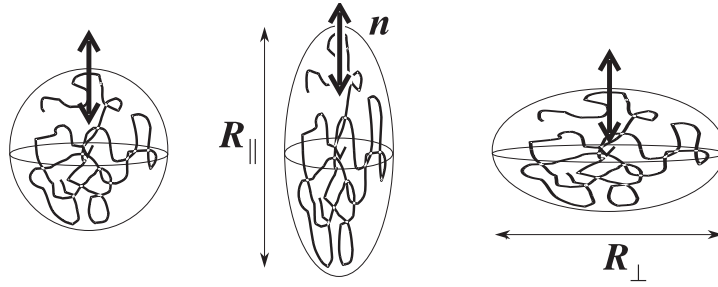


Slika 1: Shematski prikaz tekočokristalnega elastomera z različnimi načini vgradnje tekočokristalne molekule v polimerno verigo. Polimerne verige so med seboj povezane s prečnimi skupinami.

1 Uvod

Tekoči kristali imajo zaradi orientacijske urejenosti gradnikov zanimive in tudi uporabne lastnosti. V tekočokristalnih elastomerih so lastnosti navadnih tekočih kristalov (fazni prehod, vpliv orientacije urejenosti na zunanja polja) združene z elastičnimi lastnostmi trdne snovi. Sklopitev orientacijskega reda in entropičnega obnašanja elastomerov se odraža v zanimivih fizikalnih lastnostih, ki jih ne srečamo v drugih snoveh. Navadni elastomeri (gume) so sestavljeni iz dolgih verig polimerov, ki so med seboj prečno povezane (cross-linked), kar da elastomeru trdno obliko in elastičen odziv na razteg. V tekočokristalnih elastomerih pa so na polimerne verige pritrjene še t.i. mezogenske skupine, ki vzdržujejo tekočokristalni red. Mezogeni so lahko vgrajeni v verigi (main chain) ali pa so pritrjeni s strani (side chain), bodisi vzdolž, ali pa prečno na polimerno verigo (slika 1).

V seminarju bom predstavil nekaj osnovnih lastnosti nematskih tekočokristalnih elastomerov. Predstavil bom osnovno teorijo, ki opisuje idealne nematske tekočokristalne elastomere, pogledali pa si bomo tudi fenomenološki pristop in linearno teorijo deformacij elastomera. Podrobneje bom opisal proces mehke elastičnosti in skoraj-mehke elastičnosti, ki sta ključna procesa pri dinamiki fluktuacij direktorja. Glavni del seminarja predstavlja izračun vpliva deformacije na fluktuacije direktorja. Opisal bom metodo za merjenje relaksacijskih časov fluktuacij direktorja v nematikih - fotonska korelacijska spektroskopija in predstavil nekaj meritev relaksacijskih časov.



Slika 2: V tekočkristalnem main-chain in nekaterih side-chain elastomerih (slika 1 a, c) se polimerna veriga raztegne v smeri direktorja. Pri določenih side-chain (slika 1 b) elastomerih se lahko elastomer skrči vzdolž direktorja.

2 Fizika nematskih elastomerov

2.1 Neoklasična teorija elastičnosti

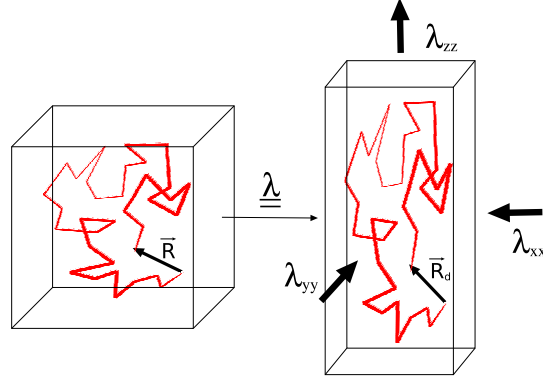
Teorija nematskih elastomerov (t.i. neoklasična teorija elastičnosti) je pravzaprav nadgradnja klasične teorije elastičnosti. Osnovni gradniki elastomerov so večinoma lahki ogljikovodiki, imenujemo jih monomeri, ki so preko aktivne skupine vezani v polimerne verige. Polimerne verige pa se preko vezavnega elementa vežejo druga na drugo. Osnova elastične teorije je seveda izračun proste energije polimerne verige, ki pa je lahko precej zahteven. Gaussova veriga je zelo enostaven model polimera, ki pa zelo dobro opiše fizikalne lastnosti polimerov. Karakterizacija polimernih verig z Gaussovim modelom nam omogoča splošnejši opis, v katerem natančna kemijska struktura monomerov ni pomembna. Nematski elastomeri združujejo orientacijski red nematskih tekočih kristalov in elastične lastnosti polimernih verig. Zaradi vsiljenega reda polimerna veriga ni več sferična, ampak je v smeri direktorja raztegnjena (skrčena), tako da se oblika polimerne verige preoblikuje v elipsoid (slika 2). Verjetnostna porazdelitev med začetkom in koncem verige (vektor \mathbf{R} povezuje začetek in konec verige) je še zmeraj gaussove oblike:

$$p(\mathbf{R}) = \left(\left(\frac{3}{2\pi L} \right)^3 \frac{1}{\text{Det}(\underline{\underline{\ell}})} \right)^{1/2} e^{-\frac{3}{2L} \mathbf{R} \cdot \underline{\underline{\ell}}^{-1} \cdot \mathbf{R}},$$

kjer predstavlja $\underline{\underline{\ell}}$ tenzor efektivne dolžine monomera, ki je po definiciji:

$$\ell_{ij} = \frac{3}{L} \langle R_i R_j \rangle. \quad (1)$$

Povprečna oblika polimerne molekule bo v smeri vzporedni direktorju drugačna kot v pravokotni smeri. V lastnem sistemu (direktor v smeri osi z) se zato tenzor zapiše kot diagonalna matrika z elementi $\lambda_{xx} = \lambda_{yy} = \ell_{\perp}$ in $\lambda_{zz} = \ell_{\parallel}$. V bolj splošni geometriji, kjer direktor ni v smeri osi z , pa se tenzor efektivne dolžine monomera in njegov inverz



Slika 3: Kos elastomera deformiramo v vseh smereh s faktorjem λ_{ii} . Tako deformacijo lahko opišemo s tenzorjem drugega ranga $\underline{\underline{\lambda}}$. Polimerni verigi se po deformaciji spremeni vektor, ki povezuje začetek in konec verige, tako da velja $\mathbf{R}_d = \underline{\underline{\lambda}}\mathbf{R}$.

izrazita kot:

$$\ell_{ij} = \ell_{\perp}\delta_{ij} + (\ell_{\parallel} - \ell_{\perp})n_in_j; \quad \ell_{ij}^{-1} = \frac{1}{\ell_{\perp}}\delta_{ij} + \left(\frac{1}{\ell_{\parallel}} - \frac{1}{\ell_{\perp}}\right)n_in_j, \quad (2)$$

kjer je \mathbf{n} smer direktorja. Na tem mestu uvedemo še parameter r , ki predstavlja anizotropijo nematskega polimera in je v direktni zvezi z parametrom urejenosti Q :

$$r = \ell_{\parallel}/\ell_{\perp} \approx 1 + \beta Q, \quad (3)$$

Tenzor $\underline{\underline{\ell}}$ bo v opisu tekočerkristalnih elastomerov predstavljal zvezo med nematskim redom in obliko polimerne verige. Izpeljava proste energije nematskega elastomera sledi izpeljavi proste energije navadnih elastomerov. Ko elastomer deformiramo (afina deformacija), se v smeri deformacije spremeni razdalja med začetno in končno točko polimernih verig (slika 3). Deformacijo opišemo s tenzorjem deformacije $\mathbf{R}_d = \underline{\underline{\lambda}}\mathbf{R}$. Pri izpeljavi proste energije posamezne deformirane verige moramo upoštevati, da se lahko smer direktorja in nematski red spremenita. Zato je tenzor efektivne dolžine (označimo ga z $\underline{\underline{\ell}}_d$) po deformaciji lahko drugačen kot pred deformacijo ($\underline{\underline{\ell}}_0$). Končni rezultat za gostoto proste energije nematskega elastomera se glasi [7]:

$$f = \frac{1}{2}\mu\text{Tr}(\underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\lambda}}^T \cdot \underline{\underline{\ell}}_d^{-1} \cdot \underline{\underline{\lambda}}) + \frac{1}{2}B(\text{Det}[\underline{\underline{\lambda}}] - 1)^2, \quad (4)$$

kjer je $\underline{\underline{\ell}}_0$ tenzor efektivne dolžine monomera pred deformacijo in $\underline{\underline{\ell}}_d$ tenzor dolžine efektivnega monomera po deformaciji. Drugi člen predstavlja odziv na spremembo volumna. Konstanta B je za elastomere zelo velika, zato so elastomeri tako kot tekočine dokaj nestisljivi, deformacija ki ohranja volumen pa je tista pri kateri velja $\text{Det}[\underline{\underline{\lambda}}] = 1$. Z enačbo lahko opišemo vse lastnosti tekočerkristalnih elastomerov. Strižne deformacije elastomera opisuje tenzor deformacije, orientacijo in velikost direktorja ter s tem povezano obliko nematskih polimernih molekul pa opišemo s tenzorjema $\underline{\underline{\ell}}_0$ in $\underline{\underline{\ell}}_d$. V nadaljevanju si bomo ogledali lastnost tekočerkristalnih elastomerov, ki jih bistveno razlikujejo od navadnih elastomerov in, ki bo vplivala na hitrost relaksacij fluktuacij. Gre za t.i. mehko elastičnost.

2.2 Mehka elastičnost

Poglejmo si najprej enostaven primer raztega prečno na smer direktorja v elastomerih z anizotropijo $r > 1$. Koordinatni sistem postavimo tako, da direktor kaže v smeri osi z , deformacijo λ pa izvršimo v smeri osi x . Dovolimo še deformacijo λ_{zz} v smeri z in deformacijo v smeri y , ki pa sledi iz zahteve po nestisljivosti. Tensor deformacije je v tem primeru:

$$\underline{\underline{\lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1/\lambda\lambda_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{pmatrix}.$$

Iz simetrijskih razlogov se lahko zgodi dvoje:

A) *Direktor ohrani isto smer.* Predpostavimo, da se nematski red Q po deformaciji ne spremeni, kar v splošnem seveda ni res. Na tem mestu želimo zgolj kvalitativno opisati lastnosti elastomera ob deformaciji, tako da je predpostavka dovolj dobra. Tensorja $\underline{\underline{\ell}}_0$ in $\underline{\underline{\ell}}_d$ sta zato pred in po deformaciji enaka in se okrajšata v izrazu za prosto energijo. Odziv elastomera na razteg je zato klasičen. Prosta energija deformacije se zapiše kot:

$$f_A = \frac{1}{2}\mu \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right).$$

C) *Direktor skoči v smeri raztega.* Sedaj je tenzor $\underline{\underline{\ell}}_d$ drugačen

$$\underline{\underline{\ell}}_d^{-1} = \begin{pmatrix} 1/\ell_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & 1/\ell_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\ell_{\perp} \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\ell}}_0 = \begin{pmatrix} \ell_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \ell_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \ell_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

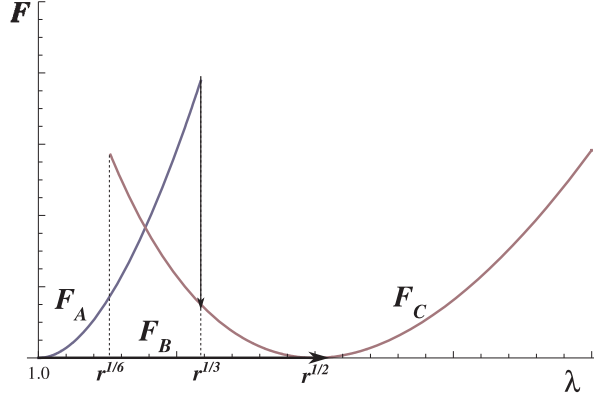
Izračun proste energije je še zmeraj trivialen, saj so vse matrike diagonalne. Izkaže se, da je pri dani deformaciji v smeri x optimalna deformacija v smeri z : $\lambda_{zz} = 1/\sqrt{\lambda\lambda_2}$, kjer je $\lambda_2 = \sqrt{r}$. Prosta energija za tako deformacijo je:

$$f_C = \frac{1}{2}\mu \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_2} \right)^2 + \frac{2\lambda_2}{\lambda} \right).$$

Vidimo, da je prosta energija tudi v tem primeru klasične oblike z minimumom pri λ_2 . Kar je bolj zanimivo je to, da ima prosta energija pri $\lambda = \lambda_2$ isto vrednost kot nedeformiran elastomer z direktorjem v prvotni smeri (slika 4). Pri deformaciji tega tipa se elastomer najprej obnaša klasično, pri določeni vrednosti raztega pa direktor nezvezno skoči v smer deformacije in s tem zniža prosto energijo. Takšni nezvezni prehodi so bili sicer opaženi [5], vendar je v večini realnih elastomerih odziv direktorja na deformacijo zvezne narave. Elastomer raje izbere pot B, pri kateri iz začetnega stanja (direktor v smeri z) zvezno preidemo v drugo (direktor v smeri deformacije), pri tem pa ne dovedemo nikakršnega dela - mehka elastičnost.

Bolj nazoren dokaz o obstoju mehke elastičnosti je hitro na dlani. Definirajmo deformacijo v obliki:

$$\underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{\ell}}_d^{1/2} \cdot \underline{\underline{W}}_{\alpha} \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2}, \quad (5)$$



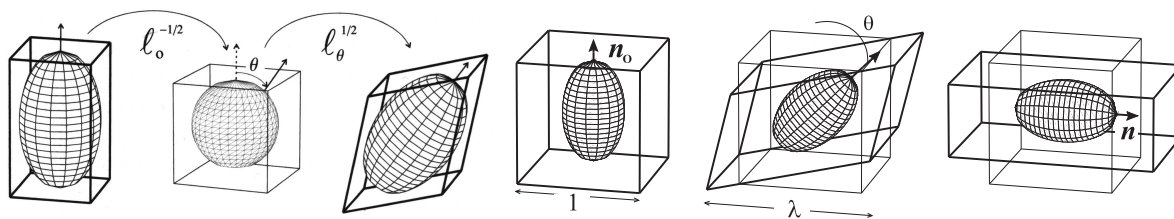
Slika 4: Shematski prikaz prostih energij f_A in f_C . Telo deformiramo v prečni smeri na direktor (krivulja F_A). Pri deformaciji $\lambda = r^{1/3}$ je elastomer deformiran do te mere, da postane oblika polimernih molekul izotropna, ne glede na nematski red. Stanje postane nestabilno, zato direktor obrne smer, kar zmanjša prosto energijo (krivulja F_C). Pot F_B nakazuje obstoj mehke elastičnosti.

kjer je $\underline{\underline{W}}_\alpha$ poljubna rotacija za kot α . Vstavimo to v enačbo 4 in dobimo:

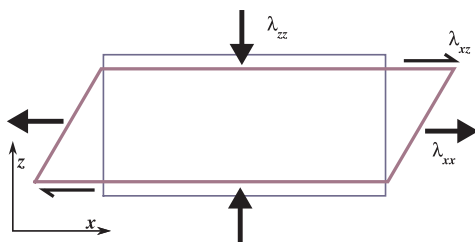
$$\begin{aligned} f_{el} &= \frac{1}{2}\mu \text{Tr} \left(\underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2} \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha^T \cdot \underline{\underline{\ell}}_d^{1/2} \cdot \underline{\underline{\ell}}_d^{-1} \cdot \underline{\underline{\ell}}_d^{1/2} \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2} \right) = \\ &= \frac{1}{2}\mu \text{Tr} \left(\underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2} \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha^T \cdot \underline{\underline{W}}_\alpha \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2} \right) = \\ &= \frac{1}{2}\mu \text{Tr} \left(\underline{\underline{\ell}}_0 \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2} \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2} \right) = \frac{3}{2}\mu = \text{const} \end{aligned}$$

Mehka elastičnost je možna! Zveza (enačba 5) je zelo splošna in nikakor ne omejuje oblike tenzorja efektivne dolžine po deformaciji. V resnici mora velikost parametra urejenosti Q ostati nespremenjena, vsakršna sprememba bi nam povečala prosto energijo. Tenzor $\underline{\underline{\ell}}_d$ je torej samo zarotiran tenzor $\underline{\underline{\ell}}_0$. Deformacija (enačba 5) zato predstavlja spremembo oblike elastomera, pri kateri pride do rotacije direktorja. Pozabimo sedaj na rotacijo $\underline{\underline{W}}_\alpha$, razumljivo je, da rotacija celotnega vzorca ne spremeni proste energije. Mehko elastičnost torej lahko dosežemo z deformacijo oblike $\underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{\ell}}_d^{1/2} \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2}$. Lastne vrednosti tenzorja efektivne dolžine so sorazmerne kvadratu velikosti polimerne molekule v dani smeri (enačba 1), velja namreč $\ell_{\parallel}/\ell_{\perp} = R_{\parallel}^2/R_{\perp}^2$. Lastne vrednosti $\underline{\underline{\ell}}_0^{1/2}$ so torej sorazmerne dimenzijam elipsoida. Deformacija tipa $\underline{\underline{\lambda}} = \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2}$ bo torej anizotropno obliko polimerne verige, ki jo opisuje tenzor $\underline{\underline{\ell}}_0$, preslikala v izotropno, sferično obliko. Deformacija $\underline{\underline{\ell}}_d^{1/2}$ pa iz izotropne oblike zopet ustvari isto anizotropno obliko v novi smeri direktorja (slika 5).

Celotna deformacija je torej kombinacija rotacij in strigov. Če želimo, da bo deformacija mehka, moramo dovoliti še strižno deformacijo λ_{xz} , medtem ko so vse ostale izvendiaagonalne elemente tenzorja lahko postavimo na nič (slika 6). Iz zahteve o nestisljivosti



Slika 5: Shematski prikaz rotacije direktorja med mehko deformacijo. Deformacijo, ki se obnaša mehko, si lahko predstavljamo kot dve zaporedni deformaciji. Elipsoid najprej skrčimo v sfero, nakar ga raztegnemo v novi smeri direktorja. Mehkost sistema je možna dokler se direktor popolnoma ne obrne v smer deformacije.



Slika 6: Elastomer obremenimo prečno na smer direktorja. Mehka elastičnost bo možna, če med raztezanjem dovolimo deformacijo λ_{xz} .

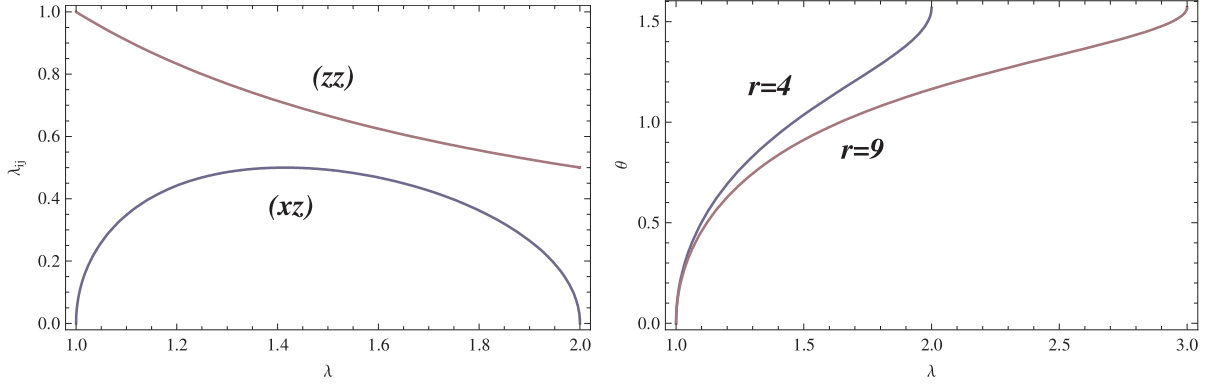
zopet sledi oblika deformacije v smeri y : $\lambda_{yy} = 1/\lambda\lambda_{zz}$. Deformacija mora biti oblike:

$$\underline{\underline{\lambda}} = \begin{pmatrix} \lambda & 0 & \lambda_{xz} \\ 0 & 1/\lambda\lambda_{zz} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{zz} \end{pmatrix}$$

Odvisnost λ_{xz} , λ_{zz} in zasuka direktorja θ pri mehki deformaciji je prikazana na sliki 7

2.3 Skoraj mehka elastičnost

V realnem elastomeru stvari vseeno niso tako idealne in deformacija ni popolnoma mehka. Eden izmed pogojev za mehko elastičnost je obstoj čiste izotropne faze. Ta je možna samo, če so polimerne verige popolnoma gibke, predvsem pa morajo biti gibke povezovalne skupine, ki vežejo verige skupaj. Nekoliko bolj toge in anizotropne vezi med povezovalnimi deli vsiljujejo svoj red tudi po prehodu v izotropno fazo in zato vplivajo na vrtenje direktorja. Drugi razlog, zakaj odziv na deformacijo v splošnem ni popolnoma mehek, pa je nehomogenost tenzorja efektivne dolžine monomera. V splošnem so v elastomeru polimerne verige naključno povezane med seboj, nekatere so zato bolj togo vpete, druge manj, tudi dolžina verig se spreminja. Verige polimerov imajo v splošnem različne lastnosti, tenzor $\underline{\underline{\ell}}^{(i)}$ je torej za vsako od verig drugačen. Razumljivo je, da bo deformacija $\underline{\underline{\ell}}_d^{1/2} \cdot \underline{\underline{\ell}}_0^{-1/2}$ mehka samo za tiste polimerne verige, katerih tenzor efektivne



Slika 7: Potek mehke deformacije ob raztegu λ_{xx} . Elastomer se deformira tako, da rotacijo direktorja (desna slika) kompenzira s strižno deformacijo λ_{xz} in λ_{zz} (leva slika).

dolžine monomera $\underline{\ell}^{(i)}$ je enak tenzorju, ki nastopa v izrazu za deformacijo: $\underline{\ell}_0 = \underline{\ell}^{(i)}$. Izkaže se, da se prosta energija nestisljivega elastomera izračuna kot povprečje po vseh verigah

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{2}\mu \left\langle \text{Tr} \left(\underline{\ell}_0^{(i)} \cdot \underline{\lambda}^T \cdot \underline{\ell}_d^{(i)-1} \cdot \underline{\lambda} \right) \right\rangle_i \\ &= \frac{1}{2}\mu \text{Tr} \left(\underline{\ell}_0 \cdot \underline{\lambda}^T \cdot \underline{\ell}_d^{-1} \cdot \underline{\lambda} \right) + \frac{1}{2}\mu \left(\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle - \frac{1}{\langle r \rangle} \right) \text{Tr} \left((\underline{\delta} - \mathbf{n}_0 \mathbf{n}_0) \cdot \underline{\lambda}^T \cdot \mathbf{n}_d \mathbf{n}_d \cdot \underline{\lambda} \right), \end{aligned}$$

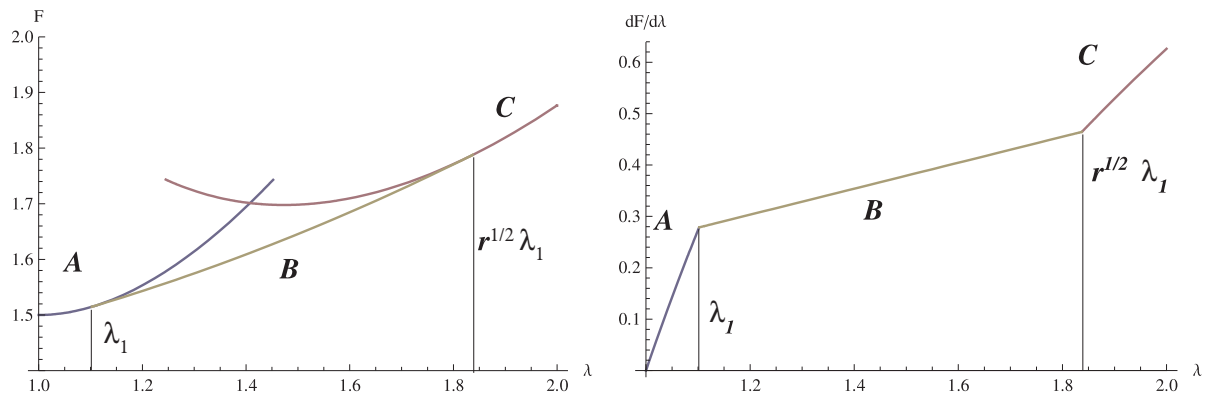
kjer je prvi člen enak kot v prosti energiji idealnega elastomera, samo da sedaj v tenzorjih efektivne dolžine monomera nastopa povprečna vrednost anizotropije $\langle r \rangle$. Zadnji člen pa predstavlja neidealni del, faktor

$$\alpha = \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle - \frac{1}{\langle r \rangle}$$

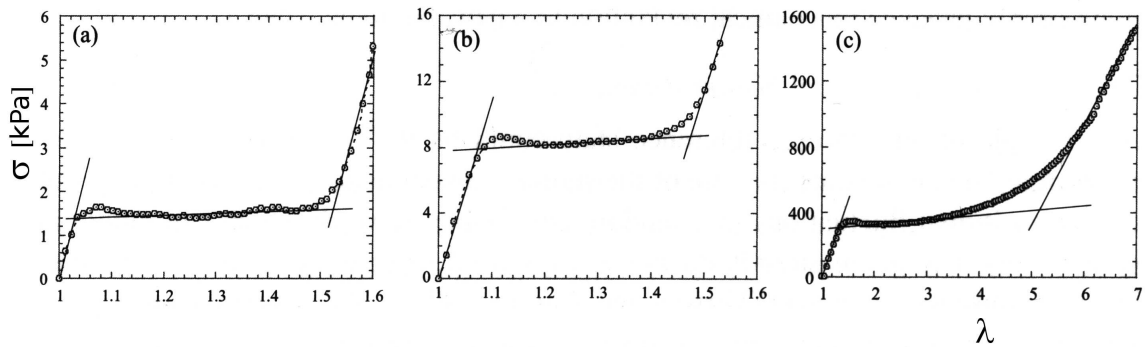
pa je mera za skoraj-mehko elastičnost. Izkaže se da gre sedaj odziv na deformacijo v treh korakih. V prvem koraku je odziv klasičen brez rotacije direktorja (območje A na sliki 8). Pri kritični vrednosti raztega λ_1 pa se direktor začne obračati v smer raztezanja in odziv je skoraj mehek (območje B). Ko je direktor popolnoma obrnjen v smeri deformacije, pa je odziv zopet klasičen (območje C), kar potrjujejo tudi meritve (slika 9).

2.4 Fenomenološki opis nematskih elastomerov

Neoklasična teorija dobro opiše večino lastnosti nematskih elastomerov. V nadaljevanju nas bodo predvsem zanimala fluktuacije direktorja, zato je lineariziran opis bolj primeren. Čeprav bi lahko razvili neoklasično prosto energijo za majhne deformacije, bi se s tem omejili na opis elastomerov, ki temelji na gaussovi verigi. Boljši pristop je razviti



Slika 8: Teoretična napoved obnašanja proste energije (levo) in odvoda proste energije (desno) neidealnega nematskega elastomera. Odziv lahko karakteriziramo v tri območja: A, B in C. V območju B je zaradi zvezne rotacije direktorja odziv na deformacijo skoraj mehke. V območjih A in C rotacije ni, odziv je klasičen [7].



Slika 9: Meritve sile v odvisnosti od raztezka [4, 1]. Vidimo, da je odziv na razteg zelo podoben teoretično napovedanemu (slika 8).

prosto energijo iz popolnoma fenomenološkega pristopa na osnovi simetrij in prostostnih stopenj. Uvedemo tenzor majhnih deformacij u_{ij} kot

$$\lambda_{ij} = \delta_{ij} + u_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j},$$

kjer je u_i vektor deformacije. V elastomehaniki nastopa v prosti energiji samo simetrični del tenzorja deformacij: $\tilde{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji})$, antisimetrični del tenzorja $u_{ij}^{(a)} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji})$ pa predstavlja rotacijo, ki jo lahko izrazimo z vektorjem rotacije $\boldsymbol{\Omega} = \frac{1}{2}\nabla \times \mathbf{u}$ in ne spremeni proste energije. V nematskih elastomerih ne smemo pozabiti, da relativne rotacije direktorja, glede na rotacijo mreže $\delta \mathbf{n}_\Omega - \delta \mathbf{n}_\omega = (\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}$ prispevajo k prosti energiji. Če upoštevamo simetrijo enoosnega elastičnega medija, se prosta energija razvita do kubičnega reda izraža kot [7]:

$$\begin{aligned} f &= C_1 (\mathbf{n} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \mathbf{n})^2 + 2C_2 \text{Tr}[\underline{\underline{\varepsilon}}] (\mathbf{n} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \mathbf{n}) + C_3 (\text{Tr}[\underline{\underline{\varepsilon}}])^2 + 2C_4 [\mathbf{n} \times \underline{\underline{\varepsilon}} \times \mathbf{n}]^2 + C_5 ([\mathbf{n} \times \underline{\underline{\varepsilon}}] \cdot \mathbf{n})^2 \\ &\quad + \text{sloplitveni člani:} \\ &\quad + \frac{1}{2}D_1 [(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}]^2 + \frac{1}{2}D_2 \mathbf{n} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot [(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}] \\ &\quad + \text{skloplitveni člani višjega reda:} \\ &\quad + \frac{1}{2}D_{22} [(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}] \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot [(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}] + \frac{1}{2}D_{33} [(\boldsymbol{\Omega} - \boldsymbol{\omega}) \times \mathbf{n}]^2 \cdot (\mathbf{n} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \mathbf{n}) \\ &\quad + \text{Frankova elastičnost:} \\ &\quad + \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \delta \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \delta \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \delta \mathbf{n})^2, \end{aligned}$$

kjer je $\underline{\underline{\varepsilon}}$ brezsleden, simetrični del tenzorja majhnih deformacij $\tilde{\underline{\underline{\varepsilon}}}$. V limiti popolne nestisljivosti $\text{Tr}\tilde{\underline{\underline{\varepsilon}}} = 0$, zato člena s C_2 in C_3 odpadeta. Za nadaljno obravnavo prepisimo zgornji izraz v preglednejšo obliko za deformacije, kjer je direktor v smeri osi z in ima majhne odmike v smeri x in y :

$$\begin{aligned} f &= C_1 \varepsilon_{zz}^2 + 2C_4 (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xy}^2) + 4C_5 (\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{yz}^2) \\ &\quad + \frac{1}{2}D_1 [(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x)^2 + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y)^2] \\ &\quad - D_2 [(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x) \varepsilon_{xz} + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y) \varepsilon_{yz}] \\ &\quad + \frac{1}{2}D_{22} [(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x)^2 \varepsilon_{xx} + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y)^2 \varepsilon_{yy} + 2(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x)(u_{yz}^{(a)} - \delta n_y) \varepsilon_{xy}] \quad (6) \\ &\quad + \frac{1}{2}D_{33} [(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x)^2 + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y)^2] \varepsilon_{zz} \\ &\quad + \frac{1}{2}K_1 (\nabla_x \delta n_x + \nabla_y \delta n_y)^2 + \frac{1}{2}K_2 (\nabla_x \delta n_y - \nabla_y \delta n_x)^2 + \frac{1}{2}K_3 [(\nabla_z \delta n_y)^2 + (\nabla_z \delta n_x)^2], \end{aligned}$$

Neoklasična teorija poda vrednosti skloplitvenih konstante, ki znašajo (izražene s parametrom r)

$$\begin{aligned} C_2 &= 0, \quad C_1 = 2C_4 = \mu, \quad C_5 = \frac{1}{8}\mu \frac{(r+1)^2}{r}, \\ D_1 &= \mu \frac{(r-1)^2}{r}, \quad D_2 = -\mu \frac{r^2-1}{r}, \quad D_{22} = -2\mu \frac{(r-1)}{r}, \quad D_{33} = 2\mu(r-1). \end{aligned}$$

2.5 Kritična vrednost raztega

V prejšnjem poglavju sem zgolj grafično prikazal rezultate neoklasične teorije pri opisu skoraj mehke elastičnosti. Videli smo, da pri prečnem raztegu pride do rotacije direktorja pri določeni vrednosti raztega λ_1 . Izračunajmo sedaj kritično vrednost raztega pri kateri pride do rotacije, saj se bo ta vrednost pokazala kot ključni parameter pri vplivu deformacije na relaksacije fluktuacij direktorja. Direktor naj bo v smeri osi z , razteg pa izvršimo v smeri osi x , iz zahteve po nestisljivosti velja $\varepsilon_{xx} = \varepsilon$, $\varepsilon_{yy} = -\varepsilon - \varepsilon_{zz}$, tako kot prej (slika 6) predpostavimo, da bo gradient vektorja deformacije potekal samo v smeri z ($u_{xz} \gg u_{zx}$, zato $\varepsilon_{xz} \approx \varepsilon_{zx} \approx \frac{1}{2}u_{xz}$) in da se lahko direktor zasuka samo v smeri x , vzemimo še približek $K_1 = K_2 = K_3 = K$, ter vzemimo zvezo, ki jo poda neoklasična teorija $C_1 = 2C_4 = \mu$, končno dobimo iz enačbe 6:

$$\begin{aligned} f \approx & 2\mu\varepsilon_{zz}^2 + 2\mu\varepsilon^2 + 2\mu\varepsilon\varepsilon_{zz} + C_5(u_{xz}^2) \\ & + \frac{1}{2}D_1\left(\frac{1}{2}u_{xz} - \theta\right)^2 - \frac{1}{2}D_2\left(\frac{1}{2}u_{xz} - \theta\right)u_{xz} \\ & + \frac{1}{2}D_{22}\left(\frac{1}{2}u_{xz} - \theta\right)^2\varepsilon + \frac{1}{2}D_{22}\left(\frac{1}{2}u_{xz} - \theta\right)^2\varepsilon_{zz} \\ & + \frac{1}{2}K(\nabla_z\theta)^2. \end{aligned}$$

Minimiziramo prosto energijo po parametrih u_{xz} , ε_{zz} , upoštevamo relevantne člene razvoja in dobimo zvezo za minimalno vrednost proste energije pri danem raztegu ε in danem zasuku direktorja θ :

$$F \approx \frac{3}{2}\mu\varepsilon^2 + \frac{1}{2}\theta^2 \left[\frac{8C_5D_1 - D_2^2}{8C_5 + D_1 - 2D_2} - \frac{(-8C_5 + D_2)^2(\frac{1}{2}D_{33} - D_{22})}{(8C_5 + D_1 - 2D_2)^2}\varepsilon \right] + \frac{1}{2}K(\nabla\theta)^2$$

Vidimo, da pri določeni kritični vrednosti raztega drugi člen v enačbi spremeni predznak

$$\varepsilon_c \approx \frac{(8C_5 + D_1 - 2D_2)(8C_5D_1 - D_2^2)}{(\frac{1}{2}D_{33} - D_{22})(-8C_5 + D_2)^2}. \quad (7)$$

Nad to vrednostjo je energijsko ugodneje, če pride do rotacije direktorja. V splošnem mehka elastičnost torej ni možna, možna je zgolj ob določeni kombinaciji sklopitvenih konstant D_1 , D_2 in C_5 . Prvi faktor v števcu enačbe 7 ne more biti nič, saj sta C_5 in D_1 pozitivni konstanti D_2 pa je za elastomere z anizotropijo $r > 0$ negativna [7]. Drugi člen $(8C_5D_1 - D_2^2)$ pa bi lahko bil enak 0. Če upoštevamo relativne zveze med konstantami, kot jih podaja neoklasična teorija lahko rezultat prepisemo v

$$\varepsilon_c \approx \frac{D_1C_5^R/C_5}{(\frac{1}{2}D_{33} - D_{22})},$$

kjer je $C_5^R = C_5 - \frac{D_2^2}{8D_1}$, vstavimo sedaj eksplicitne vrednosti konstant in dobimo:

$$C_5^R = C_5 - \frac{D_2^2}{8D_1} = 0$$

Res se izkaže da sklopitvene konstante, kot nam jih da neoklasična teorija, ustvarijo pogoj mehke elastičnosti. Konstanta C_5^R v fenomenološki reprezentaciji torej predstavlja mero za skoraj mehko elastičnost in se bo izkazala za pomembno mero tudi pri relaksacijskem času fluktuacij direktorja.

3 Fluktuacije direktorja v nematskih elastomerih

3.1 Amplitude fluktuacij

V optičnih eksperimentih, pri sipanju svetlobe, hitro odkrijemo, da smer direktorja v nematiku ni homogena, vedno nastopajo termične fluktuacije direktorja in tako je tudi v nematskih elastomerih. Zanimajo nas torej fluktuacije direktorja od ravnovesne lege

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}),$$

kjer izberemo koordinatni sistem tako, da povprečna smer direktorja kaže v smeri z : $\mathbf{n}_0 = (0, 0, 1)$. Prosta energija za majhne deformacije se v tem koordinatnem sistemu izrazi kot:

$$\begin{aligned} f = & C_1 \varepsilon_{zz}^2 + 2C_2 \text{Tr} [\underline{\underline{\tilde{\varepsilon}}}] \varepsilon_{zz} + C_3 (\text{Tr} [\underline{\underline{\tilde{\varepsilon}}}])^2 + 2C_4 (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xy}^2) + 4C_5 (\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{yz}^2) \\ & + \frac{1}{2} D_1 [(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x)^2 + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y)^2] \\ & - D_2 [(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x) \varepsilon_{xz} + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y) \varepsilon_{yz}] \\ & + \frac{1}{2} K_1 (\nabla_x \delta n_x + \nabla_y \delta n_y)^2 + \frac{1}{2} K_2 (\nabla_x \delta n_y - \nabla_y \delta n_x)^2 + \frac{1}{2} K_3 [(\nabla_z \delta n_y)^2 + (\nabla_z \delta n_x)^2], \end{aligned}$$

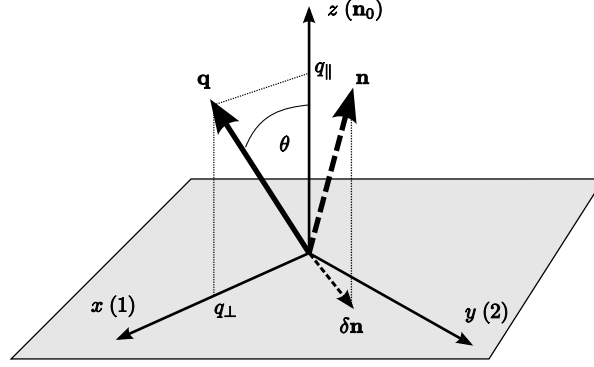
kjer je $u_{ij}^{(a)} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji})$ antisimetrični del tenzorja raztega $u_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_j} u_i$ in $\tilde{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji})$ simetrični del simetrični del $\varepsilon_{ij} = \tilde{\varepsilon}_{ij} - \frac{1}{3} \text{Tr} [\underline{\underline{\tilde{\varepsilon}}}] \delta_{ij}$ pa brezsledni del tenzorja. V limiti popolne nestisljivosti velja $\text{Tr} [\underline{\underline{\tilde{\varepsilon}}}] = 0$, zato lahko zanemarimo člene s C_2 and C_3 .

zanima nas kakšen je vpliv modulacije direktorja na prosto energijo v elastomeru, ki ni mehansko omejen, torej se lahko prosto deformira. Pravilni pristop pri iskanju optimalne deformacije za neenakomerno prostorsko porazdeljen vektor deformacije \mathbf{u} je Fourierova analiza. Vsaka od Fourierovih komponent mora zadostiti robnim pogojem $\mathbf{u} = 0$ na robovih oscilacij. Fourierove komponente za $\delta\mathbf{n}$ in \mathbf{u} zapišemo kot:

$$\delta\mathbf{n}_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \delta\mathbf{n}(\mathbf{r}); \quad \mathbf{u}_{\mathbf{q}} = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \delta\mathbf{u}(\mathbf{r});$$

med tem ko se elementi tenzorjem izražajo kot:

$$u_{ij}^{(a)} = -\frac{1}{2}(iq_j u_i - iq_i u_j); \quad \varepsilon_{ij} = -\frac{1}{2}(iq_j u_i + iq_i u_j); \quad \frac{\partial}{\partial x_j} n_i = -iq_j n_i;$$



Slika 10: Geometrija in oznake vektorjev za probelem sipanja svetlobe in fluktacij direktorja. Povprečna smer direktorja \mathbf{n}_0 je v smeri osi z , majhna deviacija od povprečne smeri je označena z $\delta\mathbf{n}$. Koordinatni sistem je obrnjen tako, da kaže os x v smeri projekcije valovnega (sipalnega) vektorja \mathbf{q} na ravnino xy

Prosta energija v Fourierovem prostoru se izrazi kot

$$\begin{aligned}
 F = & \left(C_1 q_z^2 + \frac{1}{8} (D_1 + 2D_2 + 8C_5) q_x^2 \right) |u_z(q)|^2 \\
 & + \left(2C_4 q_x^2 + \frac{1}{8} (D_1 - 2D_2 + 8C_5) q_z^2 \right) |u_x(q)|^2 + \left(C_5 - \frac{1}{8} D_1 \right) q_z q_x (u_z u_x^* + u_z^* u_x) \\
 & + \left(C_4 q_x^2 + \frac{1}{8} (D_1 - 2D_2 + 8C_5) q_z^2 \right) |u_y(q)|^2 \\
 & + \frac{1}{4} (D_1 + D_2) [i q_x (\delta n_x u_z^* - \delta n_x^* u_z)] \\
 & - \frac{1}{4} (D_1 - D_2) [i q_z (\delta n_x u_x^* - \delta n_x^* u_x + \delta n_y u_y^* - \delta n_y^* u_y)] \\
 & + \frac{1}{2} (D_1 + K_1 q_x^2 + K_3 q_z^2) |\delta n_x(q)|^2 + \frac{1}{2} (D_1 + K_2 q_x^2 + K_3 q_z^2) |\delta n_y(q)|^2,
 \end{aligned}$$

kjer je izbrani koordinatni sistem tak, kot je prikazan na sliki 10. Koordinata y je pravokotna na valovni vektor \mathbf{q} , ki ima zato samo x and z komponente. Zapisana prosta energija velja za splošne deformacije, tako direktorja, kot tudi strižne deformacije. Če najprej prepovemo fluktacije strižnih deformacij, torej na nek način predpostavimo, da pri fluktacijah direktorja polimerna mreža ostane zamrznjena, potem se prosta energija zapiše kot

$$F = \frac{1}{2} (D_1 + K_1 q_x^2 + K_3 q_z^2) |\delta n_x(q)|^2 + \frac{1}{2} (D_1 + K_2 q_x^2 + K_3 q_z^2) |\delta n_y(q)|^2$$

Izraz je zelo podoben sliki v navadnem nematiku, s to razliko da notranje elastično polje, ki ga ponazarja sklopitvena konstanta D_1 , predstavlja v navadnem nematiku vpliv zunanega polja. Natančnejši izračun pa pokaže, da je vpliv notranjega polja za določen tip fluktacij lahko precej manjši. Dovoliti moramo še deformacijo mreže, ki po rotaciji

3 Fluktucije direktorja v nematskih elastomerih

direktorja lahko ustvari optimalno deformacijo, torej tako, ki minimizira prosto energijo. Pri izračunu moramo upoštevati, da so nekatere oscilacije prepovedane, saj moramo upoštevati pogoj o ohranitvi volumna, ki pravi:

$$\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz} = 0 \rightarrow -iq_x u_x - iq_y u_y - iq_z u_z = 0,$$

Ker je zaradi izbire koordinatnega sistema $q_y = 0$, je pogoju zadoščeno če velja: $u_z = -\frac{q_x}{q_z} u_x$. Po malce daljšem računu se izkaže, da je prosta energija makroskopsko nedeformiranega in popolnoma fluktuirajočega elastomera v tem primeru podana z:

$$F_{eff} = \frac{1}{2} (M_x(\mathbf{q}) + K_1 q_x^2 + K_3 q_z^2) |\delta n_x(q)|^2 + \frac{1}{2} (M_y(\mathbf{q}) + K_2 q_x^2 + K_3 q_z^2) |\delta n_y(q)|^2$$

kjer predstavljata M_x in M_y efektivno notranje elastično polje in sta kombinaciji sklopitvenih konstant:

$$M_x(\mathbf{q}) = \frac{(8C_5 D_1 - D_2^2) (\tan^2 \theta - 1)^2 + (8C_1 D_1 + 16C_4 D_1) \tan^2 \theta}{(D_1 + 2D_2 + 8C_5) \tan^4 \theta + (8C_1 + 16C_4 - 16C_5 + 2D_1) \tan^2 \theta + (D_1 - 2D_2 + 8C_5)}$$

$$M_y(\mathbf{q}) = \frac{8C_4 D_1 \tan^2 \theta + (8C_5 D_1 - D_2^2)}{8C_4 \tan^2 \theta + (8C_5 + D_1 - 2D_2)}$$

kjer je kot θ kot med smerjo direktorja in vektorjem \mathbf{q} , kot je razvidno iz slike 10. Upoštevajmo še zvezo za mehko elastičnost

$$C_5^R = C_5 - D_2^2/8D_1 = 0,$$

in izrazimo konstante z vrednostmi, kot nam ji da neoklasična teorija:

$$M_x = 2\mu \frac{(r-1)^2 \tan^2 \theta}{(r + \tan^2 \theta)^2}$$

$$M_y = \mu \frac{(r-1)^2 \tan^2 \theta}{2r(\tan^2 \theta + r)}$$

Vidimo, da za določene \mathbf{q} lahko efektivno polje ničelno. Seveda, to velja samo za idealni elastomer, kjer je popolna mehka elastičnost možna. V neidealnem primeru, ko $C_5^R \neq 0$, efektivno notranje polje nikoli ni enako nič. Vseeno pa je zaradi zmožnosti elastomera, da ob fluktuciji direktorja poišče optimalno razporeditev strigov, notranje elastično polje manjše, kot bi bilo, če bi mreža ostala zamrznjena:

$$M \approx \frac{C_5^R D_1}{C_5} < D_1.$$

3.2 Dinamika fluktuacij

Dinamiko fluktuacij lahko obravnavamo podobno kot v navadnih tekočih nematikih, kjer so orientacijske fluktuacije direktorja sklopljene s hitrostjo tekočine preko viskoznosti in so nadkritično dušene. Za fluktuacije z majnim q (oscilacije, ki potekajo na dolgi skali) lahko relaksacijo opišemo z makroskopskimi enačbami nematodinamike. Relaksacijski čas v navadnem nematiku je podan z [2]:

$$\frac{1}{\tau_\alpha(\mathbf{q})} = \frac{K_3 q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2}{\eta_\alpha(\mathbf{q})},$$

$$\eta_1(\mathbf{q}) = \gamma_1 - \frac{q_{\parallel}^2 \alpha_2^2}{q_{\perp}^4 \eta_b + q_{\perp}^2 q_{\parallel}^2 (\alpha_1 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5) + q_{\parallel}^2 \eta_c}$$

$$\eta_2(\mathbf{q}) = \gamma_1 - \frac{\left(q_{\perp}^2 \alpha_3 - q_{\parallel}^2 \alpha_2\right)^2}{q_{\perp}^2 \eta_a + q_{\parallel}^2 \eta_c}$$

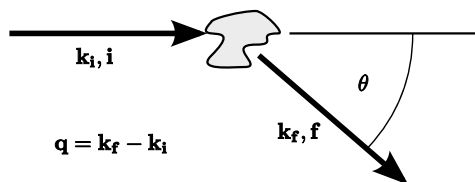
kjer so koeficienti $\eta_a \eta_b$ in η_c Miesowiczove viskoznosti, ki se izražajo z Lesliejevimi, η_α je reducirana viskoznost. Tok tekočine, ki ga inducira rotacija direktorja zmanjša rotacijsko viskoznost γ_1 . V nematskem elastomeru je slika podobna. Relaksacijski čas se izraža kot

$$\frac{1}{\tau_\alpha(\mathbf{q})} = \frac{K_3 q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2 + M_\alpha(\mathbf{q})}{\eta_\alpha^{LCE}(\mathbf{q})},$$

kjer je sedaj viskoznost $\eta_\alpha^{LCE}(\mathbf{q})$ drugačna. Popolnoma idealna neviskozna polimerna mreža na rotacijo direktorja deluje samo z navorom, ki je posledica sklopitve med direktorjem in mrežo. Dodatnega trenja ne bi bilo, zato bi bila izmerjena viskoznost $\eta \approx \gamma_1$. γ_1 predstavlja rotacijsko viskoznost mezogenov, ki bi jo izmerili, če ne bi bili vpeti v mrežo. Meritve pa nasprotno kažejo, da je efektivna viskoznost bistveno večja [6], to je seveda posledica vpetosti v mrežo in s tem povezane disipacije. Viskoznost nematskega elastomera η_α^{LCE} lahko torej izrazimo kot:

$$\eta_\alpha^{LCE}(\mathbf{q}) = \gamma_1 + \eta_m \approx \eta_m$$

kjer η_m predstavlja viskoznost, ki je posledica relaksacijskih procesov polimerne mreže. Posledično viskoznost v nematskih elastomerih ni več odvisna od \mathbf{q} . Eksperimenti statičnega in dinamičnega sipanja svetlobe niso pokazali bistvenih q odvisnosti, zato lahko mirno privzamemo da je efektivna rotacijska viskoznost zgolj posledica relaksacij povezanih s polimerno mrežo [6]. Tipične eksperimentalne vrednosti relaksacijskih časov v elastomerih so $1/\tau \approx 100$ Hz. Ni popolnoma jasno, ali so pri teh frekvencah oscilacij elastična stanja $\mathbf{u}(\mathbf{q})$ sploh lahko vzbujena. V primeru, da so fluktuacije prehitre in deformacija mreže ne more več slediti optimalni, mehki deformaciji bi morali pisati $M_\alpha = D_1$. Resnica morda leži nekje vmes, vseeno pa meritve, kot bomo videli, potrjujejo, da pri fluktuacijah direktorja mehkost sistema igra vlogo, in na ta način res zniža efektivno polje $M_\alpha < D_1$.



Slika 11: Shematski prikaz sipanja svetlobe. Polarizacija vpadnega vala je \mathbf{i} sipano valovanje ima polarizacijo \mathbf{f} , sipalni vektor pa je podan kot razlika vpadnega in sipanega valovnega vektorja.

4 Fotonska korelacijska spektroskopija

Fotonska korelacijska spektroskopija je metoda za preučevanje dinamičnih lastnosti tekočin in plinov. Predvsem se uporablja za določanje velikosti mikroskopskih delcev v tekočinah, uporabna pa je med drugim tudi za opazovanje relaksacijskih procesov pri termičnih fluktuacijah direktorja v nematskih tekočih kristalih. V tem poglavju bom predstavil metodo predvsem z vidika meritev fluktuacij, prikazal bom, kako lahko iz meritev relaksacijskih časov nekaj povemo o opazovanem sistemu.

4.1 Sipanje svetlobe na fluktuacijah direktorja

Osnova fotonske korelacijske spektroskopije je opazovanje dinamičnih lastnosti sipane svetlobe, ki nosi informacijo o dinamiki opazovanega sistema. Popolnoma homogen sistem sipa svetlobo samo v smeri vpadnega valovanja. Sipanje svetlobe v drugih smereh je možno na fluktuacijah gostote, fluktuacijah koncentracije v večkomponentnih sistemih, ali pa, kot bomo videli, na fluktuacijah direktorja v nematskih sistemih.

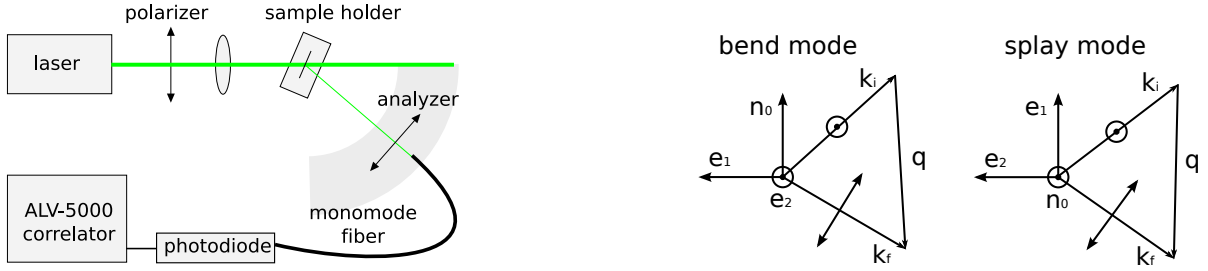
Nematski sistemi so dvolomni, zato je sipana svetloba posledica fluktuacij dielektričnega tenzorja, ki ga lahko za poljubno smer direktorja \mathbf{n} zapišemo kot

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{\perp} \delta_{ij} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) n_i n_j.$$

V splošnem je izračun sipalnega preseka za sipanje svetlobe v anizotropnem mediju precej težaven. Poenostavljena analiza, t.i. Rayleigh-Gans-Debye (RGD) aproksimacija, velja v primeru, ko je anizotropija majhna $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \ll 1$, kar v tekočih kristalih ni vedno res. Vseeno se ta aproksimacija precej pogosto uporablja v interpretaciji rezultatov sipanja svetlobe v nematikih. Rezultat aproksimacije je sledeči diferencialni presek za sipanje s sipalnim vektorjem \mathbf{q} [2]:

$$R = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \left(\frac{\pi \epsilon_a}{\lambda_0^2} \right)^2 \left(\langle |\delta n_1(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_1 f_z + i_z f_1)^2 + \langle |\delta n_2(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_2 f_z + i_z f_2)^2 \right),$$

kjer z in f označim projekcije polarizacije vpadne svetlobe in sipane svetlobe na osi z , e_1 in e_2 (glej sliko) in $\langle \rangle$ predstavlja termično povprečje. Povprečje fluktuacije direktorja za dani \mathbf{q} dobimo iz proste energije nematika z uporabo ekviparticijskega teorema.



Slika 12: Shematski prikaz eksperimenta. Ob primerni izbiri geometrije se lahko omejimo samo na opazovanje fluktuacij določenega tipa (bend, splay)

Uporabimo že izračunano zvezo

$$\langle |\delta n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle = V k_B T \frac{1}{K_3 q_{\parallel}^2 + K_\alpha q_{\perp}^2 + M_\alpha(\mathbf{q})},$$

kjer je $\alpha = 1, 2$ in sta q_{\parallel} in q_{\perp} projekciji valovnega vektorja na z os (smer direktorja) in na xy ravnino (glej sliko 10). Rezultat nam poda intenziteto sipane svetlobe z danim sipalnim vektorjem \mathbf{q} . Seveda pa intenziteta svetlobe niha okoli povprečne vrednosti, saj fluktuacije direktorja niso statične.

4.2 Sipalni eksperiment

Relaksacije fluktuacij prispevajo k dinamičnemu delu intenzitete sipane svetlobe. Osnovna shema eksperimenta s katerim dinamični del fluktuacij merimo je prikazan na sliki 12. Experiment sestoji iz izvora laserske svetlobe, polarizatorja, analizatorja, detektorja in korelatorja. Na detektorju merimo intenziteto sipane svetlobe, ki je sestavljena iz statičnega (I_s) in dinamičnega dela (I_d). S pomočjo korelatorja izračunamo korelacijsko funkcijo g_2 definirano kot:

$$g_2(t) = \frac{\langle I_q(0) I_q(t) \rangle}{\langle I_q(0) \rangle^2}$$

Funkcijo g_2 lahko izrazimo z avtokorelacijsko funkcijo g_1 s t.i. generalizirano Siegertovo relacijo [3] :

$$g_2(t) \approx 1 + \alpha^2 g_1^2(t) + 2\alpha(1 - \alpha) g_1(t), \quad (8)$$

kjer je $\alpha = \langle I_d \rangle / \langle I_s + I_d \rangle$ delež dinamičnega dela v sipani svetlobi. Funkcija g_1 pa je v primeru sipanja na fluktuacijah direktorja podana z:

$$g_1(t) = I_0 \left(\frac{\pi \epsilon_a}{\lambda_0^2} \right)^2 \sum_{\alpha=1,2} (\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_\alpha f_z + i_z f_\alpha)^2) e^{-\frac{t}{\tau_\alpha(\mathbf{q})}}.$$

S pomočjo izbire geometrije sipanja (slika 12) se lahko omejimo na opazovanje sipane svetlobe samo na določenih modih fluktuacij direktorja (upogib, oz. *bend mode* in pahljača, oz. *splay mode*). Avtokorelacijska funkcija bo torej oblike

$$g_1(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau_\alpha(\mathbf{q})}}.$$

Na podlagi meritve korelacijske funkcije g_2 lahko s pomočjo prilagajanja Siegertove relacije (enačba 8) meritvam določimo relaksacijski čas, ki ustreza posameznem modu. Meritve relaksacij v polimernih mrežah kažejo na širok spekter relaksacijskih časov. V tem primeru je avtokorelacijska funkcija podana z reztegnjeno eksponentno funkcijo, t.i. Williams Wats funkcijo:

$$g_1(t) \approx e^{-\left(\frac{t}{\tau_{WW}}\right)^\beta}$$

Eksperiment nam torej poda zgolj povprečen relaksacijski čas, ki je podan z

$$\langle \tau \rangle = \tau_{WW} \frac{\Gamma(1/\beta)}{\beta},$$

kjer je Γ Gamma funkcija, parameter $0 < \beta \leq 1$ pa nam pove, kako širok je spekter relaksacij v opazovanem sistemu. V elastomerih so tipične vrednosti $\beta \approx 0.5$, medtem ko na primer meritve raztopine nematskih polimerov kažejo vrednostu $\beta \approx 0.9$, ki so bližje idealni $\beta = 1$.

4.3 Vpliv deformacije na relaksacije fluktuacij

Poglejmo sedaj kakšen je vpliv na fluktuacije direktorja pri vsiljeni zunanji deformaciji elastomera. Omejili se bomo na dva tipa deformacij: razteg vzdolž, ali pa prečno na direktor. Pri deformaciji vzdolž direktorja pričakujemo, da bodo relaksacije vedno hitrejše, zaradi povečanja notranjega polja. Pri deformaciji prečno na direktor pa pričakujemo upočasnitev relaksacij. Seveda predpostavimo, da imamo opraviti z neidealnim elastomerom, kjer prave mehke elastičnosti ni. Pri raztegu prečno na direktor do rotacije direktorja ne pride, to se zgodi šele pri mejni vrednosti raztega, ki je izračunana v poglavju 2.4.

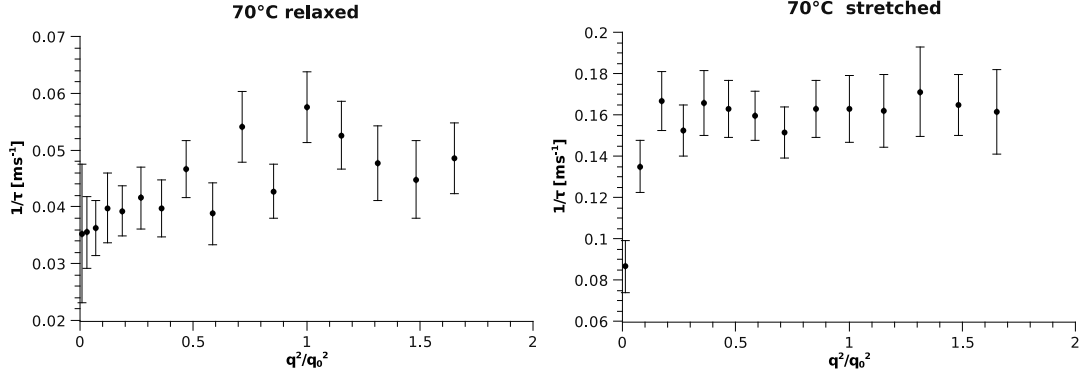
4.3.1 Deformacija vzdolž direktorja

Oglejmo si najprej vpliv raztega vzdolž direktorja. Zapišimo v enačbi 6 $\varepsilon_{zz} \rightarrow \varepsilon_{zz} + \varepsilon$, $\varepsilon_{xx} \rightarrow \varepsilon_{xx} - \varepsilon/2$ ter $\varepsilon_{yy} \rightarrow \varepsilon_{yy} - \varepsilon/2$ in dobimo

$$\begin{aligned} f = & C_1 (\varepsilon_{zz}^2 + 2\varepsilon_{zz}\varepsilon) + 2C_4 (\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + 2\varepsilon_{xy}^2 + \varepsilon_{xx}\varepsilon + \varepsilon_{yy}\varepsilon) + 4C_5 (\varepsilon_{xz}^2 + \varepsilon_{yz}^2) \\ & + \frac{1}{2} \left(D_1 + \left(D_{33} - \frac{1}{2}D_{22} \right) \varepsilon \right) \left[(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x)^2 + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y)^2 \right] \\ & - D_2 \left[(u_{xz}^{(a)} - \delta n_x) \varepsilon_{xz} + (u_{yz}^{(a)} - \delta n_y) \varepsilon_{yz} \right] \\ & + \frac{1}{2}K_1 (\nabla_x \delta n_x + \nabla_y \delta n_y)^2 + \frac{1}{2}K_2 (\nabla_x \delta n_y - \nabla_y \delta n_x)^2 + \frac{1}{2}K_3 \left[(\nabla_z \delta n_y)^2 + (\nabla_z \delta n_x)^2 \right], \end{aligned}$$

Pri prehodu v Fourierov prostor linearni členi tipa $C_j \varepsilon \varepsilon_{ii}$ prispevajo samo pri $\mathbf{q} = 0$. Ker nas zanimajo fluktuacije pri $\mathbf{q} \neq 0$ jih lahko mirno izpustimo. Rezultat, ki ga dobimo, je zato identičen tistemu brez vsiljene deformacije, če naredimo substitucijo $D_1 \rightarrow D'_1 = D_1 + (D_{33} - \frac{1}{2}D_{22}) \varepsilon = D_1 + k\varepsilon$.

4 Fotonska korelacijska spektroskopija



Slika 13: Meritev relaksacijskega časa v odvisnosti od sipalnega kota ne kaže močne q^2 odvisnosti, dokaz, da je notranje polje res prevladuje nad Frankovo elastičnostjo.

Pri eksperimentu običajno opazujemo enega od načinov: pahljača (splay mode), oz. upogib (bend mode). V pahljačastem načinu je relaksacijski čas podan z

$$\frac{1}{\tau_{splay}} = \frac{K_1 q^2 + \frac{(8C_5 - D_2^2/D_1')D_1'}{8C_5 + D_1' + 2D_2}}{\eta_{eff}} \approx \frac{K_3 q^2 + \frac{\alpha D_1 + k\varepsilon}{1 + D_1/(8C_5) + D_2/(4C_5)}}{\eta_{eff}}$$

V upogibu pa

$$\frac{1}{\tau_{bend}} = \frac{K_3 q^2 + \frac{(8C_5 - D_2^2/D_1')D_1'}{8C_5 + D_1' - 2D_2}}{\eta_{eff}} \approx \frac{K_3 q^2 + \frac{\alpha D_1 + k\varepsilon}{1 + D_1/(8C_5) - D_2/(4C_5)}}{\eta_{eff}}$$

kjer je $\alpha = (C_5 - D_2^2/8D_1)/C_5 = C_5^R/C_5$ parameter skoraj-mehke elastičnosti in je tipično reda velikosti $\alpha \approx 0.1$. V elastomerih je zaradi močnega notranjega polja ($D_1 \approx \mu \approx 10^5 \text{Pa}$), vpliv Frankove elastičnosti ($K = 10^{-11} \text{N}$) šibek, saj velja za tipične vrednosti sipalnega vektorja $q \approx 10^6 \text{m}^{-1}$, kot jih lahko opazujemo v sipalnem eksperimentu:

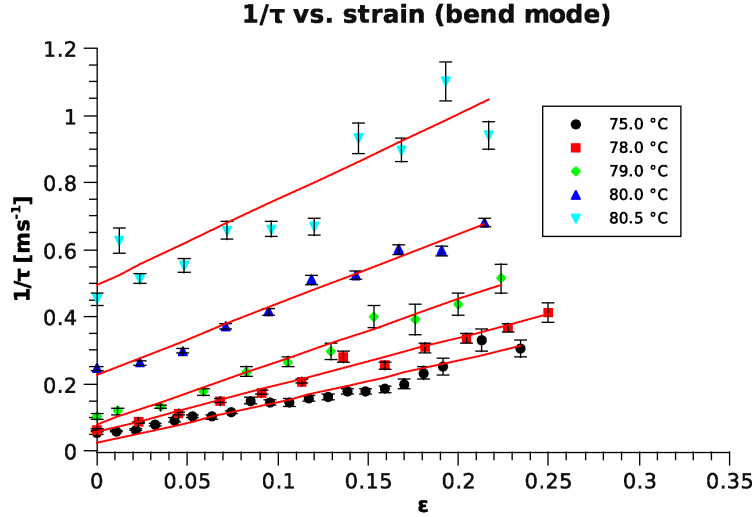
$$\frac{K_1 q^2}{\eta_{eff}} \ll \frac{D_1}{\eta_{eff}}$$

zato ni presenetljivo, da meritve ne kažejo q^2 odvisnosti, kot je razvidno iz slike 13.

Po drugi strani pa se kaže močna linearna odvisnost relaksacijskih časov od deformacije ε , kar je popolnoma v skladu s teorijo, kot je razvidno iz slike 14. Če bi namreč držalo dejstvo, da je polimerna mreža ob fluktuacijah direktorja zamrznjena, bi bila izmerjena hitrost relaksacij

$$\frac{1}{\tau} = \frac{K_3 q^2 + D_1 + k\varepsilon}{\eta_{eff}}.$$

k istega reda velikosti kot D_1 , zato bi pri raztežku za $\varepsilon \approx 0.2$ hitrost relaksacij narasla za $\approx 20\%$. Meritve temu nasprotujejo, saj pri teh raztežkih hitrosti relaksacij narastejo tudi za $\approx 400\%$. Očitno je, da so relaksacije počasnejše zaradi vpliva mehkih deformacij.



Slika 14: Meritev relaksacijskega časa v odvisnosti od raztega kaže na linearno odvisnost, kar je v skladu s teorijo

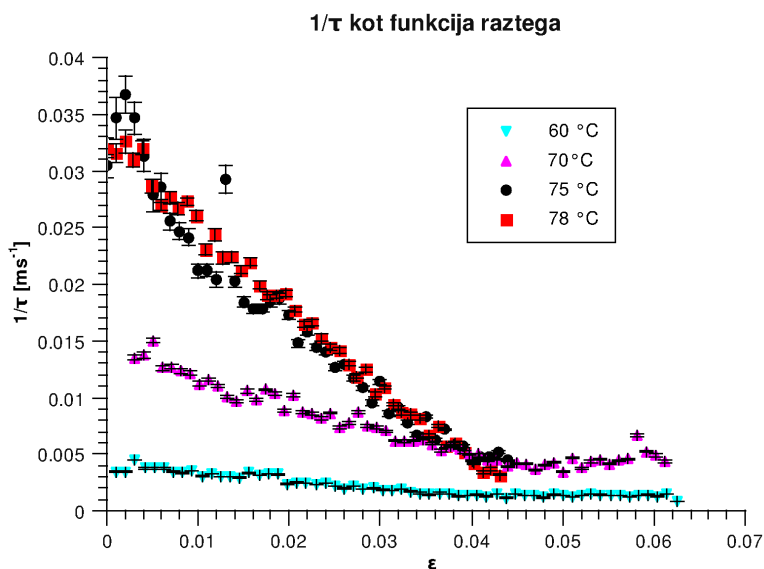
4.3.2 Deformacija prečno na direktor

V eksperimentu zopet opazujemo obe enostavni geometriji, pahljačo in upogib. V pahljačastem načinu opazujemo fluktuacije δn_x , razteg prečno na direktor pa izvršimo v smeri x , torej $\varepsilon_{xx} \rightarrow \varepsilon_{xx} + \varepsilon$, $\varepsilon_{yy} \rightarrow \varepsilon_{yy} - \varepsilon/2$ ter $\varepsilon_{zz} \rightarrow \varepsilon_{zz} - \varepsilon/2$. Pri opazovanju upogiba pa opazujemo fluktuacije δn_y , razteg prečno na direktor pa izvršimo v smeri y . Po analogiji iz prejšnjega primera lahko hitro pokažemo, da so relaksacijski časi za tak tip deformacije v pahljačastem načinu podani enako kot prej, vendar moramo tokrat upoštevati substitucijo $D_1 \rightarrow D'_1 = D_1 - (\frac{1}{2}D_{33} - D_{22})\varepsilon = D_1 - k'\varepsilon$, Rezultata sta torej:

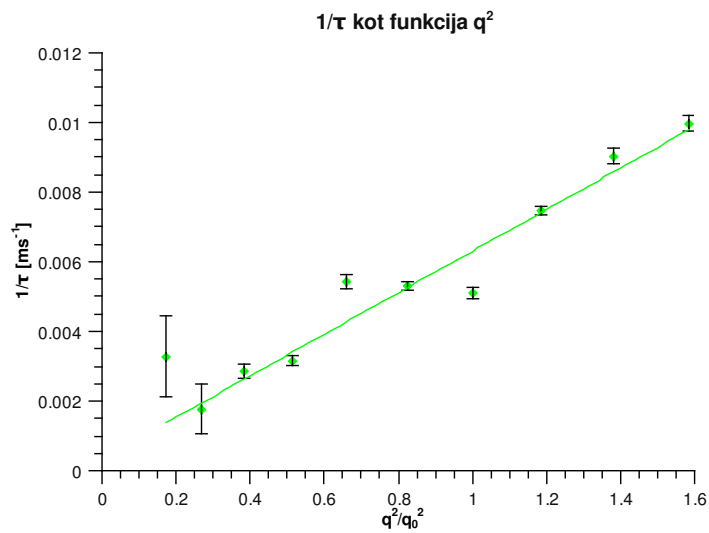
$$\frac{1}{\tau_{splay}} \approx \frac{K_1 q^2 + \frac{\alpha D_1 - k'\varepsilon}{1 + D_1/(8C_5) + D_2/(4C_5)}}{\eta_{eff}},$$

$$\frac{1}{\tau_{bend}} \approx \frac{K_1 q^2 + \frac{\alpha D_1 - k'\varepsilon}{1 + D_1/(8C_5) - D_2/(4C_5)}}{\eta_{eff}}.$$

Pri raztezanju prečno na direktor se hitrost relaksacij upočasuje in doseže minimum pri $1/\tau = Kq^2/\eta_{eff}$ pri raztegu $\varepsilon_c = \alpha D_1 / (\frac{1}{2}D_{33} - D_{22})$. Kritični raztezek je identičen tistemu dobljenem v poglavju 2.5. Meritve potrjujejo linearno padanje hitrosti relaksacij pri prečnem raztegu do kritične vrednosti (slika 15). Mejni raztezek je res majhen, kar zopet potrjuje da so pri procesu relaksacij prisotne mehke deformacije. Pri kritičnem raztezkju tudi opazimo q^2 odvisnost izmerjenih relaksacijskih časov, kar kaže na to, da je efektivno polje pri kritičnem raztezkju popolnoma izničeno, in so relaksacije zgolj posledica Frankove elastičnosti (slika 16).



Slika 15: Meritve relaksacijskih časov pri raztegu prečno na direktor. Potrjujejo domnevo o linearnosti, razberemo lahko tudi mejno vrednost raztezka, pri katerem doseže hitrost relaksacij svoj minimum.



Slika 16: Pri mejnem raztezu vpliva notranjega polja na fluktuacije ni več, ostane zgolj Frankov prispevek, kar lahko vidimo kot izrazito odvisnost od vektorja q .

5 Zaključek

V seminarju sem predstavil fiziko nematskih tekočokristalnih elastomerov. Razložili sem pojav mehke elastičnosti, kjer pri raztegu elastomera v smeri pravokotno na smer direktorja pride do rotacije direktorja. Razteg elastomera je možen brez vložnega dela. Videli smo, da je v splošnem mehka elastičnost težko dosegljiva. Pogoji za mehko elastičnost je obstoj čiste izotropne faze, kar pa je možno samo, če so polimerne molekule in povezovalne skupine gibko spete. Večina tekočokristalnih elastomerov se obnaša skoraj mehko “*semi-soft elasticity*”, kar v praksi pomeni, da pri določenem raztegu dosežemo plato, kjer se elastomer obnaša mehko. Mehka deformacija se konča, ko je direktor popolnoma obrnjen v smeri raztega, od tu naprej pa je odziv zopet klasičen (slika 9). Mehke deformacije so se pokazale ključne tudi pri relaksacijah termičnih fluktuacij direktorja. Predstavljena je bila metoda s katero je možno izmeriti relaksacijske čase fluktuacij - fotonska korelacijska spektroskopija. Prikazane so bile meritve odvisnosti relaksacijskega časa od prečne in vzdolžne deformacije (glede na smer direktorja). Hitrost relaksacij se linearno povečuje z raztezanjem vzdolž direktorja in linearno zmanjšujejo pri raztezanju prečno na direktor. To si razlagamo s povečanjem (zmanjšanjem) efektivnega notranjega elastičnega polja, ki ima na hitrost relaksacij podoben vpliv kot ima magnetno (električno) polje vpliv na relaksacije v navadnih nematikih. Odvisnost je zelo močna, kar dokazuje da so relaksacijski procesi direktorja sklopljeni z mehkiimi deformacijami.

Literatura

- [1] S. M. Clarke, A. Hotta, A. R. Tajbakhsh, and E. M. Terentjev. Effect of crosslinker geometry on equilibrium thermal and mechanical properties of nematic elastomers. *Phys. Rev. E*, 64(6):061702, Nov 2001.
- [2] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, 1993.
- [3] Geissler E. *Dynamic light scattering*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [4] Jürgen Küupfer and Heino Finkelmann. Liquid crystal elastomers: Influence of the orientational distribution of the crosslinks on the phase behaviour and reorientation processes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195(4):1353–1367, 1994.
- [5] G. R. Mitchell, F. J. Davis, and W. Guo. Strain-induced transitions in liquid-crystal elastomers. *Phys. Rev. Lett.*, 71(18):2947–2950, Nov 1993.
- [6] M. Schonstein, W. Stille, and G. Strobl. Effect of the network on the director fluctuations in a nematic side-group elastomer analysed by static and dynamic light scattering. *The European Physical Journal E - Soft Matter*, 5(5):511–517, Aug 2001.
- [7] M. Warner and E. M. Terentjev. *Liquid Crystal Elastomers*. 2007.