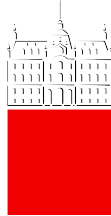


Univerza v Ljubljani  
Fakulteta za *matematiko in fiziko*



Seminar - 3. letnik, I. stopnja

## Mrežno modeliranje tekočerkristalnih lupin

Avtor: Mitja Jančič  
Mentor: doc. dr. Gregor Skačej

Ljubljana, 2015

### **Povzetek**

V seminarju bom predstavil orientacijsko urejanje molekul v tekočerkristalnih lupinah. V ta namen bomo uporabili Lebwohl-Lasherjev mrežni model, ravnovesne strukture pa poiskali z metodo Monte Carlo. V zadnjem delu seminarja se bomo dotaknili možnosti vplivanja na število topoloških defektov z odzivom molekul tekočega kristala na zunanje električno polje. Na kratko bom predstavil tudi hipoteze o tvorbi periodičnih struktur s povezovanjem nematskih lupin.

# Kazalo

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Tekoči kristali</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Ograjeni tekoči kristali</b>	<b>3</b>
3.1	Elastične deformacije nematskega kristala . . . . .	4
3.2	Defekti v nematskem kristalu . . . . .	4
<b>4</b>	<b>Mrežno modeliranje tekočih kristalov</b>	<b>6</b>
4.1	Lebwohl-Lasherjev mrežni model . . . . .	6
<b>5</b>	<b>Simulacije Monte Carlo</b>	<b>8</b>
5.1	Detajlno ravnovesje . . . . .	8
5.2	Metropolisov algoritem . . . . .	8
5.3	Upodobitev direktorskega polja . . . . .	9
<b>6</b>	<b>Tekočokristalne lupine</b>	<b>9</b>
6.1	Simulacija defektov v ograjenem sfernosimetričnem nematiku . . . . .	10
6.2	Tvorba periodičnih struktur . . . . .	11
<b>7</b>	<b>Zaključek</b>	<b>12</b>
<b>8</b>	<b>Literatura</b>	<b>13</b>

## 1 Uvod

Tekoče kristale je odkril kemik Friedrich Richard Reinitzer že leta 1888. Pri holesteril benzenoatu je opazil dve tališči pri 145 °C in 178,5 °C, med katerima je prepoznal tekočokristalno fazo. Kasneje je bilo odkritih še več takih materialov, med njimi tudi taki s tekočokristalno fazo pri sobni temperaturi.

Dandanes se dnevno srečujemo s tekočimi kristali, če se tega zavedamo ali ne - največkrat jih nosimo kar v žepu - v ekranih pametnih telefonov ali ročnih urah. Dobro poznavanje lastnosti tekočih kristalov je zato v dobi hitrega tehnološkega razvoja zelo pomembno. V prvem delu seminarja bom na kratko predstavil tekoče kristale, njihovo delitev in značilnosti. Nato se bom v drugem delu osredotočil na ograjene tekoče kristale, kjer se bomo med drugim srečali tudi s topološkimi defekti. Podrobneje bom predstavil mrežni Lebwohl-Lasherjev model in računalniške simulacije Monte Carlo. Za konec bom namenil nekaj besed še nekaterim odprtim vprašanjem na temo nematskih lupin.

## 2 Tekoči kristali

Snovi v naravi najdemo v različnih agregatnih stanjih. Najočitnejša so trdno, tekoče, plinasto in pri visokih temperaturah še plazma. Zdi se, da je s tem delitev snovi dobro definirana, toda v resnici meje niso povsem jasne. Poleg omenjenih stanj poznamo še številna druga, imenovana *mezofaze*. Med trdnim in tekočim agregatnim stanjem tako govorimo o tekočih kristalih: Ureditev molekul tekočega kristala je podobna trdninam, a ima snov lastnosti tekočine. Ker so meje med stanji zabrisane, bi radi uvedli fizikalno opazljivko, ki bo opisala stopnjo urejenosti molekul in s tem pomagala ločiti med urejenimi tekočokristalnimi fazami in navadno izotropno tekočino.

Organske molekule tekočega kristala si predstavljamo kot podolgovate palčke, vzdolž katerih definiramo enotski vektor  $\mathbf{u}_i$ . Povprečno orientacijo molekul označimo z enotskim vektorjem  $\mathbf{n}$ , ki ga imenujemo *direktor*. Nadalje definiramo kot  $\theta$  med direktorjem in smernim vektorjem posamezne

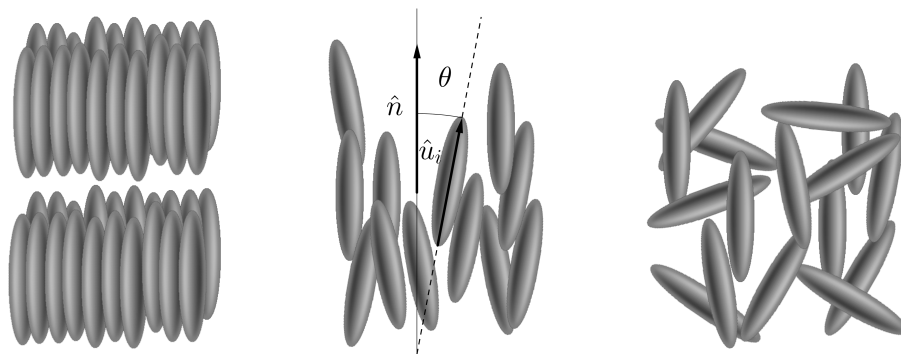
molekule (slika 1 v sredini). Ker so molekule v povprečju nepolarne, ne razlikujemo med vektorjema  $\mathbf{u}_i$  in  $-\mathbf{u}_i$ . Definirajmo parameter urejenosti  $S$  po [1] kot

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (1)$$

Tu  $\langle \dots \rangle$  pomeni prostorsko in časovno povprečenje drugega Legendrovega polinoma.

Kadar sta direktor in smerni vektor molekule vzporedna ( $\theta = 0$ ), je po enačbi (1) parameter urejenosti molekule  $S = 1$ . Če to velja za veliko število molekul (ansambelsko povprečenje v trodimenzionalnem prostoru v enačbi (1)) imamo opravka z idealno urejeno nematsko fazo. Za popolni nered je  $S = 0$  in povprečna vrednost  $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1/3$ . Takrat govorimo o izotropni fazi. Razlog, da smo izbrali 2. Legendrov polinom, je ta, da je to najnižji red, ki nam vrne netrivialen rezultat. Ansambelsko povprečenje  $P_1(\cos \theta) = \cos \theta$  po celem prostorskem kotu  $d\Omega$  je namreč vselej enako 0, ker molekule nimajo polarnega reda. Zato moramo uporabiti višje multipole in prvi z netrivialnim rezultatom je kvadrupol, torej  $\cos^2 \theta$ . Na primeru feromagneta, kjer so molekule polarne, zadostuje že  $\cos \theta$ .

Omenimo še, da razlikujemo med *položajsko* in *orientacijsko* urejenostjo. V prvem primeru govorimo o urejenosti molekulskih težišč, v drugem pa o poravnosti molekul.

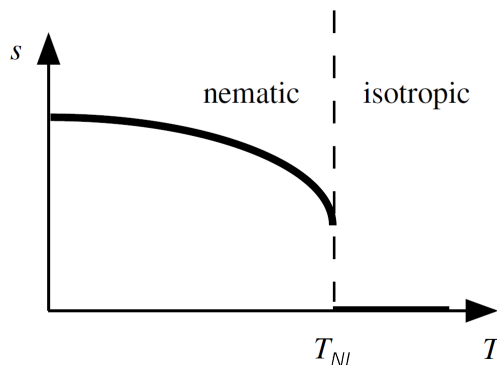


Slika 1: Različne tekočerkristalne faze. Z leve proti desni: *Smektična faza A* - položajsko in orientacijska urejenost, *nematska faza* - orientacijska urejenost ( $S$  med 0,9 in 0,3) in neurejena *izotropna faza* ( $S = 0$ ).

Pomemben vpliv na vrednost parametra urejenosti ima temperatura snovi (slika 2). Višja je temperatura, večja je neurejenost molekul. Do temperature prehoda  $T_{NI}$  je graf ureditvenega parametra zvezen, nakar sledi nezvezen fazni prehod med nematsko in izotropno fazo. Podati teoretično napoved temperature odvisnosti ureditvenega parametra ni enostavno. Teorije so zapletene in vsebujejo vrsto poenostavitev, zato se, če nas to zanima, pogosto zadovoljimo z rezultati eksperimentov.

### 3 Ograjeni tekoči kristali

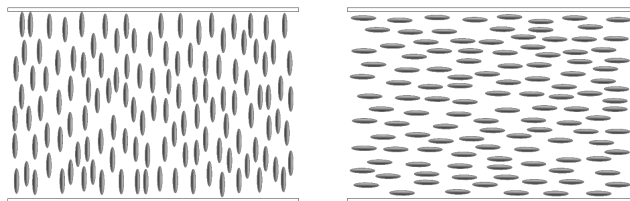
Morda se zdi, da lahko tekoči kristal zavzame poljubno obliko v prostoru. Do neke mere to sicer drži, nujno pa se je zavedati, da na molekularnem nivoju na vsaki stični ploskvi veljajo določeni robni pogoji. Govorimo o *sidranju* molekul [1] tekočega kristala na površino zunanjega medija. V nadaljevanju se bomo dotaknili velikega vzorca nematika in sfernosimetričnih tekočerkristalnih lupin ter možnih robnih pogojev. Med opazovanjem, predvsem v primeru sfernosimetričnih primerov, se bomo srečali z deformacijami in topološkimi defekti tekočih kristalov.



Slika 2: Odvisnost ureditvenega parametra od temperature. Pri temperaturi prehoda  $T_{NI}$  opazimo fazni prehod med nematsko in izotropno fazo. Tekoči kristal znan pod imenom 5CB ima temperaturo prehoda pri  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.1 Elastične deformacije nematskega kristala

Vzemimo plast tekočega nematika, ki ga ograjujeta vzporedni stekleni plošči (slika 3). Na stični površini je orientacija podolgovatih molekul zelo dobro določena. Poravnajo se bodisi vzporedno bodisi pravokotno na mejno ploskev. V prvem primeru gre za *homeotropne ali normalne* robne pogoje, v drugem pa *homogene ali planarne*.



Slika 3: Molekule nematika ograjene med dvema steklenima ploščama. Homeotropna struktura levo in planarna struktura desno.

V velikem vzorcu ograjenega nematika, daleč stran od stičnih sten, se le redko srečamo z deformacijami direktorskega polja. Pravimo, da je vzorec *nedeformiran* ali da direktorsko polje ni krajevno odvisno  $\mathbf{n} \neq \mathbf{n}(\mathbf{r})$ . Toda že preprosta sferosimetrična geometrija (slika 4) s poljubnimi robnimi pogoji zahteva krajevno odvisnost direktorskega polja, torej  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ .

Ni pa nujno, da je glavni razlog za deformirano direktorsko polje kombinacija robnih pogojev v dani geometriji. Na orientacijo molekul v prostoru lahko namreč vplivamo tudi z zunanjim električnim poljem in s tem deformacijo direktorskega polja vsiljujemo.

### 3.2 Defekti v nematskem kristalu

Defekti ali nezvezne deformacije nematika so pogost in pomemben pojav. V realnem vzorcu je namesto homogenega direktorskega polja pričakovati naključno urejene domene, znotraj katerih je polje vsaj približno homogeno. Na stiku domenskih sten ostane točka, linija ali stena, kjer ni mogoče določiti smeri direktorja. Pravimo, da ima tekoči kristal tam *topološki defekt* [1,2].

Za tanko sferosimetrično lupino s planarnimi robnimi pogoji obstajata vsaj dve točki, kjer je

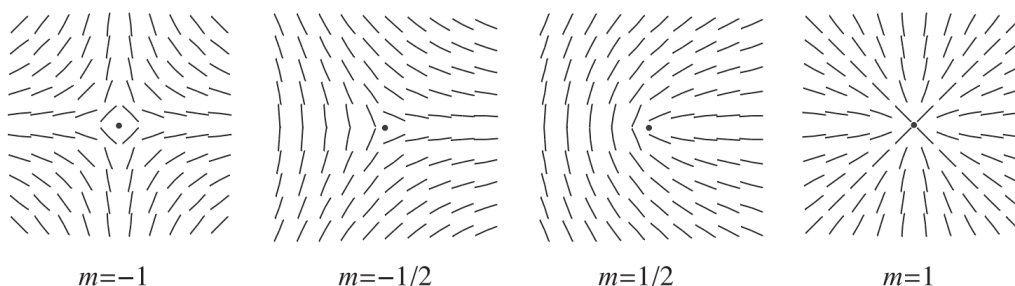


Slika 4: Bipolarna konfiguracija topoloških defektov (a) in (b) tetragonalna. (a) Z rdečo piko je označen točkast defekt na polu nematske lupine in s črticami lokalni direktor ter (b) s črnimi pikami so označeni položaji topoloških defektov in s črticami možna oblika direktorskega polja. Zaradi same geometrije nematske lupine je v obeh primerih očitna tudi krajevna odvisnost direktorskega polja. Vzeto iz [3] in [4].

smer direktorja nedoločena. To sta severni in južni pol krogle, ki tvorita tako imenovano *bipolarno konfiguracijo* (slika 4(a)). Tudi naše lasišče, ki naj bo v tem primeru zgornja polovica krogle, ima točko, kjer ni določeno, v katero smer padejo lasje.

V topološkem defektu tekočega kristala in njegovi okolici snov ni več nematik. Pride namreč do zmanjšanja stopnje ureditve  $S$  in celo do prehoda v izotropno fazo. Odvisno od geometrije govorimo o *točkastih* ali *linijskih* defektih nematika. V prvem primeru obstaja točka in njena okolica (radij defekta je približno  $0,5 - 10$  nm), kjer je direktorsko polje nedoločeno, v drugem pa je to cela linija tekočega kristala.

Podrobneje si oglejmo dvodimenzionalni problem. Direktor  $\mathbf{n} = \mathbf{n}(x, y)$  naj leži v ravnini  $xy$ , kjer ga lahko z vpeljavo parametrizacijskega kota  $\theta(x, y)$  zapišemo kot  $\mathbf{n} = (\cos \theta, \sin \theta)$ . Nadalje predpostavimo, da je izhodišče koordinatnega sistema v središču defekta. Predstavljajmo si poljubno zaključeno zanko, ki obkroži defekt kristala. Pri potovanju vzdolž zanke se smer direktorja  $\mathbf{n}$  spreminja. Ko prispemo v začetno točko, ugotovimo, da je  $\theta(\varphi + 2\pi) = \theta(\varphi) + 2\pi m$ , kjer je  $\varphi$  polarni kot v ravnini  $xy$  in  $m$  celo ali polcelo število, ki mu pravimo tudi *moč defekta* [1] in je parameter, s katerim ločimo med defekti. V primeru polarne ureditve molekul (npr. v magnetnih sistemih) polceli  $m$  niso dovoljeni.



Slika 5: Defekti različnih moči. Črtice označujejo lokalni direktor nematika, črne pike pa točkaste defekte. Vzeto iz [5].

Vsoto moči vseh topoloških defektov površine imenujemo *topološki naboj*, ki pa ima zelo po-

membrno omejitev. Francoski matematik in teoretični fizik *Poincaré* [4] je namreč ugotovil, da mora biti topološki naboj na sferični površini vselej enak 2. V primeru bipolarne konfiguracije sledi, da je moč posameznega defekta  $m = 1$ . S primerjavo slik 4(a) in 5 hitro ugotovimo, da je temu res tako. Možne pa so tudi druge konfiguracije. Zelo pogosta je tetraedrična postavitev defektov z močjo  $m = 1/2$ . Skupni topološki naboj take konfiguracije je prav tako 2, le da je direktorsko polje povsem drugačno (slika 4(b)). Pojavi se vprašanje, katera konfiguracija je bolj verjetna.

Vsak posamezen topološki defekt elastično deformira okoliško direktorsko polje, kar je energijsko neugodno. Tudi lokalno stolpen tekoči kristal v središču topološkega defekta slabo vpliva na prsto energijo. Energija take elastične deformacije je sorazmerna z  $m^2$  [1]. Za primer tetraedrične konfiguracije je  $4 \cdot m^2 = 4 \cdot (1/2)^2 = 1$ , torej  $E \propto 1$ . Podoben račun za bipolarno konfiguracijo pove, da je  $E \propto 2$ . Očitno je tetraedrična konfiguracija s štirimi polovičkami energijsko ugodnejša od bipolarne konfiguracije.

Izkaže se, da defekti preko elastične deformacije direktorskega polja med seboj interagirajo. Lastnosti interakcije kažejo na podobnost topološkega in električnega naboja. Topološki defekti istega predznaka se odbijajo, medtem ko se nasprotno predznačeni privlačijo. Pogosti so tudi primeri, kjer defekt razpade v dva ali več šibkejših defektov. Pri tem se skupna moč ohranja  $\sum_i m_i = konst.$  Torej lahko defekt z  $m = -1$  razpade v dva defekta, vsakega z  $m = -1/2$ . Obraten proces razpada imenujemo zlivanje topoloških defektov. Zlivanje nasprotno predznačenih defektov je po analogiji z električnimi naboji znano pod imenom anihilacija. Na sferičnih površinah velja še Poincaréjeva omejitev o skupnem topološkem naboju.

## 4 Mrežno modeliranje tekočih kristalov

Dandanes so mrežni modeli na področju teoretične fizike iz več razlogov zelo popularni. Poleg računske preprostosti je morda še najpomembnejši razlog ta, da je nekaj modelov celo analitično rešljivih in s tem ponujajo nekoliko globlji vpogled v delovanje narave.

Mrežno modeliranje je eno izmed najpreprostejših načinov modeliranja tekočih kristalov. Običajno jih uporabimo za opis sistemov, kjer translacijske prostostne stopnje niso zelo pomembne, kot npr. pri obravnavi nematikov. V mrežnem modelu so težišča molekul vedno v ogliščih kubične mreže z mrežno konstanto  $a$ , medtem ko je njihova orientacija poljubna. Odvisno od interakcijske energije molekul in poenostavitev poznamo več vrst modelov.

### 4.1 Lebwohl-Lasherjev mrežni model

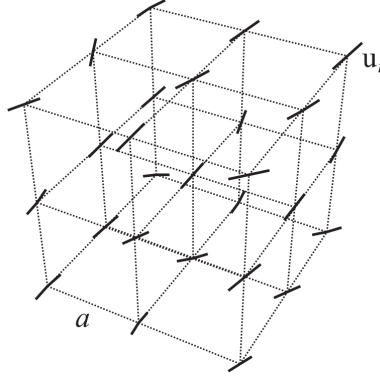
V modelu, ki sta ga zasnovala Lebwohl in Lasher [6] imajo največji prispevek k interakcijski energiji anizotropne van der Waalove in odbojne sile med podolgovatimi trdimi delci. Narava obojih je takšna, da vzpodbujata vzporedno urejanje dolgih osi molekul.

Posamezna molekula v splošnem interagira z vsemi ostalimi, se pa v računu omejimo le na najbližje sosede, ti namreč največ prispevajo k interakcijski energiji. Interakcijska (parska) energija je v Lebwohl-Lasherjevem modelu odvisna le od relativne orientacije molekul

$$E_{ij} = -\varepsilon \sum_{i < j} (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2, \quad (2)$$

kjer teče vsota po vseh prvih najbližjih sosedih opazovane molekule,  $\varepsilon$  je značilna energija interakcije (reda velikosti  $\sim 0,02$  eV),  $\mathbf{u}_i$  in  $\mathbf{u}_j$  pa enotska vektorja vzdolž dolge osi molekule. Opazimo energijsko najbolj ugodno vzporedno poravnavo sosednjih molekul. Hamiltonka Lebwohl-Lasherjevega modela je podobna hamiltonki Heisenbergovega, ki opisuje polarno urejanje (magnetni sistemi) in zato vsebuje le linearni člen  $\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j$  (tu  $\mathbf{u}_i$  in  $\mathbf{u}_j$  predstavljata spin), ne pa tudi kvadratnega.

Podolgovate molekule nematika sicer res nimajo polarne reda, toda zaradi naključnih fluktuacij električnega naboja se v molekuli kljub temu inducira kratkotrajen dipol. Verjetnost za fluktuacijo



Slika 6: Skica kubične mreže z mrežno konstanto  $a$ . V ogljiščih kock so vpeta težišča molekul. Fazni prostor molekule je cel prostorski kot. Vzeto iz [5].

električnega naboja je večja v smeri dolge osi molekule kot v smeri pravokotno na njo. Zato se bo kratkotrajen dipol najverjetneje formiral vzdolž dolge osi in v svoji okolici ustvaril električno dipolno polje, to pa bo induciralo dipol v sosednjih molekulah. Energija električnega dipola v električnem polju je do predznaka natančno kar njun skalarni produkt. Če se obrne smer kratkotrajnega dipola, se obenem obrne smer električnega polja, kar pa je s stališča energije ekvivalentno.

Za dodaten člen k hamiltonki poskrbi sklopitev z zunanjim električnim poljem. Snov se v električnem polju zaradi *dielektrične anizotropije* snovi v vsaki smeri polarizira drugače. Dielektričnost  $\underline{\underline{\varepsilon}}$  je torej tenzor drugega reda [5]. Energijski prispevek k hamiltonki sistema je  $-\varepsilon\eta(\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{f})^2$ , če je  $\varepsilon$  značilna interakcijska energija med molekulami in  $\mathbf{f}$  enotski vektor v smeri električnega polja. Brezdimenzijski parameter  $\eta$ , ki opisuje stopnjo sklopitve z električnim poljem je sorazmeren z  $\varepsilon_a E^2$ , kjer je  $E = |\mathbf{E}|$  velikost električnega polja in  $\varepsilon_a = (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})/S$  dielektrična anizotropija snovi. Prav odziv tekočih kristalov na električno polje je osnova za upravljanje z LCD ekrani.

Celotna interakcijska energija v prisotnosti zunanjega električnega polja je potemtakem

$$E_{ij} = -\varepsilon \sum_{i < j} (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{u}_j)^2 - \varepsilon\eta \sum_{i=1}^N (\mathbf{u}_i \cdot \mathbf{f})^2, \quad (3)$$

kjer druga vsota teče po vseh molekulah. Fazni prostor molekule je sicer cel prostorski kot, a kot je vidno v enačbi oba člena interakcijske energije vzpodbujata vzporedno poravnavo. Prvi  $\mathbf{u}_i$  z  $\mathbf{u}_j$  in drugi  $\mathbf{u}_i$  z  $\mathbf{f}$ .

Opis tudi relativno majhnih vzorcev nematika je lahko zaradi izjemno velikega števila molekul hitro računsko prezahtevno. Še posebej pri računanju parametrov sistema (recimo energije) lahko hitro presežemo računsko moč modernega računalnika. Za obravnavo večjih vzorcev tekočega kristala si pomagamo tako, da definiramo manjši mrežni model, ki je računsko še obvladljiv. Pripisemo mu *periodične robne pogoje* in s tem simuliramo navidezno večji vzorec tekočega kristala.

Za zagotavljanje željenih robnih pogojev v simulacijah uporabimo delce "duhove" [7]. Namestimo jih na zunanji rob definicijskega območja in jim fazni prostor omejimo na trodimenzionalno delta funkcijo. Njihova težišča mirujejo, tako kot pri vseh ostalih molekulah, razlika je le ta, da je njihova smer "zamrznjena" - se ne spreminja. Za planarno ureditev molekul v simulaciji pač uporabimo delce duhove na zunanji strani nematske lupine. Tam jim določimo radialno smer in predpišemo negativno vrednost  $\varepsilon$ . V skladu z enačbo (3) to pomeni, da je možna orientacija molekul na robu nematske lupine le planarna.

## 5 Simulacije Monte Carlo

Opis nematske lupine je ekvivalenten obravnavi sistema z mnogo delci pri dobro določeni temperaturi, česar pa analitično ne znamo. V ta namen so v preteklosti razvili številne metode simuliranja takih sistemov, med drugim tudi *metode Monte Carlo*. V nadaljevanju opisan *Metropolisov algoritem* [7] simulira *kanonični ansambel*.

Poglavitni problem sistemov z mnogo delci je, da so težko rešljivi. Analitična rešitev je ali prezapletena ali pa sploh ne obstaja - potem pač iščemo nek oprijemljiv numeričen rezultat. Simulacije v splošnem omogočajo več, kot lahko v resnici z realnimi inštrumenti zares opazujemo. Na primer v računalniški simulaciji brez težav sledimo gibanju ene same molekule.

### 5.1 Detajlno ravnovesje

Osnovna ideja metode Monte Carlo je ponavljanje naključnega vzorčenja systemske opazljivke. Po vsakem vzorčenju se moramo odločiti ali bomo meritev sprejeli ali ne. Na primer pri merjenju povprečne globine jezera se na naključnih mestih ustavimo in izmerimo globino. Ko se znajdemo na nabrežju meritev zavrnemo. Neuteženo povprečje meritev je dobra ocena povprečne globine jezera.

Označimo začetno vrednost opazovanega sistema z indeksom  $s$  (stara). Opravimo premik v sistemu in ponovno vzorčimo opazljivko ter jo označimo z indeksom  $n$  (nova). Sedaj se moramo odločiti ali bomo opravljen premik sprejeli ali zavrnili. Naj bo  $\rho(n)$  verjetnost, da je delec v stanju  $n$  in  $\rho(s)$  verjetnost, da je delec v stanju  $s$ .  $S P(s \rightarrow n)$  označimo verjetnost za prehod iz stanja  $s$  v stanje  $n$  in podobno  $P(n \rightarrow s)$  verjetnost za prehod iz stanja  $n$  v stanje  $s$ . Pogoj, ki ves čas velja je, da se število delcev ohranja. Torej število delcev, ki zapusti stanje  $s$  mora biti enako številu delcev, ki vstopi v stanje  $n$ . S takim premislekom ugotovimo, da velja pogoj

$$N\rho(s)P(s \rightarrow n) = N\rho(n)P(n \rightarrow s) \quad (4)$$

ali v bolj uporabni obliki

$$\frac{P(s \rightarrow n)}{P(n \rightarrow s)} = \frac{\rho(n)}{\rho(s)}. \quad (5)$$

Mnoge oblike verjetnosti  $P(s \rightarrow n)$  zadostijo pogoju (4) [7]. Za opis sistema z mnogo delci pri dobro določeni temperaturi si pomagamo s kanoničnim ansamblom. Preprosta oblika kanoničnega ansambla doda vsakemu stanju sistema faktor  $\rho \propto e^{-\beta E}$ , ki opisuje relativno zasedenost stanj. Tu je  $\beta = 1/k_B T$  Boltzmannov faktor in  $T$  dobro določena temperatura sistema. V primeru kanoničnega ansambla se enačba (5) prepiše v

$$P(s \rightarrow n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{e^{-\beta E_s}} = e^{-\beta(E_n - E_s)}, \quad (6)$$

kjer smo obenem upoštevali, da vrednost  $P(n \rightarrow s)$  ne more preseči 1.

### 5.2 Metropolisov algoritem

Termodinamično povprečje spremenljivke  $A$  je v sistemu z  $N$  delci pri dobro določeni temperaturi je definirano kot

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{u}^N A(\mathbf{u}^N) e^{-\beta E(\mathbf{u}^N)}}{\int d\mathbf{u}^N e^{-\beta E(\mathbf{u}^N)}} \quad (7)$$

kjer je  $\mathbf{u}^N$  dolg vektor, ki določa orientacije  $\mathbf{u}_i$  vseh  $N$  delcev mrežnega modela nematske lupine.  $E = \sum_{i < j} E_{ij}$  je energija sistema, sestavljena iz vsote vseh interakcijskih energij med sosedi, pa tudi z morebitno sklopitvijo sistema z okolico in z zunanjim električnim poljem (enačba (3)). Spremenljivka  $A$  je lahko energija sistema ali katerakoli druga opazljivka. S simulacijo izračunamo izključno



razmerje v enačbi (7). Števca ali imenovalca posebej, zaradi dimenzije faznega prostora in posledično računske prezahtevnosti, ne računamo.

Sprehod po faznem prostoru molekul v Lebwohl-Lasherjevem mrežnem modelu nematske lupine lahko v primeru Metropolisovega algoritma strnemo v naslednje korake:

1. Vzemimo staro konfiguracijo  $\mathbf{u}^N$  in izračunajmo njeno energijo  $E(\mathbf{u}^N)$ .
2. Naključno izberimo enega od delcev iz stare konfiguracije. Zasuči ga naključno, da dobiš novo konfiguracijo sistema  $\mathbf{u}'^N$  ter izračunajmo energijo  $E(\mathbf{u}'^N)$  nove konfiguracije.
3. Sprejmi premik  $\mathbf{u}^N \rightarrow \mathbf{u}'^N$  z verjetnostjo  $\min[1, e^{-\beta(E(\mathbf{u}'^N) - E(\mathbf{u}^N))}]$ . Če je  $E(\mathbf{u}'^N) < E(\mathbf{u}^N)$ , ga torej sprejmemo z verjetnostjo 1, sicer pa ga ne kar zavržemo, ampak ga sprejmemo z neko verjetnostjo, ki je večja pri višjih temperaturah.
4. Vrni se k 2. koraku postopka.

Največji možni kot zasuka sproti prilagajamo in sicer tako, da je sprejeta približno polovica zasukov. Če so zasuki preveliki, konfiguracije niso sprejete, medtem ko premajhni zasuki obiščejo premajhen del faznega prostora [5]. Z uporabo metod Monte Carlo in Metropolisovega algoritma lahko simuliramo tudi temperaturno odvisnost ureditvenega parametra na sliki 2.

En *cikel* metode Monte Carlo se začne z naključno izbiro prvega delca, ki ga zavrtimo za naključni kot. Nato izberemo nov delec, ki ga dotlej še nismo, in ponovimo postopek. Ko se sprehodimo po vseh delcih sistema, je cikel končan.

### 5.3 Upodobitev direktorskega polja

Za razumevanje nadaljnje razprave, bom na kratko predstavil metodo vizualizacije direktorskega polja tekočih kristalov [8]. Poleg energije je lahko spremenljivka  $A$  tudi ureditveni parameter  $S$ . V slednjem primeru je zaradi možnih topoloških defektov in močne krajevne odvisnosti direktorskega polja nujno, da račun opravljamo na manjših volumnskih enotah nematske lupine.

Definirajmo lokalni ureditveni tenzor

$$Q_i = \frac{3}{2} \langle \mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i \rangle - \frac{1}{2} \mathbb{1}, \quad (8)$$

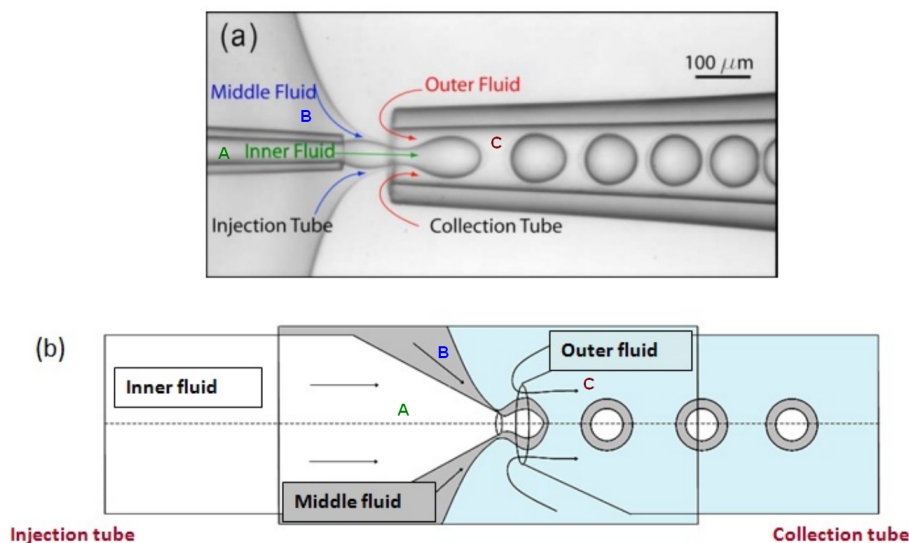
kjer je  $\langle \dots \rangle$  oznaka za povprečenje komponent lokalnega ureditvenega tenzorja  $\mathbf{u}_i \otimes \mathbf{u}_i$  po Monte Carlo ciklih in  $\mathbb{1}$  identična matrika. Tenzor  $Q_i$ , ki vsebuje vse potrebne informacije o direktorskem polju, diagonaliziramo. Največjo lastno vrednost prepoznamo kot parameter urejenosti  $S$  in pripadajoči lastni vektor kot direktor  $\mathbf{n}$ .

Naj spomnimo, topološki defekt prepoznamo, kadar pade vrednost ureditvenega parametra  $S$  pod določeno vrednost. Za zelo natančno sliko izračunamo povprečno direktorsko polje  $Q_i(\mathbf{r})$  v zelo majhni okolici točke  $\mathbf{r}$ . Od tod dalje lahko z ustrezno programsko opremo direktorsko polje že prikažemo na slikah.

## 6 Tekočekristalne lupine

Priprava nematskih lupin [9] z uporabo *mikrofluidike* je relativno preprosta. V tej metodi imamo v splošnem tri različne medije in lahko končno stanje povzamemo z besedami: Kapljica v kapljici (slika 7).

Medij, ki bo v jedru kapljice, je v tanki cevki (A), ta pa je potopljena v nematiku (B), ki bo na koncu tvoril nematsko lupino. Tanko cevko približamo v večjo cev, v kateri je zunanja plast (C) - ta bo nematik ogradiła v kapljici. Z zelo občutljivo črpalko sprožimo majhno kapljico snovi (A) iz notranjosti tanjše cevke. Ta s seboj vzame tudi tanko plast nematika (B), ki pa jo nato ogradi medij (C) iz večje cevi. Zaradi vpliva površinske napetosti se izoblikujejo kapljice reda velikosti 100  $\mu\text{m}$ .



Slika 7: Priprava nematskih lupin z mikrofluidiko: a) slika realnega eksperimenta in b) poenostavljen shematski prikaz. Na levi je tanjša *injekcijska* cev z notranjim medijem (A), ki je obdana z nematikom (B). Injekcijsko cev približamo večji *zbiralni* cevi in sprožimo kapljico, ki se v zbiralni cevi ogradi z medijem (C). Vzeto iz [9].

## 6.1 Simulacija defektov v ograženem sferosimetričnem nematiku

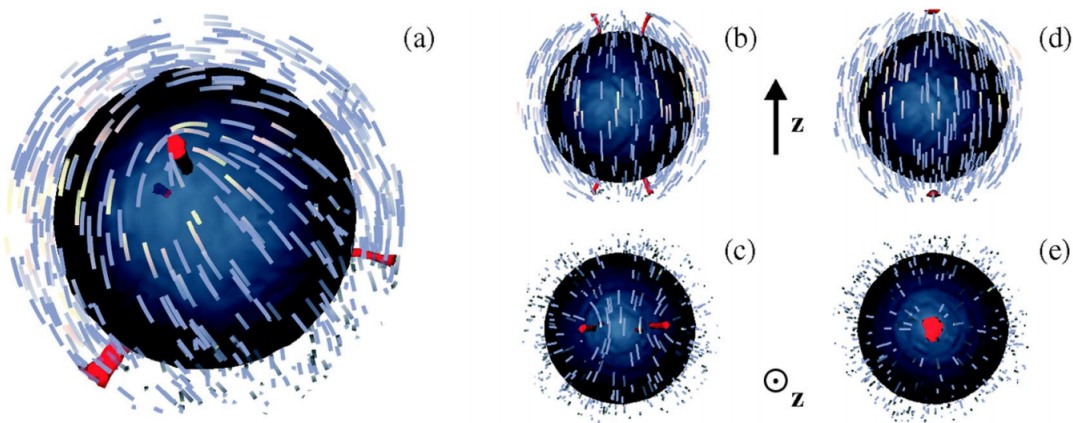
Podrobneje si pogledjmo interakcijo topoloških defektov in ne pozabimo na Poincaréjevo omejitvev o skupnem topološkem naboju sferične površine. Poleg omenjene tetraedrične konfiguracije, ki je energijsko bolj ugodna od bipolarne, nam teorija napoveduje še druge, ki jih dosežemo z vplivom električnega polja. Tetraedrično konfiguracijo defektov lahko v simulaciji z dovolj močnim električnim poljem deformiramo. V skrajnem primeru jo lahko postopoma spremenimo v bipolarno [10].

Na sliki 8 opazujemo nematsko lupino med  $30a$  in  $40a$ , torej opazujemo  $N = 148968$  paličastih molekul nematika. Črtice predstavljajo direktorsko polje, z rdečo so označeni topološki defekti. Notranji medij, ki ga oklepa nematska lupina, je temno modre barve, medtem ko zunanji medij zaradi preglednosti ni prikazan. Nematska lupina je izpostavljena homogenemu zunanjemu električnemu polju vzdolž osi  $z$ . Da lahko nehomogenost električnega polja zaradi lokalne ureditve molekul zanemarimo, je predpostavljena majhna dielektrična anizotropija nematika. V električnem polju jakosti  $\sim 30 \text{ V}/\mu\text{m}$  je odziv značilnega nematika z  $\eta = 0,1$  že opazen. Opazimo postopno spreminjanje postavitve topoloških defektov iz slike 8(a) v 8(d). Dva defekta iz tetraedrične konfiguracije z močjo  $m = 1/2$  se v dovolj močnem električnem polju postopoma zlijeta v enega z močjo  $m = 1$ .

V skrajnem primeru zelo močnega električnega polja se molekule ob stični površini bolj podreajo vplivu električnega polja kot pa robnim pogojem. Za molekule okoli severnega ali južnega pola to pomeni, da se bodo kljub pogoju planarnega sidranja na površino nekoliko privzdignile v ravnovesno lego pod kotom glede na tangentno ravnino lupine.

Rezultati simulacij se ujemajo s teoretičnim razumevanjem. V odsotnosti električnega polja slika 8(a), opazimo štiri defekte v ogliščih tetraedra, vsak z močjo  $m = 1/2$ . Kar je tudi energijsko najbolj ugodno. Premer defektne linije je ocenjen na približno  $6a$ . V realnih eksperimentih se izkaže, da je tetraedrična postavitve defektov stabilna le v zelo tankih lupinah nematika, v debelejših lupinah je bolj ugodna bipolarna konfiguracija.

Bolj zapletena direktorska polja dobimo, ko nematsko lupino postavimo v nehomogeno elek-



Slika 8: Nematiska lupina: Direktorsko polje in topološki defekti v odsotnosti električnega polja (a), v homogenem električnem polju vzdolž osi  $z$  s sklopitveno konstanto  $\eta = 0,03$  (b),(c) in  $\eta = 0,06$  (d),(e). Pogled pravokotno na os  $z$  sta sliki (b) in (d) ter vzdolž osi  $z$  sliki (c) in (e). Vzeto iz [10].

trično polje. Slika 9 prikazuje direktorsko polje nematske lupine, ko je ta v električnem polju s kvadrupolno simetrijo. V slednjem primeru opazimo tudi negativne topološke naboje in obenem strogo spoštovanje Poincaréjeve omejitve. Za vrednost parametra  $\eta = 0,05$  na sliki 9(g) opazimo 4 defekte z močjo  $m = 1$  v navpični smeri in še 4 z močjo  $m = -1/2$  na strani, ti so bolj vidni v pravokotnem pogledu na sliki 9(h). Skupno torej 8 defektov s topološkim nabojem površine  $\sum_i m_i = 4 \cdot 1 + 4 \cdot (-1/2) = 2$ , kot smo pričakovali.

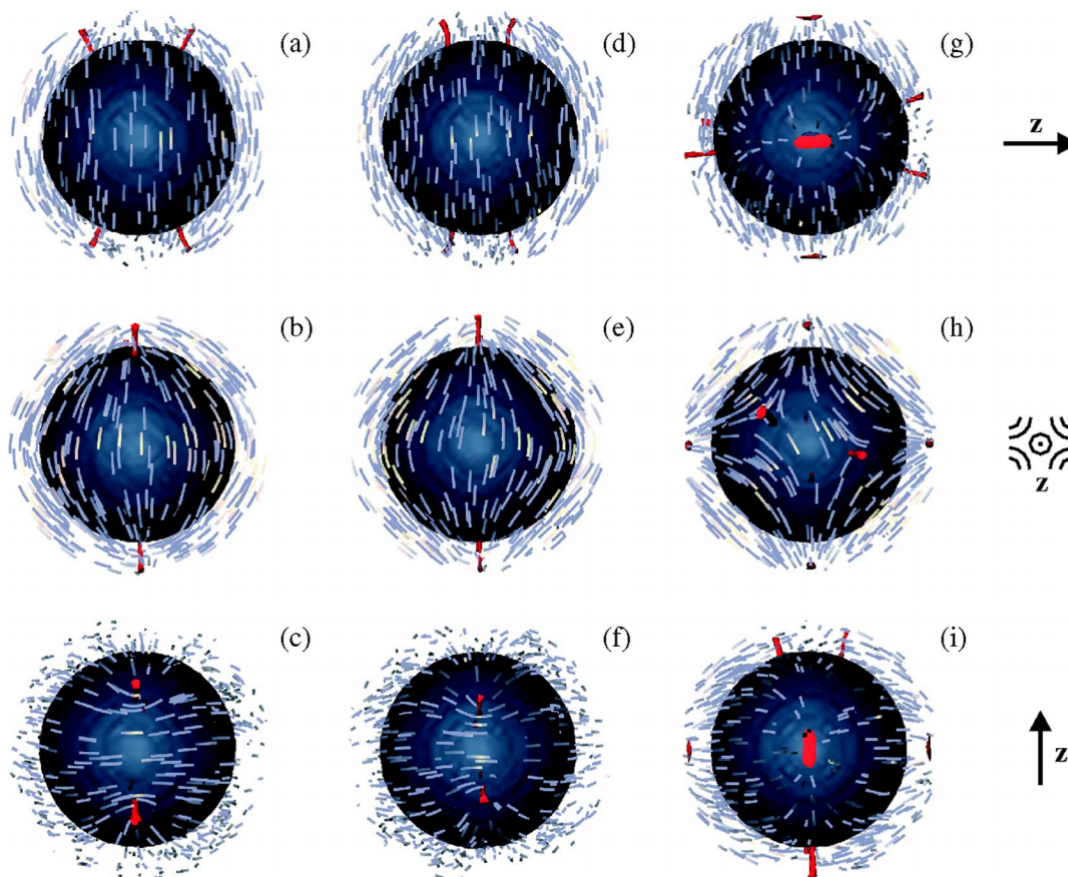
## 6.2 Tvorba periodičnih struktur

Ideja in trenutni cilj eksperimentalcev je, da bi ograjene sferosimetrične nematike med seboj povezovali. Ni še povsem jasno, kako; pravzaprav niti ni jasno, če je to sploh mogoče. Dandanes se znanstveniki poigravajo z mislijo, da bi visokoenergijska mesta topoloških defektov izkoristili in na njih pritrdili vez, npr. tanko polimerno vlakno. Če bi to uspelo, bi pomenilo, da bi lahko prek topoloških defektov in polimernih vlaken povezovali tekočerkristalne lupine v zanimive periodične strukture. Te bi bile podobne kristalom sestavljenim iz atomov, le na veliko večji velikostni skali. Medtem ko je v atomskih kristalih vez elektronski oblak, bi bila to v primeru povezovanja nematskih kapljic nekaj fizičnega, oprijemljivega.

Bolj nazorna je recimo primerjava z atomom ogljika. Ogljik lahko tvori štiri vezi s svojimi sosedi. Preprosta struktura je na primer diamant, kjer je atom ogljika v težišču, ostali štirje ogljiki pa so v ogliščih tetraedra. Spomnimo se, da so v tanki nematski lupini tudi topološki defekti v tetraedrični konfiguraciji. Z uporabo polimernih vlaken bi tako lahko ustvarili diamantno strukturo iz tekočerkristalnih lupin. Pomembna razlika je ta, da je atom ogljika reda velikosti nekaj nm, medtem ko so nematske lupine s premerom  $\sim 100 \mu\text{m}$  nekaj velikostnih redov večje.

Še bolj presenetljivo dejstvo hipoteze je, da nam teorija napoveduje poljubno upravljanje in spreminjanje takih struktur, saj smo vendar pokazali, kako se v simulacijah nematik odziva na zunanje električno polje. Pokazali smo tudi postopno spremembo iz tetraedrične v bipolarno konfiguracijo topoloških defektov. Zdi se, da bi s tem lahko spreminjali valenco posamezne nematske lupine iz štirivalentne ( $sp^3$  hibridizacije) na dvovalentno ( $sp$  hibridizacijo), preprosto z uporabo zunanjega električnega polja. Taki prehodi bi verjetno vodili do izredno zanimivih posledic za optične (in verjetno tudi druge) lastnosti materiala.

Vse to so zaenkrat sicer le hipoteze znanstvenikov ter raziskovalcev. Velika težava je ta, da je lahko električno polje v računalniških simulacijah poljubno močno, medtem ko se v realnem eksperi-



Slika 9: Nematska lupina v kvadrupolnem električnem polju, s pogledom iz treh pravokotnih smeri.  $\eta = 0,015$  na slikah (a)-(c),  $\eta = 0,03$  na (d)-(f) ter  $\eta = 0,05$  na (g)-(i). Vzeto iz [10].

mentu hitro približamo prebojni jakosti. Odkritje takih struktur, bi raziskovalcem zagotovo odprlo povsem nova vrata - tvorba struktur z delci reda velikosti  $\sim 100 \mu\text{m}$  in ne več le z atomi.

## 7 Zaključek

V prvem delu seminarja smo spoznali tekoče kristale: Njihovo strukturo, različna fazna stanja in parameter urejenosti s katerim ločimo med nematsko in izotropno fazo. V nadaljevanju smo razpravo omejili na ograjene nematike. Pojasnili smo možne robne pogoje in elastične deformacije direktorskega polja, do katerih pridemo vsiljeno ali pa zaradi same geometrije ograditve. Definirali smo topološke defekte v nematski lupini ter opisali njihovo interakcijo.

V drugem delu smo postopoma prešli na jedro seminarja, to je mrežno modeliranje in računalniške simulacije. Omejili smo se na nematske lupine in definirali ključne prispevke k interakcijski energiji v mrežnem Lebwohl-Lasherjevem modelu. Za nadaljnjo analizo smo uporabili metodo Monte Carlo in z algoritmom Metropolis simulirali kanonični ansambel v nematski lupini. Z uporabo posebne tehnike smo upodobili tenzorsko direktorsko polje.

V zadnjih poglavjih smo podrobneje prikazali praktično uporabo metod Monte Carlo in na kratko komentirali hipotezo o tvorbi periodičnih struktur z delci velikosti  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Ni še povsem jasno, ali je povezovanje nematskih lupin s polimernimi vlakni v stabilne strukture zares mogoče. Zagotovo pa

velja, da bi imele slednje v kombinaciji z možnostjo spreminjanja valence nematskih lupin zanimive optične lastnosti.

## 8 Literatura

- [1] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press (1975), London
- [2] M. Kleman in O. D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction*, Springer (2003), New York
- [3] Slika bipolarne konfiguracije. Dostopno na: <http://fernandezlab.gatech.edu/research/Ekapop2013/packingrodsonsphere.jpg> [06.03.2015]
- [4] D.R. Nelson, *Toward a Tetravalent Chemistry of Colloids*, Harvard University (2002), Nano Letters 2 (1125)
- [5] G. Skačej, *Modeliranje močno ograjenih tekočokristalnih sistemov*, disertacija (2002)
- [6] P. A. Lebowitz in G. Lasher, *Nematic-Liquid-Crystal Order-A Monte Carlo Calculation*, Physical Review A, Volume 6, Number 1 (July 1972)
- [7] D. Frenkel in B. Smit, *Understanding molecular simulation*, Academic Press (1996), San Diego
- [8] A.C. Callan-Jones *et al*, Phys. Rev. E **74**, 061701 (2006)
- [9] Sharan Devaiah, *Nematic Order in Spherical Geometries*, dostopno na: [https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/38852/devaiah\\_sharan\\_k.b.\\_201005\\_ro.pdf](https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/38852/devaiah_sharan_k.b._201005_ro.pdf) [08.03.2015]
- [10] G. Skačej in C. Zannoni, *Controlling Surface Defect Valence in Colloids*, Physical Review Letters, PRL **100**, 197802 (2008)