UNIVERZA V LJUBLJANI FAKULTETA ZA MATEMATIKO IN FIZIKO ODDELEK ZA FIZIKO NARAVOSLOVNA SMER

Matjaž Humar

VPLIV ELEKTRIČNEGA POLJA NA DVODIMENZIONALNE NEMATSKE KOLOIDNE KRISTALE

Diplomsko delo

MENTOR: prof. dr. Igor Muševič SOMENTOR: dr. Miha Škarabot

Ljubljana, 2007

Povzetek

V diplomskem delu predstavljam vpliv električnega polja na dvodimenzionalne koloidne kristale v nematskem tekočem kristalu. V urejenem nematskem tekočem kristalu nastanejo ob koloidnih delcih defekti, ki vežejo delce med seboj. Z optično pinceto sem koloidne delce sestavil v dvodimenzionalne kristale. Zunanje električno polje deluje na molekule tekočega kristala z navorom, kar povzroči zasuk molekul tekočega kristala. Polje ima zato vpliv tudi na koloidne delce in defekte v tekočem kristalu. Če pravokotno na ravnino koloidnega kristala priključimo napetost, se razdalje med koloidnimi delci spremenijo. Relativne spremembe velikosti koloidnih kristalov in karakteristične čase teh sprememb sem izmeril v odvisnosti od napetosti, debeline celice, velikosti koloidnega kristala in temperature. Če na koloidni kristal svetimo s svetlobo, deluje kot uklonska mrežica. Z napetostjo spreminjamo mrežno razdaljo kristala, s čimer lahko kontroliramo lege uklonskih maksimumov.

PREDMETNE OZNAKE: nematski tekoči kristal, defekti, nematski koloidi, optična pinceta, fotonski kristali

Abstract

The behavior of two-dimensional nematic colloidal crystals in the presence of an electric field is presented in this work. When colloidal particles are confined to a thin layer of a nematic liquid crystal, topological defects are formed, binding colloids together. I have used laser tweezers to assemble two-dimensional colloidal crystals. An electric field exerts torque on the molecules of the liquid crystal, causing reorientation. Consequently it has also an effect on the topological defects. With the application of an electric field perpendicular to the plane of the colloidal crystal we can change the distance between colloids. I have measured the relative changes in dimensions of colloidal crystal size and temperature. When the light passes trough the colloidal crystal, it acts as a optical grid. With applying an electrical field we can change the lattice constant and consequently move the diffraction maxima.

KEYWORDS: nematic liquid crystal, topological defects, nematic colloids, laser tweezers, photonic crystals

PACS: 61.30.Jf, 61.30.Gd, 82.70.Dd

Zahvala

Zahvaljujem se prof. dr. Igorju Muševiču in dr. Mihi Škarabotu za nasvete in pomoč pri nastajanju diplomske naloge.

Hvala Mihi Ravniku za posredovanje rezultatov numeričnih simulacij.

Zahvala gre tudi sodelavcema Urošu Tkalcu in dr. Andreju Niču za nasvete in pomoč pri pripravi vzorcev.

Za uporabo optične pincete in programa za sledenje delcev se zahvaljujem doc. dr. Igorju Poberaju, dr. Dušanu Babiču in Natanu Ostermanu.

Mami in očetu se zahvaljujem za vso podporo v času študija.

Izjava

Podpisan Matjaž Humar, rojen 25.08.1983 v Šempetru pri Gorici, izjavljam, da sem avtor dela *Vpliv električnega polja na dvodimenzionalne nematske koloidne kristale* in da je to diplomsko delo izsledek lastnega raziskovalnega dela.

V Ljubljani, junij 2007

Matjaž Humar

Kazalo

2 Teorija 2.1 Splošno o tekočih kristalih	· · · · ·	8
2.1 Splošno o tekočih kristalih	· · · · ·	
	· · · ·	8
2.2 Nematski tekoči kristali		C
2.3 Ureditveni parameter		
2.4 Gostota proste energije		
2.5 Elastične lastnosti nematikov		10
2.6 Sidranje na površini		11
2.7 Vpliv električnega polja na nematik		12
2.7.1 Freederickszov prehod		13
2.7.2 Opazovanie Freederickszovega prehoda		16
2.7.3 Prednagnien direktor		
2.8 Koloidni delci v tekočem kristalu		17
3 Meritye		19
3.1 Priprava vzorcev		19
3.1.1 Tekoči kristal		19
3.1.2 Priprava celic		19
3.1.3 Priprava koloidov		20
3.2 Postavitev eksperimenta		21
3.2.1 Optična pinceta		21
3.2.2 Manipulacija koloidnih delcev v tekočem kristalu		
3.2.3 Sestavljanje koloidnih kristalov		
3.2.4 Meritev vpliva napetosti na koloidne kristale		23
3.2.5 Meritev uklona		
4 Bezultati in razprava		25
4.1 Freederickszov prehod		25
4.2 Električno polje in nematski koloidi		25
4.3 Vpliv električnega polja na dipolno verigo		26 26
4.4 Vpliv električnega polja na 2D dipolne kristale		27
4 4 1 Statika		27
4 4 2 Dinamika		
4.5 Stabilnost kristalov pri vklopu polja		
4.6 Temperaturna odvisnost		01 20
4.6 1 Statika		
4.6.2 Dinamika		 ຊາ

5 Zaključek		ljuček	38
	4.8	Primerjava z numerično simulacijo	36
	4.7	Uklon svetlobe	34

Poglavje 1

Uvod

Disperzije delcev so zelo pomembne tako v vsakdanjem življenju kot tudi v osnovnih raziskavah. Srečamo jih v hrani, zdravilih, kozmetiki, barvah, črnilih in še mnogih drugih proizvodih. Zato so zelo pomembne v industriji in tehnologiji. Disperzije se delijo glede na agregatno stanje delcev in okolice, ki jih sestavljajo. Pri emulzijah so kapljice ene tekočine dispergirane v drugi tekočini. Znana je na primer disperzija maščobe v vodi, ki je prisotna v več prehrambenih izdelkih, kot sta mleko ali majoneza. Koloidne suspenzije so sestavljene iz trdnih delcev v tekočini. In pa aerosoli, pri katerih so tekoči ali trdni delci pomešani z zrakom ali drugim plinom. Primer aerosola je megla.

Med delci v disperzijah se pojavljajo zelo različne sile. Značilne sile so van der Waalsova sila, Coulombska sila, sterične sile, Casimirjeva sila in deplecijske sile [1]. Ponavadi je za uporabo koloidov pomembno, da te sile ne povzročijo združevanja delcev in posledično do ločevanja faz. Sile med koloidnimi delci pa lahko povzročijo tudi zlaganje le-teh v urejene strukture in kristale. Najbolj znan primer naravnega koloidnega kristala je opal. Slednji je sestavljen iz SiO₂ koloidnih delcev v obliki kroglic, ki se stikajo med seboj in so urejene v kristalno mrežo.

Urejene koloidne strukture bi lahko bile uporabne kot materiali s posebnimi optičnimi lastnostmi kot so fotonski kristali [2] in snovi z negativnim lomnim količnikom [3]. Fotonski kristali so periodične optične strukture, ki imajo energijsko režo za svetlobo, podobno kot obstajajo energijske reže v elektronskih pasovih. Energijska reža onemogoča širjenje svetlobe določene valovne dolžine, kar se kaže v optičnih pojavih, kot so inhibicija spontane emisije in popolni odboj svetlobe. Snovi z negativnim lomnim količnikom imajo veliko zanimivih in uporabnih lastnosti, kot so negativni lom svetlobe, nasprotno usmerjen Pointigov vektor glede na fazno hitrost in superlečenje¹. Glavna dva načina za izdelavo snovi z negativnim lomnim količnikom so metamateriali [4] in pa fotonski kristali [5]. Pri metamaterialih lahko to dosežemo s tem, da skonstruiramo umetno strukturo, ki ima hkrati negativno permeabilnost in negativno dielektrično konstanto. Pri fotonskih kristalih pa je negativni lomni količnik posledica periodične strukture oziroma fotonskih energijskih pasov.

Že pred skoraj dvajsetimi leti so teoretiki napovedali obstoj fotonskih kristalov v področju infrardeče in vidne svetlobe. Šele v zadnjih letih pa so v laboratorijih začeli take materiale dejansko izdelovati. Fotonski kristal mora imeti periodično strukturo z redom dolgega dosega. Perioda mora biti reda velikosti valovne dolžine svetlobe. Red dolgega dosega in majhna perioda sta razloga za zahtevnost izdelave. Popolna energijska reža je prisotna samo če imajo koloidni delci dovolj različno dielektrično konstanto od oko-

¹Sposobnost preslikave podrobnosti manjših od valovne dožine uporabljene svetlobe.

lice. Poleg tega mora biti kristal tridimenzionalen, če hočemo dobiti energijsko režo v vseh smereh v prostoru. Trenutno najbolj obetavni fotonski kristali so koloidni kristali [6]. Velik izziv je izdelati fotonski kristal, kateremu bi lahko občutno spreminjali pozicijo ali širino fotonske energijske reže. To lahko storimo tako, da med koloidne delce zložene v kristal, infiltriramo tekoči kristal, kateremu lahko spreminjamo lomni količnik s pomočjo temperature [7] ali električnega polja [8]. Podobno lahko z električnim poljem spreminjamo lomni količnik snovi z negativnim lomnim količnikom [9, 10]. V vseh teh primerih ostane struktura koloidnega kristala nespremenjena. V diplomi prvič poročam, da je možno narediti tudi dvodimenzionalne koloidne kristale, pri katerih se v zunanjem polju dejansko spreminja medmrežna razdalja kristala.

Trenutno poznamo več načinov sestavljanja urejenih koloidnih kristalov, kot so: kontrolirana sedimentacija koloidnih delcev iz suspenzije na običajno podlago [11] ali na mikroobdelano podlago [12], urejanje s pomočjo zunanjih polj [13] in litografija v kombinaciji z natančnim mehanskim zlaganjem [14]. Še posebej obetavno je samourejanje struktur. V te pogledu so tekoči kristali zelo zanimivi, saj se koloidni delci v tekočem kristalu sami sestavijo v urejene strukture. V zadnjih letih se na tem področju veliko raziskuje. Primeri samourejenih struktur v tekočih kristalih so verige [15, 16], anizotropni skupki [17], heksagonalne mreže na mejah [18, 19], urejeni defekti [20], ter še druge strukture. Leta 2006 pa sta Muševič in Škarabot prvič sestavila dvodimenzionalne koloidne kristale [21]. V diplomi sem se ukvarjal predvsem s temi kristali.

Poglavje 2

Teorija

2.1 Splošno o tekočih kristalih

V naravi obstajajo tri glavna agregatna stanja: plinasto, tekoče in trdno. Obstajajo pa tudi snovi, ki nimajo direktnega prehoda med trdnim in tekočim stanjem, ampak imajo več vmesnih faz. Mehanske in simetrijske lastnosti teh faz so hkrati podobne lastnostim tekočin in trdnin. Zato te snovi imenujemo tekoči kristali. Kot že ime pove so tekočine, vendar so njihove molekule delno urejene (orientacijsko in/ali pozicijsko). Ta urejenost se navzven kaže kot vrsta anizotropij, kot so na primer optična dvolomnost, anizotropna viskoznost in prenašanje statičnih navorov.

Razlog za omenjene lastnosti tekočih kristalov je v tem, da so sestavljeni iz anizotropnih molekul. Le-te so ponavadi podolgovate ali pa v obliki diskov. V diplomi bom obravnaval samo tekoče kristale sestavljene iz podolgovatih molekul oz t.i. kalamitične tekoče kristale.

V odvisnosti od interakcij med molekulami in temperature se molekule vzporedno orientirajo (nematska faza), lahko pa tudi dodatno uredijo po plasteh (smektična faza). Smektičnih faz je več, vendar jih ne bom dalje razčlenjeval, ker sem se v diplomi ukvarjal samo z nematskimi tekočimi kristali. Vsi tekoči kristali imajo še trdno in izotropno fazo. Pri slednji se tekoči kristal obnaša kot navadna tekočina. Tipično zaporedje faz pri večanju temperature je: trdna \rightarrow smektična \rightarrow nematska \rightarrow izotropna. Pri nekaterih tekočih kristalih smektična ali nematska faza nista prisotni.

2.2 Nematski tekoči kristali

Urejenost molekul v nematskem tekočem kristalu je prikazana na sliki 2.1. Pozicije težišč molekul nimajo reda dolgega dosega. Razdalje med sosednjimi molekulami so porazdeljene enako kot v tekočinah, s to razliko, da so odvisne od smeri v prostoru. Molekule so orientacijsko urejene, kar pomeni, da so v povprečju vse zasukane v isto smer. To smer označimo z enotskim vektorjem \vec{n} , ki ga imenujemo direktor. Vektorja \vec{n} in $-\vec{n}$ sta pri vseh znanih snoveh enakovredna. To velja tudi v primeru, če so na primer molekule permanentni električni dipoli. Približno polovica molekul/dipolov je obrnjena v smer \vec{n} , polovica pa v $-\vec{n}$. Okrog \vec{n} imamo pri enoosnih nematskih tekočih kristalih popolno rotacijsko simetrijo. Smer \vec{n} je poljubna in je odvisna od robnih pogojev (stene posode v kateri je tekoči kristal) in od zunanjih polj. Molekule nematikov niso kiralne, kar pomeni da so enake svoji zrcalni sliki. Tekoče kristale, ki imajo kiralne molekule imenujemo holesteriki. V nadaljevanju diplome se bom osredotočil samo na nematike.



Slika 2.1: (a) Označitev kotov odmika posamezne molekule od smeri direktorja. (b) Raztresenost orientacije molekul nematika okrog direktorja, ki opisuje povprečno smer vseh molekul. [22]

2.3 Ureditveni parameter

Z direktorjem smo opisali v katero smer so v povprečju obrnjene molekule nematika. Sedaj pa želimo opisati še stopnjo urejenosti, torej kako so smeri molekul razpršene okrog \vec{n} . V ta namen skonstruiramo količino, t.i. *ureditveni parameter*, ki je v izotropni fazi enak nič, drugače pa zavzema neničelne vrednosti.

Orientacijo posamezne molekule opišemo z enotskim vektorjem

$$\vec{a}_i = \begin{pmatrix} \sin \theta_i \cos \phi_i \\ \sin \theta_i \sin \phi_i \\ \cos \theta_i \end{pmatrix}, \qquad (2.1)$$

kjer smo izbrali $\vec{z} || \vec{n}$. Stanje urejenosti molekul opišemo s funkcijo $f(\theta, \phi) d\Omega$, ki poda verjetnost, da so molekule v prostorskem kotu $d\Omega$. Ker imajo enoosni nematiki rotacijsko simetrijo okrog \vec{n} , lahko izpustimo kot ϕ . Torej so molekule med θ in $\theta + d\theta$ z verjetnostjo $f(\theta) d\theta$. Zaradi tega, ker sta vektorja \vec{n} in $-\vec{n}$ enakovredna, velja

$$f(\theta) = f(\pi - \theta). \tag{2.2}$$

Sedaj moramo iz funkcije f skonstruirati skalar. Prva možnost bi bila $\langle \cos \theta \rangle = \langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle$. Zaradi zgoraj omenjene lastnosti funkcije (2.2) pa je to povprečje enako nič. Prvi višji multipol, ki ni enak 0, je kvadrupol:

$$S = \frac{1}{2} < (3\cos^2\theta - 1) > = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega.$$
 (2.3)

S imenujemo *ureditveni parameter*. Če so vse molekule urejene v smeri \vec{n} je S = 1, če pa so orientirane popolnoma naključno, pa je S = 0. Običajno je vrednost S v nematski fazi med 0.3 in 0.7.

2.4 Gostota proste energije

Gostoto proste energije nematika lahko v okolici temperature prehoda v izotropno fazo (T_c) obravnavamo s pomočjo Landavove teorije. Prosto energijo lahko razvijemo kot

funkcijo S:

$$f = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 - \frac{1}{3}bS^3 + \frac{1}{4}cS^4 + \frac{1}{2}L(\nabla S)^2, \qquad (2.4)$$

kjer so a, b in c konstante. T^* je temperatura, do katere lahko podhladimo izotropno fazo. Pri temperaturah pod T^* ima f samo en minimum pri S > 0. T^{**} je maksimalna temperatura, pri kateri še obstaja nematska faza - f ima samo minimum pri S = 0. Pri temperaturah med T^* in T^{**} pa imamo dva minimuma, torej lahko obe fazi soobstajata.



Slika 2.2: Prosta energija kot funkcija ureditvenega parametra za različne temperature. [22]

Zadnji člen je potreben v primeru, ko ureditveni parameter S ni homogen po vsem volumnu tekočega kristala in imamo zato še dodatni prispevek k prosti energiji. L je elastična konstanta.

V enačbi (2.4) upoštevamo samo kvadratni člen in člen z gradientom

$$f = \frac{1}{2}a(T - T^*)S^2 + \frac{1}{2}L(\nabla S)^2.$$
(2.5)

Kot rešitev (2.5) dobimo, da sprememba ureditvenega parametra z oddaljenostjo eksponentno upada s karakteristično dolžino

$$\xi = \sqrt{\frac{L}{a(T-T^*)}},\tag{2.6}$$

ki jo imenujemo tudi *nematska korelacijska dolžina*. Za 5CB je nematska korelacijska dolžina v okolici prehoda približno 10 nm.

2.5 Elastične lastnosti nematikov

Če se po tekočem kristalu spreminja smer direktorja, S pa je konstanten, moramo upoštevati deformacijsko energijo. Gostota elastične energije je podana s

$$f_{elast} = \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2.$$
(2.7)

To elastično energijo imenujemo tudi Oseen-Frankova energija, K_{11} , K_{22} in K_{33} pa Frankove elastične konstante. Te konstante so odvisne od temperature. Vrednosti teh konstant za 5CB pri sobni temperaturi so $K_{11} = 0.64 \times 10^{-11}$ N, $K_{22} = 0.3 \times 10^{-11}$ N in $K_{33} = 1 \times 10^{-11}$ N.



Slika 2.3: Frankove elastične konstante opisujejo vsaka drugačno deformacijo (a) pahljača: K_{11} , (b) zasuk: K_{22} in (c) upogib: K_{33} . [22]

Enačba (2.7) velja, ko imamo deformacije na skali večji od korelacijske dolžine. V nasprotnem primeru pa imamo vpliv velikosti molekul. V tem primeru se poleg direktorja, lokalno spreminja tudi ureditveni parameter. Zato imamo v gostoti energije hkrati prispevek zaradi sukanja direktorja in prispevek od spreminjanja ureditvenega parametra. V ta namen skonstruiramo enoosni tenzorski ureditveni parameter Q_{ij} , ki opiše tako spreminjanje smeri direktorja kot tudi urejenost tekočega kristala

$$Q_{ij} = \frac{S}{2}(3n_i n_j - \delta_{ij}).$$
(2.8)

Gostoto elastične energije sedaj izrazimo kot potenčno vrsto gradientov tenzorskega ureditvenega parametra

$$F = \frac{1}{2}L \int_{TK} \left(\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}\right) \left(\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}\right) dV + \int_{TK} \left(\frac{1}{2}AQ_{ij}Q_{ji} + \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{1}{4}C(Q_{ij}Q_{ji})^2\right) dV, \qquad (2.9)$$

kjer je L nematska elastična konstanta, A, B, C so materialne konstante in W določa moč sidranja. Privzeto je tudi seštevanje po ponavljajočih se indeksih. Prvi člen v F predstavlja povečanje proste energije zaradi nematske elastičnosti, drugi člen pa določa prispevek skalarnega reda urejenosti.

2.6 Sidranje na površini

V veliko primerih uporabe tekočih kristalov imamo tanko celico napolnjeno s tekočim kristalom. V tem primeru ne moremo zanemariti efektov na površini, saj lahko površina tekočemu kristalu vsili orientacijo. Naj bo θ kot med normalo na površino in direktorjem, ϕ pa kot v ravnini xy med x osjo in projekcijo direktorja na površino (slika 2.1a). Če je $\theta = 0^{\circ}$, potem je sidranje homeotropno. Če je $\theta = 90^{\circ}$ in je ϕ dobro določen, imenujemo sidranje homogeno. Če je $\theta = 90^{\circ}$ in ϕ poljuben, potem je sidranje planarno. Če pa je $0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}$, imenujemo sidranje nagnjeno.



Slika 2.4: Dve vrsti sidranja (a) homogeno in (b) homeotropno. [22]

Najbolj ugodno smer direktorja na površini, ki jo določajo interakcije med molekulami in površino, podamo s θ_0 in ϕ_0 . Če je direktor odmaknjen od te smeri, imamo prisotno energijo sidranja. Za majhne odmike lahko energijo sidranja zapišemo kot

$$f_s = \frac{1}{2} W_\theta \sin^2 \beta_\theta + \frac{1}{2} W_\phi \sin^2 \beta_\phi, \qquad (2.10)$$

kjer je β_{θ} kot med θ in θ_0 , β_{ϕ} kot med ϕ in ϕ_0 , W_{θ} in W_{ϕ} pa so ustrezne energije. Za majhne $\theta_0 - \theta$ in $\phi_0 - \phi$ lahko uporabimo približka $\sin^2 \beta_{\theta} \approx \sin^2(\theta_0 - \theta)$ in $\sin^2 \beta_{\phi} \approx \sin^2(\phi_0 - \phi) \sin^2 \theta$. Sedaj je energija sidranja enaka

$$f_s = \frac{1}{2} W_\theta \sin^2(\theta_0 - \theta) + \frac{1}{2} W_\phi \sin^2\theta \sin^2(\phi_0 - \phi).$$
(2.11)

Kakšno sidranje bomo imeli na površini dosežemo s primerno obdelavo površine. Homogeno sidranje dosežemo z drgnjenjem površine, kot je na primer steklo, s tkanino. S tem naredimo na površini drobne zareze, katerih smer imenujemo *smer drgnjenja*. Molekule tekočega kristala se uredijo v tej smeri. Energija sidranja je v tem primeru velikostnega reda 10^{-5} J/m², kar ni ravno veliko. Energijo lahko povečamo tako, da na površino nanesemo polimer. Ob drgnjenju ne naredimo samo zarez v površino, ampak tudi uredimo molekule polimera. Interakcija med molekulami slednjega in molekulami tekočega kristala povečajo energijo sidranja do 10^{-3} J/m². Homeotropno sidranje dosežemo z uporabo monoplasti molekul, kot sta silan in lecitin. Te molekul se vežejo na površino tako da nepolarni repi štrlijo pravokotno iz površine.

2.7 Vpliv električnega polja na nematik

Tekoči kristali so pomembni za optične aplikacije predvsem zaradi vpliva električnega polja nanje. Z napetostjo le nekaj voltov na celici napolnjeni s tekočim kristalom lahko spreminjamo orientacijo direktorja in s tem optične lastnosti. Električno polje v molekulah tekočega kristala inducira polarizacijo. Polarizacija zavisi od orientacije direktorja glede na električno polje, saj so molekule anizotropne. Ko je polje vzporedno z direktorjem čuti dielektrično susceptibilnost χ_{\parallel} , ko pa je pravokotno pa χ_{\perp} . Anizotropijo dielektrične susceptibilnosti definiramo kot $\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$. Anizotropija dielektrične konstante je $\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = (1 + \chi_{\parallel}) - (1 + \chi_{\perp}) = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \Delta \chi$. Inducirana polarizacija za poljuben kot med električnim poljem in direktorjem je podana kot

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_{\parallel} (\vec{E} \cdot \vec{n}) \vec{n} + \epsilon_0 \chi_{\perp} [\vec{E} - (\vec{E} \cdot \vec{n}) \vec{n}] = \epsilon_0 [\chi_{\perp} \vec{E} + \Delta \chi (\vec{E} \cdot \vec{n}) \vec{n}].$$
(2.12)

Gostoto proste električne energije izračunamo kot

$$f_{elek} = -\frac{1}{2}\vec{P}\cdot\vec{E} = -\frac{1}{2}\epsilon_0[\chi_{\perp}\vec{E} + \Delta\chi(\vec{E}\cdot\vec{n})\vec{n}]\cdot\vec{E} = -\frac{1}{2}\epsilon_0\chi_{\perp}E^2 - \frac{1}{2}\epsilon_0\Delta\epsilon(\vec{E}\cdot\vec{n})^2.$$
 (2.13)

Zaradi električnega polja dobimo dodaten prispevek k prosti energiji. Prvi člen v enačbi (2.13) lahko zanemarimo ko obravnavamo reorientacijo molekul, saj ni odvisen od smeri direktorja. Molekule tekočega kristala se orientirajo tako, da je prosta energija minimalna. Če je $\Delta \epsilon > 0$, se bodo molekule orientirale vzporedno z električnim poljem, če pa je $\Delta \epsilon < 0$, pa pravokotno na polje. Pri večini tekočih kristalov je $\Delta \epsilon > 0$.

2.7.1 Freederickszov prehod

Poglejmo podrobneje primer planarne celice (homogeno ali planarno sidranje) debeline h (slika 2.5a). Tekoči kristal je med dvema ploskvama, na katerih so elektrode. Ko v celici ni polja, so molekule poravnane z x osjo. Ko napetost preseže prag, se molekule zasukajo (slika 2.5b), kar imenujemo tudi *Freederickszov prehod*. Ker so molekule simetrične, je vseeno ali se zasučejo za pozitivni ali negativni kot θ . Zato ponavadi v celici po vklopu polja nastanejo domene, v enih je $\theta > 0$, v drugih pa $\theta < 0$. Če je zaradi sidranja že pred vklopom polja $\theta \neq 0$, potem je pri vklopu polja predznak θ v celotni celici enak.



Slika 2.5: Freederickszov prehod v planarni celici. [22]

Vzemimo primer ko je $\Delta \epsilon > 0$, direktor je vedno v ravnini xz in da je sidranje zelo močno. Izračunati hočemo elastično energijo pri vključenem polju. Uporabimo enačbo (2.7), pri čemer direktor zapišemo kot

$$\vec{n} = \cos\theta(z)\hat{x} + \sin\theta(z)\hat{z}.$$
(2.14)

Potrebujemo divergenco \vec{n} , ki je enaka $\nabla \cdot \vec{n} = \cos \theta \theta'$ in rotor \vec{n} , enak $\nabla \times \vec{n} = -\sin \theta \theta'$, kjer je $\theta' = \frac{\partial \theta}{\partial z}$. Za elastično energijo dobimo

$$f_{elast} = \frac{1}{2} K_{11} \cos^2 \theta \theta'^2 + \frac{1}{2} K_{33} \sin^2 \theta \theta'^2.$$
(2.15)

Energija zaradi električnega polja je pri majhnih θ približno podana kot

$$f_{elek} = -\frac{1}{2}\epsilon_0 \Delta \epsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 = -\frac{1}{2}\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2 \theta.$$
(2.16)

Celotna gostota energije je

$$f = \frac{1}{2} (K_{11} \cos^2 \theta + \frac{1}{2} K_{33} \sin^2 \theta) \theta'^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2 \theta.$$
(2.17)

Če gostoto energije (2.17) integriramo po debelini celice, dobimo ploskovno gostoto energije

$$F = \int_0^h \left[\frac{1}{2} (K_{11} \cos^2 \theta + \frac{1}{2} K_{33} \sin^2 \theta) \theta'^2 - \frac{1}{2} \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2 \theta \right] dz.$$
(2.18)

Z uporabo Euler-Lagrangeve metode minimiziramo energijo

$$\frac{df}{d\theta} = \frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dz} \left(\frac{\partial f}{\partial \theta'} \right)$$

$$= -\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin \theta \cos \theta - (K_{33} - K_{11}) \sin \theta \cos \theta \theta'^2$$

$$- (K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta) \theta'' = 0$$
(2.19)

Za majhen θ uporabimo približke sin $\theta = \theta$, cos $\theta = 1$ in $K_{11} = K_{33}$. Zanemarimo tudi člene drugega reda in dobimo

$$-\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \theta - K_{11} \theta'' = 0. \tag{2.20}$$

Definiramo električno korelacijsko dolžino

$$\xi = \sqrt{\frac{K_{11}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2}}.$$
(2.21)

Enačba (2.20) postane sedaj enaka

$$\frac{1}{\xi^2}\theta + \theta'' = 0.$$
 (2.22)

Splošna rešitev enačbe (2.22) je

$$\theta = A\sin(kz) + B\cos(kz). \qquad (2.23)$$

Ker smo vzeli, da je sidranje neskončno močno, so robni pogoji $\theta(z=0)=\theta(z=h)=0.$ Sledi, da je B=0 in

$$k = \frac{\pi}{h}m$$
, $m = 1, 2, 3, ...$ (2.24)

Če je polje majhno, lahko povzroči samo zasuk molekul, pri katerem m
 zavzema vrednost 1. Iz (2.22) in (2.24) sledi $\frac{1}{\xi}=k$ in torej

$$E_c = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_{11}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}.$$
(2.25)

Polje E_c podaja točko, kjer se zgodi Freederickszov prehod. Če polje pomnožimo z debelino celice, dobimo napetost, pri kateri se zgodi prehod.

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K_{11}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}.$$
(2.26)

Napetost prehoda ni odvisna od debeline celice.

Za $\theta = A \sin(\pi \frac{z}{h})$ in majhno amplitudo A, je gostota proste energije približno podana kot

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{K_{11} \pi^2}{h^2} - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \right) A^2.$$
(2.27)

Za $E < E_c$ je količina v oklepaju pozitivna, zato imamo minimum f ko je A = 0. Nad prehodom, ko je $E > E_c$ pa je količina v oklepaju negativna, zato je minimum ko $A \to \infty$. To se seveda ne zgodi, saj smo računali v približku majhnega kota θ . S tem postopkom smo ugotovili, kje je prehod, ne pa tudi zasuk molekul kot funkcijo napetosti na celici. Za slednje moramo računati brez približkov majhnih kotov. Če še enkrat napišem enačbo (2.19):

$$(K_{33} - K_{11})\sin\theta\cos\theta\theta'^2 + (K_{11}\cos^2\theta + K_{33}\sin^2\theta)\theta'' = -\epsilon_0\Delta\epsilon E^2\sin\theta\cos\theta.$$
(2.28)

Množimo obe strani enačbe z $\frac{d\theta}{dz}$, integriramo po z in dobimo

$$(K_{11}\cos^2\theta + K_{33}\sin^2\theta)\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = C - \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \sin^2\theta, \qquad (2.29)$$

pri čemer je C integracijska konstanta, ki jo dobimo z upoštevanjem dejstva da je $\theta(z)$ simetričen glede na sredinsko ravnino celice:

$$\frac{d\theta}{dz}\left(z=\frac{h}{2}\right)=0.$$
(2.30)

Na sredi celice je kot nagiba največji in ga poimenujmo θ_m . Enačbo (2.29) lahko sedaj napišemo s pomočjo θ_m :

$$\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = \epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 \frac{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta}{K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta}$$
(2.31)

$$\sqrt{\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2} dz = \left(\frac{K_{11} \cos^2 \theta + K_{33} \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta}\right)^{1/2}$$
(2.32)

Uporabimo enačbo (2.25) in integriramo (2.32) od 0 do z, pri čemer gre θ od 0 do $\theta(z)$

$$\frac{E}{E_c} \frac{z}{h} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\theta(z)} \left(\frac{\cos^2 \alpha + (K_{33}/K_{11})\sin^2 \alpha}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\alpha$$
(2.33)

Maksimalni kot θ_m je podan kot

$$\frac{E}{E_c} \frac{1}{2} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\theta_m} \left(\frac{\cos^2 \alpha + (K_{33}/K_{11})\sin^2 \alpha}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\alpha.$$
(2.34)

Za dano polje $E < E_c$ lahko izračunamo θ_m tako da numerično rešimo zgornjo enačbo.

Z nekaj poenostavitvami lahko tudi analitično analiziramo, kako se kot direktorja spreminja kot funkcija električnega polja. Predpostavimo da $K_{33} = K_{11}$ in enačba (2.34) postane enaka

$$\frac{E}{E_c} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\theta_m} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta} \right)^{1/2} d\alpha.$$
(2.35)

Definiramo novo spremenljivko ψ tako da $\sin \alpha = \sin \theta_m \sin \psi$ in dobimo

$$\frac{E}{E_c} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_m - \sin^2 \psi}} d\psi.$$
 (2.36)

Rešitve (2.36) so eliptične funkcije. Ko električno polje ni preveliko, je kot θ_m majhen in lahko zapišemo

$$\frac{E}{E_c} \approx \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} (1 - \frac{1}{2}\sin^2\theta_m \sin^2\psi) d\psi = 1 + \frac{1}{4}\sin^2\theta_m$$
(2.37)

in torej

$$\sin \theta_m = 2\sqrt{\frac{E - E_c}{E_c}}.$$
(2.38)

Rezultat pove kako se smer direktorja v sredini celice spreminja odvisnosti od napetosti.

2.7.2 Opazovanje Freederickszovega prehoda

Freederickszov prehod lahko opazujemo, če damo celico med prekrižana polarizatorja, tako da direktor oklepa z polarizatorjema kot 45°. Retardacija je v tem primeru enaka

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\lambda} \int_0^h \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta(z) + n_o^2 \sin^2 \theta(z)}} - n_o \right) dz.$$
(2.39)

Prepustnost svetlobe je

$$T = \sin^2(\frac{\Gamma}{2}). \tag{2.40}$$

Ce večamo napetost na celici, se pod prehodom prepustnost svetlobe ne spreminja, nad prehodom pa se začne spreminjati. Tako določimo točko prehoda.

Tako kot s statičnim električnim poljem, lahko tudi s svetlobo delujemo na molekule tekočega kristala z navorom. Molekule se bodo v primeru 5CB hotele zasukati v smer polarizacije svetlobnega žarka. Enako imamo tudi tu Freederickszov prehod, kar pomeni, da pri manjših močeh laserja ne pride do sukanja molekul.

2.7.3 Prednagnjen direktor

Da se izognemo tvorjenju domen pri vklopu električnega polja, s pomočjo ustreznih robnih pogojev nagnemo direktor za majhen kot. Poglejmo kako se direktor suka v sredini celice pod vplivom električnega polja v tem primeru. Spet bomo uporabili enačbo (2.19) za minimizacijo proste energije. Definiramo novo spremenljivko $\beta = \theta - \theta_0$, kjer je θ_0 začetni kot brez električnega polja. Ko je polje majhno, je tudi kot β majhen, zato lahko zapišemo $\sin(\beta + \theta_0) \approx \beta \cos \theta_0 + \sin \theta_0$, $\cos(\beta + \theta_0) \approx \cos \theta_0 - \beta \sin \theta_0$ in $\theta'' = \beta''$. Če upoštevamo zgornje približke in zanemarimo člene višjega reda dobimo iz enačbe (2.19)

$$-\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 (\frac{1}{2} \sin 2\theta_0 + \beta \cos 2\theta_0) - (K_{11} \cos^2 \theta_0 + K_{33} \sin^2 \theta_0) \beta'' = 0.$$
(2.41)

Upoštevamo še robne pogoje $\beta(z=0) = \beta(z=h) = 0$ in poenostavitev $K_{11} = K_{33}$ in dobimo zasuk direktorja v sredini celice

$$\beta_m = \frac{\epsilon_0 \Delta \epsilon E^2 h^2 \sin 2\theta_0}{16K_{11}}.$$
(2.42)

V točki Freederickszovega prehoda ko je $E = E_c = \frac{\pi}{h} \sqrt{\frac{K_{11}}{\epsilon_0 \Delta \epsilon}}$ je

$$\beta_m = \beta_{mC} = \frac{\pi^2 \sin 2\theta_0}{16}.$$
 (2.43)

Za polje E pod prehodom je

$$\beta_m = \beta_{mC} \left(\frac{E}{E_C}\right)^2,\tag{2.44}$$

za polje tik nad prehodom pa

$$\beta_m = \beta_{mC} + 2\sqrt{\frac{(E - E_C)}{E_C}}.$$
 (2.45)

Sedaj nimamo več prehoda, saj prag ni več prisoten. Molekule se zasučejo že pri polju, ki je manjše od E_C . Kljub temu pa je E_C še vedno točka, kjer pride do bistvenega sukanja direktorja in je zato to polje karakteristično za določen tekoči kristal.

2.8 Koloidni delci v tekočem kristalu

Opisal bom primer planarne celice in koloidnih delcev v obliki kroglic, ki imajo na površini homeotropno sidranje. Na površini koloidnega delca je direktor pravokoten na površino, daleč od koloidnega delca, pa vzporeden s površino celice. Med tema dvema skrajnostma pa se bo direktor orientiral tako, da bo energija sistema najmanjša. Koloidni delec lahko obravnavamo kot defekt s topološkim nabojem 1 +1. Topološki naboj celotnega sistema - koloidnega delca in okoliškega tekočega kristala pa mora biti enak nič, saj so molekule daleč stran od koloidnega delca orientirane enoosno. Torej mora nekje v okolici koloidnega delca nastati defekt, da kompenzira topološki naboj koloidnega delca. Eksperimenti in teorija nam dasta dve stabilni konfiguraciji. V debelejših celicah ($d_{celica} \gtrsim 3R_{koloid}$) ima manjšo energijo t.i. *dipol*, hiperbolični točkasti defekt z močjo -1. Dipolni defekt se nahaja v neposredni bližini koloidnega delca v smeri direktorja (Slika 2.6a). Iz simetrije direktorja sledi, da je vseeno na kateri strani koloidnega delca se nahaja. V tanjših celicah $(d_{celica} \lesssim 3R_{koloid})$ pa je stabilen t.i. kvadrupol, imenovan tudi Saturnov obroč. V tem primeru je defekt v obliki disklinacijskega obroča 2 moči -1/2, ki obkroža koloidni delec nad ekvatorjem (Slika 2.6b). Topološko sta hiperbolični točkasti defekt moči -1 in disklinacijski obroč moči -1/2 ekvivalentna. V nadaljevanju diplome sem bom ukvarjal samo z dipoli.

Ime dipol izhaja iz topologije, vendar kot bomo videli, se tak sistem tudi fizikalno podobno obnaša kot električni dipol v polju [23]. Razlika z električnim dipolom je v tem, da imamo pri tekočem kristalu simetrijo $\vec{n} = -\vec{n}$. Če postavimo enako usmerjena dipola enega poleg drugega, se odbijata (Slika 2.7a). Če pa sta nasprotno usmerjena, se privlačita (Slika 2.7b). Če pa postavimo dipole enega za drugim, se bodo odbijali, če bodo nasprotno usmerjeni in privlačili če bodo enako usmerjeni. Na ta način lahko ustvarimo feroelektrične verige dipolov (Slika 2.8). Če sedaj približamo dve nasprotno usmerjeni verigi, se bosta podobno kot dva dipola, privlačili. Iz več takih verig lahko sedaj sestavimo antiferoelektrični 2D kristal. Privlačne in odbojne sile določajo pozicije koloidnih delcev v takem kristalu. Koloidni delci se radi vežejo v skupke, saj si tako delijo defekte in zato zmanjšajo prosto energijo. Ko pa so dovolj blizu, večja lokalna distorzija nematika povzroči odboj.

¹Topološki naboj izračunamo tako, da se zapeljemo po sklenjeni zanki okrog defekta. Pri tem se direktor zasuka za kot $\Delta \theta$. Topološki naboj m je sedaj definiran kot $\Delta \theta = 2\pi m$.

²Disklinacijski obroč je zaključena defektna zanka. To pomeni da je v obodu zanke izotropna faza.



Slika 2.6: Dve stabilni konfiguraciji koloidnega delca in tekočega kristala (v prerezu celice): (a) Dipol in (b) Kvadrupol. Črte prikazujejo smer direktorja. [17]



Slika 2.7: Dva koloidna delca, se lahko v odvisnosti od orientacije (a) odbijata ali (b) privlačita. [21]



Slika 2.8: Veriga dipolov prikazala v prerezu celice. [23]

Poglavje 3

Meritve

3.1 Priprava vzorcev

3.1.1 Tekoči kristal

Pri vseh eksperimentih sem uporabljal tekoči kristal 5CB (4-ciano-4'-*n*-pentilbifenil), ki razvije samo nematsko fazo, ne pa tudi smektične:

Kristal $\xrightarrow{24^\circ C}$ Nematska Faza $\xrightarrow{35^\circ C}$ Izotropna faza.



Slika 3.1: Tekoči kristal 5CB (4-ciano-4'-*n*-pentilbifenil). [24]

3.1.2 Priprava celic

Za pripravo celic sem uporabil steklo, na katerem je bil naparjen ITO (indijev kositrov oksid), ki je služil kot prozorna elektroda. Na to plast je bila nanesena tanka plast (100nm) polyimida (PI 5291, Brewer Science).

Sledil je postopek drgnjenja stekla, ki je bilo najprej narezano na mere 10×12 mm. Uporabil sem žamet nalepljen na ravno površino. Stekla sem podrgnil 5-krat s približno konstantno silo pravokotno na površino in vedno v isti smeri. Smer drgnjenja je pomembna, saj ne določa le smeri molekul tekočega kristala v ravnini (azimutalni kot), ampak tudi nagib molekul iz ravnine (polarni kot). Nagib iz ravnine je majhen ampak v nekaterih primerih nezanemarljiv.

Za pripravo posamezne celice, sem uporabil dve tako pripravljeni stekli. Med stekli sem dal dva distančnika, ponavadi različno debela, da sem dobil klinasto celico. Tako sem imel v isti celici na izbiro različne debeline, glede na lego vzdolž celice. Za distančnike sem uporabil različno debelo plastično folijo (5 μ m, 12 μ m in 20 μ m), ali steklene koloidne delce (4 μ m in 1 μ m). Stekli sem zasukal tako, da sta bili smeri drgnjenja antiparalelni ali pa paralelni (Slika 3.2). Pri celici z antiparalelno smerjo drgnjenja je polarni kot molekul tekočega kristala v sredini med obema stekloma različen od nič (Slika 3.2a), v primeru paralelnega drgnjenja pa je enak nič (Slika 3.2b).



Slika 3.2: Celica napolnjena z nematskim tekočim kristalom, (a) antiparalelno drgnjenje in (b) paralelno drgnjenje.

Ko sem sestavil celico, sem dodal še dve žici, eno na zgornjo, drugo pa na spodnjo elektrodo. Tako sem lahko ustvaril električno polje v celici, pravokotno na površino stekel.

Debelino prazne celice sem izmeril na več točkah vzdolž smeri drgnjenja; med obema različno debelima distančnikoma. Debelino sem izmeril s pomočjo interference. Celico sem dal pod mikroskop, z belo svetlobo svetil skozi in meril prepuščeni spekter. Od dobljenega spektra sem odštel referenčni spekter, ki sem ga posnel brez celice. Tako obdelan spekter je na sliki 3.3. Debelino celice izračunamo kot

$$d = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_2 - \lambda_1)},\tag{3.1}$$

kjer sta λ_1 in λ_2 valovni dolžini dveh vrhov, N pa število vrhov med tema vrednostnima. Debelino celice sem izmeril z natančnostjo približno 0.1μ m.



Slika 3.3: Spekter prepuščene svetlobe preko celice debeline $9.6\mu m$.

3.1.3 Priprava koloidov

V vseh eksperimentih sem uporabljal koloidne delce v obliki kroglic iz kvarca (SiO_2) proizvajalca Bangs Laboratories.

Kupljeni koloidni delci so v obliki prahu, ali pa disperzije v vodi. Ker sem hotel imeti homeotropno sidranje molekul tekočega kristala na površino koloidnih delcev, sem moral ustrezno spremeniti lastnosti površine. Vzel sem 50 mg koloidov v prahu, dodal 1 ml destilirane vode in 20 μ l silana (Silan DMOAP: N,N-dimetil-N-oktadecil-3aminopropiltrimetoksilklorid). Mešanico sem dal za 5 min v ultrazvočno kopel, da sem razbil morebitne skupke koloidnih delcev. Disperzijo kroglic sem 1 min centrifugiral pri 500 vrtljajih na minuto, da so se koloidni delci usedli na dno centrifugirke. Odpipetiral sem vodo in dodal čisto vodo. Z mehaničnim mešanjem sem spet dobil disperzijo. Postopek spiranja sem ponovil 5-krat. Koloidne delce sem nato sušil 20 min na 120°C. Posušene koloidne delce sem zmešal s tekočim kristalom. Mešanico koloidnih delcev in tekočega kristala sem dal za 5 min v ultrazvočno kopel, da sem dobil končno disperzijo.

3.2 Postavitev eksperimenta

S pomočjo optične pincete sem v tanki celici sestavil koloidne strukture: dipolne verige in 2D dipolne kristale. Na celico sem priključil napetost in opazoval spremembe v teh strukturah.

3.2.1 Optična pinceta

Za sestavljanje koloidnih struktur sem uporabljal optično pinceto na Fakulteti za matematiko in fiziko. Optična pinceta je sestavljena iz invertiranega mikroskopa (Zeiss, Axiovert 200 M) z imerzijskim objektivom (Zeiss, IR Achroplan 63/ 0.9 W). Kot izvor svetlobe je uporabljen kontinuiran diodno črpan solid-state laser (Coherent, Compass 2500 MN), ki deluje pri valovni dolžini 1064 nm. Laserski žarek uklanja akusto-optični deflektor (AOD, IntraAction, model DTD-274HA6). Shema optične pincete je prikazana na sliki 3.4. Fokusiran laserski žarek tvori optično past, ki privlači dielektrične delce. Laserski žarek deluje na delce z dvema silama, sipalno (svetlobni tlak) in gradientno silo. Gradientna sila je sorazmerna gradientu intenzitete svetlobe. Za delce z večjim lomnim količnikom od okolice kaže sila v smeri gradienta, torej v sredino laserskega žarka. V primeru tekočega kristala so zaradi anizotrpnosti medija stvari malo bolj kompleksne in jih bom opisal v nadaljevanju. Da dobimo dovolj velik gradient intenzitete svetlobe moramo uporabiti objektiv z veliko numerično aperturo. Premer pasti je reda mikrometra in omogoča manipulacijo mikronskih ali celo submikronskih delcev.



Slika 3.4: Shema optične pincete.

3.2.2 Manipulacija koloidnih delcev v tekočem kristalu

Z optično pinceto lahko v izotropnih sredstvih ujamemo samo delce, ki imajo večji lomni količnik od okolice. Stvari pa so drugačne v anizotropnem sredstvu, kot je na primer tekoči

kristal [25]. Pri mojem eksperimentalnem delu sem uporabljal steklene koloidne delce, ki imajo lomni količnik n = 1.37, medtem ko ima uporabljen tekoči kristal 5CB lomna količnika $n_o = 1.52$ in $n_e = 1.74$. Da je mogoče v tekočem kristalu ujeti koloidne delce, ki imajo manjši lomni količnik od okolice, je odgovornih več pojavov. Kateri pojav prevladuje je odvisno od moči laserske pincete. Obstajajo trije režimi: pod Freederickszovem prehodom, nad prehodom in nad prehodom v izotropno fazo.

Pod Freederickszovem prehodom je važen efektivni lomni količnik v okolici koloidnega delca. Če je polarizacija pravokotna na smer drgnjenja (in posledično na direktor), laserski žarek 'vidi' redni lomni količnik $n_o = 1.52$. V okolici koloidnega delca pa niso vse molekule pravokotne na polarizacijo, ampak so zaradi sidranja zasukane v različne smeri. Za tiste molekule, ki so vzporedne polarizaciji je lomni količnik $n_e = 1.74$. Torej je v primeru, ko je polarizacija svetlobe pravokotna na smer drgnjenja celice, v okolici koloidnega delca oblak, ki ima večji lomni količnik kot nedistorzirana okolica. V tem primeru deluje sila, ki privlači koloidni delec v sredino optične pasti. V primeru ko je polarizacija vzporedna smeri drgnjenja 'vidi' svetloba izredni lomni količnik $n_e = 1.74$. V okolici koloidnega delca pa je lomni količnik zaradi distorzije manjši. V tem primeru deluje na koloidni delec odbojna sila. Ker je razlika med lomnima količnikoma majhna, so tudi sile dokaj majhne.

Nad Freederickszovem prehodom fokusirana laserska svetloba povzroči distorzije v tekočem kristalu, ki se kažejo kot da bi bil v njem prisoten koloidni delec (navidezni koloidni delec). Med koloidnim delcem in navideznim koloidnim delcem delujejo zelo podobne sile kot med dvema koloidnima delcoma [25]. Sila je izrazito anizotropna in je lahko odbojna ali privlačna.

Če je intenziteta laserske svetlobe na vzorcu dovolj velika, se lahko tekoči kristal lokalno segreje do točke prehoda v izotropno fazo. Zaradi velike moči laserja (~ $10^{10}W/m^2$) nastopi izotropna faza že pri majhni absorbciji v vzorcu. Za to majhno absorbcijo je dovolj že ITO plast na steklih celice. S spreminjanjem moči laserja lahko večamo ali manjšamo območje izotropne faze, ki je tipično veliko nekaj μ m. Meja med nematsko in izotropno fazo deluje na defekte v tekočem kristalu z močno privlačno silo. Na ta način lahko 'primemo' defekt na koloidnem delcu in ga tako skupaj s koloidnim delcem premikamo po celici. Če je območje izotropne faze večje kot koloidni delec, se lahko cel koloidni delec ujame v to območje. Znotraj izotropnega območja optična pinceta deluje na koloidni delec z odbojno silo, saj ima slednji manjši lomni količnik kot okolica. Koloidni delec se zato premakne na rob izotropnega območja, ampak tako, da je še vedno cel znotraj tega območja.

3.2.3 Sestavljanje koloidnih kristalov

V celici sem poiskal mesto, kjer je bilo dovolj gruč koloidnih delcev. Posamezni koloidni delec sem potegnil iz gruče. Intenziteto laserja sem toliko povečal, da se je lokalno tekoči kristal toliko segrel, da je nastala izotropna faza. Z laserjem sem se vzporedno z direktorjem hitro pomaknil čez koloidni delec, tako je v smeri potega nastal dipol. Enako usmerjene dipole sem sestavil v verige. Izmenično orientirane verige (gor, dol, gor, dol,...) sem nato sestavil v 2D koloidni kristal.



Slika 3.5: Zaporedje slik sestavljanja koloidnega kristala.

3.2.4 Meritev vpliva napetosti na koloidne kristale

Pri vseh eksperimentih sem na celico priključil sinusno napetost frekvence 150 Hz in spreminjal amplitudo napetosti. V idealnih razmerah bi lahko uporabil enosmerno napetost. Ponavadi pa so v tekočem kristalu prisotni tudi ioni, ki zaradi električne napetosti potujejo na polyimidno plast in tako senčijo polje. Zato je potrebno uporabiti izmenično polje; v mojem primeru je zadostovala frekvenca nekje nad 50 Hz.

Koloidne delce sem opazoval direktno na pinceti, kjer sem tudi sestavil strukture, ali pa z mikroskopom Nikon Eclipse E600 POL s $60 \times$ objektivom. V obeh primerih sem uporabljal kamero PixeLINK (resolucija: 1280×960 , velikost pikslov: $6.7\mu m \times 6.7\mu m$). V primeru $60 \times$ objektiva ustreza en piksel na sliki $\frac{6700nm}{60} = 112nm$ na vzorcu. Koordinate koloidnih delcev na fotografijah in filmih sem določal s pomočjo programa Particle Tracker IV (v2.1, Natan Osterman). Natančnost določitve pozicije koloidnega delca je odvisna od velikosti in kontrastnosti koloidnega delca, povečave mikroskopa in velikosti pikslov na CCD čipu. V mojem primeru je bila natančnost nekaj nanometrov. Dinamiko sem opazoval tako, da sem snemal 25 slik na sekundo. Ravnovesne lege koloidnih delcev pa sem določil tako, da sem po vklopu ali izklopu polja počakal eno minuto, da je sistem prešel v ravnovesno stanje.

Spreminjanje velikosti 2D koloidnih kristalov pod vplivom napetosti sem izmeril še v odvisnosti od temperature. Uporabljal sem grelec INSTEC z regulacijo temperature, ki je namenjen segrevanju vzorcev, ki jih istočasno opazujemo pod mikroskopom.

3.2.5 Meritev uklona

Urejena struktura 2D koloidnega kristala deluje kot uklonska mrežica. Če svetimo na kristal s svetlobo dobimo na zaslonu značilni uklonski vzorec. Ker lahko z električno napetostjo spreminjamo velikost kristala, s tem spreminjamo tudi položaj uklonkskih maksimumov.

Za meritev uklona sem uporabil zelen laser (532 nm, 3 mW). Laserski žarek sem z lečo fokusiral tako, da je bilo grlo v ravnini vzorca. Tako sem čim več svetlobe zbral na koloidnem kristalu velikosti 30μ m $\times 30\mu$ m. Z mikroskopom sem preveril, če svetloba res pada na kristal. Mikroskop sem odmaknil in na drugi strani sem postavil paus papir kot zaslon. Uklonsko sliko na zaslonu sem fotografiral in snemal s kompaktnim digitalnim fotoaparatom (Nikon, CoolPix 5400).



Slika 3.6: Postavitev eksperimenta za merjenje uklona svetlobe na koloidnih kristalih.

Poglavje 4

Rezultati in razprava

4.1 Freederickszov prehod

Na celico, v kateri je bil samo tekoči kristal, sem priključil izmenično napetost. Celico sem dal med prekrižana polarizatorja, tako da je smer drgnjenja oklepala kot 45° s polarizatorjema. Z diodo sem meril intenziteto prepuščene bele svetlobe v odvisnosti od napetosti na celici. Rezultat je prikazan na Sliki 4.1. Intenziteta je najprej konstantna, potem pa se pri napetosti $1.9V\pm0.1V$ začne naenkrat spreminjati. Napetost $1.9V\pm0.1V$ je torej točka pri kateri se zgodi Freederickszov prehod. Nadaljnje spreminjanje prepusnosti celice določa enačba (2.40) in je odvisno od debeline celice ter konstant tekočega kristala. To spreminjanje intenzitete me ni posebej zanimalo, saj sem hotel določiti le točko Freederickszovega prehoda. Pri tej krakteristični napetosti sem pričakoval zanimive pojave na koloidnih delcih in koloidnih kristalih v tekočem kristalu.



Slika 4.1: Intenziteta prepuščene svetlobe v odvisnosti od napetosti na celici.

4.2 Električno polje in nematski koloidi

V literaturi zasledimo izračune [26] in eksperimente [27], kako se nematski koloidi z dipolno in kvadrupolno simetrijo obnašajo v električnem polju, ki je vzporedno direktorju. V tem

primeru se pod vplivom električnega polja dipoli reverzibilno spremenijo v kvadrupole. Če so kvadrupoli zloženi v verigo vzdolž direktorja se odbijajo med seboj. Ko priključimo električno polje vzdolž direktorja, se zaradi induciranih električnih dipolov v koloidnih delcih le ti privlačijo, zato se razdalje med njimi zmanjšajo [27]. V literaturi pa ne zasledimo vpliva električnega polja na dipolne verige, ali pa poskusov z električnim poljem pravokotnim na direktor. Zato sem raziskal kako se dipolne verige in kristali obnašajo v električnem polju pravokotnim na direktor.

4.3 Vpliv električnega polja na dipolno verigo

Najprej sem izmeril, kako se pri vključitvi sinusnega električnega polja obnaša dipolna veriga (Slika 4.2) sestavljena iz koloidnih delcev s premerom $2r = 5.01 \mu$ m pri debelini celice $d = 9.9 \mu$ m. Napetost sem postopno povečeval v korakih po 0.5V in vsakokrat počakal vsaj eno minuto, da so koloidni delci prišli v ravnovesne položaje. Rezultati so prikazani na sliki 4.3. Razdalje med središči koloidnih delcev se z napetostjo najprej povečujejo, nato pa se začnejo zmanjševati. Relativna sprememba dolžine verige pri vklopu polja amplitude 5V je 1.7% ± 0.2 %. Razdalja med površinama sosednjih koloidnih delcev je pri napetosti 0V enaka 730nm, pri 5V pa 630nm. Torej se spremeni za 14% ± 1 %.



Slika 4.2: Dipolna veriga (a) brez napetosti (b) pri napetosti 5V ($2r = 5.01 \mu \text{m}, d = 9.9 \mu \text{m}$).



Slika 4.3: Razdalja med središči dveh koloidnih delcev v dipolni verigi (Slika 4.2) v odvisnosti od amplitude napetosti na celici ($2r = 5.01 \mu \text{m}, d = 9.9 \mu \text{m}$).

4.4 Vpliv električnega polja na 2D dipolne kristale

4.4.1 Statika

Enako kot pri verigi sem meril razdalje med koloidnimi delci v 2D kristalu v odvisnosti od napetosti. Kristal je bil sestavljen iz koloidnih delcev s premerom $2r = 5.01 \mu$ m pri debelini celice $d = 9.9 \mu$ m. Meril sem razdalje med središči sosednjih koloidnih delcev vzdolž verige in razdalje med središči sosednjih verig (Slika 4.4). Razdalje sem določil med skrajnimi točkami kristala in jih nato delil s številom koloidnih delcev. Razdalje so se malo razlikovale za različne dele kristala. Iz tega sem tudi ocenil prispevek k napaki končnih rezultatov. Meril sem tako pri povečevanju kot pri zmanjševanju polja, zato tudi podvojene točke na grafih. Pri tem nisem opazil prisotnosti histereze.



Slika 4.4: Meril sem razdalje med središči sosednjih koloidnih delcev vzdolž verige (longitudinalno - L) in razdalje med središči sosednjih verig (transverzalno - T).



Slika 4.5: (a) Dipolarni kristal in (b) isti kristal pri napetosti 5V ($2r = 5.01 \mu m, d = 9.9 \mu m$).

Obnašanje verig sestavljenih v kristal, je zelo podobno obnašanju prostih verig. Razdalje med središči koloidnih delcev se z napetostjo najprej povečujejo, nato pa se začnejo zmanjševati (Slika 4.6a). Relativna sprememba dolžine verig pri vklopu polja amplitude 5V je $2.3\% \pm 0.2\%$. Sprememba dolžine verig v kristalu je torej večja kot za proste verige. Razlog za to so interakcije med verigami.

Razdalja med središči sosednjih verig se bolj spreminja kot vzdolž verig (Slika 4.6b). Ravno tako se najprej veča, nato pa manjša. Vrh doseže pri 2.5V, pri čemer je relativni raztezek $5.7\% \pm 0.2\%$. Medtem ko je skrčitev med 0V in 5V enaka $14.2\% \pm 0.2\%$. Koloidni kristal se začne krčiti ravno v okolici napetosti, pri kateri pride do Freederickszovega prehoda (1.9V). Celica v kateri so bili ti koloidni delci je antiparalelno drgnjena, zato nimamo čistega Freederickszovega prehoda, saj prag ni prisoten. Vseeno pa je napetost Freederickszovega prehoda karakteristična za določen tekoči kristal in določa kdaj se začnejo molekule bistveno sukati.



Slika 4.6: Razdalja med središči dveh koloidnih delcev (a) vzdolž verig in (b) med verigami v odvisnosti od amplitude napetosti na celici, pri postopnem povečevanju in zmanjševanju polja ($2r = 5.01 \mu \text{m}, d = 9.9 \mu \text{m}$).

Dodatno me je zanimalo kako vpliva debelina celice na spreminjanje velikosti koloidnih kristalov pod vplivom polja. V ta namen sem z optično pinceto sestavil več enakih kristalov vzdolž klinaste celice, tako da so bili na različnih debelinah celice. Meril sem relativno spremembo velikosti kristala prečno na verige. Rezultati so prikazani na sliki 4.7. Opazimo, da se kristal bolj skrči pri večji debelini celice. To je verjetno posledica tega, da ima tekoči kristal več prostora za deformacijo.



Slika 4.7: Relativna sprememba razdalje med središči dveh koloidnih delcev $(2r = 5.01 \mu \text{m})$ prečno na verige pri amplitudi polja 4V v odvisnosti od debeline celice.

Izmeril sem še za koliko se skrčijo kristali različnih velikosti (sestavljeni iz različnega števila koloidnih delcev). S tem sem želel ugotoviti, koliko vplivajo zunanji robovi kristala na njegovo deformacijo. Rezultati (Slika 4.8) kažejo, da velikost kristala v okviru napake ne vpliva na relativno skrčitev. To pomeni, da robni pogoji nimajo bistvenega pomena pri spreminjanju velikosti kristala.



Slika 4.8: Relativna sprememba razdalje med središči dveh koloidnih delcev prečno na verige pri amplitudi polja 4V v odvisnosti od števila koloidnih delcev v kristalu ($2r = 5.01 \mu m$, $d = 10.4 \mu m$).

4.4.2 Dinamika

Meril sem tudi dinamiko koloidnih delcev pri vključitvi in izključitvi polja. Časovni potek je prikazan na Sliki 4.9. Oblika krivulje se zelo dobro ujema z eksponentno funkcijo. Za vklop polja sem časovni potek prilagajal na $x(t) = x_0 + Ae^{-t/\tau_{ON}}$, za izklop polja pa na $x(t) = x_0 + Ae^{-(t-t_0)/\tau_{OFF}}$. Od prostih parametrov prilagajanih funkcij so me predvsem zanimali karakteristični časi τ_{ON} in τ_{OFF} , katerih vrednosti so povzete v tabeli 4.1.

	τ_{ON} [s]	τ_{OFF} [s]
L	0.31 ± 0.08	0.34 ± 0.05
Т	1.67 ± 0.18	2.53 ± 0.38

Tabela 4.1: Karakteristični časi spremembe razdalj med koloidnimi delci vzdolž verig (L) in prečno na verige (T) pri vklopu (τ_{ON}) in izklopu (τ_{OFF}) polja.

Karakteristični časi vzdolž verig so precej krajši kot prečno na verige. To je posledica močnejše interakcije med koloidnimi delci v verigi, kot pa med verigami [21, 28]. Spremembi velikosti v obeh smereh tudi nista med seboj neodvisni. Če bolje pogledamo spremembo velikosti kristala vzdolž verig v odvisnosti od časa vidimo, da ni popolnoma eksponentna. Najprej se kristal hitro skrči po eksponentnem zakonu, nato pa se še naprej počasneje krči. To je verjetno posledica tega, da se kristal prečno na verige krči počasneje, kar ima vpliv tudi na krčenje vzdolž verig. Torej je na osnovno eksponentno funkcijo naložena še eksponentna funkcija, ki ima enak karekteristični čas kot za krčenje prečno na verige. Zato bi bilo potrebno podatke prilagajati na vsoto dveh eksponentnih funkcij.



Slika 4.9: Časovni potek razdalje med središči dveh koloidnih delcev (a) vzdolž verig in (b) med verigami pri vklopu in izklopu polja ($2r = 5.01 \mu \text{m}, d = 9.9 \mu \text{m}$). Na podatke je prilagojena eksponentna funkcija.

Za našo oceno karakterističnih časov pa to ni zelo pomembno. Opazna je tudi razlika za vklop ali izklop polja in sicer so časi pri vklopu polja za spoznanje krajši kot pri izklopu.

Kristale na različnih debelinah celice sem uporabil še za določitev karakterističnih časov v odvisnosti od debeline (Slika 4.10). Pričakovali bi, da bodo časi pri večjih debelinah celice manjši. Tekoči kristal se mora pri skrčenju kristala pretočiti iz prostorov med koloidnimi delci ven iz kristala. Podobno se mora pri izključitvi polja pretočiti nazaj med koloidne delce. Pri debelejšem delu celice je razdalja med koloidnimi delci in površino celice večja. Zato imamo več prostora in se lahko tekoči kristal lažje pretaka. Zato bi morale biti spremembe velikosti kristala pri večji debelini hitrejše. Rezultati pa tega ne potrjujejo. Časi so pri večjih debelinah celo daljši. Možen razlog za to je večja skrčitev kristala pri večjih debelinah (Slika 4.10).



Slika 4.10: Karakteristični časi spremembe razdalj med koloidnimi delci $(2r = 5.01 \mu m)$ prečno na verige (T) pri (a) vklopu (τ_{ON}) in (b) izklopu (τ_{OFF}) polja v odvisnosti od debeline celice.

Karakteristične čase sem določil še za različno velike koloidne kristale (sestavljeni iz različnega števila koloidnih delcev). Rezultati (Slika 4.11) kažejo, da se karakteristični časi

povečujejo z večanjem velikosti kristala. To je pričakovano, saj se mora pri večjih kristalih pretočiti več tekočega kristala. Poleg tega koloidni delci na robovih kristala opravijo več poti pri isti relativni spremembi velikosti kristala.



Slika 4.11: Karakteristični časi spremembe razdalj med koloidnimi delci prečno na verige pri (a) vklopu (τ_{ON}) in (b) izklopu (τ_{OFF}) polja v odvisnosti od števila koloidnih delcev v kristalu ($2r = 5.01 \mu \text{m}, d = 10.4 \mu \text{m}$).

4.5 Stabilnost kristalov pri vklopu polja

Dipolni koloidni kristali so stabilne strukture. Kristali sestavljeni pred več meseci imajo še vedno enako strukturo - medsebojni položaj koloidnih delcev se ne spremeni. Distorzija tekočega kristala v okolici koloidnih delcev povzroči odbojno silo med koloidnimi delci in stenami celice. Zato so koloidni delci v sredi celice in se ne zlepijo z njeno površino. Potencial med koloidnimi delci, ki so vezani v kristal je precej velika, vezavna energija je tudi več tisoč k_BT . Zato termične fluktuacije ne morejo uničiti kristala. Lahko pa se zaradi Brownovega gibanja bližnji prosti koloidni delci približajo in zlepijo s kristalom. Kristali niso stabilni v celicah debelejših od približno treh premerov koloidnih delcev. V debelejših celicah lahko posamezna veriga zaradi notranjih sil zdrsne ob drugi verigi v smeri direktorja in se zato ne da sestaviti lepega pravokotnega kristala z lepo urejenostjo. Celice seveda tudi ne smemo segreti čez prehod v izotropno fazo ali pa pod prehod v kristalno fazo. V tem primeru je struktura koloidnega kristala nepovratno uničena. Torej so koloidni kristali, razen v posebnih primerih, zelo stabilni. Ko pa na celico priključimo električno polje se pojavijo nove sile, ki lahko uničijo strukturo kristala. V primeru paralelno drgnjene celice je direktor na sredi celice vodoravno usmerjen (slika 3.2a). Pri Freederickszovem prehodu je zato vseeno ali se molekule obrnejo navzgor ali navzdol. Zato nastanejo domene, v katerih je direktor obrnjen navzgor ali pa navzdol. Domenske stene se premikajo toliko časa, dokler sistem ne pride v ravnovesje. Domenske stene delujejo s silo na koloidne delce in zato lahko uničijo strukturo kristala (Slika 4.12).

Kot sem že omenil, koloidni kristali niso stabilni v debelejših celicah. Pri uporabi električnega polja pa se to še poslabša. Če sem uporabljal celice, ki so bile debelejše od že samo dveh premerov koloidnih delcev, dipolni kristali pri vključitvi polja niso bili stabilni. Pri napetosti nad 4V pa so koloidni delci celo šli eden pod drugega, vendar reverzibilno



Slika 4.12: V celicah s paralelno smerjo drgnjenja lahko dipolni kristal razpade kot posledica tvorbe domenskih sten.

(slika 4.13c). Pri napetostih višjih od 5V pa je električno polje nepovratno uničilo kristal (slika 4.13d). Torej moramo za učinkovito spreminjanje velikosti 2D koloidnih kristalov imeti dovolj tanko antiparalelno drgnjeno celico in uporabljati nižjo napetost.



Slika 4.13: Vpliv električnega polja na nematske koloidne kristale pri različnih napetostih. (a) Začetni kristal pri napetosti 0V. (b) Pri napetosti 4V se kristal skrči pri čemer ohrani svojo obliko. (c) Pri napetostih višjih od 4V gredo koloidni delci eden pod drugega in kristal že izgublja svojo obliko. Kljub temu je sprememba reverzibilna. (d) Pri še višjih napetostih pa kristal povsem zgubi svojo obliko in se po izključitvi ne povrne nazaj v prvotno stanje.

4.6 Temperaturna odvisnost

Meril sem tudi kako temperatura vpliva na spreminjanje velikosti koloidnih kristalov pod vplivom električnega polja. Celico sem postopoma segreval od sobne temperature $(24.4^{\circ}C)$, pa do točke, kjer se je začela lokalno pojavljati izotropna faza (31.0°C). Na vsake 0.2°C sem priključil napetost in izmeril za koliko se je kristal skrči v obeh smereh in kakšni so karakteristični časi.

4.6.1 Statika

Relativne spremembe velikosti kristala v odvisnosti od temperature so prikazane na sliki 4.14. V obeh smereh se kristal pri višji temperaturi bolj skrči. Prečno na verige se relativna skrčitev poveča od 5.7% na 8.8%. Odvisnost je dokaj linearna. Vzdolž verig pa je sprememba večja in sicer iz 1.7% na 3.3%. Močna odvisnost od temperature je pričakovana, saj se elastične konstante tekočega kristala zelo spreminjajo s temperaturo.



Slika 4.14: Relativna sprememba razdalje med središči dveh koloidnih delcev (a) prečno na verige (b) vzdolž verig pri amplitudi polja 5V v odvisnosti od temperature ($2r = 5.01 \mu m$, $d = 6.8 \mu m$).

4.6.2 Dinamika

Pričakujemo da se s temperaturo spreminjajo tudi karakteristični časi in sicer, da bo s povečevanjem temperature dinamika hitrejša. Viskoznost tekočega kristala se namreč zmanjšuje z večanjem temperature. Rezultati pa ne potrjujejo predvidevanj (Slika 4.15). Karakteristični čas za vklop polja se namreč v okviru napake ne spreminja s temperaturo. Viskoznost je sicer pri višji temperaturi manjša, vendar pa se pri višji temperaturi kristal bolj skrči. Poleg tega pa so tudi elastične konstante drugačne, kar ima za posledico različno močan potencial. Ti prispevki se verjetno ravno odštejejo med seboj tako, da je karakteristični čas bolj ali manj neodvisen od temperature.



Slika 4.15: Karakteristični časi spremembe razdalj med koloidnimi delci prečno na verige pri vklopu polja v odvisnosti od temperature ($2r = 5.01 \mu m, d = 6.8 \mu m$).

4.7 Uklon svetlobe

Kot je opisano v eksperimentalnem delu, sem na koloidni kristal (Slika 4.16a) svetil z laserjem in opazoval uklonsko sliko na zaslonu. Na steklenih koloidnih delcih se svetloba siplje, zato jih lahko v prvem približku obravnavamo kot točkasta svetila. Koloidni delci so sestavljeni v trikotno mrežo (vektorja osnovne celice \vec{a}_1 in \vec{a}_2). Kot med vektorjema osnovne celice je približno 61°. Dolžini vektorjev osnovne celice se med seboj razlikujeta za nekaj odstotkov. Torej je sklad koloidnih delcev skoraj heksagonalen. Uklonska slika je enaka recipročni mreži mreže kristala. Recipročna mreža heksagonalne mreže je heksagonalna. Torej pričakujemo uklonske maksimume razporejene v heksagonalno mrežo. Dejanska uklonska slika (Slika 4.16b) pa tega ne potrjuje. Močnejši maksimumi so sicer res razporejeni heksagonalno, vendar vmes nastopajo še šibkejši maksimumi. Slednji imajo pol krajšo periodo. To pomeni, da je na kristalu prisotna tudi dvakrat daljša perioda pravokotno na verige (\vec{a}'_1) . Hitro ugotovimo razlog za to večjo periodo. Poleg koloidnih delcev prispeva k intenziteti uklonske slike tudi tekoči kristal in defekti v njem. Koloidni kristal je sestavljen iz med seboj neekvivalentnih verig. Sosednje verige imajo namreč v nasprotno smer obrnjene dipolne defekte. Ti različno usmerjeni defekti, zaradi različnega loma svetlobe, prispevajo različno intenziteto svetlobe na ukonskem vzorcu. Pri tem je pomembna tudi polarizacija laserske svetlobe. K različni intenziteti dodatno prispeva dejstvo, da različno usmerjene verige niso povsem v isti ravnini. Sicer so razlike med verigami dokaj majhne in niso opazne na mikroskopski sliki kristala (Slika 4.16a).

Uklon sem opazoval tudi medtem, ko sem na celico priključil napetost. Kot vemo se kristal pri tem skrči. Zato se uklonski maksimumi razmaknejo. Na ta način smo dobili uklonsko mrežico s spremenljivo osnovno razdaljo. Ko vklopimo polje se začnejo maksimumi oddaljevat od središča, hkrati pa se tudi razmažejo. Razlog za to je neenakomerno krčenje kristala, saj se robovi bolj hitro krčijo, kot sredina. Torej med krčenjem nimamo po celem kristalu enako velike osnovne celice. Po nekaj sekundah, ko se koloidni delci premaknejo v nove stabilne lege, pa so uklonski vrhovi spet ostri. Enako se dogaja pri



Slika 4.16: a) Koloidni kristal sestavljen iz 1.53
 μm koloidnih delcev. b) Uklonska slika tega kristala.



Slika 4.17: Osnovna celica koloidnega kristala a) če bi bili vsi koloidni delci ekvivalentni in b) če upoštevamo da so koloidni delci z različno orientacijo dipolov neekvivalentni.



Slika 4.18: Uklon bele svetlobe.

izklopu polja.



Slika 4.19: a) Uklonska slika kristala pri napetosti 0V in b) pri napetosti 5V. Ker se kristal pod vplivom napetosti skrči, se uklonski maksimumi razmaknejo. Distorzija uklonske slike je posledica projekcije na raven zaslon.

4.8 Primerjava z numerično simulacijo

Obnašanje koloidnih delcev v tekočem kristalu je mogoče tudi numerično simulirati. Predstavil bom nekaj rezulatov, ki jih je izračunal Miha Ravnik pod mentorstvom prof. S. Žumra, in jih primerjal z mojimi eksperimenti. Natančnejši opis metode in numeričnih postopkov bomo podali drugje, tukaj pa bodo komentirani le osnovni koraki in rezultati.

Za izračun deformacije tekočega kristala okrog koloidnega kristala je dobro uporabiti tenzorski ureditveni parameter Q_{ij} , saj omogoča hkraten opis tako elastičnega obnašanja tekočega kristala kot tudi formiranja defektov. Polni tenzor ureditvenega parametra je povezan z direktorjem kot:

$$Q_{ij} = \frac{S}{2}(3n_in_j - \delta_{ij}) + \frac{P}{2}(e_i^{(1)}e_j^{(1)} - e_i^{(2)}e_j^{(2)}), \qquad (4.1)$$

kjer vektorski polji $e_i^{(1)}, e_i^{(2)}$ in parameter P predstavljajo možno biaksialno urejanje nematika. Matematično gledano je ureditveni parameter 3×3 simetrična brezsledna matrika, z invariantami katere lahko fenomenološko skonstruiramo prosto energijo tekočega kristalaF:

$$F = \frac{1}{2}L \int_{TK} \left(\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}\right) \left(\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k}\right) dV + \int_{TK} \left(\frac{1}{2}AQ_{ij}Q_{ji} + \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{1}{4}C(Q_{ij}Q_{ji})^2\right) dV$$
(4.2)
$$-\frac{1}{3}\Delta\epsilon^{max}\epsilon_0 \int_{TK} Q_{ij}E_iE_jdV + \frac{1}{2}W \int_{\text{Površina koloida}} (Q_{ij} - Q_{ij}^0)(Q_{ji} - Q_{ji}^0)dS,$$

kjer je L nematska elastična konstanta, A, B, C so materialne konstante, $\Delta \epsilon^{max} = \Delta \epsilon/S$ je maksimalna dielektrična anizotropija, E_i je zunanje električno polje, W določa moč

sidranja, Q_{ij}^0 pa je tenzor ureditvenega parametra, ki določa red in orientacijo na površini koloidnih delcev. V Enačbi (4.2) so prvi trije členi integrirani po celotnem volumnu tekočega kristala, četrti pa površini vseh koloidnih delcev. Privzeto je tudi seštevanje po ponavljajočih se indeksih. Prvi člen v F predstavlja povečanje proste energije zaradi nematske elastičnosti, drugi člen določa prispevek skalarnega reda urejenosti, tretji člen opisuje sklopitev nematika z zunanjim električnim poljem, četrti člen pa upošteva interakcijo tekočega kristal s površino koloidnih delcev. Za določitev ravnovesne konfiguracije tekočega kristala je potrebno prosto energijo minimizirati z Euler-Lagrangevimi enačbami, kar da sistem šestih sklopljenih nelinearnih parcialnih diferencialnih enačb in ustreznih robnih pogojev. Reševanje je potekalo preko eksplicitnega Eulerjevega relaksacijskega algoritma s končnimi diferencami na kubični mreži.

Na sliki 4.20 so predstavljeni rezultati odvisnosti mrežne razdalje dipolnega kristala prečno na verige (T) v odvisnosti od napetosti. Račun ustreza eksperimentalnim rezultatom predstavljenim na sliki 4.6b. Dejansko je opazno dobro kvalitativno in celo kvantitativno ujemanje med teorijo in eksperimentom. Tako se ob večanju napetosti koloidni kristal najprej razširi v smeri pravokotno na verige, pri čemer maksimum doseže rahlo nad Freederickszovim prehodom, nato pa močno skrči. Maksimalni raztezek, ki ga kristal doseže v eksperimentu je 5.7%, pri numeričnem računu pa 5.6%. Ustrezna skrčitev pa je 14.2% pri eksperimentu in 18.2% pri izračunu. Dvoznačajsko obnašanje mrežne razdalje koloidnega kristala je posledica medsebojne sklopitve elastičnosti in dielektričnega odziva tako nematika znotraj koloidnega kristala kot tudi okolice. Posebej je potrebno izpostaviti znižanje nematskega reda v okolici koloidnega kristala že pri poljih pod Freederickszovim prehodom, kar dejansko povzroči začetno raztezanje kristala.



Slika 4.20: Razdalja med središči dveh koloidnih delcev med verigami v odvisnosti od napetosti na celici. $U_{\text{Freed.}}$ je napetost Freederickszovega prehoda, 2r pa premer koloidnih delcev.

Poglavje 5 Zaključek

V diplomi sem najprej obravnaval vpliv električnega polja na nematski tekoči kristal v planarni celici. S pomočjo meritve intenzitete prepuščene svetlobe sem določil napetost Freederickszovega prehoda v planarni celici. Z optično pinceto sem sestavil dvodimenzionalne koloidne kristale. Na celico sem priključil električno napetost in opazoval kaj se dogaja s temi kristali. Pri povečevanju polja se kristal najprej razteza, nato pa skrči. Relativna skrčitev vzdolž verig pri polju 5V je 2.3%, prečno na verige pa 14.2%. Pri višji napetosti pa kristali niso več stabilni. Relativna skrčitev kristala je odvisna od debeline celice, ni pa odvisna od velikosti kristala. Sprememba velikosti kristala je večja pri debelejši celici. Ob vključitvi ali izljučitvi polja kristal približno eksponentno preide v novo ravnovesno lego. Karakteristična časa pri vklopu polja pri sobni temperaturi sta 0.31s vzdolž verig in 1.67s prečno na verige. Za izklop polja sta pripadajoča karakteristična časa 0.34s in 2.53s. Spremembe so hitrejše vzdolž verig zaradi močnejše interakcije med koloidnimi delci v tej smeri. Casi za vklop in izklop polja pa so primerljivi. Hitrost sprememb velikosti kristalov so odvisne tudi od same velikosti kristalov, pri čemer so spremembe počasnejše pri večjih kristalih. Debelina celice pa nima bistvenega vpliva na karakteristične čase. Izmeril sem še krčenje kristalov pod vplivom električnega polja v odvisnosti od temperature. Viskoznost in elastične konstante tekočega kristala se namreč zelo spreminjajo s temperaturo. Pri temperaturi blizu prehoda v izotropno fazo je relativna sprememba velikosti kristala skoraj dvakrat večja kot pri sobni temperaturi. Karakteristični časi pa v okviru napake niso odvisni od temperature. Pri višji temperaturi je viskoznost tekočega kristala manjša, vendar se kristal bolj skrči, zato se domnevno oba prispevka ravno odštejeta med seboj. Pokazal sem, da se da z optično pinceto sestaviti kristal tudi iz koloidnih delcev premera komaj 1.5μ m. Na tak kristal se svetil z laserjem in opazoval uklonski vzorec. Ker se z napetostjo spreminja velikost koloidnega kristala, se tudi uklonski maksimumi premikajo.

Dodatno bi lahko vključili električno polje v x in y smeri, torej v ravnini celice. Na ta način bi lahko sukali smer direktorja in tako tudi kristal. Težava, ki se pri tem pojavi je ta, da se lahko dipol pri dovolj velikem polju spremeni v kvadrupol [26, 27], kar bi povzročilo razpad kristala.

Zlaganje koloidnih kristalov je kompleksen in počasen postopek. Vsak koloidni delec je potrebno vzeti iz bližnje gruče. Že to je težko, saj so nekateri koloidni delci sprijeti med seboj, spet drugi niso povsem okrogli. Potem je potrebno segreti okoliški tekoči kristal, da nastane pravilno orientiran dipol. Dipole je potrebno zložiti v verige, le te pa v končni kristal. Vse to je skoraj nemogoče avtomatizirati do te mere, da bi lahko gradili velike kristale brez defektov. Kljub avtomatizaciji pa bi bil to še vedno zelo počasen in drag postopek. Drugi način bi bil, da bi koloidne kristale sestavljali s pomočjo mikrofluidike. Po kanalčkih bi potovali koloidni delci, in se združevali v večje strukture. Zaradi hidrodinamičnega toka se v kanalih dipoli orientirajo glede na smer toka, s čimer bi lahko kontrolirali njihovo orientacijo. Dipoli bi se v kanalih hkrati združevali v verige. Nasprotno usmerjene verige bi nato združevali in tvorili dvodomenzionalen kristal.

Praktična uporabnost nanostruktur je odvisna tudi od njihove neobčutljivosti na dejavnike iz okolja. Kot smo videli so dipolni kristali brez zunanjih motenj zelo stabilni. Takoj ko pa se pojavijo temperaturne razlike, mehanične obremenitve celice, pa kaj hitro razpadejo. Da bi to preprečili jih moramo imobilizirati. Ena možnost je polimerizacija tekočega kristala. Obstajajo namreč tekoči kristali, ki jih lahko polimeriziramo s UV svetlobo, pri tem pa ohranijo vse svoje optične lastnosti. Na ta način bi lahko kristal celo vzeli iz celice. Tanke plasti polimeriziranega tekočega kristala bi lahko zlagali eno na drugo in tako dobili tridimenzionalen koloidni kristal. Seveda tu ostaja vprašanje kako poravnati posamezne plasti. S polimerizacijo bi po drugi strani seveda koloidni kristali izgubili sposobnost krčenja in raztezanja pod vplivom električnega polja. Lahko pa bi z električnim poljem izbrali željen razmik med koloidnimi delci v kristalu in ga nato polimerizirali.

Ce na koloidne delce svetimo s svetlobo posamezni koloidni delci delujejo kot optični resonatorji. Koloidni delci v verigi so sklopljeni med seboj; svetloba tunelira iz enega v drugega. Na ta način se po verigi prenaša svetloba, pri čemer lahko opazujemo zanimive pojave. Podobno bi lahko opazovali električni tok preko verig sestavljenih iz prevodnih koloidnih delcev.

Da bi lahko naredili fotonski kristal v vidnem področju svetlobe, bi moral biti sestavljen iz koloidnih delcev velikosti nekaj 100 nm. Teorija kaže, da za manjše koloidne delce dipolni defekti niso več stabilni in se spremenijo v kvadrupole. Torej ni mogoče narediti dipolnih kristalov iz nekaj nanometrov velikih koloidnih delcev. Teoretično pa bi bil mogoč kvadrupolni kristal. Povsem druga stvar pa je sestaviti tak kristal. Postopek z optično pinceto v tem primeru ni primeren, saj pod mikroskopom ne moremo več ločiti posameznih koloidnih delcev med seboj, kaj šele, da bi jih prijeli s pinceto. Najmanjši koloidni delci, ki mi jih je še uspelo sestaviti v kristal so imeli premer 1.5μ m. Koloidnih delcev velikih 1μ m pa nisem več uspel ločiti med seboj.

Drugi problem fotonskih kristalov izdelanih iz koloidnih kristalov v nematiku je ta, da ne morejo imeti popolne energijske reže. Da bi to dosegli je potrebno, da imajo koloidni delci zelo različen lomni količnik od okolice. V mojem primeru pa je bil lomni količnik koloidnih delcev in tekočega kristala zelo podoben.

Bolj kot dvodimenzionalni so zanimivi tridimenzionalni fotonski kristali. Tak kristal bi lahko zložili iz dvodimenzonalnih kristalov, tako da bi z optično pinceto potegnili eno plast koloidnih delcev čez drugo. Tu se pojavi problem, saj so dvodimenzonalni kristali v debelejših celicah nestabilni. Drugi način bi bil, da bi sestavljali posamezne verige. Skupki verig bi lahko bili stabilni v debelejših celicah. Če je to mogoče pa se enako kot za dvodimenzionalne koloidne kristale tudi tu pojavi vprašanje, kako avtomatsko sestavljati večje kristale.

Ob vse večjem razvoju nanotehnologije so samourejene strukture vse bolj pomembne. Če imajo ob tem še posebne lastnosti, ki se jih da spreminjati, pa so še posebej zanimive. Koloidni nematski kristali so vsekakor tak primer in imajo zato v prihodnosti velik potencial. Možnosti za nadalnje delo je še veliko.

Literatura

- [1] Jacob Israelachvili: Intermolecular & Surface Forces, Academic Press, London, 1991.
- [2] S. Noda, T. Baba, Eds., Roadmap on Photonic Crystals (Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 2003).
- [3] Veselago, V. G. Sov. Phys. Usp. 10, 509-514 (1968).
- [4] R. A. Shelby, et al., *Science* **292**, 77 (2001).
- [5] A. Berrier, M. Mulot, M. Swillo, M. Qiu, L. Thyle'n, A. Talneau, and S. Anand, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 73902 (2004).
- [6] V. L. Colvin, MRS Bulletin, 637, August 2001.
- [7] S. W. Leonard et al., *Phys. Rev. B* **61**, R2389 (2000).
- [8] E. Graugnard, J. S. King, S. Jain, C. J. Summers, Y. Zhang-Williams, I. C. Khoo Phys. Rev. B 72, 233105 (2005).
- [9] Y.-Y. Wang, L.-W. Chen, Opt. Exp. 14, 10580 (2006).
- [10] J. Li, M.-H. Lu, L. Feng, X.-P. Liu, Y.-F. Chen, J. Appl. Phys. 101, 013516 (2007).
- [11] V. W. A. de Villeneuve et al., *Science* **309**, 1231 (2005).
- [12] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **385**, 321 (1997).
- [13] P. Y. Chiou, A. T. Ohta, M. C. Wu, *Nature* **436**, 370 (2005).
- [14] K. Aoki et al., Nat. Mater. 2, 117 (2003).
- [15] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, *Science* **275**, 1770 (1997).
- [16] J. C. Loudet, P. Barois, P. Poulin, *Nature* **407**, 611 (2000).
- [17] P. Poulin, D. A. Weitz, *Phys. Rev. E* 57, 626 (1998).
- [18] V. G. Nazarenko, A. B. Nych, B. I. Lev, Phys. Rev. Lett. 87, 075504 (2001).
- [19] I. I. Smalyukh et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117801 (2004).
- [20] M. Yada, J. Yamamoto, H. Yokoyama, Langmuir 18, 7436 (2002).
- [21] I. Muševič, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, S. Žumer, Science **313**, 954 (2006).

- [22] Deng-Ke Yang, Shin-Tson Wu: Fundamentals of Liquid Crystals Devices, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2006.
- [23] H. Stark, *Physics Reports* **351**, 387-474, (2001).
- [24] www.nanochem.bham.ac.uk
- [25] I. Muševič, M. Škarabot, D. Babič, N. Osterman, I. Poberaj, V. Nazarenko, A. Nych, *Phys. Rev. Lett.* 93, 187801 (2004).
- [26] J. Fukudaa, H. Yokoyama, Eur. Phys. J. E 21, 341, (2006).
- [27] J. C. Loudet, P. Poulin, *Phys. Rev. Lett.* 87, 165503 (2001).
- [28] M. Yada, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185501 (2004).
- [29] P. G. de Gennes: The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press, Oxford, 1974.
- [30] Miha Ravnik, Vpliv svetlobnega snopa na koloidne delce v nematiku, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 2004.
- [31] Uroš Kržič, Merjenje predsmektične strukture sile v omejenem nematskem tekočem kristalu z mikroskopom na atomsko silo, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, 2004.
- [32] Natan Osterman, Meritve mehanskih lastnosti DNA z opticno pinceto, Seminar pri Fiziki mehkih snovi, Univerza v Ljubljani, 2006.
- [33] Klemen Kočevar: Study of ordering and forces in liquid crystal-solid interfaces, Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 2001.