

MASTER

De vorm van een nematische druppel vloeibaar kristal in een vloeibare isotrope fase

Prinsen, P.

Award date:
2003

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN

Faculteit Wiskunde en Informatica

AFSTUDEERVERSLAG

**De vorm van een nematische
druppel vloeibaar kristal
in een vloeibare isotrope fase**

P. Prinsen

Afstudeerdocenten: prof. dr. J. Molenaar (TUE, faculteit Wiskunde)
prof. dr. M.A.J. Michels (TUE, faculteit Natuurkunde)

Afstudeerbegeleider: dr. ir. P. van der Schoot (TUE, faculteit Natuurkunde)

januari 2003

Inhoudsopgave

1	Inleiding	2
1.1	Inleiding	2
1.2	Vloeibare kristallen	4
1.3	De elastische deformatie-energie	7
1.4	De grensvlak vrije energie	9
1.5	De verdere aanpak	10
1.6	Technische relevantie	12
2	Druppels met een homogeen directorveld	14
2.1	Inleiding	14
2.2	De vrije energie	14
2.3	Verschillende druppelvormen	15
2.4	De optimale vorm	16
2.5	Vergelijking van de verschillende vormen	17
2.6	Fluctuaties	19
2.7	Schalingsregimes	21
2.8	Conclusies	22
3	Bipolaire druppels	24
3.1	Inleiding	24
3.2	De vrije energie	25
3.3	Verschillende druppelvormen	26
3.4	Vergelijking van de verschillende vormen	26
3.5	Fluctuaties	30
3.6	Schalingsregimes	31
3.7	Overgang van kleine naar grote druppel	33
3.8	Conclusies	36
4	Druppels met een continu variabel directorveld	38
4.1	Inleiding	38
4.2	De klasse van grensvlakken en directorvelden	38
4.3	De optimale vorm	40
4.4	Vergelijking met experimenten	42
4.5	Fluctuaties	44

4.6	Schalingsregimes	45
4.7	Het vorm- en structuurdiagram	47
4.8	De punten van de druppel	49
4.9	Conclusies	52
5	Een torsie in het directorveld	54
5.1	Inleiding	54
5.2	De klasse van grensvlakken en directorvelden	55
5.3	De optimale vorm	56
5.4	Het vorm- en structuurdiagram	59
5.5	Wel of geen torsie	62
5.6	Conclusies	64
6	Conclusies en aanbevelingen	65
A	Druppels met een homogeen directorveld	71
A.1	De vrije energie in een andere vorm	71
A.2	De klasse van cirkelsnedes	72
A.3	De klasse van parabolen	72
A.4	De klasse van ellipsen	73
A.5	De Wulffconstructie	74
A.6	Variationele minimalisatie	77
A.7	Asymptotisch gedrag	79
A.8	De punthoek	82
B	Druppels met een bipolair directorveld	83
B.1	De vrije energie	83
B.2	De klasse van cirkelsnedes	83
B.3	De klasse van parabolen	86
B.4	De klasse van ellipsen	87
B.5	De K_{24} -term	89
B.6	Asymptotisch gedrag	89
B.7	Resultaten voor $\gamma_{33} = 10$	92
C	Druppels met een intermediair directorveld	95
C.1	Inleiding	95
C.2	De vrije energie	95
C.3	Asymptotisch gedrag	98
C.4	Resultaten voor $\gamma_{33} = 10$	102
C.5	Schalingsgedrag	106
D	Een torsie in het directorveld	110
D.1	De vrije energie	110
D.2	Asymptotisch gedrag	112
D.3	Resultaten	114
D.4	De overgang	118
D.5	De invloed van K_{13} en K_{24}	119

Samenvatting

Dit verslag beschrijft hoe de vorm en het directorveldpatroon van een nematisch druppeltje vloeibaar kristal, gedispergeerd in een isotrope vloeistof, afhangen van het volume van het druppeltje en de materiaaleigenschappen ervan.

De vorm en het directorveldpatroon van een druppel worden bepaald door de elasticiteit van het nematicum en de (anisotrope) grensvlakspanning. Omdat voor kleine druppels de elasticiteit en het anisotrope gedeelte van de grensvlakspanning belangrijk zijn, hebben zij een homogeen directorveld en zijn ze vaak langwerpige met een scherpe punt. Voor grote druppels zijn zowel de isotrope als de anisotrope grensvlakspanning belangrijk, zodat ze bolvormig zijn en een zogenaamde bipolaire structuur hebben, waarbij het directorveld van de ene pool van de druppel naar de andere loopt.

Deze twee limietgevallen zijn reeds beschreven, maar het tussenliggende gebied is nog niet in detail bestudeerd. Omdat dit gebied interessant is voor bijvoorbeeld de productie van zogenaamde PDLC's (Polymer Dispersed Liquid Crystals), maar ook voor bijvoorbeeld het bestuderen van de nucleatie van druppeltjes vloeibaar kristal hebben we deze studie verricht. Hierbij is het onderzoek vooral van belang voor zogenaamde lyotrope vloeibare kristallen, omdat in deze systemen beide limietgevallen worden waargenomen. In zogenaamde thermotrope systemen is de grensvlakspanning veel belangrijker, zodat de druppels bijna altijd bipolair zijn.

We hebben ons in ons onderzoek beperkt tot een zorgvuldig gekozen klasse van druppelvormen en directorveldpatronen, waarbinnen een continue overgang van een homogeen directorveld naar een bipolair directorveld mogelijk is en welke zowel langgerekte als bolvormige druppels bevat. Binnen deze klasse hebben we zoveel mogelijk analytisch, en waar nodig numeriek, gezocht naar de optimale vorm.

In dit verslag beschrijven we hoe de overgangen van een homogeen naar een bipolair directorveld en van een langwerpige druppel naar een bolvormige druppel afhangen van de elastische constanten en de grensvlakspanning. Ook beschrijven we de torsie-overgang in bipolaire druppels en hoe deze van het volume afhangt en we zien dat er een tweede torsie-overgang naar een zogenaamde "escaped toroidal configuration" is die in tegenstelling tot de andere overgangen discontinu is. Tenslotte zoeken we een verklaring voor het feit dat er druppels worden waargenomen met scherpe (niet-convexe) punten.

We concluderen onder andere dat de zogenaamde defecten (de punten waar de directorveldlijnen samenkomen) altijd buiten de druppel liggen. Verder zien we uit een vergelijking met experimentele data dat de anisotrope koppeling in de grensvlakspanning sterker is dan dat men op grond van de gebruikelijke theoriën zou verwachten.

Hoofdstuk 1

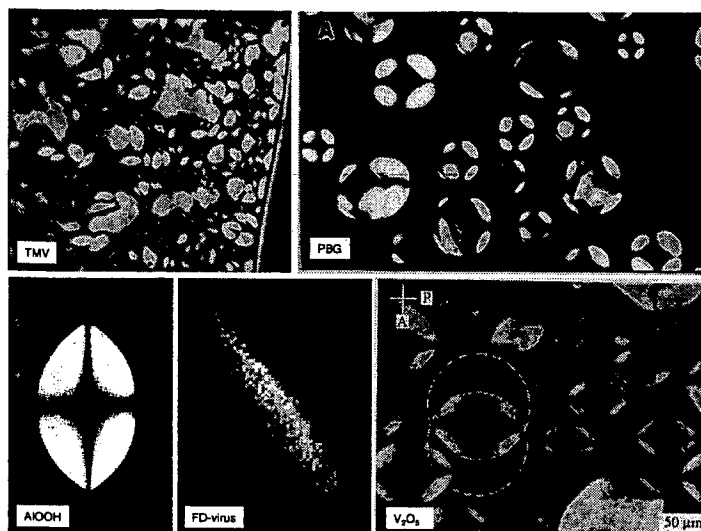
Inleiding

1.1 Inleiding

In dit verslag beschrijven we de resultaten van een theoretisch onderzoek naar de vorm en structuur van nematische druppels vloeibaar kristal in een vloeibaar isotroop medium, met speciale nadruk op het geval dat dit de eigen coëxisterende isotrope fase is. Deze druppels worden al ongeveer honderd jaar waargenomen in oplossingen van bijvoorbeeld tabaksmozaïekvirus (TMV), fd-virus, poly- γ -benzyl-glutamaat (PBG) en andere oplossingen en dispersies die vloeibare kristallen kunnen vormen [1, 2, 3, 4]. Desondanks heeft nog niemand een bevredigende, alomvattende beschrijving voor het verband tussen de vorm en de structuur van de druppel en het volume kunnen geven.

In figuur 1.1 zijn enkele voorbeelden van druppels weergegeven. Wanneer we naar de figuren kijken dan zien we dat de druppels lang niet allemaal bolvormig zijn, maar dat er veel langgerekt zijn. We noemen deze langgerekte druppels tactoïden. Algemeen kan men stellen dat hoe groter de druppel is, hoe bolvormiger hij wordt. Kleine druppels zijn over het algemeen langwerpiger met scherpe punten aan de uiteinden. De begrippen groot en klein zijn echter relatief en hangen af van het soort vloeibaar kristal. Voor zogenaamde thermotrope vloeibare kristallen, waar de interactie tussen de moleculen voornamelijk attractief is, ligt de overgang van een kleine naar een grote druppel waarschijnlijk bij typische druppelafmetingen van $0.1 \mu\text{m}$, terwijl voor zogenaamde lyotrope systemen, waar juist de repulsieve, uitgesloten volume interacties tussen de deeltjes belangrijk zijn, deze in de orde van $10 \mu\text{m}$ moeten zijn.

Er is in het verleden al onderzoek gedaan naar de druppelvormen van vloeibare kristallen. Zo hebben Herring [6], Chandrasekhar [7] en Virga [8] druppels bestudeerd, waarbij zij hebben aangenomen dat de vorm van de druppel door de grensvlakspanning wordt bepaald. Hierbij wordt impliciet verondersteld dat het directorveld (wat de gemiddelde oriëntatie van de deeltjes weergeeft) homogeen (parallel) is. Deze aanpak levert echter geen verklaring voor het feit dat de vorm van de druppel afhankelijk is van het volume. Verder tonen microscopi-



Figuur 1.1: Enkele voorbeelden van druppels nematisch vloeibaar kristal in een isotrope fase [5]. We zien voorbeelden van verschillende vloeibare kristallen zoals tabaksmozaïekvirus (TMV), fd-virus, vanadiumpentoxide (V_2O_5), aluminiumhydroxide (AlOOH) en poly- γ benzyl-glutamaat (PBG). De typisch afmetingen van de druppels liggen in de orde van $10 \mu m$.

sche opnamen aan dat, vooral in grote druppels, het directorveld gedeformeerd is en een min of meer bipolaire structuur heeft, waarbij het directorveld van de ene punt van de druppel naar de andere loopt en aan het oppervlak parallel aan dat oppervlak is.

Deze bipolaire vorm is het gevolg van een competitie tussen de elasticiteit van het directorveld in de druppel en de grensvlakspanning. Dit werd gesuggered door Dubois-Violette en Parodi [9]. Aan bipolaire druppels is reeds door verscheidene mensen onderzoek verricht, zowel aan (bijna) bolvormige druppels [10, 11], als aan druppels met meer vrijheid in de vorm [12, 13]. Het gebied tussen de druppels met een homogeen directorveld (de limiet van de kleine druppels) en de druppels met een bipolair directorveld (de limiet van de grote druppels) is echter nooit zorgvuldig bestudeerd. Omdat dit gebied interessant is voor bijvoorbeeld de productie van zogenaamde PDLC's, maar ook voor bijvoorbeeld het bestuderen van de samensmelting van druppeltjes vloeibaar kristal hebben we deze studie verricht, waarin we een verklaring zoeken voor de vorm van de druppel als functie van zijn volume en de materiaaleigenschappen van het vloeibare kristal. Verder bestuderen we de inwendige structuur van een druppel en tonen hoe deze afhangt van het volume en de materiaaleigenschappen. Onze resultaten zijn toepasbaar op zowel lyotrope als thermotrope systemen en ze kunnen bijvoorbeeld gebruikt worden om de anisotropieparameter van de anisotrope grensvlakspanning te bepalen.

Na eerst wat over vloeibare kristallen in het algemeen gezegd te hebben zullen we in dit hoofdstuk een theoretisch model voor de druppels beschrijven. We zullen laten zien hoe we hieruit de druppelvorm kunnen halen. Tenslotte zullen we de technische relevantie van dit onderzoek en de mogelijke toepasbaarheid bespreken.

1.2 Vloeibare kristallen

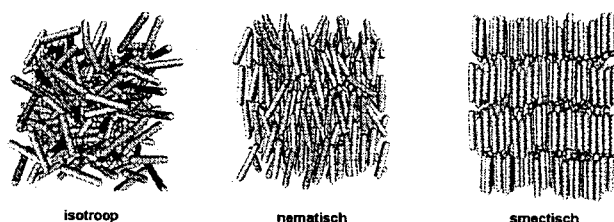
Een vloeibaar kristal bestaat uit anisotrope deeltjes, bijvoorbeeld staafjes of schijfjes. We onderscheiden twee soorten vloeibare kristallen, namelijk thermotrope vloeibare kristallen en lyotrope vloeibare kristallen. In thermotrope vloeibare kristallen is de interactie tussen de deeltjes (kleine moleculen, maar ook wel polymeren) voornamelijk attractief en hoekafhankelijk en is de fase waarin het systeem zich bevindt afhankelijk van de temperatuur. Voorbeelden van thermotrope vloeibare kristallen zijn (smelten van) langgerekte organische moleculen zoals PAA en MBBA. In lyotrope vloeibare kristallen is de interactie tussen de deeltjes voornamelijk repulsief als gevolg van uitgesloten volume interacties tussen de deeltjes. Veel lyotrope systemen bestaan uit oplossingen van anisotrope colloïdale deeltjes, zoals anorganische staafjes, stijve polymeren (zowel synthetisch als biologisch), virussen, micellen en naaldvormige kristallen (bijvoorbeeld cellulose). De concentratie van de anisotrope deeltjes bepaalt in dit soort systemen de stabiliteit van de isotrope en vloeibaar kristal fasen.

Er zijn verschillende fasen waarin systemen van langgerekte deeltjes zich kunnen bevinden. Laten we deze fasen bespreken aan de hand van een voorbeeld van een lyotroop vloeibaar kristal, een monodisperse oplossing van harde staven. Met hard bedoelen we dat de staven geen interactie met elkaar hebben, behalve dat ze niet in elkaar kunnen doordringen. Er is dus enkel uitgesloten volume interactie. Monodispers wil zeggen dat alle staven dezelfde lengte en diameter hebben.

Wanneer de concentratie staafjes laag is, dan is de oriëntatie van de staafjes in de oplossing willekeurig en hebben we te maken met een isotrope vloeistof (zie figuur 1.2). Wordt de concentratie echter groter, dan gaan de staafjes elkaars aanwezigheid voelen en is het entropisch voordeliger om zich in (ongeveer) dezelfde richting te richten. Dit lijkt vreemd, de rotatie-entropie neemt immers af, omdat de staafjes in een min of meer vaste richting wijzen, maar de translatie-entropie zal toenemen, omdat het vrij volume per deeltje groter wordt. Wanneer dit netto tot een toename van de entropie leidt zullen de staafjes zich in een bepaalde richting ordenen en krijgen we te maken met een zogenaamde nematische fase (zie figuur 1.2). Hierin is er orde in de richting van de staafjes maar geen orde in de positie van de massamiddelpunten van de staafjes. Dit verklaart ook de naam vloeibaar kristal. De massamiddelpunten van de staafjes zijn verdeeld als de massamiddelpunten van vloeistofdeeltjes in een vloeistof, terwijl er wel orde is in de richting van de staafjes zoals in een kristal.

Een nematicum, een vloeibaar kristal in de nematische fase, heeft dus een gebroken symmetrie. We kunnen een symmetrie-as definiëren, director genaamd,

die de gemiddelde richting van de deeltjes op een bepaalde plek in het nematicum weergeeft. In de grondtoestand heeft deze director overal in het nematicum dezelfde richting en is het directorveld (de verzameling van alle directors) homogeen (uniform). Deformaties in het directorveld gaan gepaard met een elastische respons. We zien hier een duidelijk verschil met vloeistoffen, die geen elastische respons hebben op statische deformaties.

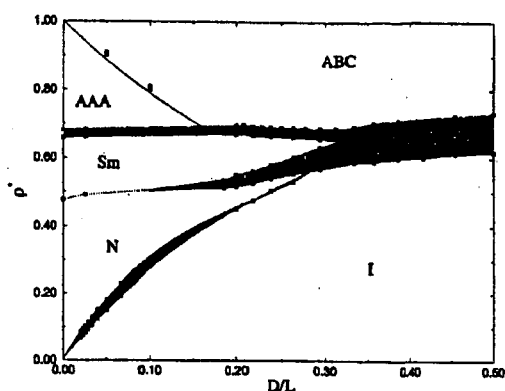


Figuur 1.2: Voorbeelden van drie verschillende fasen van een vloeibaar kristal [14].

Maken we de dichtheid van de staafjes nog groter, dan krijgen we een smectische fase, waarin de staafjes geordend liggen in vlakken (zie figuur 1.2). Er is nu dus ook orde in de positie van de massamiddelpunten in de richting van de lange as van de staafjes. Deze fase vinden we echter lang niet in alle vloeibare kristallen terug. In deze modelvloeistof van harde staven in oplossing zien we de smectische fase wel en in experimenten met bijvoorbeeld fd-virus in oplossing is de fase ook gezien. In veel polydisperse systemen of systemen met flexibele deeltjes wordt er echter vaak geen smectische fase waargenomen.

Wordt de dichtheid nog groter, dan krijgen we uiteindelijk een echt kristal. In figuur 1.3 staat een fasediagram voor een vloeibaar kristal van harde staven weergegeven, waarin de verschillende fasen en coëxistentiegebieden zichtbaar zijn. Dit fasediagram is gemaakt met behulp van numerieke simulaties van harde sferocilinders (cilinders met halve bollen op de uiteinden). De voorgaande fasen zien we overigens niet alleen in lyotrope vloeibare kristallen, maar ook in thermotrope. In dat geval wordt de fase (en de dichtheid van de fase) bepaald door de temperatuur in plaats van door de deeltjesconcentratie.

De deeltjesdichtheid in de nematische fase is groter dan die in de isotrope fase. Maken we nu een oplossing met een deeltjesdichtheid tussen de dichtheid van de isotrope fase en de nematische fase in (in een lyotroop systeem) of kiezen we de temperatuur zo dat deze precies op de overgangstemperatuur zit (in een thermotroop systeem), dan zal er fasescheiding plaatsvinden, waarbij de nematische fase vanwege het dichtheidsverschil naar de bodem zal zakken. Deze scheiding begint met het vormen van druppeltjes nematische fase, welke groeien en uiteindelijk naar de bodem zakken. Het dichtheidsverschil tussen de nematische en de isotrope fase is echter klein, zodat de sedimentatie van de druppels langzaam zal gaan (denk aan karakteristieke tijden van enkele minuten tot zelfs jaren!) en we de druppels kunnen beschouwen alsof ze in de vloeistof zweven.



Figuur 1.3: Fasediagram van een numerieke simulatie van harde staven [14]. Op de horizontale as staat de inverse slankheidsverhouding D/L van de staven (hierbij is L de lengte van een staaf en D de diameter), op de verticale as de volumefractie staven in de oplossing gedeeld door de maximale volumefractie. De afkortingen I, N en Sm staan voor respectievelijk isotrope fase, nematische fase en smectische fase. AAA en ABC zijn twee kristallijne fasen waarin alle positievrijheidsgraden zijn vastgevroren. De zwarte gebieden zijn de coexistentiegebieden.

Verder zijn de druppels niet ingevroren, maar reageren ze op externe invloeden zoals bijvoorbeeld een magneetveld. Dit betekent dat we de druppels kunnen beschouwen alsof we te maken hebben met een evenwichtssituatie.

De manier waarop we nu de optimale druppelvorm en -structuur zullen bepalen is als volgt. Omdat we met een (quasi-)evenwichtssituatie te maken hebben, kunnen we een vrije energie aan de druppel toekennen. Deze zal afhangen van de vorm van de druppel en het directorveld in de druppel. De optimale vorm en structuur van een druppel met een bepaald volume zijn die vorm en structuur, waarbij de vrije energie minimaal is. We vinden daarom de optimale druppelvorm en -structuur door de vrije energie bij vast volume te minimaliseren over alle mogelijke druppelvormen en -structuren.

We splitsen de vrije energie op in drie delen. Het eerste gedeelte is gelijk aan het product van het volume van de druppel en een energiedichtheid die afhangt van de dichtheid van het nematicum. Wanneer de typische afmetingen van de druppel veel groter zijn dan de moleculaire dimensies, wat hier het geval is, ligt de dichtheid van het nematicum vast. Het eerste gedeelte van de vrije energie kunnen we dus buiten beschouwing laten, omdat we de optimale druppelvorm bij constant volume zoeken. Het tweede deel is de elastische deformatie-energie, die afhangt van het directorveld in de druppel en de vorm van de druppel. Hier komen we in de volgende paragraaf op terug. Het laatste gedeelte is de grensvlak

vrije energie welke bestaat uit de normale (isotrope) grensvlakspanning plus een bijdrage die afhangt van het directorveld aan het grensvlak en de vorm van dat grensvlak. Dit gedeelte van de vrije energie zal na de elastische deformatie-energie ter sprake komen.

1.3 De elastische deformatie-energie

Zij $\underline{n}(\underline{x})$ het directorveld, dat de gemiddelde oriëntatie van de deeltjes weergeeft, en neem aan dat het volume van de druppel voldoende groot is om over te gaan op een continuümsbeschrijving. De elastische deformatie-energie zal dan afhangen van afwijkingen van het directorveld van een homogeen veld en zal dus een functie zijn van het directorveld \underline{n} en haar afgeleiden ($\nabla\underline{n}$, $\nabla^2\underline{n}$ etc.).

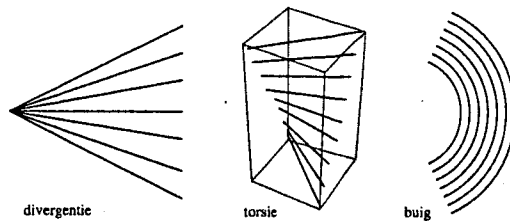
Laten we nu aannemen dat $|\nabla\underline{n}|$, $|\nabla^2\underline{n}|$, etc. klein zijn in relatie tot de druppelgrootte. M.a.w., zij L de karakteristieke afmeting van een druppel, neem dan aan dat $L|\nabla\underline{n}| \ll 1$, $L^2|\nabla^2\underline{n}| \ll 1$, etc. Neem verder aan dat $L^k|\nabla^k\underline{n}| \ll L^{k-1}|\nabla^{k-1}\underline{n}|$. Dan kunnen we de vrije energie ontwikkelen in een Taylorreeks naar machten van de afgeleiden van het directorveld. De vrije energie zal dan aan een aantal eisen moeten voldoen, namelijk invariantie onder de substitutie $\underline{n} \rightarrow -\underline{n}$ en invariantie onder een orthogonale transformatie van de basis (de vrije energie is immers een scalar). Verder eisen we nog dat de vrije energie nul is als het directorveld homogeen is ($\nabla\underline{n} \equiv 0$). Nehring en Saupe [15] laten zien dat, wanneer we in de Taylorreeksontwikkeling gaan tot kwadratische termen in $\nabla\underline{n}$ en lineaire termen in $\nabla^2\underline{n}$, de bulk vrije energie F_B de volgende vorm heeft

$$F_B = \frac{1}{2} \int_V [K_{11} (\operatorname{div}\underline{n})^2 + K_{22} (\underline{n} \cdot \operatorname{rot}\underline{n})^2 + K_{33} (\underline{n} \times \operatorname{rot}\underline{n})^2] dV + \int_V [K_{13} \operatorname{div}(\underline{n} \operatorname{div}\underline{n}) - K_{24} \operatorname{div}(\underline{n} \operatorname{div}\underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot}\underline{n})] dV, \quad (1.1)$$

waarbij K_{ij} de zogenaamde Frank elastische constanten zijn, waarvan de waarden afhangen van de materiaalconstanten (zoals de lengte en diameter van de deeltjes). De vorm van de vrije energie is oorspronkelijk door Oseen (in 1933, [16]) en op een andere manier door Frank (in 1958, [17]) afgeleid. Nehring en Saupe hebben later (in 1971) ook lineaire termen in $\nabla^2\underline{n}$ meegenomen, waardoor de K_{13} -term erbij komt.

De K_{11} -term is de zogenaamde divergentiebijdrage, welke de divergentie van het veld weergeeft. De K_{22} -term is de torsiebijdrage, welke de torsie in het veld weergeeft en de K_{33} -term is de zogenaamde buigbijdrage, welke de buiging van het veld weergeeft. In figuur 1.4 zijn respectievelijk een configuratie met alleen divergentiebijdrage, eentje met alleen torsiebijdrage en eentje met alleen buigbijdrage weergegeven. De K_{24} -term is de zogenaamde zadel-divergentiebijdrage en de K_{13} -term is de divergentie-buigbijdrage. Zowel de K_{13} -term als de K_{24} -term kunnen met behulp van het theorema van Gauss omgeschreven worden naar een oppervlakte-integraal.

De waarden van de elastische constanten zijn afhankelijk van het soort vloeibaar kristal, de temperatuur, de concentratie anisotrope deeltjes in de oplossing en het oplosmiddel. We zullen hier enkele typische waarden geven. Een



Figuur 1.4: Drie verschillende directorveld configuraties. Eentje met alleen divergentie-bijdrage (links), één met alleen torsiebijdrage (midden) en één met alleen buiging (rechts).

bekend voorbeeld van een (synthetisch) lyotroop vloeibaar kristal is poly- γ -benzyl-glutamaat (PBG). Voor PBG worden verschillende soorten oplosmiddel gebruikt en de slankheidsverhouding van de deeltjes is afhankelijk van de polymerisatiegraad, maar typische waarden voor de elastische constanten zijn $K_{11} \approx 2 - 20 \times 10^{-11}$ N, $\gamma_{22} \equiv K_{22}/K_{11} \approx 0.03 - 0.09$ en $\gamma_{33} \equiv K_{33}/K_{11} \approx 0.6 - 1.4$, afhankelijk van de slankheidsverhouding van de deeltjes en het soort oplosmiddel [18, 19, 20, 21, 22, 23].

Andere veel gebruikte (lyotrope) vloeibare kristallen zijn virussuspensies van bepaalde langwerpige staafvormige virussen. Deze suspensies dienen vaak als modelvoorbeeld, omdat de systemen monodispers zijn (wat bij een polymerisatiereactie lastig te bereiken is). Een suspensie van tabaksmozaïekvirus (TMV) is een voorbeeld van een virussuspensie met $\gamma_{22} \approx 0.2 - 0.4$ en $\gamma_{33} \approx 9 - 17$ [24, 25]. Op grond van theorie en metingen aan andere vloeibare kristallen zal voor TMV gelden $K_{11} \approx 10^{-12} - 10^{-10}$ N.

Voor de thermotrope vloeibare kristallen PAA en MBBA geldt voor de elastische constanten $K_{11} \approx 4 - 7 \times 10^{-12}$ N, $K_{22} \approx 2 - 4 \times 10^{-12}$ N en $K_{33} \approx 8 - 10 \times 10^{-12}$ N respectievelijk $K_{11} \approx 3 - 6 \times 10^{-12}$ N, $K_{22} \approx 2 - 4 \times 10^{-12}$ N en $K_{33} \approx 6 - 8 \times 10^{-12}$ N, afhankelijk van de temperatuur [26].

Theoretische berekeningen aan harde staven (dit zijn stijve, langwerpige deeltjes die enkel een uitgesloten volume interactie met elkaar hebben) voorspellen dat $\gamma_{22} = 1/3$ en $5 \lesssim \gamma_{33} \lesssim 10$, wat redelijk overeenkomt met de data voor TMV dat als een harde staaf beschouwd kan worden. Voor semiflexibele, wormachtige deeltjes is γ_{33} een ingewikkelde functie van de lengte, de dichtheid en de persistentielengte, maar er geldt $\gamma_{33} \approx 1$, wat overeenkomt met de resultaten van het semiflexibele PBG [20, 27, 28, 29].

Verderop zullen we γ_{22} en γ_{33} moeten vastleggen. Voor semiflexibele, wormachtige deeltjes nemen we $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$. Dit zijn gemiddelden van de waarden die men voor PBG kan verwachten wanneer de lengte van de deeltjes van de orde van grootte van de persistentielengte is. Voor harde staven nemen we $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 10$. Dit komt ongeveer overeen met de waarden uit theoretische berekeningen en de waarden voor TMV.

Over de constanten K_{13} en K_{24} is verder voor de bovengenoemde voorbeel-

den weinig bekend, al kunnen ze experimenteel bepaald worden [30, 31]. We zullen later zien dat de K_{24} -term bij onze keuze van druppelstructuren meegenomen kan worden door een renormalisatie van de divergentie-elastische constante K_{11} . De K_{13} -term zullen we in de resultaten niet meenemen, al zullen we de uitdrukkingen bij de analytische berekeningen wel vermelden. Deze kunnen bij eventueel later werk worden gebruikt.

1.4 De grensvlak vrije energie

De grensvlak vrije energie bestaat onder andere uit een gewone grensvlakspanning, die evenredig is met de oppervlakte van het grensvlak van de druppel. Verder is er een bijdrage die afhangt van het directorveld aan het grensvlak. Het is voor de vloeibaar kristal deeltjes namelijk entropisch gunstiger om langs het grensvlak gericht te zijn dan om een hoek met het grensvlak te maken. Dit heeft te maken met het feit dat het vrije volume voor de deeltjes maximaal is wanneer de deeltjes langs het grensvlak gericht zijn. Ook experimenteel is waargenomen dat vloeibaar kristal deeltjes bij voorkeur parallel aan het grensvlak liggen [32]. Omdat deze bijdrage afhankelijk is van de oriëntatie van het directorveld aan het grensvlak wordt deze bijdrage de anisotrope grensvlak-bijdrage genoemd.

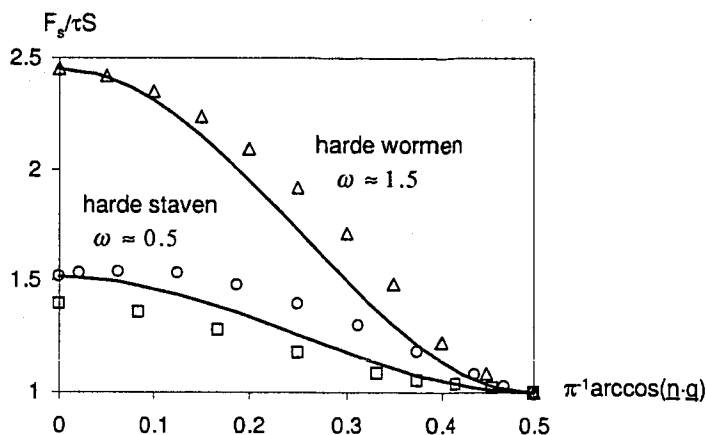
Zij \underline{q} de normaal op het grensvlak, dan is $(\underline{n} \cdot \underline{q})$ gelijk aan de cosinus van de hoek die het directorveld met de normaal op het grensvlak maakt. Wanneer de hoek tussen het directorveld en het grensvlak klein is zal ook $(\underline{n} \cdot \underline{q})$ klein zijn. We nemen aan dat die hoek inderdaad klein is en dat we de anisotrope grensvlak-bijdrage kunnen ontwikkelen in machten van $(\underline{n} \cdot \underline{q})$, of eigenlijk $(\underline{n} \cdot \underline{q})^2$, omdat de grensvlak vrije energie invariant moet zijn onder de substitutie $\underline{n} \rightarrow -\underline{n}$. De constante term zit inbegrepen bij de gewone grensvlakspanning en we nemen alleen de eerstvolgende term mee. Voor de totale grensvlak vrije energie F_S vinden we dan een Rapini-Papoular-achtige vorm [33]

$$F_S = \tau \int_S 1 + \omega (\underline{n} \cdot \underline{q})^2 dS, \quad (1.2)$$

waarbij de isotrope oppervlaktespanning τ en de anisotrope koppelingsparameter ω zullen afhangen van het soort vloeibaar kristal.

We zien dat $\omega > -1$, anders zou de druppel proberen de oppervlakte van het grensvlak te maximaliseren, wat zou leiden tot niet-fysische vormen. Verder is het zo dat bij lyotrope vloeibare kristallen het directorveld bij voorkeur evenwijdig aan het grensvlak is, zodat $\omega > 0$ zal zijn. Precieze waarden voor ω zijn niet bekend, maar theoretische beschouwingen [34] doen vermoeden dat voor het grensvlak tussen coëxisterende isotrope en nematische fasen $\omega \approx 1$. Verder worden theoretische voorspellingen van de grensvlak vrije energie als functie van de hoek tussen de director en de normaal op het grensvlak goed beschreven door de hier gekozen vorm. Dit blijkt uit figuur 1.5, waar theoretische voorspellingen van de grensvlakspanning als functie van de oriëntatie van het directorveld aan het grensvlak zijn weergegeven voor harde staven en voor harde wormen (dit

zijn flexibele, wormachtige deeltjes die enkel een uitgesloten volume interactie met elkaar hebben). Tevens is in deze figuur een fit met de door ons gebruikte vorm weergegeven voor beide systemen. We zien dat voor harde staven $\omega \approx 0.5$ en voor harde wormen $\omega \approx 1.5$.



Figuur 1.5: Grensvlak vrije energie F_S gedeeld door de totale oppervlakte S en de isotrope grensvlakspanning τ als functie van de hoek tussen het directorveld \underline{n} aan het grensvlak en de normaal \underline{q} op het grensvlak met de coëxisterende isotrope fase. Deze hoek is hier constant over het hele grensvlak. De symbolen geven de theoretische voorspellingen (cirkel en vierkant voor een vloeibaar kristal van harde staven (berekeningen van twee verschillende groepen) en de driehoek voor een vloeibaar kristal van harde wormen). De lijnen beschrijven een fit met de door ons gebruikte vorm voor de grensvlakspanning.

Typische waarden voor τ zijn $\tau \approx 10^{-6} - 10^{-7} \text{ N m}^{-1}$ [32, 35, 36, 37] voor lyotrope vloeibare kristallen en $\tau \approx 10^{-5} \text{ N m}^{-1}$ voor thermotrope systemen. Dit is dus aanzienlijk lager dan de typische grensvlakspanning tussen twee vloeistoffen ($\tau \approx 10^{-2} \text{ N m}^{-1}$).

Uit de waarden voor de bulk elastische constanten en de grensvlakspanning kunnen we een karakteristieke lengteschaal halen die gelijk is aan $K/\tau \approx 10^{-11}/10^{-6} \text{ m} = 10 \mu\text{m}$. Bij druppels van deze karakteristieke afmeting vindt de overgang van een kleine druppel naar een grote druppel plaats. We zien dat deze afmeting in dezelfde orde van grootte ligt als de afmeting van de druppels die bestudeerd worden, wat verklaart waarom zowel langwerpige als bolvormige druppels worden waargenomen.

1.5 De verdere aanpak

We hebben voor zowel de elastische vrije energie als de grensvlak vrije energie een uitdrukking gevonden. Er zijn echter nog wel veel vrije parameters, te

weten K_{11} , K_{22} , K_{33} , K_{24} , K_{13} , τ en ω . Verder is de uitdrukking voor de vrije energie nog steeds volume-afhankelijk. Omdat we alleen druppels van hetzelfde volume met elkaar vergelijken kunnen we daarom beter de totale vrije energie onafhankelijk van het volume maken.

Het is eenvoudig in te zien dat $F_B \sim V^{1/3}$ en $F_S \sim V^{2/3}$. Om de totale vrije energie onafhankelijk van het volume te maken delen we deze daarom door $V^{2/3}$. Verder delen we de vrije energie ook door τ , zodat deze dimensieloos wordt. Tenslotte voeren we de dimensieloze parameters $v = V/\xi^3$ en $\gamma_{ij} = K_{ij}/K_{11}$ in, waarbij $\xi = K_{11}/\tau\omega$ de zogeheten oppervlakte extrapolatie-lengte is (zie [26]). We kunnen dan voor de totale dimensieloze vrije energie \tilde{F} schrijven

$$\tilde{F} = \frac{S + \omega I}{V^{2/3}} + \omega v^{-1/3} \frac{I_{11} + \gamma_{22}I_{22} + \gamma_{33}I_{33} + \gamma_{13}I_{13} - \gamma_{24}I_{24}}{V^{1/3}},$$

waarbij

$$I \equiv \int_S (\underline{n} \cdot \underline{q})^2 dS,$$

$$I_{11} \equiv \frac{1}{2} \int_V (\operatorname{div} \underline{n})^2 dV,$$

$$I_{22} \equiv \frac{1}{2} \int_V (\underline{n} \cdot \operatorname{rot} \underline{n})^2 dV,$$

$$I_{33} \equiv \frac{1}{2} \int_V (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})^2 dV,$$

$$I_{13} \equiv \int_V \operatorname{div} (\underline{n} \operatorname{div} \underline{n}) dV,$$

en

$$I_{24} \equiv \int_V \operatorname{div} (\underline{n} \operatorname{div} \underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n}) dV.$$

In principe is het vinden van de optimale druppelvorm nu slechts een kwestie van het vinden van het minimum van \tilde{F} . Dit is echter niet zo eenvoudig, omdat het grensvlak van de druppel niet bekend is en het directorveld ook helemaal vrij is. Er zullen dus benaderingen gemaakt moeten worden, waarna het probleem analytisch dan wel numeriek aangepakt kan worden.

Wij hebben gekozen voor de volgende benadering. In plaats van dat we het grensvlak en het directorveld volledig vrij laten, zoeken we het optimum binnen een klasse van grensvlakken en directorvelden. Hierbij zullen we waarschijnlijk niet de optimale vorm vinden, maar wanneer we de klasse goed kiezen zal het gevonden optimum wellicht dicht bij het werkelijke optimum liggen. Bij de keuze van de klasse van grensvlakken en directorvelden laten we ons leiden door foto's van druppeltjes.

1.6 Technische relevantie

We zullen hier twee voorbeelden bespreken, waarin men druppels vloeibaar kristal tegenkomt, namelijk in PDLC's (Polymer Dispersed Liquid Crystals) en in bepaalde materialen van biologische oorsprong.

PDLC-materiaal bestaat uit kleine druppeltjes vloeibaar kristal die zijn ingebed in een polymeermatrix. Dit betekent dat de vorm van de druppels vastligt, terwijl de inwendige structuur nog vrij is. Een druppel zal daarom zoeken naar de optimale structuur bij de opgelegde vorm. In het algemeen zijn de druppels zo groot dat ze bipolair zijn, waarbij de richting van de hoofdas zal afhangen van de door de polymeermatrix opgelegde vorm. Het gevolg hiervan is dat er geen correlatie is tussen de richting van de hoofdasen van de verschillende druppels in het materiaal. Lokaal is de brekingsindex van het materiaal dus inhomogeen, zodat er veel verstrooiing plaatsvindt en het materiaal ondoorzichtig is.

Wanneer we nu echter een elektrisch veld aanleggen, dan zullen de vloeibaar kristal deeltjes zich gaan richten langs het elektrisch veld met als gevolg dat de hoofdas van de bipolaire druppels evenwijdig aan het veld wordt. Het materiaal wordt dan doorzichtig in de richting van het elektrisch veld. De grootte van de druppels is hierbij van belang, omdat het elektrisch veld dat nodig is om de druppels op te lijnen omgekeerd evenredig is met de druppelgrootte [38]. Verder hangt ook de snelheid waarmee een druppeltje reageert op een aangelegd elektrisch veld af van de grootte van de druppel.

PDLC-materiaal heeft verschillende toepassingen. Zo kan er een raam van gemaakt worden, dat met een druk op de knop doorzichtig of ondoorzichtig wordt (zie figuur 1.6). Ook zijn er toepassingen binnen de glasfiberwereld, waar het PDLC-materiaal gebruikt kan worden als een schakelaar, die wel of geen (licht)signaal doorlaat [39]. Hierbij is de schakeltijd belangrijk en deze zal afhangen van de grootte van de druppels.

Ons onderzoek kan van groot belang zijn bij de productie van PDLC-materiaal. Dit gebeurt namelijk onder andere als volgt. Er wordt een mengsel gemaakt van monomeren en een (thermotroop) vloeibaar kristal. Vervolgens wordt een polymerisatiereactie gestart, waarbij de monomeren polymeerketens gaan vormen. Dit heeft als gevolg dat de vloeibaar kristal deeltjes gaan fasescheiden uit het polymeriserende materiaal en kleine druppels (nematisch) vloeibaar kristal vormen in de polymeermatrix. Tijdens deze polymerisatie wordt dus de vorm van de uiteindelijke druppel bepaald. Nu bepalen de uiteindelijke vorm en grootte van de druppels de uiteindelijke eigenschappen van het materiaal. Langgerekte druppels blijken namelijk een snellere responstijd te hebben dan ronde. Het is dus van belang om te weten hoe de vorm van de druppels afhangt van het volume en de verschillende materiaaleigenschappen van het vloeibaar kristal. Hier wordt in ons onderzoek uitgebreid op ingegaan.

Verder is de groeisnelheid van de druppels van groot belang. Om meer te weten over dit groeiproces zal men het samensmelten van druppels vloeibaar kristal moeten bestuderen. Omdat de snelheid waarmee deze samensmelting plaatsheeft afhankelijk is van de vorm en vooral de structuur van de druppels vormt ons onderzoek de basis voor het bestuderen van de samensmelting van



Figuur 1.6: Voorbeeld van ramen gemaakt van PDLC-materiaal. Met een druk op een knop kan het raam doorzichtig of ondoorzichtig gemaakt worden [40].

druppeltjes vloeibaar kristal. De resultaten van dat onderzoek zullen niet alleen van belang zijn voor PDLC-materialen, maar ze zullen ook in andere situaties waar we druppels vloeibaar kristal vinden van belang zijn.

Als we kijken naar biologische materialen dan blijken er veel in staat te zijn vloeibare kristallen te vormen. Enkele voorbeelden zijn fosfolipiden, cholesterolsters, chitine, cellulose en eiwitten. Dit zijn voornamelijk materialen die zich in het celmembraan of in de celwand bevinden, maar het vermoeden bestaat dat er ook materialen in het inwendige van de cel aanwezig zijn die (druppels) vloeibaar kristal vormen. Het beter begrijpen van druppels vloeibaar kristal zal daarom mogelijk bijdragen aan het beter begrijpen van de (zeer complexe) werking van cellen.

Hoofdstuk 2

Druppels met een homogeen directorveld

2.1 Inleiding

We beginnen de studie van de druppels vloeibaar kristal met een beschouwing van druppels met een parallel (homogeen) directorveld dat niet elastisch gedeformeerd is. We zullen zometeen zien dat dit het limietgeval van de kleine druppels is.

Zoals gezegd in het vorige hoofdstuk zoeken we naar de optimale druppelvorm binnen een drietal klassen van druppelvormen met bijbehorende klassen van directorvelden, omdat het vinden van de optimale vorm in het algemeen, zonder verdere vereenvoudigingen, zowel analytisch als numeriek heel moeilijk, zometeen onmogelijk, is.

Voor druppels met een parallel directorveld kunnen we de optimale druppelvorm wel exact uitrekenen, zoals Virga [8] reeds heeft laten zien. Dit geeft ons de gelegenheid om te kijken hoe goed onze keuze van klassen was. Uiteindelijk zullen we, aan de hand van de resultaten van dit hoofdstuk en het volgende, waarin we de grote druppels zullen beschouwen, de beste van de drie klassen kiezen en die klasse zullen we gebruiken bij de verdere studie van de druppels met een vrij deformeerbaar directorveld.

2.2 De vrije energie

Zoals eerder opgemerkt in paragraaf 1.5, schaalt de elastische term van de vrije energie van het druppeltje als $V^{1/3}$, waarbij V het volume van het druppeltje is, terwijl de grensvlakterm schaalt als $V^{2/3}$. Dit betekent dat voor kleine druppels de elastische term het belangrijkste is. De vrije energie kan dan geminimaliseerd worden door eerst de elastische term te minimaliseren, wat een homogeen (parallel) directorveld oplevert dat niet elastisch gedeformeerd is.

Dat we een parallel directorveld vinden bij kleine druppels is dus op grond van een eenvoudige schaalanalyse te verwachten. Vervolgens kan de grensvlakterm, onder voorwaarde van een homogeen directorveld, worden geminimaliseerd.

De elastische term speelt dus verder geen rol meer en het vinden van de optimale vorm komt neer op het vinden van het minimum van de functionaal

$$F_S = \tau \int_S 1 + \omega(\underline{n} \cdot \underline{q})^2 dS \quad (2.1)$$

bij constant volume (zie ook vergelijking 1.2). Omdat \underline{n} vastligt hangt F_S alleen nog af van het grensvlak S van de druppel.

Dit probleem is reeds opgelost door Virga [8]. We zullen de berekeningen echter opnieuw doen en we zullen ook nog drie klassen van druppelvormen beschouwen, ondanks dat de optimale vorm reeds bekend is. Dit doen we om een tweetal redenen. Ten eerste zal de druppel met een parallel directorveld het enige geval blijken te zijn, waarbij we de optimale vorm kunnen uitrekenen. Bij een inhomogeen directorveld zal dit niet meer gaan en we zullen dus een goede klasse van druppelvormen moeten kiezen om mee verder te werken. Omdat we de optimale vorm voor kleine druppels wel weten geeft dit een ideale mogelijkheid om de drie klassen met elkaar en met de optimale vorm te vergelijken en zo tot een keuze te komen van een klasse van vormen, waarmee we in het verdere onderzoek van de druppels zullen werken.

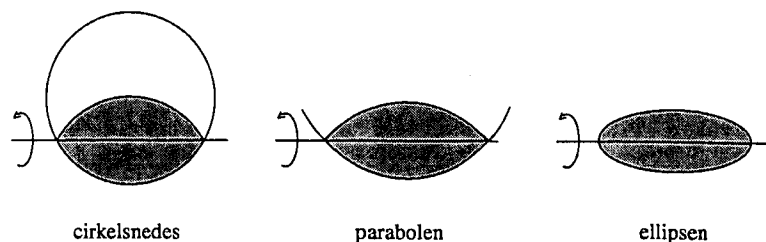
Hierbij nemen we impliciet aan dat de klasse die in het limietgeval van de kleine druppels het beste is, voor alle druppels beter zal zijn dan de andere klassen. Wanneer later zal blijken dat de optimale vorm binnen deze klasse weinig afwijkt van de optimale vorm voor kleine druppels en dat deze klasse ook de beste is voor grote druppels, zal dit de keuze nog aannemelijker maken.

Ten tweede is het ons niet duidelijk of de optimale vorm voor onze keuze voor de grensvlakspanning ooit helemaal uitgewerkt is. Virga laat weliswaar zien hoe de optimale vorm geconstrueerd moet worden en hij geeft een stelling, die aangeeft wanneer een druppel lensvormig danwel langgerekt is en wanneer er wel of geen scherpe punten zijn. Vervolgens toont hij plaatjes van druppels voor verschillende waarden van ω , maar hij maakt niet duidelijk of dit schetsen zijn aan de hand van de genoemde stelling, of dat hij de vormen exact heeft uitgerekend. Hij geeft ook geen expliciete uitdrukking voor de vorm.

2.3 Verschillende druppelvormen

De eerste klasse van druppels die we bekijken is de klasse van omwentelingslichamen van cirkelsneden. Een cirkelsnede is een stuk van een cirkel, dat er met een rechte lijn vanaf gesneden is. Dit stuk wordt vervolgens rond de koorde gewenteld en er ontstaat een druppelvorm (zie figuur 2.1).

De tweede klasse is de klasse van de parabolen. We nemen een (dal)parabool en snijden hem met een horizontale lijn. Het gedeelte onder de lijn wentelen we vervolgens om de lijn wat resulteert in een druppelvorm (zie figuur 2.1).



Figuur 2.1: Voorbeelden van druppelvormen uit de drie verschillende klassen.

Druppels uit deze klasse lijken op die uit de klasse van cirkelsnedes. De klasse van cirkelsnedes bevat echter de bolvorm en de klasse van parabolen niet.

De derde klasse is de klasse van de ellipsen. De druppelvorm wordt in dit geval bepaald door het omwentelingslichaam van een ellips om haar lange as (zie figuur 2.1). De druppels uit de klasse van ellipsen hebben geen scherpe punt, maar een afgeplatte. Dit in tegenstelling tot (bijna) alle druppels uit de klasse van cirkelsnedes en die van parabolen. De klasse van ellipsen bevat wel de bolvorm.

Bij al deze klassen van vormen zijn er twee (onafhankelijke) vrije parameters. Eén van deze parameters wordt vastgelegd door het volume bij de minimalisatie constant te houden. De tweede parameter, waarvoor we de slankheidsverhouding $L/D = \epsilon^{-1}$ nemen, dat wil zeggen de verhouding tussen de lengte en de breedte van de druppel, is vrij en daarnaar kan de vrije energie dus geminimaliseerd worden. In elk van deze gevallen is het directorveld evenwijdig aan de draaisymmetrie-as van de druppel.

Voor elk van de drie klassen kunnen we nu de vrije energie uitrekenen, welke nog afhangt van de parameter ϵ . De details van de berekening zijn terug te vinden in bijlage A.1 tot en met A.4.

2.4 De optimale vorm

Voordat we nu de verschillende vormen met elkaar vergelijken zullen we eerst de optimale vorm bepalen. Er is namelijk een methode om bij een homogeen directorveld de vorm met de laagste vrije energie te vinden. Deze methode heet de Wulffconstructie [41].

Zij S een grensvlak met daarop gedefinieerd een eenheidsvectorveld $\underline{\nu}$ (denk bijvoorbeeld aan de normaal op het grensvlak), zij $\chi(\underline{\nu})$ een continue functie van $\underline{\nu}$ en zij

$$\int_S \chi(\underline{\nu}) dS$$

de integraal die bij vast volume geminimaliseerd moet worden. Dan is het grensvlak dat de integraal minimaliseert uniek, op translatie na, en gelijkvormig

met

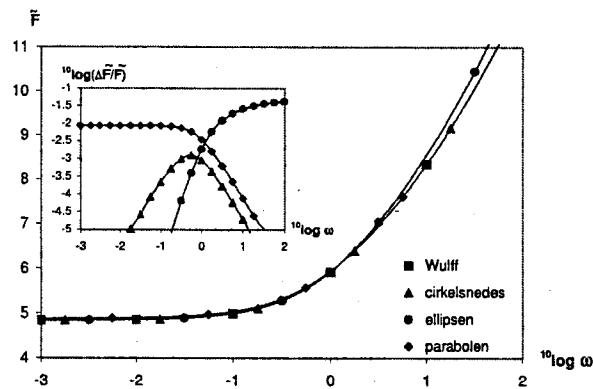
$$S = \{\underline{x} \in R^3 | \underline{x} \cdot \underline{\nu} \leq \chi(\underline{\nu}) \forall \underline{\nu} \in S^2\},$$

waarbij S^2 de eenheidsbol in R^3 is (zie [8]).

Met behulp van de voorgaande stelling kan het optimale grensvlak dus geconstrueerd worden. We hebben deze constructie uitgevoerd, de details zijn terug te vinden in bijlage A.5.

2.5 Vergelijking van de verschillende vormen

Nu we het absolute minimum hebben gevonden kunnen we de verschillende druppelvormen daarmee vergelijken. In figuur 2.2 zijn de dimensieloze vrije energieën van de druppels uit de verschillende klassen weergegeven als functie van ω en in figuur 2.3 staat de slankheidsverhouding ϵ^{-1} als functie van ω weergegeven. We zien uit de figuren dat de verschillen tussen de verschillende

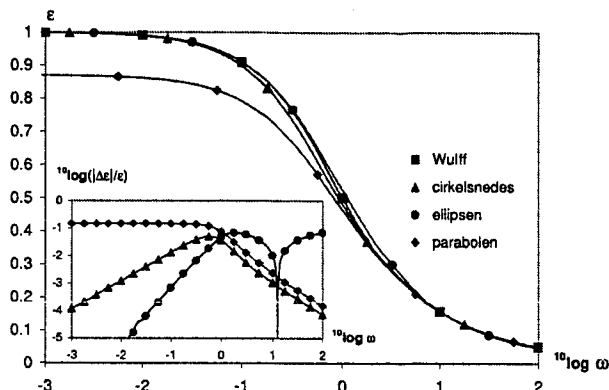


Figuur 2.2: Verband tussen de vrije energie \tilde{F} en de anisotropie parameter ω voor de verschillende vormen. Inzet: het relatieve verschil tussen de vrije energie (\tilde{F}) van de verschillende vormen en de vrije energie van de optimale vorm (\tilde{F}_{Wulff}) als functie van ω . Hier is $\Delta\tilde{F} \equiv \tilde{F} - \tilde{F}_{\text{Wulff}}$. De symbolen in de figuur zijn geen datapunten, maar slechts een hulpmiddel om de verschillende vormen te onderscheiden.

vormen klein zijn, zowel wat betreft de vrije energie als wat betreft de vorm (slankheidsverhouding).

In de inzet van figuur 2.2 is het relatieve verschil in vrije energie met de optimale vorm ($\Delta\tilde{F}/\tilde{F}$, waarbij $\Delta\tilde{F} \equiv \tilde{F} - \tilde{F}_{\text{Wulff}}$) voor de verschillende klassen van functies uitgezet tegen ω om de verschillen te verduidelijken. Hieruit zien we dat voor kleine ω de cirkelsnedes en de ellipsen dicht in de buurt van de vrije energie van de optimale vorm komen, terwijl de parabolen een afwijking van ongeveer een procent hebben. Voor grote waarden van ω zijn juist de cirkelsnedes

en de parabolen het beste, terwijl de ellipsen een vrije energie hebben die enkele procenten boven de vrije energie van de optimale vorm ligt. We kunnen dus concluderen dat de cirkelsneden over het hele bereik van ω de beste resultaten geven. Uit de figuur zien we dat ze in vrije energie nooit meer dan een promille afwijken van de optimale vorm.



Figuur 2.3: Verband tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel en de anisotropie parameter ω voor de verschillende vormen. Inzet: het relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding (ϵ) van de verschillende vormen en de inverse slankheidsverhouding van de optimale vorm (ϵ_{Wulff}) als functie van ω . Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{Wulff}}$. [42]

Uit figuur 2.3 zien we dat de inverse slankheidsverhouding voor alle vormen, behalve de parabolen, naar de waarde 1 gaat als ω naar nul gaat. De druppel is inderdaad bolvormig voor kleine ω , zoals we dadelijk ook zullen aantonen. Op de reden waarom de parabolen een andere (constante) waarde voor de inverse slankheidsverhouding voor kleine ω hebben zullen we nog terugkomen.

Voor grote waarden van ω gaat de inverse slankheidsverhouding naar 0. Dit betekent dus dat hoe groter ω is, hoe langwerpiger de druppels zijn. Verder valt op dat de inverse slankheidsverhouding voor alle vormen bijna hetzelfde is, als ω maar groot genoeg is. Dat dit niet exact zo is zien we uit de inzet van figuur 2.3 waar de absolute waarde van het relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding van de verschillende vormen met de inverse slankheidsverhouding van de optimale vorm ($|\Delta\epsilon|/\epsilon$, waarbij $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{Wulff}}$) is weergegeven als functie van ω . We zien wel dat het verschil, behalve dan voor de ellipsen, naar nul gaat als $\omega \rightarrow \infty$.

Verder valt op dat in de grafiek voor de ellipsen bij $\omega \approx 1$ het verschil in de inverse slankheidsverhouding snel naar nul gaat. Dit is als volgt te verklaren. Wanneer $\omega \lesssim 1$, dan is de inverse slankheidsverhouding van de druppel uit de klasse van ellipsen groter dan die van de vorm uit de Wulffconstructie, terwijl dit voor $\omega \gtrsim 1$ juist andersom is. Bij de overgang bij $\omega \approx 1$ is er dus een punt

waar het verschil nul is.

Deze overgang heeft te maken met het feit dat de optimale vorm voor $0 \leq \omega \leq 1$ er heel anders uitziet dan voor $\omega > 1$. Dit heeft Virga [8] reeds aangetoond. In het eerste geval ($0 \leq \omega \leq 1$) zijn de druppels namelijk (bijna) bolvormig en hebben ze geen scherpe punt, terwijl ze in het tweede geval juist langgerechter zijn met een scherpe punt aan de uiteinden. Dit zien we ook uit de figuur voor de slankheidsverhouding (figuur 2.3) en uit figuur 2.4, waar de punthoek (de hoek die een raaklijn aan de punt maakt met de draaisymmetrie-as van de druppel) is uitgezet tegen ω . We zien inderdaad dat bij $\omega = 1$ een overgang plaatsheeft.

In het verschil in vorm ligt ook de verklaring waarom sommige vormen het in het ene gebied wel goed doen en in het andere niet. Laten we eerst eens kijken naar kleine waarden van ω . De anisotrope term in de grensvlak vrije energie is dan onbelangrijk, zodat we die kunnen verwaarlozen. De minimalisatie komt dan eigenlijk neer op het vinden van een druppelvorm met minimale grootte van het grensvlak bij vast volume. De optimale vorm is dus inderdaad een bolvorm (zoals ook eenvoudig uit de Wulffconstructie voor $\omega = 0$ is af te leiden). Zowel de klasse van cirkelsnedes als die van de ellipsen bevatten een bolvorm. De klasse van de parabolen echter niet, zodat de optimale vorm in deze klasse altijd een hogere energie zal hebben dan de optimale vormen uit de twee andere klassen. We zien ook inderdaad dat de slankheidsverhouding voor de parabolen niet naar 1 gaat als ω naar nul gaat.

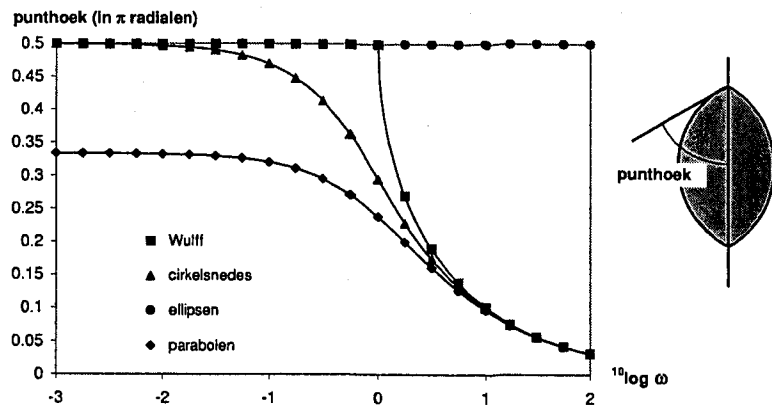
Wanneer ω groot is, dan is de optimale druppelvorm die van een soort Amerikaanse voetbal, een langwerpige druppel met puntige uiteinden. De hoek die een raaklijn aan de punt maakt met de draaisymmetrie-as van de druppel noemen we de punthoek. In figuur 2.4 is deze punthoek uitgezet als functie van ω . Voor het berekenen van de punthoek zie bijlage A.8. Zoals uit de figuur blijkt wordt de punthoek steeds kleiner als ω groter wordt. De klasse van cirkelsnedes en de klasse van parabolen hebben beide een variabele punthoek, maar bij de ellipsen is de punthoek altijd $\pi/2$. Dit is de reden dat de ellipsen het niet zo goed doen voor grote ω .

We zien overigens ook uit figuur 2.4 dat volgens de (exacte) Wulffconstructie de druppels een afgeplatte punt hebben als $\omega < 1$, terwijl ze een scherpe punt hebben als $\omega > 1$.

2.6 Fluctuaties

Vooraf voor kleine waarden van ω is het verschil in vrije energie tussen de verschillende vormen klein, wat zou kunnen betekenen dat er door fluctuaties verschillende vormen waargenomen kunnen worden. Om te weten of dit inderdaad gebeurt zullen we de energiever verschillen tussen de verschillende vormen moeten vergelijken met de thermische energie $k_B T \approx 10^{-21}$ J. Naast deze fluctuaties in de vorm zullen we ook kijken naar fluctuaties in de slankheidsverhouding binnen een bepaalde klasse van vormen.

Voor het energiever verschil ΔF tussen de vorm uit een bepaalde klasse van



Figuur 2.4: Verband tussen de punthoek van de druppel en de anisotropie parameter ω voor de verschillende vormen. De punthoek is de hoek die een raaklijn aan de punt van de druppel maakt met de draaisymmetrie as van de druppel. [42]

vormen en de optimale vorm geldt $\Delta F = \tau V^{2/3} \Delta \tilde{F}$, waarbij $\Delta \tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{\text{Wulff}}$ (zie ook figuur 2.2). Nu geldt voor τ dat $\tau \approx \tilde{\tau} k_B T / LD$ (zie [34]), waarbij $\tilde{\tau} \approx 0.2$ voor harde staven. Verder zijn L en D de lengte respectievelijk de diameter van de staven. Dit betekent dat naast de optimale vorm ook andere vormen waargenomen zullen worden als $\tilde{\tau} V^{2/3} \Delta \tilde{F} \lesssim LD$.

Laten we aannemen dat $\omega \approx 1$, dan zien we uit figuur 2.2 dat $\Delta \tilde{F} \gtrsim 10^{-3}$. Fluctuaties zijn dus belangrijk als $\tilde{\tau} V^{2/3} \lesssim 10^3 LD$. Voor TMV geldt $L = 300$ nm en $D = 20$ nm, wat typische waarden zijn voor lyotrope vloeibare kristallen. Voor TMV zullen we naast de optimale vorm dus ook andere vormen zien als $V \lesssim 10^2 \mu\text{m}^3$. We zien echter uit figuur 2.3 dat het relatieve verschil in slankheidsverhouding tussen de verschillende vormen klein is (minder dan 10 %), zodat het verschil tussen de vormen niet zichtbaar zal zijn. Dit geldt, zoals uit het plaatje duidelijk wordt, overigens voor alle waarden van ω .

Een tweede soort fluctuaties waar we rekening mee moeten houden is de volgende. Er is één parameter, namelijk ϵ , waarnaar we geminimaliseerd hebben. Deze parameter kan rond het minimum fluctueren, zolang als de fluctuaties in de vrije energie die daarmee gepaard gaan maar vergelijkbaar zijn met de thermische energie.

Zij ϵ_* de waarde van ϵ waarbij de vrije energie minimaal is (deze zal van ω afhangen). Dan geldt voor de vrije energie $F(\epsilon)$ rond $\epsilon = \epsilon_*$

$$F(\epsilon) = F(\epsilon_*) + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{d\epsilon^2}(\epsilon_*) \Delta\epsilon^2 + O(\Delta\epsilon^3),$$

waarbij $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_*$. Met het equipartitietheorema volgt hieruit, omdat $F =$

$\tau V^{2/3} \tilde{F}$, dat

$$\sqrt{\frac{\langle \Delta \epsilon^2 \rangle}{\epsilon_*^2}} \approx \frac{1}{\epsilon_* V^{1/3}} \sqrt{\frac{k_B T}{\tau \frac{d^2 \tilde{F}}{d\epsilon^2}(\epsilon_*)}}.$$

Laten we dit voor één van de klassen van vormen eens verder uitwerken. We kiezen hier voor de cirkelsnedes, omdat dit de klasse van functies is die we bij de verdere studie van de druppels zullen gebruiken. We nemen aan dat de resultaten voor de andere klassen van functies ongeveer hetzelfde zullen zijn, wat aannemelijk is, omdat de vormen vrij veel op elkaar lijken. Merk verder op dat we niks kunnen zeggen over fluctuaties bij de vorm uit de Wulffconstructie omdat daar geen sprake was van een vrije parameter waarnaar geminimaliseerd moest worden.

We beschouwen alleen de twee limietgevallen $\omega \ll 1$ ($\epsilon_* \approx 1$) en $\omega \gg 1$ ($\epsilon_* \ll 1$). Omdat $\tau \approx \tilde{\tau} k_B T / LD$ (voor harde staven, zie [34]), geldt $(\langle \Delta \epsilon^2 \rangle / \epsilon_*^2)^{1/2} \approx (LD / \tilde{\tau})^{1/2} V^{-1/3} \left(\epsilon_*^2 \frac{d^2 \tilde{F}}{d\epsilon^2}(\epsilon_*) \right)^{-1/2}$. Met behulp van de uitdrukking voor de vrije energie in bijlage A.2 vinden we dan voor $\omega \ll 1$ ($\epsilon_* \approx 1$) dat $\frac{d^2 \tilde{F}}{d\epsilon^2} \approx 1$. Wanneer we aannemen dat fluctuaties zichtbaar zijn als $(\langle \Delta \epsilon^2 \rangle / \epsilon_*^2)^{1/2} \gtrsim 1$, dan moet dus $V \lesssim (LD / \tilde{\tau})^{3/2}$ zijn. Voor TMV zijn fluctuaties dus pas belangrijk als $V \lesssim 10^{-2} \mu\text{m}^3$, wat heel klein is voor een druppeltje. De afmetingen van het druppeltje zijn dan namelijk in de orde van grootte van de afmetingen van de virusdeeltjes en dus is de continuumsbeschrijving die we hier gebruiken waarschijnlijk niet meer geldig. Voor $\omega \gg 1$ ($\epsilon_* \approx 1/2\sqrt{\omega}$) vinden we dat $\frac{d^2 \tilde{F}}{d\epsilon^2} \approx 2.5\epsilon^{-7/3}$, zodat $(\langle \Delta \epsilon^2 \rangle / \epsilon_*^2)^{1/2} \approx (LD / \tilde{\tau})^{1/2} V^{-1/3} \omega^{1/12}$. Fluctuaties zijn dan belangrijk als $V \lesssim (LD / \tilde{\tau})^{3/2} \omega^{1/4}$. Voor TMV is dit dus als $V \lesssim 10^{-2} \omega^{1/4} \mu\text{m}^3 < 10^{-2} \mu\text{m}^3$, zodat ook voor grote waarden van ω fluctuaties niet van belang zijn in het gebied van druppelgroottes waar de door ons gebruikte theorie geldig is.

2.7 Schalingsregimes

In figuur A.1 en A.2 van bijlage A.7 staat het asymptotisch gedrag weergegeven van de vrije energie en de slankheidsverhouding voor zowel kleine ω als grote ω . We zien dat zowel de vrije energie als de slankheidsverhouding voor grote waarden van ω lijken te schalen met een bepaalde macht van ω , terwijl ze beide naar een constante gaan als ω naar 0 gaat. De schaling kunnen we bepalen door op te merken dat ϵ veel kleiner dan 1 is voor grote waarden van ω . Door de vrije energie naar ϵ te ontwikkelen en vervolgens te minimaliseren vinden we dat voor alle vier de druppelvormen de vrije energie schaalt volgens $\tilde{F} = A\omega^{1/6}(1 + O(\omega^{-1}))$, terwijl de slankheidsverhouding schaalt als $\epsilon^{-1} = B\sqrt{\omega}(1 + O(\omega^{-1}))$. Voor zowel de Wulffvorm als de cirkelsnedes en de parabolen geldt $A = 6(4\pi/15)^{1/3} \approx 5.656$ en $B = 2$, terwijl de punthoek gaat als $\omega^{-1/2}$. Voor de ellipsen geldt $\tilde{F} = A\omega^{1/6}(1 + O(\omega^{-1/2}))$ en $\epsilon^{-1} = B\sqrt{\omega}(1 + O(\omega^{-1/2}))$, waarbij $A = 9\pi/\sqrt{5}(\pi/30)^{1/3} \approx 5.960$ en $B = \sqrt{5} \approx 2.236$.

Dit schalingsgedrag kan als volgt worden verklaard. Zij R de halve lengte van de lange as van de druppel en zij r de halve breedte van de druppel en neem aan dat de druppel langgerekt is (dus $R \gg r$). Dan geldt voor de grootte van het grensvlak en het volume van de druppel $S \sim rR$ en $V \sim r^2R$. We verwaarlozen hierbij alle constanten, omdat we alleen in het schalingsgedrag geïnteresseerd zijn. Verder geldt ook op het grootste gedeelte van het grensvlak dat $(\underline{n} \cdot \underline{q})^2 \sim (r/R)^2$. Voor de totale (ongeschaalde) grensvlak vrije energie vinden we dan

$$F_S \sim \tau r R \left(1 + \omega \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right).$$

Omdat het volume vast is kunnen we met behulp van de uitdrukking voor het volume r elimineren. We houden dan alleen R over als vrije parameter waarnaar we kunnen minimaliseren. We vinden dan $R \sim (\omega V)^{1/3}$ oftewel $\epsilon^{-1} = R/r \sim \sqrt{\omega}$. Hieruit volgt dan dat $F_S \sim \tau V^{2/3} \omega^{1/6}$ oftewel $\tilde{F} \equiv F/\tau V^{2/3} \sim \omega^{1/6}$. Verder zal voor de punthoek gelden dat deze schaalt als r/R oftewel als $\omega^{-1/2}$.

Als ω naar 0 gaat dan gaat de druppelvorm voor de Wulffvorm, de cirkelsnedes en de ellipsen naar een bolvorm. Om het asymptotisch gedrag te vinden kunnen we de vrije energie dus ontwikkelen rond $\epsilon = 1$ en vervolgens minimaliseren. Voor alle drie de druppelvormen vinden we $\tilde{F} = 3(4\pi/3)^{1/3}(1 + \omega/3 + O(\omega^2)) \approx 4.836(1 + \omega/3 + O(\omega^2))$. Voor de slankheidsverhouding geldt $\epsilon^{-1} = 1 + C\omega + O(\omega^2)$, waarbij $C = 1$ voor de ellipsen en de Wulffvorm en $C = 2\pi/3(\pi^2 - 8) \approx 1.12$ voor de cirkelsnedes. Voor de parabolen vinden we $\tilde{F} \approx 4.8777 + 1.626\omega + O(\omega^2)$ en $\epsilon^{-1} \approx 1.1498(1 + \omega) + O(\omega^2)$. Hierbij hebben we de analytische vorm van de coëfficiënten vervangen door de numerieke waarde vanwege de omvang van de uitdrukkingen.

Tenslotte zien we uit figuur A.1 en A.2 dat, ondanks dat de asymptotische relaties gelden voor $\omega \gg 1$ en $\omega \ll 1$, ze nog vrij goed zijn voor $\omega \approx 1$. In figuur A.3 en A.4 in bijlage A.7 is de relatieve afwijking ten opzichte van de asymptotische expansie, zoals die hierboven wordt gegeven, weergegeven. We zien dat de afwijking nooit meer dan 10% is, wanneer we de asymptotische expansie voor $\omega \ll 1$ gebruiken tot aan $\omega = 1$ en de asymptotische expansie voor $\omega \gg 1$ vanaf $\omega = 1$. Verder zien we dat voor de klasse van ellipsen in een punt in de buurt van $\omega = 1$ het verschil tussen de werkelijke waarde en de asymptotische benadering opeens heel klein wordt. Dit is in feite gewoon een punt waar de asymptotische benadering van de lijn de lijn zelf snijdt. Hetzelfde gebeurt ook bij de klasse van cirkelsnedes, maar deze keer alleen bij de slankheidsverhouding.

2.8 Conclusies

De klasse van cirkelsnedes is grosso modo van de drie besproken klassen van druppelgeometrieën de beste keuze, hoewel de klasse van ellipsen iets beter is voor kleine ω . Voor grote ω is deze klasse echter veel slechter dan de klasse van cirkelsnedes. De klasse van cirkelsnedes lijkt dus een geschikte kandidaat voor verder onderzoek aan de druppels.

Als $\omega \rightarrow 0$, dan gaat de optimale druppelvorm naar een bolvorm, terwijl de optimale druppelvorm naar een vorm bepaald door cirkelsnedes met een slankheidsverhouding van $2\sqrt{\omega}$ gaat als $\omega \rightarrow \infty$. De optimale vorm uit de klasse van cirkelsnedes wijkt weinig af van de werkelijke optimale vorm (geconstrueerd met behulp van de Wulffconstructie). Het verschil in vrije energie tussen de twee is nooit meer dan een promille, terwijl de afwijking in slankheidsverhouding maximaal vijf procent bedraagt.

Fluctuaties in de druppelvorm zijn niet waarneembaar, omdat de verschillen in slankheidsverhouding tussen de verschillende vormen (bijvoorbeeld tussen de optimale druppel uit de klasse van cirkelsnedes en de druppel bepaald met behulp van de Wulffconstructie) te klein zijn. Fluctuaties in de slankheidsverhouding binnen de klasse van cirkelsnedes zijn voor een typisch vloeibaar kristal als TMV bij normale druppelgroottes onbelangrijk. Pas bij heel kleine druppels ($V \approx 10^{-2} \mu\text{m}^3$) worden zij belangrijk. Druppels van deze grootte zijn echter in de orde van grootte van de afmetingen van de vloeibaar kristal deeltjes, zodat de hier gebruikte continuumsbeschrijving niet geldig is.

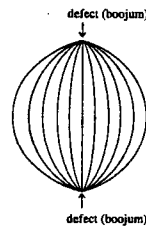
De in dit hoofdstuk gegeven asymptotische relaties voor de vrije energie en de slankheidsverhouding van de druppels zijn goed bruikbaar als benadering, bijvoorbeeld bij onderzoek naar samensmelting van druppels, omdat de afwijkingen klein zijn en de relaties een groot geldigheidsgebied hebben.

Hoofdstuk 3

Bipolaire druppels

3.1 Inleiding

In het vorige hoofdstuk hebben we druppels met een parallel directorveld besproken, wat de limiet voor kleine druppels bleek te zijn. In dit hoofdstuk zullen we zogenaamde bipolaire druppels bestuderen. Dit zijn druppels waarbij het directorveld aan het grensvlak parallel aan het grensvlak loopt en waarbij de directorveldlijnen van de ene punt van de druppel naar de andere gaan (zie ook figuur 3.1). Verderop zal blijken dat dit de limiet van de grote druppels is.



Figuur 3.1: Voorbeeld van een bipolair directorveld. De punten waar de veldlijnen samenkomen noemt men defecten of boojums. In deze punten is het directorveld niet gedefinieerd.

Ook hier zoeken we naar de optimale druppelvorm binnen een drietal klassen van druppelvormen met bijbehorende klassen van directorvelden. We zullen zien dat net als in het vorige hoofdstuk de klasse van cirkelsnedes de beste van de drie klassen is, zodat deze klasse een goede kandidaat is om te gebruiken voor verder onderzoek, waarbij we directorvelden gaan bestuderen die een tussenform zijn tussen een homogeen directorveld en een bipolair. Ook zullen we nog getordeerde directorvelden bestuderen.

Bipolaire druppels zijn reeds bestudeerd door Williams [12]. Hij leidt de Euler-Lagrange vergelijkingen van het probleem af en lost deze numeriek op

voor een bipolair directorveld met $K_{11} = K_{33}$ en $K_{13} = K_{24} = 0$. De reden dat we hier toch bipolaire druppels bestuderen is dat we nog steeds op zoek zijn naar een geschikte klasse van druppelvormen om te gebruiken voor het verdere onderzoek aan de druppels met een directorveld dat interpoleert tussen een puur homogeen en een puur bipolair directorveld. De resultaten van Williams geven ons de gelegenheid om, net als in het vorige hoofdstuk, te kijken hoe goed de keuze van klassen was.

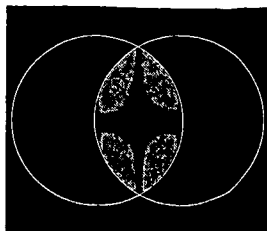
In het laatste gedeelte van het hoofdstuk zullen we kijken naar de overgang van een kleine naar een grote druppel. In een vorm- en structuurdiagram zullen we de (vier) verschillende regimes met bijbehorende druppelvorm en directorveld weergeven.

3.2 De vrije energie

In tegenstelling tot bij kleine druppels is voor grote druppels juist de grensvlakterm veel belangrijker dan de volumeterm. Een grote druppel zal dus streven naar een zo klein mogelijk grensvlak en een zo klein mogelijke anisotrope bijdrage (bij constant volume). We kunnen daarom aannemen dat het directorveld aan het grensvlak langs het grensvlak is gericht (dit noemen we parallelle verankering). De anisotrope grensvlakterm is dan gelijk aan nul. Verder zal de druppel nagenoeg bolvormig zijn, maar we houden de slankheidsverhouding nog even als vrije parameter waarnaar geminimaliseerd kan worden.

Naast parallelle verankering aan het grensvlak nemen we aan dat het directorveld in de druppel bipolair is (zie figuur 3.1). Een bipolair directorveld bestaat uit twee zogenaamde puntdefecten in de punten van de druppel, waartussen de directorveldlijnen lopen. In deze defecten, die ook wel boojums genoemd worden, komen dus veldlijnen uit alle richtingen samen, wat betekent dat daar het directorveld niet gedefinieerd is. In de praktijk zal dat betekenen dat het vloeibaar kristal in het punt rond het defect zal 'smelten', waarmee wordt bedoeld dat daar de nematische fase overgaat in de isotrope fase. De omvang van het gesmolten deel is in de orde van grootte van de afmetingen van de nematogenen (de deeltjes in het vloeibaar kristal). We verwaarlozen de energie die is geassocieerd met de defecten. Dat dit geoorloofd is, zal blijken in het volgende hoofdstuk waarin we aantonen dat de defecten in het directorveld altijd buiten de druppel, en dus in de isotrope fase, liggen.

De redenen dat we een bipolair directorveld nemen zijn de volgende. Ten eerste zijn er veel foto's van druppels onder gekruiste polarisatoren, die erop wijzen dat bijna ronde druppels een bipolaire structuur hebben. In figuur 3.2 hebben we een voorbeeld van zo'n foto weergegeven. We hebben hier te maken met een druppel van staafjes van AIOOH in water met een bipolair directorveld. In deze foto hebben we ook de cirkelsneden getekend die het grensvlak het best representeren. Het verschil is klein. Ten tweede zullen er bij parallelle verankering altijd (energetisch ongunstige) defecten zijn. Er zijn minimaal twee puntdefecten, maar er zijn ook configuraties te bedenken waarbij er lijndefecten zijn, hetzij geheel op het grensvlak, hetzij gedeeltelijk binnen de druppel



Figuur 3.2: Voorbeeld van een bipolaire druppel (van staafjes van AlOOH in water) onder gekruiste polarisatoren. Eén polarisator heeft de doorlaatrichting parallel aan de lange as van de druppel, bij de tweede polarisator, aan de andere kant van de druppel, is de doorlaatrichting loodrecht op de lange as. Het grensvlak van de druppel wordt gerepresenteerd met behulp van cirkelsnedes.

(zie bijvoorbeeld het boek van Drzaic [43]). Een bipolaire configuratie is dan de configuratie waarbij het aantal defecten minimaal is en die voldoet aan de draaisymmetrie die we veronderstellen aanwezig te zijn.

3.3 Verschillende druppelvormen

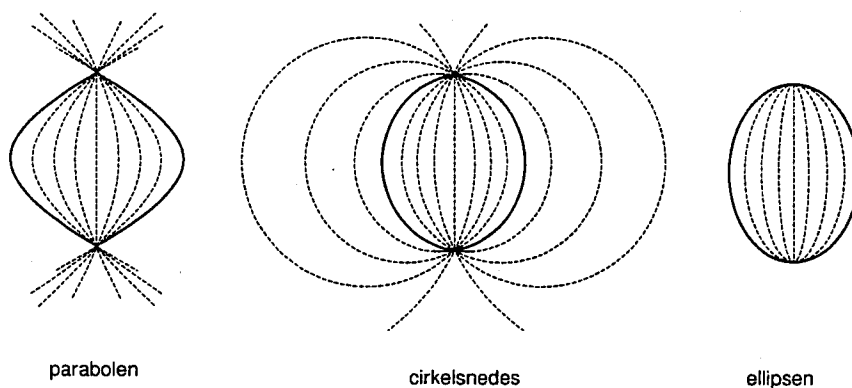
Net als bij de kleine druppels nemen we ook hier weer drie verschillende klassen van druppelvormen, namelijk de cirkelsnedes, de parabolen en de ellipsen. De druppelvormen voor elk van die klassen zijn al gedefinieerd in de vorige hoofdstukken. We zullen echter nog wel een directorveld moeten kiezen. Dit doen we als volgt.

Bij de cirkelsnedes nemen we aan dat het directorveld gericht is langs cirkelsnedes die gaan door de twee punten van de druppel. Bij de parabolen is het directorveld gericht langs parabolen die gaan door de twee punten van de druppel en bij de ellipsen is het directorveld gericht langs ellipsen die raken aan de twee punten van de druppel. Voorbeelden uit de drie klassen zijn weergegeven in figuur 3.3. De doorgetrokken lijn toont het grensvlak van de druppel, terwijl de stippellijnen het directorveld weergeven.

Nu de vorm en het directorveld vastliggen kan de vrije energie berekend worden. Deze zal binnen iedere klasse alleen nog afhangen van de slankheidsverhouding ϵ^{-1} . De details van de berekeningen zijn terug te vinden in de bijlagen B.2 tot en met B.4.

3.4 Vergelijking van de verschillende vormen

Nu we voor elk van de drie klassen een uitdrukking voor de vrije energie hebben gevonden kunnen we de verschillende klassen met elkaar vergelijken. We hebben echter wel drie parameters, te weten het geschaalde druppelvolume $v = V\xi^{-3}$ met de oppervlakte extrapolatielengte $\xi = K_{11}/\tau\omega$, en de verhoudingen van de



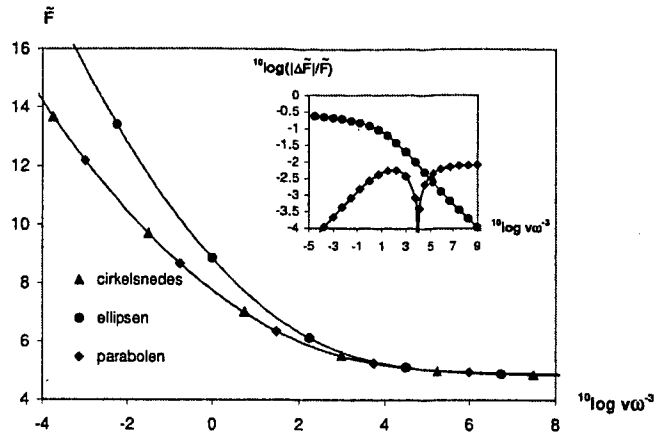
Figuur 3.3: Voorbeelden van de verschillende klassen van vormen en directorvelden.

elastische constanten $\gamma_{33} = K_{33}/K_{11}$ en $\gamma_{24} = K_{24}/K_{11}$. De torsieterm met γ_{22} speelt hier geen rol, omdat we aannemen dat het directorveld niet getordeerd is. De drie parameters maken het vergelijken van de vormen uit de verschillende klassen lastig. Daarom zullen we eerst wat vereenvoudigen. Verder zullen we ons beperken tot de gevallen $\gamma_{33} = 1$ en $\gamma_{33} = 10$.

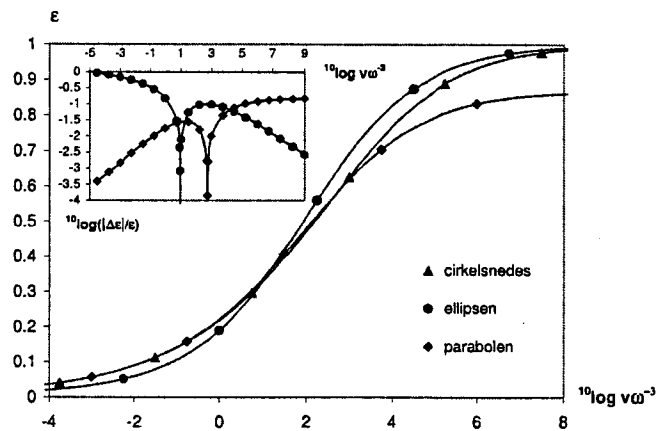
Bij de cirkelsnedes blijkt dat de bijdrage van de K_{24} -term van exact dezelfde vorm is als die van de K_{11} -term (zie bijlage B.2). Dit betekent dat we de K_{24} -bijdrage kunnen meenemen door overal K_{11} te vervangen door $K_{11} - K_{24}$. De divergentie-buigingsterm zorgt dus effectief alleen voor een renormalisatie van de divergentieterm. Uit bijlage B.5 blijkt dat we ongeveer hetzelfde kunnen doen voor de klasse van parabolen en de klasse van ellipsen. De benadering is bij deze twee klassen weliswaar niet exact, maar het effect op de optimale druppelvorm is verwaarloosbaar klein.

In figuur 3.4 en 3.5 zijn de vrije energie en de inverse slankheidsverhouding voor de verschillende klassen uitgezet tegen $v\omega^{-3}$ voor $\gamma_{33} = 1$ (wat bij benadering de waarde is voor nematische fasen van dispersies van semiflexibele, wormachtige deeltjes). Soortgelijke resultaten vinden we voor $\gamma_{33} = 10$ (wat bij benadering de waarde is voor nematische fasen van dispersies van harde staven), zie bijlage B.7.

We zien uit figuur 3.4 dat voor kleine waarden van v de ellipsen een stuk slechter zijn dan de parabolen en de cirkelsnedes, die ongeveer even goed zijn. De reden hiervoor is de volgende. Wanneer $v\omega^{-3}$ klein is, dan is K_{11} groot, zodat de divergentiebijdrage (de K_{11} term) belangrijk is. Verreweg het grootste gedeelte van de divergentiebijdrage zit in de punten van de druppel, omdat hier de divergentie van het directorveld het grootst is. Door de punten scherp te maken kan de druppel ervoor zorgen dat het volume van de punten klein is ten



Figuur 3.4: Verband tussen de vrije energie \tilde{F} en de parameter $\nu\omega^{-3}$ voor de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 1$. Inzet: relatieve verschil tussen de vrije energie (\tilde{F}) van de parabolen en ellipsen en de vrije energie van de cirkelsnedes ($\tilde{F}_{\text{cirkelsnede}}$) als functie van $\nu\omega^{-3}$. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{\text{cirkelsnede}}$. [42]



Figuur 3.5: Verband tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel en de parameter $\nu\omega^{-3}$ voor de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 1$. Inzet: relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding (ϵ) van de parabolen en ellipsen en de inverse slankheidsverhouding van de cirkelsnedes ($\epsilon_{\text{cirkelsnede}}$) als functie van $\nu\omega^{-3}$. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{cirkelsnede}}$. [42]

opzichte van het totale volume van de druppel, zodat de divergentiebijdrage minder groot is. Zowel de klasse van cirkelsnedes als de klasse van parabolen

bevatten vormen met een scherpe punt, maar bij de klasse van ellipsen hebben alle vormen een stompe punt, zodat vormen uit deze klasse voor kleine $\nu\omega^{-3}$ ongunstiger zullen zijn dan vormen uit de andere twee klassen.

Voor grote waarden van $\nu\omega^{-3}$ zijn de drie klassen van functies ongeveer even goed. De ellipsen blijken altijd een hogere vrije energie te hebben dan de cirkelsnedes, al gaat het verschil voor grote $\nu\omega^{-3}$ naar nul (zie de inzet in figuur 3.4 waar het relatieve verschil met de cirkelsnedes is uitgezet).

Voor grote $\nu\omega^{-3}$ zijn de cirkelsnedes ook beter dan de parabolen, waarbij het verschil in vrije energie ongeveer een procent bedraagt. Bij $\nu\omega^{-3} \approx 4$ vindt er een overgang plaats. Voor $\nu\omega^{-3} \lesssim 4$ zijn de parabolen iets gunstiger dan de cirkelsnedes al gaat het verschil naar nul als $\nu\omega^{-3}$ heel klein wordt. Hieruit kunnen we concluderen dat, net als bij kleine druppels, de cirkelsnedes voor grote druppels de beste keus zijn. De parabolen zijn weliswaar beter voor kleine $\nu\omega^{-3}$, maar we zijn hier eigenlijk alleen geïnteresseerd in grote druppels en dus grote $\nu\omega^{-3}$, omdat voor kleine $\nu\omega^{-3}$ de gunstigste druppel waarschijnlijk geen bipolair directorveld zal hebben.

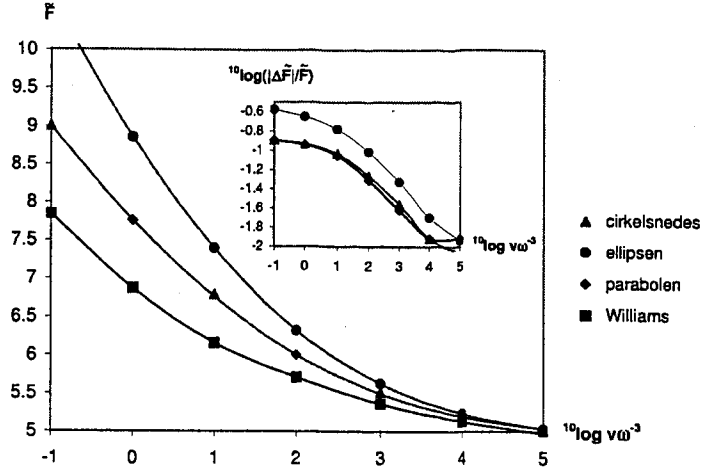
Verder zien we dat voor kleine waarden van $\nu\omega^{-3}$ de druppels langwerpiger worden, terwijl ze voor grote waarden van $\nu\omega^{-3}$ juist bijna bolvormig zijn.

Laten we nu de resultaten eens vergelijken met het optimum voor bipolaire druppels met parallelle verankering. Williams [12] heeft voor bipolaire, cilindrisymmetrische druppels met parallelle verankering de vrije energie geminimaliseerd door eerst de Euler-Lagrange vergelijkingen van het probleem af te leiden en deze vervolgens numeriek op te lossen. Hij heeft dit gedaan voor $K_{11} = K_{33}$ en $K_{13} = K_{24} = 0$. Laten we daarom de resultaten van het geval $\gamma_{33} = 1$ eens met de resultaten van Williams vergelijken.

In figuur 3.6 worden de vrije energieën van de verschillende vormen weergegeven samen met het resultaat van de berekeningen van Williams. Williams presenteert zijn resultaten alleen voor $-1 \leq \nu\omega^{-3} \leq 5$, vandaar dat we alleen in dit gebied een vergelijking met onze resultaten kunnen maken.

We zien uit de figuur dat het resultaat van Williams altijd beter is dan de resultaten van de drie klassen, wat ook te verwachten is, omdat we meer beperkingen aan de vorm en de structuur van de druppels hebben opgelegd dan Williams. In de inzet is het relatieve verschil van elk van de klassen met het resultaat van Williams weergegeven. Voor grote waarden van $\nu\omega^{-3}$ zijn de verschillen klein, in ieder geval minder dan een procent voor de klasse van cirkelsnedes. Voor kleine waarden van $\nu\omega^{-3}$ gaat het verschil voor de cirkelsnedes naar een constante waarde van ongeveer 15% toe. Dat dit (relatieve) verschil constant wordt zien we eenvoudig uit het schalingsgedrag van de vrije energie van de verschillende vormen. Voor het resultaat van Williams geldt namelijk $\tilde{F} \sim (\nu\omega^{-3})^{-1/15}$ als $\nu\omega^{-3}$ klein is. Verderop zullen we zien dat dit voor de cirkelsnedes en de parabolen ook zo is.

We kunnen nu concluderen dat van de drie gekozen klassen van druppels ook hier, net als in het vorige hoofdstuk, de klasse van cirkelsnedes de beste is. Het verschil met de optimale vorm is voor kleine waarden van $\nu\omega^{-3}$ weliswaar redelijk groot, maar voor grote druppels (grote waarden van $\nu\omega^{-3}$) is het verschil minder dan een procent.



Figuur 3.6: (Geschaalde) vrije energie voor $\gamma_{33} = 1$ als functie van $v\omega^{-3}$. In de figuur worden de resultaten voor de drie klassen weergegeven samen met het resultaat van de berekeningen van Williams. In de inzet is het relatieve verschil van elk van de klassen met het resultaat van Williams weergegeven. Hier is $\Delta \tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{\text{Williams}}$. [42]

3.5 Fluctuaties

Op dezelfde manier als in hoofdstuk 2.6 zullen we hier de twee soorten fluctuaties bestuderen. Allereerst bespreken we de fluctuaties in vorm. Wanneer we naar de slankheidsverhouding kijken (zie figuur 3.5) dan zien we dat er alleen waarneembare verschillen ($|\Delta\epsilon|/\epsilon \approx 1$) zijn tussen de ellipsen en de cirkelsnedes voor $v\omega^{-3} \ll 1$. In dat geval is $\Delta \tilde{F} \approx 1$. Fluctuaties zijn dan dus belangrijk als $\tilde{\tau}V^{2/3} \lesssim LD$, waarbij ook moet gelden $v\omega^{-3} \ll 1$. Omdat geldt $K_{11} = \tilde{K}_{11}k_B T/D$, is deze laatste voorwaarde equivalent met $V \ll (\tilde{K}_{11}L/\tilde{\tau})^3$. Voor harde staven geldt $\tilde{K}_{11} = 7c_a/8\pi$ (zie [27]), waarbij $c_a \approx 4$. Voor TMV betekent dit dat fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim 10^{-2} \mu\text{m}^3$ (er is dan tevens voldaan aan de voorwaarde $V \ll (\tilde{K}_{11}L/\tilde{\tau})^3 \approx 10 \mu\text{m}^3$). Dit is, zoals reeds eerder vermeld is, erg klein is voor een druppeltje, zodat eventuele fluctuaties in vorm niet waarneembaar zullen zijn.

Wanneer we vormfluctuaties binnen een klasse van vormen willen bestuderen zullen we eerst $\frac{d^2\tilde{F}}{d\epsilon^2}(\epsilon_*)$ moeten bepalen (zie hoofdstuk 2.6). Dit doen we hier alleen voor de klasse van cirkelsnedes in de limietgevallen $v\omega^{-3} \ll 1$ en $v\omega^{-3} \gg 1$. Met behulp van de uitdrukking voor de vrije energie in bijlage B.2 vinden we dan voor $v\omega^{-3} \ll 1$ ($\epsilon_*^{-1} \approx 8(\pi/60)^{1/5}(v\omega^{-3})^{-1/5}$), aangenomen dat $\gamma_{24} = 0$, dat $\frac{d^2\tilde{F}}{d\epsilon^2} \approx 2.1\epsilon^{-7/3}$, zodat fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim 0.2L^{4/3}D^{5/3}\tilde{\tau}^{-4/3}\tilde{K}_{11}^{-1/3}$ waarbij ook moet gelden $v\omega^{-3} \ll 1$, oftewel $V \ll$

$(\tilde{K}_{11}L/\tilde{\tau})^3$. Voor TMV betekent dit dat fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim 10^{-3} \mu\text{m}^3$ (er is dan tevens voldaan aan de voorwaarde $V \ll (\tilde{K}_{11}L/\tilde{\tau})^3 \approx 10 \mu\text{m}^3$).

Voor $v\omega^{-3} \gg 1$ ($\epsilon_* \approx 1$) vinden we dat $\frac{d^2\tilde{F}}{d\epsilon^2} \approx 1$, zodat in dit geval de fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim (LD/\tilde{\tau})^{3/2}$, waarbij ook moet gelden $v\omega^{-3} \gg 1$, oftewel $V \gg (K_{11}/\tau)^3$. Voor TMV betekent dit dat fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim 10^{-2} \mu\text{m}^3$. Er is dan echter niet voldaan aan de voorwaarde $V \gg (\tilde{K}_{11}L/\tilde{\tau})^3 \approx 10 \mu\text{m}^3$, zodat fluctuaties in deze limiet geen rol zullen spelen.

3.6 Schalingsregimes

Wanneer we kijken naar het asymptotisch gedrag van de vrije energie en de slankheidsverhouding, wat weergegeven is in figuur B.3 en B.4 in bijlage B.6 dan zien we dat zowel de vrije energie als de slankheidsverhouding voor kleine waarden van $v\omega^{-3}$ lijken te schalen met een bepaalde macht van $v\omega^{-3}$, terwijl ze beide naar een constante gaan als $v\omega^{-3}$ naar ∞ gaat.

Voor kleine waarden van $v\omega^{-3}$ gaat ϵ naar nul, zodat we de vrije energie naar ϵ kunnen ontwikkelen en vervolgens kunnen minimaliseren. Voor de klassen van parabolen en cirkelsneden schaalde de vrije energie inderdaad met $v\omega^{-3}$ en wel als $\tilde{F} = A(v\omega^{-3})^{-1/15}(1 + O((v\omega^{-3})^{2/5}))$, terwijl de slankheidsverhouding schaalde als $\epsilon^{-1} = B(v\omega^{-3})^{-1/5}(1 + O((v\omega^{-3})^{2/5}))$. Voor zowel de parabolen als de cirkelsneden geldt $A = 25(\pi/60)^{2/5}(1 - \gamma_{24})^{1/5} \approx 7.683(1 - \gamma_{24})^{1/5}$ en $B = 8(\pi/60)^{1/5}(1 - \gamma_{24})^{3/5} \approx 4.435(1 - \gamma_{24})^{3/5}$. Hierbij hebben we dus expliciet de K_{24} -term meegenomen. De K_{33} -term speelt geen belangrijke rol voor kleine $v\omega^{-3}$, zoals hier duidelijk wordt.

Dit schalingsgedrag is als volgt eenvoudig te verklaren (zie ook [12]). Zij R de halve lengte van de lange as van de druppel en zij r de halve breedte van de druppel en neem aan dat de druppel langgerekt is (dus $R \gg r$). Dan geldt voor de grootte van het grensvlak en het volume van de druppel $S \sim rR$ en $V \sim r^2R$. We verwaarlozen hierbij alle constanten, omdat we alleen in het schalingsgedrag geïnteresseerd zijn. Er kan eenvoudig aangetoond worden dat de kromtestraal voor de buigdeformatie gelijk is aan R^2/r , zodat de bijdrage gelijk is aan $K_{33}(r^2R)(1/(R^2/r)^2) = K_{33}r^4/R^3$.

Voor een bol met straal R en een radieel directorveld is de divergentiebijdrage gelijk aan $K_{11}R$, zodat deze bijdrage voor een druppel, waarvan we een helft kunnen zien als een soort taartpunt uit de bol, gelijk is aan $K_{11}R(r/R)^2 = K_{11}r^2/R$. Wanneer $R \gg r$ is de divergentiebijdrage dus inderdaad veel groter dan de buigbijdrage, zodat we de laatste kunnen verwaarlozen. Voor de totale (ongeschaalde) vrije energie vinden we dan

$$F \sim \tau r R + K_{11}r^2/R.$$

Omdat het volume vast is kunnen we met behulp van de uitdrukking voor het volume r elimineren. We houden dan alleen R over als vrije parameter waarnaar we kunnen minimaliseren. We vinden dan $R \sim (K_{11}\sqrt{V}/\tau)^{2/5}$ oftewel $\epsilon^{-1} =$

$R/r \sim (v\omega^{-3})^{-1/5}$. Hieruit volgt dan dat $F \sim \tau V^{2/3} (v\omega^{-3})^{-1/15}$ oftewel $\tilde{F} \equiv F/\tau V^{2/3} \sim (v\omega^{-3})^{-1/15}$. Voor de ellipsen is het schalingsgedrag ingewikkelder en bevat logaritmische termen.

Voor grote $v\omega^{-3}$ gaat de vorm van de druppel voor de cirkelsnedes en de ellipsen naar een bolvorm, zodat $\epsilon \approx 1$. Dit betekent dat de vrije energie rond $\epsilon = 1$ ontwikkeld kan worden, waarna weer geminimaliseerd kan worden. Voor de parabolen gaat de slankheidsverhouding naar een andere waarde rond welke de vrije energie ontwikkeld kan worden. Voor zowel de cirkelsnedes als de parabolen en de ellipsen vinden we $\tilde{F} = \tilde{F}_\infty + A(v\omega^{-3})^{-1/3} + O((v\omega^{-3})^{-2/3})$ en $\epsilon = \epsilon_\infty - B(v\omega^{-3})^{-1/3} + O((v\omega^{-3})^{-2/3})$. Hierbij zijn \tilde{F}_∞ en ϵ_∞ de waarden van \tilde{F} respectievelijk ϵ als $v\omega^{-3} \rightarrow \infty$. De waarden van \tilde{F}_∞ , ϵ_∞ , A en B zijn voor de verschillende druppelvormen weergegeven in de tabellen 3.1 tot en met 3.3.

\tilde{F}_∞	$3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \approx 4.836$
A	$12 \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} \left(1 + \gamma_{33} \left(\frac{3}{4} - \frac{\pi^2}{16}\right) - \gamma_{24}\right) \approx 7.796 + 1.038\gamma_{33} - 7.796\gamma_{24}$
ϵ_∞	1
B	$\frac{\pi}{4} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \frac{16(1-\gamma_{24}) + (\pi^2-4)\gamma_{33}}{\pi^2-8} \approx 5.417 + 1.987\gamma_{33} - 5.417\gamma_{24}$

Tabel 3.1: Coëfficiënten van de asymptotische ontwikkeling van de vrije energie en de slankheidsverhouding voor de klasse van cirkelsnedes.

\tilde{F}_∞	$3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \approx 4.836$
A	$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} (23 + 4 \log 2 + 3\gamma_{33} - 24\gamma_{24}) \approx 8.371 + 0.9744\gamma_{33} - 7.796\gamma_{24}$
ϵ_∞	1
B	$\frac{5}{32} \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} (31 - 4 \log 2 + 9\gamma_{33} - 24\gamma_{24}) \approx 3.555 + 1.133\gamma_{33} - 3.022\gamma_{24}$

Tabel 3.2: Coëfficiënten van de asymptotische ontwikkeling van de vrije energie en de slankheidsverhouding voor de klasse van ellipsen.

In figuur B.5 en B.6 in bijlage B.6 en in figuur B.11 en B.12 in bijlage B.7 laten we zien hoe nauwkeurig de schalingsrelaties zijn voor $\gamma_{33} = 1$ en $\gamma_{33} = 10$ als functie van $v\omega^{-3}$. Wanneer we naar de inverse slankheidsverhouding voor $\gamma_{33} = 1$ kijken dan zien we dat de schalingsrelatie voor kleine waarden van $v\omega^{-3}$ klopt binnen een nauwkeurigheid van 10% tot $v\omega^{-3} \approx 30$ voor alle drie de vormen. De schalingsrelatie voor grote waarden van $v\omega^{-3}$ klopt binnen een nauwkeurigheid van 10% tot $v\omega^{-3} \approx 10^4$. Voor $\gamma_{33} = 10$ zijn deze waarden respectievelijk $v\omega^{-3} \approx 1$ en $v\omega^{-3} \approx 10^6$.

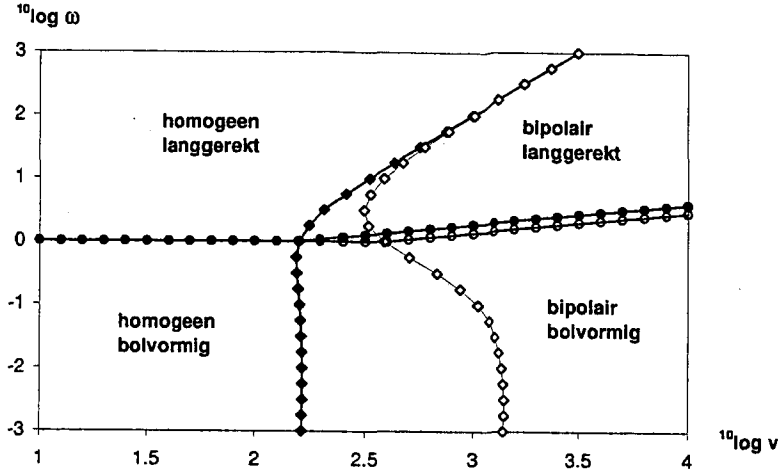
\tilde{F}_∞	4.878
A	$6.695 + 0.8768\gamma_{33} - 6.580\gamma_{24}$
ϵ_∞	0.8697
B	$2.859 + 1.096\gamma_{33} - 2.661\gamma_{24}$

Tabel 3.3: Coëfficiënten van de asymptotische ontwikkeling van de vrije energie en de slankheidsverhouding voor de klasse van parabolen.

Het is duidelijk dat er een gat is tussen de schalingsrelatie voor kleine waarden van $v\omega^{-3}$ en de schalingsrelatie voor grote waarden van $v\omega^{-3}$, met andere woorden, er is een gebied van druppelgroottes waarbinnen geen van de twee schalingsrelaties met een redelijke nauwkeurigheid gebruikt kan worden. Wanneer men nu toch een eenvoudige schalingsrelatie voor het desbetreffende gebied nodig heeft kan men het volgende doen. Wanneer we de figuren van de inverse slankheidsverhouding tegen $v\omega^{-3}$ bekijken (zie figuur 3.5 en B.8) dan zien we dat in het gebied waar de schalingsrelaties te onnauwkeurig zijn de inverse slankheidsverhouding ongeveer lineair in $^{10}\log v\omega^{-3}$ is. Dit betekent dat men in dat gebied een soort interpolatieformule, lineair in $^{10}\log v\omega^{-3}$ zou kunnen gebruiken om de inverse slankheidsverhouding te benaderen.

3.7 Overgang van kleine naar grote druppel

Nu we zowel de grote als de kleine druppels hebben bekeken kunnen we kijken naar de overgang tussen de twee vormen. Laten we aannemen dat de vorm/structuur met de laagste vrije energie de gunstigste vorm is. Wanneer een druppeltje groeit zal er een moment komen waarop het homogene directorveld ongunstiger is dan een bipolair veld met parallelle verankering, omdat de vrije energie van de laatste lager is. Er zal dan een (vorm- en structuur)overgang plaatsvinden en het volume waarbij deze overgang zal plaatsvinden zal van ω afhangen. In figuur 3.7 is een diagram weergegeven dat aangeeft bij welke waarde van v de overgang voor een bepaalde waarde van ω zal plaatsvinden. Zowel het geval $\gamma_{33} = 1$ (dichte ruitvormige symbolen) als $\gamma_{33} = 10$ (open ruitvormige symbolen) zijn weergegeven. Voor de kleine druppels hebben we de oplossing van de Wulffconstructie gekozen en voor de grote druppels die uit de klasse van cirkelsnedes. Voor grote waarden van ω zien we dat de overgangslijn een helling van 2 heeft. Dit is als volgt te verklaren. Als ω groot is, dan geldt voor de vrije energie van een druppel met homogeen directorveld $\tilde{F} \sim \omega^{1/6}$ (zie hoofdstuk 2.7), terwijl voor kleine v voor de druppel met een bipolair directorveld geldt $\tilde{F} \sim \omega^{1/5}v^{-1/15}$ (zie hoofdstuk 3.6). Dit betekent dat voor de overgang tussen de twee zal gelden $\omega \sim v^2$, oftewel $\log \omega = 2 \log v + c_0$, waarbij c_0 een constante is, wat de helling 2 verklaart. Het verticale gedeelte voor kleine ω is op dezelfde manier te verklaren door op te merken dat voor een homogeen directorveld voor



Figuur 3.7: Vorm- en structuurdiagram voor $\gamma_{33} = 1$ (dichte symbolen) en $\gamma_{33} = 10$ (open symbolen). Druppels die aan de rechterzijde van de lijn, die van beneden naar boven loopt, liggen zijn bipolair, druppels aan de linkerzijde hebben een homogeen directorveld. Druppels die onder de lijn, die van links naar rechts in de figuur loopt, liggen zijn min of meer bolvormig, druppels die erboven liggen zijn langwerpig. Voor elke waarde van γ_{33} zijn er vier verschillende regimes te onderscheiden (langwerpig/bolvormig en bipolair/homogeen) en overgangen tussen de regimes kunnen worden bewerkstelligd door ω danwel v te veranderen. [42]

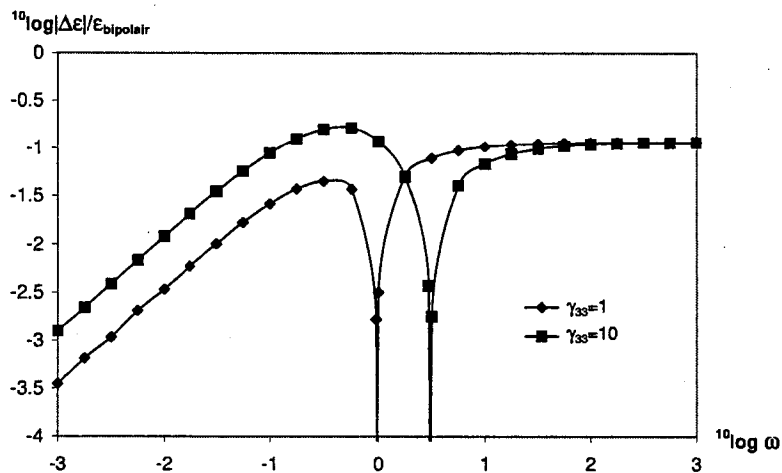
kleine ω geldt $\tilde{F} - 3(4\pi/3)^{1/3} \sim \omega$ (zie hoofdstuk 2.7), terwijl voor een bipolair directorveld bij grote v geldt $\tilde{F} - 3(4\pi/3)^{1/3} \sim \omega v^{-1/3}$ (zie hoofdstuk 3.6).

De lijnen met de bolvormige symbolen in de figuur geven voor $\gamma_{33} = 1$ (dichte symbolen) en $\gamma_{33} = 10$ (open symbolen) de overgang weer van een bolvormige naar een langgerekte druppel. Het punt van overgang is gekozen bij een slankheidsverhouding van twee. Bij het tekenen van de lijnen hebben we gebruik gemaakt van het feit dat voor een homogeen directorveld geldt $\epsilon^{-1} = 1 + \omega$ als $\omega \leq 1$ en voor een bipolair directorveld $1 - \epsilon \sim \omega v^{-1/3}$ als v groot is. We kunnen nu dus in totaal vier regimes onderscheiden, namelijk een regime met langwerpige druppels met een homogeen directorveld, een regime met langwerpige druppels met een bipolair directorveld, een regime met min of meer bolvormige druppels met een homogeen directorveld en een regime met min of meer bolvormige druppels met een bipolair directorveld. Overgangen tussen de regimes kunnen worden bewerkstelligd door ω danwel v te veranderen.

We zien uit de figuur dat er voor $\gamma_{33} = 10$ (open symbolen) bij geschikte waarde van v ($v \approx 3 \times 10^2 - 1 \times 10^3$) een situatie ontstaat waarbij de druppel bij stijgende waarde van ω eerst homogeen is, vervolgens bipolair wordt en tenslotte weer homogeen is. Dit is echter maar schijn. De reden hiervoor is dat v ook nog

van ω afhangt, immers $v \sim \omega^3$. Dit betekent, wanneer we alle andere parameters vast houden en ω variëren, dat we in het diagram van figuur 3.7 lopen langs een lijn met helling $1/3$, zodat de hiervoor beschreven situatie zich niet zal voordoen. De helling van de lijn die de overgang tussen een langwerpige en een min of meer bolvormige druppel voor bipolaire druppels weergeeft is overigens ook $1/3$. Dit betekent dat wanneer een druppel bolvormige is bij de overgang van homogeen naar bipolair, de druppel niet langwerpig gemaakt kan worden door alleen ω te variëren. Het is overigens de vraag of het in een experimentele situatie mogelijk is de waarde van ω te variëren.

De overgang van een min of meer bolvormige druppel naar een langwerpige druppel verloopt continu, maar bij de overgang van een homogene druppel naar een druppel met een bipolair directorveld verandert het directorveld discontinu. Dit betekent dat de vorm ook een sprong kan maken. Daarom hebben we de relatieve sprong in de inverse slankheidsverhouding in figuur 3.8 uitgezet tegen ω . Dit kan, omdat er voor een vaste waarden van ω maar één waarde van v is waarbij de overgang plaatsheeft. De lijn waarover de overgang plaatsvindt kan dus met de parameter ω geparametriseerd worden. We zien dat de structuurverandering overal gepaard gaat met een vormverandering, maar de verandering is klein. De relatieve verandering is nergens meer dan ongeveer 10%. Voor kleine waarden van ω gaat het verschil naar nul, omdat de druppels dan beide bolvormig worden, terwijl het verschil voor grote waarden van ω naar een constante waarde van ongeveer 10% gaat (de precieze waarde is niet echt van belang, maar kan eventueel uit het asymptotisch gedrag worden gehaald).



Figuur 3.8: Relatieve verandering in de inverse slankheidsverhouding bij de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{bipolair}} - \epsilon_{\text{homogeen}}$. [42]

Laten we tenslotte eens kijken hoe groot een typisch druppeltje is op de

overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld. Laten we aannemen dat $K_{11} = K_{33}$, dan is $v \approx 10^2$ op de overgang. Dit betekent dat $V \approx 10^2 (\tilde{K}_{11} L / \tilde{\tau} \omega)^3$ is. Wanneer we aannemen dat $\omega = 1$ (wat volgens theoretische berekeningen een redelijke waarde is, zoals in hoofdstuk 1.4 duidelijk wordt, al lijken experimenten meer in de richting van $\omega = 10$ te wijzen, zoals we hiervoor zagen) dan geldt voor TMV dat de overgang plaatsvindt bij een volume $V \approx 10^3 \mu\text{m}^3$. Nemen we aan dat $\omega = 10$, dan vindt de overgang voor TMV plaats bij $V \approx 1 \mu\text{m}^3$. Het druppeltje zal in dat geval overigens langgerekt zijn op de overgang, terwijl hij voor $\omega = 1$ net op de grens tussen langgerekt en bolvormig ligt (de slankheidsverhouding is dan ongeveer 2). We zien dus dat het, behalve van de waarden van de elastische constanten en de grensvlakspanning, ook erg van de sterkte van de anisotrope grensvlakterm zal afhangen of de overgang tussen de twee soorten directorvelden waargenomen kan worden.

3.8 Conclusies

De klasse van cirkelsnedes is van de drie klassen ook hier de beste keuze, hoewel de klasse van parabolen iets beter is voor kleine waarden van $v\omega^{-3}$. Voor grote waarden van $v\omega^{-3}$ is deze klasse echter juist weer slechter dan de klasse van cirkelsnedes. De klasse van cirkelsnedes lijkt dus ook op grond van de resultaten van dit hoofdstuk een geschikte kandidaat voor verder onderzoek aan de druppels.

De vrije energie van de optimale vorm uit de klasse van cirkelsnedes wijkt maximaal ongeveer 15% af van de werkelijke minimale vrije energie voor bipolaire druppels (berekend door Williams [12]). Het verschil gaat voor kleine waarden van $v\omega^{-3}$ naar ongeveer 15%, voor grote waarden van $v\omega^{-3}$ gaat het verschil naar nul.

Fluctuaties in de druppelvorm zijn bijna niet waarneembaar, omdat het verschil in de slankheidsverhoudingen van de optimale vormen uit de verschillende klassen zo klein is. Alleen voor kleine druppels is het verschil in slankheidsverhouding tussen de optimale vorm uit de klasse van cirkelsnedes en de optimale vorm uit de klasse van ellipsen groot genoeg om waarneembaar te zijn. Voor een typisch lyotroop vloeibaar kristal als TMV (in water) zijn deze druppeltjes echter zo klein, dat de door ons gebruikte continuumsbeschrijving niet meer geldig is.

Fluctuaties in de slankheidsverhouding zijn alleen belangrijk voor heel kleine druppels.

De in dit hoofdstuk gegeven asymptotische relaties voor de vrije energie en de slankheidsverhouding van de druppels zijn goed bruikbaar als benadering, bijvoorbeeld bij onderzoek naar nucleatie van druppels, omdat de afwijkingen klein zijn en de relaties een groot geldigheidsgebied hebben. Er is echter een tussengebied waarin de relaties onnauwkeurig zijn, maar daar kan een eenvoudige interpolatie gebruikt worden.

Wanneer v stijgt zal het directorveld in de druppel overgaan van homogeen naar bipolair. Deze overgang is discontinu, omdat het directorveld discontinu

verandert, maar ook de slankheidsverhouding verandert discontinu. De relatieve verandering in de inverse slankheidsverhouding is maximaal zo'n 10%.

Voor kleine waarden van ω is de positie van de overgang afhankelijk van de relatieve groottes van de elastische constanten. Voor grote waarden van ω niet meer. Verder hangt de precieze positie van de overgang voor grote waarden van ω wel sterk af van de waarde van ω , zodat het sterk van de precieze waarde van ω zal afhangen of de overgang wordt waargenomen of niet.

Hoofdstuk 4

Druppels met een continu variabel directorveld

4.1 Inleiding

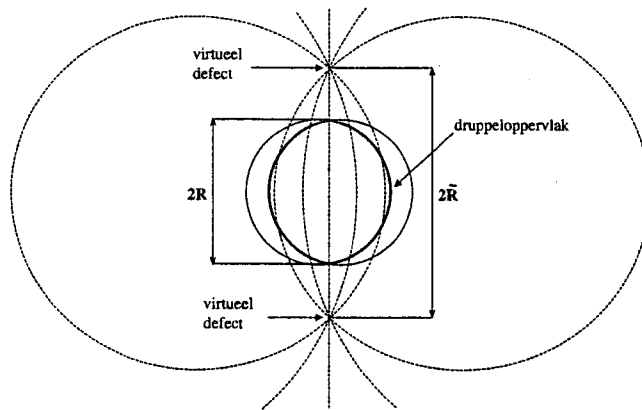
In de vorige hoofdstukken hebben we gekeken naar grote druppels en kleine druppels. We hebben een vorm- en structuurdiagram geconstrueerd waaruit afgelezen kan worden wanneer de overgang van een druppel met een homogeen directorveld naar een druppel met een bipolair directorveld plaatsvindt. Deze overgang is discontinu, immers, het directorveld verandert discontinu over de overgang en ook de inverse slankheidsverhouding vertoont een sprong. Deze discontinuïteit is echter niet noodzakelijkerwijs een kenmerk van het systeem, maar meer waarschijnlijk een gevolg van onze keuze van mogelijke directorvelden. Deze keuze laat namelijk geen continue overgang toe.

In dit hoofdstuk zullen we de klasse van druppels wat uitbreiden. Net als in de vorige hoofdstukken bevat de klasse zowel langwerpige als bolvormige druppels en is een continue overgang tussen deze vormen mogelijk. Verder kunnen de druppels zowel een homogeen directorveld als een bipolair directorveld hebben, maar, in tegenstelling tot in de vorige hoofdstukken, kan het directorveld nu continu overgaan van de ene soort naar de andere. We zullen zien dat de overgang nu continu wordt. Verder zullen we de vorm van de polen van de druppel wat beter bestuderen.

4.2 De klasse van grensvlakken en directorvelden

We zullen ook hier weer zoeken naar de optimale vorm en het optimale directorveld binnen een klasse van grensvlakken en directorvelden. Deze klasse zal minstens de vormen en directorvelden van de twee limietgevallen moeten bevatten. Er moet echter ook een continue overgang tussen de twee limietgevallen mogelijk zijn.

In de vorige hoofdstukken is duidelijk geworden dat de klasse van cirkelsnedes gemiddeld genomen over het hele gebied het meest accuraat is van de drie gekozen klassen voor zowel grote als kleine druppels. We nemen nu aan dat dat ook geldt voor druppels van middelgrote omvang en een directorveld dat tussen een homogeen en een bipolair directorveld in zit, zodat we alleen met de klasse van cirkelsnedes kunnen verdergaan. Het grensvlak wordt, net als in het vorige hoofdstuk, bepaald door een cirkelsnede. Het directorveld wordt bepaald door een verzameling cirkelsnedes die gaan door twee punten die liggen op een afstand $\tilde{R} \geq R$ van het midden van de druppel op de draaisymmetrie-as van de druppel (R is de afstand tussen het midden van de druppel en één van de punten, zie ook figuur 4.1). Door de afstand \tilde{R} te variëren kan men continu overgaan van een bipolair directorveld ($\tilde{R} = R$) naar een homogeen directorveld ($\tilde{R} = \infty$).



Figuur 4.1: Druppel met bijbehorend directorveld. De vorm van de druppel wordt bepaald door twee cirkels (doorgetrokken). Het directorveld wordt bepaald door cirkels, die gaan door de virtuele defecten (stippellijnen).

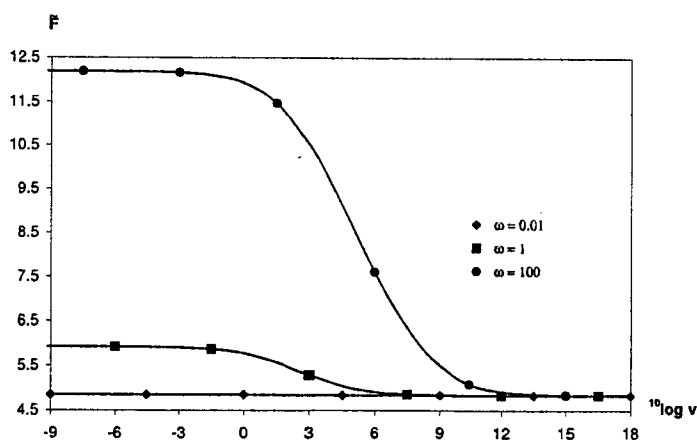
In het vorige hoofdstuk hebben we bij de druppel met de bipolaire structuur ook al te maken gehad met twee punten waar de directorveldlijnen samenkwamen. Deze punten hebben we toen defecten genoemd, omdat in zo'n punt het directorveld niet is gedefinieerd. Ook hier hebben we te maken met twee defecten, maar deze keer zullen deze defecten in het algemeen geen deel uitmaken van de druppel. Daarom noemen we ze, in navolging van Rudnick en Bruinsma [10], virtuele defecten of virtuele boojums.

4.3 De optimale vorm

Nu de vorm en het directorveld geparametriseerd zijn kan de optimale vorm bepaald worden. Daarvoor moet eerst de vrije energie worden uitgerekend. Dit staat uitgewerkt in bijlage C.2. De vrije energie hangt nog af van zowel de inverse slankheidsverhouding ϵ als de positie van de virtuele defecten \tilde{R} . De optimale vorm kan gevonden worden door het minimum van de vrije energie te bepalen.

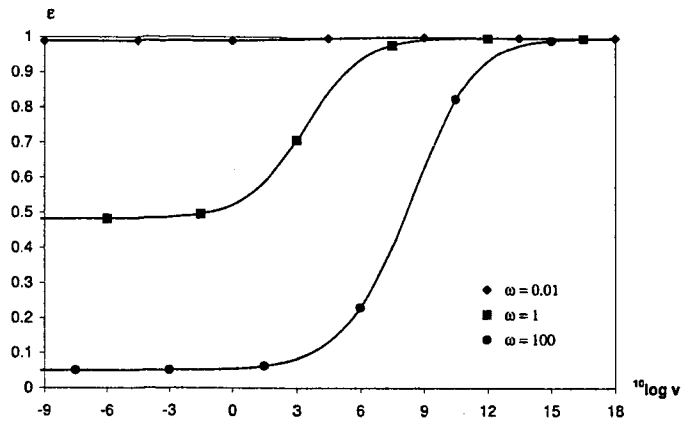
De optimale vorm zal afhangen van de dimensieloze parameters $v = V\xi^{-3}$ met $\xi = K_{11}/\tau\omega$, ω , γ_{33} , γ_{24} en γ_{13} . γ_{22} speelt hier geen rol, omdat we in onze keuze van het directorveld geen torsie toelaten. Dit zullen we in het volgende hoofdstuk overigens wel doen. Uit bijlage C.2 blijkt dat de bijdragen van de K_{11} -term en de K_{24} -term precies hetzelfde zijn voor de bisferische vorm van het directorveld. Dit betekent dat we overal kunnen stellen $K_{11} = K_{11} - K_{24}$, waarna we ons niet meer om de K_{24} -term hoeven te bekommeren en dus $\gamma_{24} = 0$ kunnen nemen. Tenslotte zullen we ook de K_{13} -term verwaarlozen. We houden dus uiteindelijk drie dimensieloze parameters over, te weten v , ω en γ_{33} .

We beschouwen eerst de resultaten voor $\gamma_{33} = 1$ (bij benadering de waarde voor nematische fasen van dispersies van semiflexibele, wormachtige deeltjes). Voor drie verschillende waarden van ω , namelijk $\omega = 0.01$, $\omega = 1$ en $\omega = 100$ staan in figuur 4.2 tot en met 4.4 respectievelijk de vrije energie, de slankheidsverhouding ϵ^{-1} en de inverse van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt (R/\tilde{R}) weergegeven. Uit de figuren zien we dat voor kleine waarden van v de druppel een

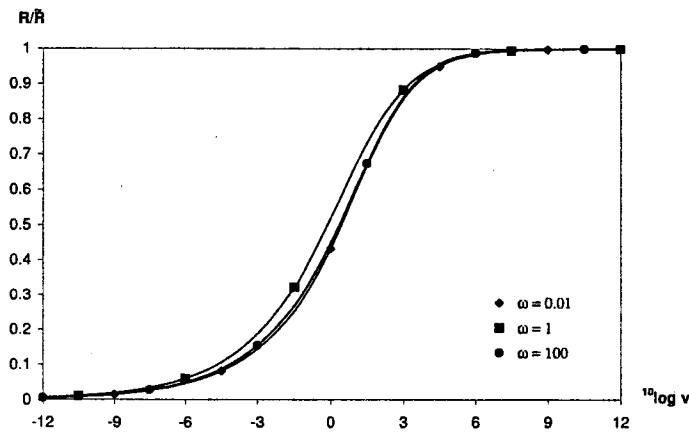


Figuur 4.2: Vrije energie van de druppel bij $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . [42]

homogeen directorveld heeft ($R/\tilde{R} \ll 1$) en dat de slankheidsverhouding (ϵ^{-1}) afhangt van ω . Voor grote waarden van v wordt de druppel bolvormig ($\epsilon \rightarrow 1$)



Figuur 4.3: Inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel bij $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . [42]



Figuur 4.4: Inverse van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensieloze parameter v bij $\gamma_{33} = 1$ voor drie waarden van ω . [42]

en het directorveld bipolar ($R/\tilde{R} \rightarrow 1$), waarbij opvalt dat, vooral voor grote waarden van ω , de overgang van een homogeen naar een bipolar directorveld bij kleinere waarde van v plaatsvindt dan de overgang van langgerekt naar bolvormig. Het verschil in v is bij $\omega = 100$ zelfs ongeveer een factor 10^8 . Bipolaire druppels hoeven dus niet (bijna) bolvormig te zijn en langgerekte druppels kunnen ook een (bijna) bipolaire structuur hebben. Vergelijken we de resultaten

met die van de vorige hoofdstukken dan zien we dat ze in overeenstemming met elkaar zijn.

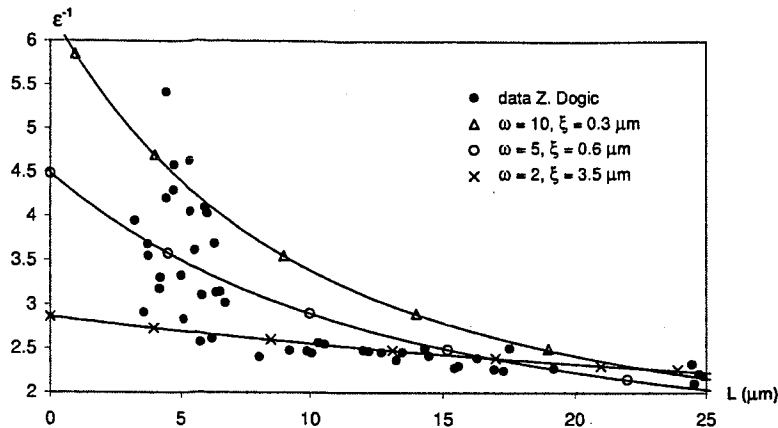
Verder zien we dat de overgang tussen de twee limietvormen continu is. De discontinue overgang die we in het vorige hoofdstuk vonden was dus inderdaad het gevolg van de keuze van de vorm en het directorveld van de druppel. Als we naar de positie van het virtuele defect kijken (zie figuur 4.4), dan zien we dat deze positie, op de schaal van de figuur, bijna onafhankelijk van ω is. Dit zou betekenen dat de parameter ω niet zo'n grote invloed heeft op de vorm en structuur van de druppel. Dit is niet helemaal waar. Als we bijvoorbeeld $\omega = 1$ en $\omega = 0.01$ nemen, dan is het verschil in volume ongeveer een factor 4, wanneer de virtuele defecten ongeveer op dezelfde relatieve afstand van de druppel liggen (bijvoorbeeld bij $R/\tilde{R} = 1/2$). Bij $\gamma_{33} = 10$ (zie figuur C.9) is dit verschil zelfs een factor 10.

De resultaten voor $\gamma_{33} = 10$ (bij benadering de waarde voor nematische fasen van dispersies van harde staven) zijn terug te vinden in bijlage C.4, figuur C.7 tot en met C.12. De figuren zien er globaal hetzelfde uit als de figuren voor $\gamma_{33} = 1$. Het verschil is dat voor $\omega = 0.01$ en $\omega = 1$ de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld bij een grotere waarde van v plaatsvindt dan bij $\gamma_{33} = 1$, terwijl dit voor $\omega = 100$ bij dezelfde waarde gebeurt. Bij de inverse slankheidsverhouding gebeurt iets dergelijks. Zowel voor $\omega = 1$ als voor $\omega = 10$ heeft de overgang van een langwerpige druppel naar een bolvormige druppel bij een grotere waarde van v plaats dan bij $\gamma_{33} = 1$. Het verschil in v is ongeveer een factor 30.

4.4 Vergelijking met experimenten

Laten we de resultaten uit de vorige paragraaf eens vergelijken met experimentele gegevens. In figuur 4.5 staan data weergegeven van metingen, gedaan door Z. Dogic, aan nematische druppeltjes in een suspensie van fd-virus in water. De slankheidsverhouding van de druppeltjes is uitgezet als functie van de lengte L van de lange as van de druppels. We zien dat de slankheidsverhouding voor $7\mu\text{m} \lesssim L \lesssim 25\mu\text{m}$ ongeveer constant en gelijk aan twee is. Is L kleiner, dan stijgt de slankheidsverhouding plotseling snel en is er een grote spreiding in de data. We zien dat de maximale slankheidsverhouding minstens 5 is. Hij kan misschien zelfs nog groter zijn, maar er zijn geen data voor druppeltjes met $L < 3\mu\text{m}$.

Zoals we verderop zullen zien geldt $\epsilon^{-1} \approx 2\sqrt{\omega}$ als het volume van de druppels naar nul gaat. Dit zou in dit geval betekenen dat $\omega \gtrsim 6$. Voor harde wormen is de theoretische waarde van ω ongeveer 1.5, terwijl de waarde voor harde staven ongeveer 0.5 is (zie hoofdstuk 1.4). Dit betekent dus dat de werkelijke waarde van ω een stuk groter is dan de theoretische waarde. Zowel voor $\omega = 5$ als $\omega = 10$ hebben we een lijn door de datapunten gefit. Deze lijn geeft de waarde van ϵ^{-1} als functie van L weer zoals we die vinden in onze berekeningen voor $\gamma_{33} = 1$. De parameter $\xi = K_{11}/\tau\omega$ hebben we zo gekozen dat de lijn op het oog een goede fit is. We zien voor $\omega = 10$ dat $\xi \approx 0.3\mu\text{m}$, terwijl voor



Figuur 4.5: Slankheidsverhouding uitgezet tegen de lengte van de lange as van de druppels voor een suspensie van fd-virus in water. De dichte cirkels zijn de experimentele data, de lijnen met de open symbolen geven de theoretische voorspelling voor verschillende waarden van de parameters.

$\omega = 5$ geldt dat $\xi \approx 0.6 \mu\text{m}$. Vanwege de grote spreiding in de data voor kleine waarden van L is een nauwkeurige bepaling van de waarde van ω niet mogelijk.

Naast de hiervoor beschreven mogelijkheid dat ω in de praktijk een stuk groter is dan de theoretische waarde is er nog een tweede mogelijkheid. Het kan namelijk zo zijn dat de plotselinge stijging van de slankheidsverhouding niet binnen de door ons gebruikte benadering verklaard kan worden. Het is mogelijk dat de druppeltjes met $L \lesssim 7 \mu\text{m}$ te klein zijn, zodat er voor een continuumsbeschrijving te weinig virusdeeltjes in de druppel zitten. Dit zou betekenen dat de slankheidsverhouding maximaal ongeveer 2.5 is. Een fit geeft dan $\omega = 2$ en $\xi \approx 3.5 \mu\text{m}$, wat dichterbij de theoretische waarde komt.

Om uitsluitsel te geven over welke van de twee verklaringen de juiste is zullen er meer metingen gedaan moeten worden. Men zou de druppels onder gekruiste polarisatoren moeten bekijken om de structuur te bepalen. Deze is namelijk heel verschillend voor de twee verklaringen. Neem bijvoorbeeld een druppeltje met $L \approx 8 \mu\text{m}$. Dan geldt $V \approx 40 \mu\text{m}^3$. Wanneer $\xi \approx 3.5 \mu\text{m}$, betekent dit dat $v \approx 1$, terwijl voor $\xi \approx 0.3 \mu\text{m}$ $v \approx 10^3$. In figuur 4.4 zien we dat in het eerste geval de druppel ongeveer halverwege de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld zit, terwijl de druppel in het tweede geval bipolair is.

Een tweede manier om uitsluitsel te geven is het meten van de slankheidsverhouding voor grotere druppels ($L \geq 25 \mu\text{m}$). Wanneer de tweede verklaring juist is zou men op een gegeven moment een overgang moeten kunnen zien van een slankheidsverhouding van ongeveer 2.5 naar een verhouding van 1. Mocht deze overgang er inderdaad zijn, dan kunnen de gegevens ook worden gebruikt

om de waarden van ω en ξ nauwkeuriger te bepalen.

4.5 Fluctuaties

Op dezelfde manier als in de vorige hoofdstukken zullen we hier de fluctuaties bestuderen. Er zijn echter twee verschillen met de voorgaande analyses. Ten eerste hebben we maar één klasse van druppels, zodat we alleen hoeven te kijken naar vormfluctuaties binnen de klasse. Ten tweede hebben we nu niet te maken met één vrijheidsgraad (de slankheidsverhouding), maar de positie van de virtuele defecten komt erbij als extra vrijheidsgraad. Het probleem is nu dat het equipartitieprincipe alleen opgaat voor onafhankelijke vrijheidsgraden [44]. De slankheidsverhouding en de positie van de virtuele defecten zijn echter niet onafhankelijk. In principe zouden we dus twee nieuwe vrijheidsgraden moeten kiezen, die wel onafhankelijk van elkaar zijn. Dit is hier echter niet triviaal en daarom nemen we aan dat de slankheidsverhouding de optimale waarde heeft en kijken we alleen naar de invloed van fluctuaties op de positie van de virtuele defecten, waarbij we alleen de limietgevallen $\omega \gg 1$ en $v \ll \omega^{1/2}$, $\omega \ll 1$ en $v \ll 1$, $v \gg 1$ en $\omega \ll v^{1/3}$ en $v^{1/3} \ll \omega \ll v^2$ beschouwen.

Zij $k = R/\tilde{R}$ en zij k_* de waarde van k waarbij de vrije energie minimaal is (bij gegeven inverse slankheidsverhouding ϵ). Dan geldt voor de vrije energie $F(\epsilon, k)$ rond $k = k_*$

$$F(\epsilon, k) = F(\epsilon, k_*) + \frac{1}{2} \frac{d^2 F}{dk^2}(k_*) \Delta k^2 + O(\Delta k^3),$$

waarbij $\Delta k = k - k_*$. Met behulp van het equipartitieprincipe volgt hieruit, omdat $F = \tau V^{2/3} \tilde{F}$, dat

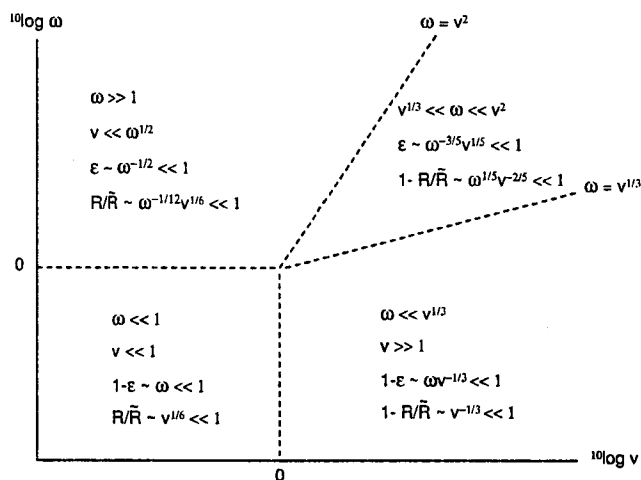
$$\sqrt{\frac{\langle \Delta k^2 \rangle}{k_*^2}} \approx \frac{1}{k_* V^{1/3}} \sqrt{\frac{k_B T}{\tau \frac{d^2 \tilde{F}}{dk^2}(k_*)}}.$$

Fluctuaties zijn belangrijk als $\sqrt{\langle \Delta k^2 \rangle / k_*^2} \approx 1$. Dit betekent, gebruik makend van het feit dat $\tau \approx \tilde{\tau} k_B T / LD$ (voor harde staven, zie ook hoofdstuk 2.6), dat fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim (LD/\tilde{\tau})^{3/2} \left(k_*^2 \frac{d^2 \tilde{F}}{dk^2}(k_*) \right)^{-3/2}$.

Zij $k \ll 1$ en $\epsilon \ll 1$ ($v \ll \omega^{1/2}$ en $\omega \gg 1$), dan is $\frac{d^2 \tilde{F}}{dk^2} \approx 2v^{1/3} k^{-2}$. Fluctuaties zijn dan belangrijk als $V \lesssim L^2 D \tilde{K}_{11} \tilde{\tau}^{-2} \omega^{-1}$ (waarbij dus ook moet gelden $v \ll \omega^{1/2}$ en $\omega \gg 1$). Voor $k \ll 1$ en $\epsilon \approx 1$ ($v \ll 1$ en $\omega \ll 1$), vinden we $\frac{d^2 \tilde{F}}{dk^2} \approx \omega v^{1/3} k^{-2}$, zodat fluctuaties belangrijk zijn als $V \lesssim L^2 D \tilde{K}_{11} \tilde{\tau}^{-2} \omega^{-2}$. Voor $k \approx 1$ en $\epsilon \approx 1$ ($v \gg 1$ en $\omega \ll v^{1/3}$) geldt dat $\frac{d^2 \tilde{F}}{dk^2} \approx \log v$. Fluctuaties zijn in dit geval belangrijk als $V \lesssim (LD/10\tilde{\tau}\omega)^{3/2}$, waarbij tegelijkertijd ook $v \gg 1$ en $\omega \ll v^{1/3}$ moeten zijn. Voor $k \approx 1$ en $\epsilon \ll 1$ ($v^{1/3} \ll \omega \ll v^2$) tenslotte geldt $\frac{d^2 \tilde{F}}{dk^2} \approx v^{1/3} \log v^2 \omega^{-1}$. Fluctuaties zijn dus belangrijk als $V \lesssim L^2 D \tilde{K}_{11} \tilde{\tau}^{-2} \omega^{-1}$, waarbij tegelijkertijd ook $v^{1/3} \ll \omega \ll v^2$ moet gelden.

4.6 Schalingsregimes

Uit de figuur C.1 tot en met C.3 in bijlage C.3 en figuur C.10 tot en met C.12 in bijlage C.4 zien we dat zowel de vrije energie als de inverse slankheidsverhouding en de positie van de virtuele defecten schalingsgedrag lijken te vertonen in de twee limieten $v \ll 1$ en $v \gg 1$. De verschillende limietgevallen zijn verder uitgewerkt in bijlage C.5 en de schalingsrelaties zijn daar terug te vinden. In figuur 4.6 geven we een samenvatting van de resultaten, waarbij we globaal aangeven in welke gebieden welke schalingsrelaties gelden. We zien dat er voor



Figuur 4.6: Overzicht van de verschillende schalingsrelaties en de gebieden waarin ze gelden.

$\omega \ll 1$ twee schalingsregimes zijn, namelijk $v \ll 1$ en $v \gg 1$, terwijl er voor $\omega \gg 1$ drie regimes zijn, te weten $v \ll \omega^{1/2}$, $\omega^{1/2} \ll v \ll \omega^3$ en $v \gg \omega^3$. In totaal kunnen we vier gebieden onderscheiden, namelijk $\epsilon \approx 1$ en $R/\tilde{R} \approx 1$, $\epsilon \approx 1$ en $R/\tilde{R} \ll 1$, $\epsilon \ll 1$ en $R/\tilde{R} \approx 1$ en $\epsilon \ll 1$ en $R/\tilde{R} \ll 1$. Vergelijken we de resultaten met de resultaten van de eerdere hoofdstukken (zie hoofdstuk 2.7 en 3.6) dan zien we dat ze met elkaar in overeenstemming zijn. Verder zien we dat de schaling ook in overeenstemming is met de hierboven genoemde figuren (C.1-C.3 en C.10- C.12).

Het schalingsgedrag is als volgt te verklaren. Zij R de halve lengte van de lange as van de druppel, zij r de halve breedte van de druppel en zij \tilde{R} de halve afstand tussen de virtuele defecten. Dan geldt voor de grootte van het grensvlak en het volume van de druppel $S \sim rR$ en $V \sim r^2 R$. We verwaarlozen hierbij weer alle constanten, omdat we alleen in het schalingsgedrag geïnteresseerd zijn. De anisotrope grensvlakterm is gelijk aan τ maal de grootte van het grensvlak $S \approx rR$ maal een correctie die een straf legt op het niet parallel zijn

van het directorveld aan het grensvlak. Deze correctie is een gemiddelde van $\omega(\underline{n} \cdot \underline{q})^2$ over het grensvlak en men kan laten zien dat dit als $\omega r^2 \bar{R}^2 (R^{-2} - \bar{R}^{-2})^2$ schaalte. Deze schatting geeft de correcte resultaten in de limiet van een homogeen directorveld ($R/\bar{R} \rightarrow 0$, zie hoofdstuk 2.7) en in de limiet van een bipolair directorveld ($R/\bar{R} \rightarrow 1$, zie hoofdstuk 3.6).

Met wat eenvoudige geometrie kan men laten zien dat de kromtestraal voor de buigdeformatie gelijk is aan \bar{R}^2/r , zodat de bijdrage van de buigdeformatie gelijk is aan $K_{33}(r^2 R)(1/(\bar{R}^2/r)^2) = K_{33} r^4 R/\bar{R}^4$. Voor de divergentiedeformatie is de kromtestraal gelijk aan \bar{R}^2/R , zodat de bijdrage van de divergentieterm gelijk is aan $K_{11}(r^2 R)(1/(\bar{R}^2/R)^2) = K_{11} r^2 R^3/\bar{R}^4$. Wanneer we deze laatste vergelijken met de buigdeformatie dan zien we dat de divergentiebijdrage altijd groter is dan de buigbijdrage of in dezelfde orde van grootte. We kunnen de buigbijdrage hier dus buiten beschouwing laten.

Voor de totale dimensieloze vrije energie ($\tilde{F} = F/\tau V^{2/3}$) vinden we dan

$$\tilde{F} \approx \omega v^{-1/3} k^4 \epsilon^{4/3} + \epsilon^{-1/3} + \omega \epsilon^{5/3} (1 - k^2)^2,$$

waarbij $\epsilon \equiv r/R$ de inverse slankheidsverhouding is en $k \equiv R/\bar{R}$ de inverse van de afstand tussen de virtuele defecten geschaald met de lengte van de lange as van de druppel. De optimale waarden van ϵ en k vinden we door de (geschaalde) vrije energie naar de twee parameters te differentiëren en het zo verkregen stelsel op te lossen.

Laten we eerst het geval van de langwerpige druppels ($\epsilon \ll 1$) beschouwen. In dit geval vinden we $\epsilon \approx k^6 v^{-1} (1 - k^2)^{-3}$ en $\omega v^{-2} \approx k^{-12} (1 - k^2)^5$. Wanneer $v \ll \omega^{1/2}$, hebben we (omdat dan $k \ll 1$) $k \approx \omega^{-1/12} v^{1/6}$ en $\epsilon \approx \omega^{-1/2}$. Wanneer $v \gg \omega^{1/2}$, dan geldt (omdat dan $k \approx 1$) $1 - k \approx \omega^{1/5} v^{-2/5}$ en $\epsilon \approx \omega^{-3/5} v^{1/5}$, waaruit we zien dat ook moet gelden $\omega v^{-1/3} \gg 1$, omdat $\epsilon \ll 1$. In het geval van bolvormige druppels stellen we $\epsilon = 1$ in de vrije energie en zoeken vervolgens de optimale waarde van k . In dit geval vinden we $k^{-2} (1 - k^2) \approx v^{-1/3}$, oftewel $k \approx v^{1/6}$ als $v \ll 1$ en $1 - k \approx v^{-1/3}$ als $v \gg 1$.

In de figuren C.4 tot en met C.6 in bijlage C.3 en in de figuren C.13 tot en met C.15 in bijlage C.4 wordt getoond hoe nauwkeurig de schalingsrelaties zijn voor drie waarden van ω , voor $\gamma_{33} = 1$ en $\gamma_{33} = 10$. Voor $v \gg 1$ hebben we alleen de schalingsrelatie gebruikt die geldig is voor $\omega \ll v^{1/3}$, omdat dit het gebied is waar men uiteindelijk toch in terecht komt als ω vast is en v stijgt.

We kunnen concluderen dat voor kleine waarden van ω de schalingsrelaties voor kleine waarden van v en die voor grote waarden van v samen het hele gebied van dimensieloze druppelvolumes bestrijken, wanneer men tevreden is met een onnauwkeurigheid van enkele procenten. Voor grotere waarden van ω is dit niet meer zo en zal er in het gebied tussen het gebied waar de schalingsrelatie voor kleine v nauwkeurig genoeg is en het gebied waar de schalingsrelatie voor grote waarden van v nauwkeurig genoeg is een interpolatieformule gebruikt moeten worden. Men kan waarschijnlijk volstaan met een eenvoudige interpolatieformule, lineair in $^{10} \log v$, zoals blijkt uit de verschillende figuren van de vrije energie, de positie van de virtuele defecten en de inverse slankheidsverhouding. Het gebruik van de schalingsrelatie die geldig is voor $v^{1/3} \ll \omega \ll v^2$ in

het tussengebied blijkt niet de gewenste nauwkeurigheid op te leveren, zodat de interpolatie de beste oplossing is. Eenzelfde oplossing kan men ook gebruiken, wanneer men voor kleine ω een nauwkeuriger benadering wil.

Tenslotte merken we nog op dat de defecten altijd virtueel zijn, dat wil zeggen, ze liggen altijd buiten de druppel. Alleen in de limiet dat $v \rightarrow \infty$ komen ze op het grensvlak van de druppel te liggen. Dit bleek al uit de figuren van de positie van de virtuele defecten voor de specifieke gevallen $\gamma_{33} = 1$ en $\gamma_{33} = 10$, maar de schalingsrelaties uit dit hoofdstuk laten zien dat het ook in het algemeen zo is. Dit betekent dat we de energie van de defecten inderdaad kunnen verwaarlozen, zoals we in onze benadering hebben gedaan. Ze liggen immers buiten de druppel, in de isotrope omgeving, zodat het vloeibaar kristal ter plaatse van de defecten al 'gesmolten' is.

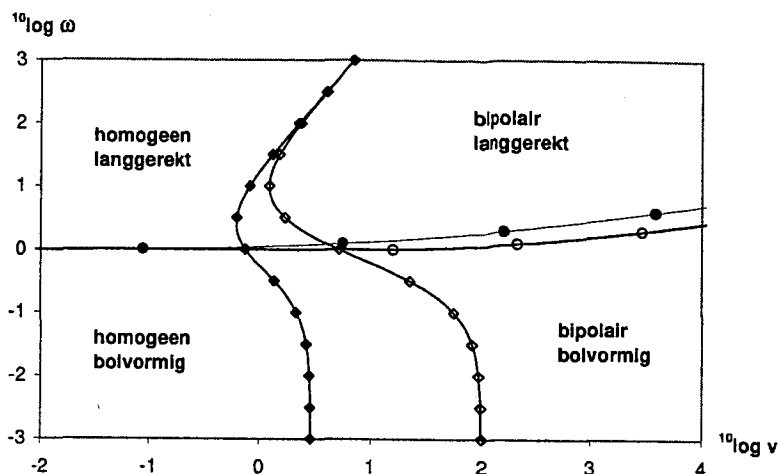
4.7 Het vorm- en structuurdiagram

Net als in het vorige hoofdstuk construeren we weer een vorm- en structuurdiagram. Hier hebben we echter niet te maken met discontinue overgangen en de keuze van het punt waar we een overgang laten plaatsvinden is redelijk arbitrair. Deze keuze is echter ook niet zo heel belangrijk, omdat er alleen de precieze ligging van de lijnen waarover de overgang plaatsvindt mee beïnvloed wordt, terwijl de vorm van de lijnen bijna hetzelfde blijft.

We nemen aan dat de overgang van een homogeen directorveld naar een bipolaire plaatsvindt bij $R/\tilde{R} = 1/2$ en van een bolvormige druppel naar een langwerpige druppel bij $\epsilon = 1/2$. In figuur 4.7 staan het (vorm en structuur-)diagram voor $\gamma_{33} = 1$ (dichte symbolen) en $\gamma_{33} = 10$ (open symbolen) weergegeven. In het (vorm- en structuur)diagram onderscheiden we vier gebieden, namelijk bolvormige druppels met een homogeen directorveld, langwerpige druppels met een homogeen directorveld, bolvormige druppels met een bipolair directorveld en tenslotte langwerpige druppels met een bipolair directorveld. Door v en/of ω te veranderen kan men overgangen naar de verschillende gebieden maken.

Wanneer we de overgangen voor de verschillende waarden van γ_{33} met elkaar vergelijken dan zien we dat er voor de overgang van langwerpig naar bolvormig geen verschil is voor kleine v , terwijl voor grote v de overgang bij $\gamma_{33} = 10$ bij grotere v plaatsvindt dan bij $\gamma_{33} = 1$. Het verschil is ongeveer een factor 10. We zullen verderop zien dat de positie van de overgang voor kleine v inderdaad onafhankelijk van γ_{33} is, terwijl hij voor grote v wel van γ_{33} afhangt. Wat betreft de overgang van een homogeen directorveld naar een bipolair directorveld zien we dat er voor grote waarden van v geen verschil is in de positie van de overgang, terwijl voor kleine v de positie van de overgang wel van γ_{33} afhangt. Bij $\gamma_{33} = 10$ vindt de overgang pas bij een grotere waarde van v plaats dan bij $\gamma_{33} = 1$. Het verschil is ongeveer een factor 30.

Wanneer we het vorm- en structuurdiagram vergelijken met het vorm- en structuurdiagram uit het vorige hoofdstuk (zie figuur 3.7) dan is het globale gedrag van de overgangen voor beide waarden van γ_{33} ongeveer hetzelfde, wat men ook zou verwachten, zeker in de asymptotische limieten. We moeten wel in



Figuur 4.7: (Vorm en structuur-)diagram voor $\gamma_{33} = 1$ (dichte symbolen) en $\gamma_{33} = 10$ (open symbolen). Druppels die aan de rechterzijde van de lijn, die van beneden naar boven loopt, liggen zijn min of meer bipolair, druppels aan de linkerzijde hebben een min of meer homogeen directorveld. Druppels die onder de lijn, die van links naar rechts in de figuur loopt, liggen zijn min of meer bolvormig, druppels die erboven liggen zijn langwerpig. Voor elke waarde van γ_{33} zijn er vier verschillende regimes te onderscheiden (langwerpig/bolvormig en bipolair/homogeen) en overgangen tussen de regimes kunnen worden bewerkstelligd door ω danwel v te veranderen. [42]

het achterhoofd houden dat de gebieden in het vorm- en structuurdiagram van het vorige hoofdstuk duidelijk gescheiden zijn door een discontinue overgang, tenminste wat betreft de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld, terwijl hier alle overgangen continu verlopen, zodat hier een druppel aan de ene kant van een overgang veel kan lijken op een druppel aan de andere kant van een overgang, als ze maar dicht genoeg bij elkaar liggen in het vorm- en structuurdiagram.

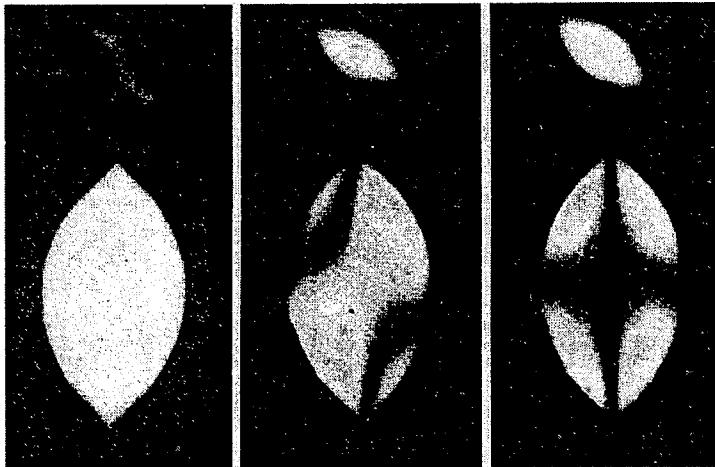
Ook zien we dat het diagram in grote lijnen lijkt op het diagram in figuur 4.6, waar ook de vier verschillende gebieden (homogeen/bipolair en langgerekt/bolvormig) zijn weergegeven. Alleen wanneer $\omega \approx 1$ en $v \approx 1$ zien we verschillen, wat natuurlijk logisch is, omdat het diagram getekend is aan de hand van het asymptotisch gedrag.

Laten we tenslotte de positie van een gemiddeld druppeltje in het vorm- en structuurdiagram bepalen. Laten we aannemen dat $\gamma_{33} = 10$ en $\omega = 1$, dan vindt de overgang plaats bij $v \approx 10$. Maken we gebruik van het feit dat $K_{11} = \tilde{K}_{11} k_B T / D$ en $\tau = \tilde{\tau} k_B T / LD$, dan is dit bij $V \approx 10(\tilde{K}_{11} L / \tilde{\tau})^3$. Voor een typisch lyotroop vloeibaar kristal als TMV vindt de overgang dus plaats bij $V \approx 45 \mu\text{m}^3$ (immers $\tilde{\tau} \approx 0.2$, $\tilde{K}_{11} \approx 1.1$ en $L \approx 0.3 \mu\text{m}$). Dit betekent dat we

zowel druppels zullen tegenkomen die een bijna homogeen directorveld hebben als druppels die een bipolair directorveld hebben, maar ook druppels waarbij het directorveld een soort tussenvorm tussen de twee uitersten heeft. Het is echter vrij lastig om precies te zien waar een druppel, die wordt waargenomen, zich in het diagram bevindt. De reden is dat het lastig is om de positie van de virtuele defecten te bepalen. Daarvoor moeten eerst transmissiepatronen voor de druppel onder gekruiste polarisatoren bij verschillende posities van de virtuele defecten worden berekend. Hierna kan men deze patronen gaan vergelijken met het werkelijke patroon om te zien welke het beste overeenkomen, waarna de positie van het virtuele defect bekend is.

4.8 De punten van de druppel

Tot dusver hebben we druppelvormen aangenomen, waarbij de vorm van de punt van de druppel werd bepaald door de gehele druppel. Omdat de invloed van het puntje op de totale vrije energie vrij klein is betekent dit dat de punt waarschijnlijk niet haar optimale vorm zal aannemen. Foto's van druppeltjes vloeibaar kristal wijzen erop dat er mogelijk druppels zijn die een scherpere punt hebben dan binnen onze klasse van vormen mogelijk is. In een artikel van Kaznacheev [45] zien we bijvoorbeeld foto's van druppels met een scherp puntje. Verder zien we in figuur 4.8 een voorbeeld van een druppel vloeibaar kristal onder gekruiste polarisatoren. In de linker figuur heeft de druppel ook een scherp puntje.



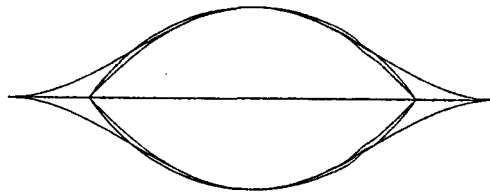
Figuur 4.8: Foto's van twee druppels vloeibaar kristal onder gekruiste polarisatoren. Elk van de drie figuren komt overeen met een andere orientatie van de twee polarisatoren [46].

Om te zien of een scherpe punt gunstiger is nemen we daarom een klasse van grensvlakken, welke zowel een scherpe punt als een vorm die veel lijkt op het omwentelingslichaam van een cirkelsnede toelaat. Een geschikte keuze lijkt een cosinusvorm. Wanneer we een cosinus met een horizontale lijn snijden en het geheel vervolgens rond de lijn roteren dan lijkt de druppelvorm die dan ontstaat, wanneer we de cosinus hoog snijden, op het omwentelingslichaam van een cirkelsnede, terwijl er een scherpe punt aan de druppel komt als we de cosinus in de buurt van zijn minimum snijden.

Een grensvlak uit de klasse wordt (in cilindercoördinaten) gegeven door

$$r(z) = H(\cos G\pi z - \cos G\pi),$$

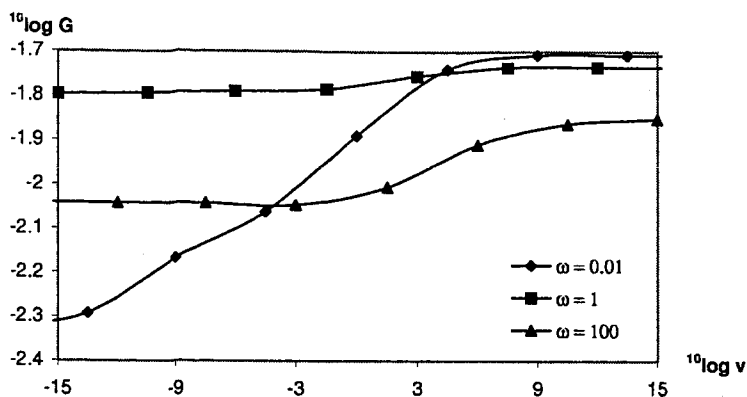
waarbij $-1 \leq z \leq 1$. De klasse bestaat uit alle functies van deze soort met $0 \leq G \leq 1$ en $H > 0$. In figuur 4.9 is een voorbeeld gegeven van twee functies uit de klasse, één met $G = 1$, waarbij de druppel duidelijk niet-convex is en een scherpe punt heeft, en één met $G = 1/6$, waarbij de druppel wel convex is. Deze laatste kromme lijkt veel op een cirkelsnede. H is zo gekozen dat de druppels in het midden even breed zijn. Om het verschil met een cirkelsnede weer te geven is ook de cirkelsnede van de cirkel $z^2 + (r + 3/4)^2 = (5/4)^2$ weergegeven. We zien dus dat voor $G \approx 1$ de druppel een scherpe punt heeft terwijl voor $G \ll 1$ de druppel convex is en een minder scherpe punt heeft. Verder lijkt de vorm voor $G \ll 1$ veel op een cirkelsnede.



Figuur 4.9: Twee voorbeelden van druppelvormen uit de klasse van vormen met een puntje. De druppelvorm met de scherpste punten heeft $G = 1$. De andere twee druppels zijn een druppel met $G = 1/6$ en een cirkelsnede. Het verschil tussen deze laatste twee is klein.

De uitdrukkingen voor de verschillende termen van de vrije energie in cilindercoördinaten zijn terug te vinden in bijlage C.2. De integralen kunnen numeriek uitgevoerd worden, waarbij de grenzen volgen uit de vergelijking voor het grensvlak. De minimalisatie naar de drie parameters H , G en R/\bar{R} vindt ook numeriek plaats. Het interessantst is nu de waarde van G . De waarde van H bepaalt immers alleen de slankheidsverhouding en die blijkt, net als \tilde{F} en R/\bar{R} , niet veel af te wijken van de waarde die we vinden als we cirkelsnedes gebruiken voor de vorm van de druppel.

In figuur 4.10 zien we nu de optimale waarde van G voor drie verschillende waarden van ω , namelijk $\omega = 0.01$, $\omega = 1$ en $\omega = 100$. We zien dat G heel klein is ($G \approx 0.01$). Er zit dus bij deze keuze van druppelvormen geen scherp puntje aan



Figuur 4.10: De optimale waarde van G als functie van v voor $\gamma_{33} = 1$ voor drie verschillende waarden van ω . [42]

de druppel. Dat is ook niet zo heel vreemd als we naar de vrije energie kijken. Het isotrope gedeelte van de grensvlak vrije energie blijkt over het algemeen en zeker voor grote druppels de belangrijkste term te zijn. Een scherpe punt zal het grensvlak iets vergroten, wat betekent dat een scherpe punt er ook voor moet zorgen dat de bijdrage van een andere term verminderd wordt. Deze andere term zou dan de divergentiebijdrage of de anisotrope grensvlak bijdrage moeten zijn. Dit gebeurt echter blijkbaar niet voldoende.

We hebben dezelfde berekening nog gedaan voor een andere waarde van γ_{33} , namelijk $\gamma_{33} = 10$, maar zoals verwacht heeft de buigterm niet veel invloed op het wel of niet ontstaan van een scherpe punt. In toekomstig werk zou er gezocht kunnen worden naar een verklaring waarom er toch scherpe puntjes aan de druppels worden waargenomen. Er zou enerzijds gezocht kunnen worden naar andere druppelvormen met een scherp puntje, die gunstiger zijn dan de cirkelsneden. Anderzijds zou het zo kunnen zijn dat de scherpe punt niet binnen de huidige theorie verklaard kan worden en dat er dus een andere verklaring gevonden moet worden.

Een derde oplossing is de volgende. In figuur 4.8 zijn drie foto's van een bipolaire druppel onder gekruiste polarisatoren weergegeven, waarbij in elk van de drie foto's de positie van de twee polarisatoren anders is. Kijken we naar de twee rechter figuren dan lijkt het erop dat de druppel hier geen scherpe punt heeft. Dit is niet met zekerheid te zeggen, omdat de punten zelf donker zijn als gevolg van het gebruik van gekruiste polarisatoren, maar als we kijken naar het grensvlak rond de punt dan zien we duidelijk een verschil als we de linker figuur vergelijken met de twee rechter. In de linker figuur lijkt het grensvlak rond de punt namelijk een beetje ingedeukt terwijl dat bij de andere twee figuren duidelijk niet het geval is. Dit kan erop wijzen dat bij de keuze van de stand van de twee polarisatoren in de linker figuur het licht aan de rand van de druppel

in de buurt van de punt wordt uitgedoofd. Dit zou betekenen dat wanneer druppels op foto's een scherpe punt lijken te hebben, dit in werkelijkheid niet zo is, maar dat dit zo lijkt door de keuze van de stand van de twee polarisatoren.

Dit is ook wel begrijpelijk. Om een mooie foto van een druppel te maken kan men gekruiste polarisatoren gebruiken. De (isotrope) omgeving van de druppel wordt dan donker terwijl de druppel licht is. Nu zijn de meeste foto's van druppels vloeibaar kristal gemaakt van grote druppels die, zoals we al eerder hebben gezien, over het algemeen een bipolair directorveld hebben. De reden hiervoor is dat men, vanwege de kleine afmetingen van de druppels, de mooiste foto's krijgt door de grootste exemplaren te nemen. Het nadeel van een bipolair directorveld is echter dat er meestal een gebied in de druppel is waar de richting van het directorveld ten opzichte van de polarisatoren zo is dat dit gebied, net als de omgeving van de druppel, ook donker is (zie bijvoorbeeld de twee rechter figuren in figuur 4.8). Men zal de positie van de polarisatoren dus zo moeten proberen te kiezen dat er geen donkere plekken in de druppel zitten.

Donkere plekken aan de rand van de druppel zijn echter een stuk moeilijker te zien dan donkere plekken in de druppel, zodat men deze snel over het hoofd zal zien en zal denken dat de positie van de polarisatoren zo is dat de hele druppel zichtbaar is. Vervolgens zal men de foto dan presenteren als een figuur van de druppel, terwijl eigenlijk een klein deel van de druppel niet zichtbaar is.

4.9 Conclusies

De discontinue overgang in zowel de structuur als de vorm van de druppel, die we in het vorige hoofdstuk zijn tegengekomen, verdwijnt wanneer men een continue structuurovergang tussen de twee limietgevallen toelaat.

De puntdefecten, die onlosmakelijk verbonden zijn met de bipolaire structuur, liggen altijd buiten de druppel, behalve in de limiet $v \rightarrow \infty$. Dit betekent dat het verwaarlozen van de vrije energie van de defecten een goede benadering is, aangenomen dat niet-lineaire correcties in de elastische vrije energie klein zijn. Het verdient aanbeveling dit expliciet te onderzoeken.

De overgang van een homogeen directorveld naar een bipolair directorveld vindt plaats bij een experimenteel toegankelijke druppelgrootte. Dit betekent dat men zowel homogene als bipolaire druppels zou moeten kunnen waarnemen en ook druppels die een structuur hebben die tussen deze twee limietgevallen in ligt.

Wanneer $\omega \gg 1$ dan vindt de overgang van een homogeen directorveld naar een bipolair directorveld plaats bij een veel kleinere waarde van v dan de overgang van een langwerpige naar een min of meer bolvormige druppel. Dit betekent dat, aangenomen dat $\omega \gg 1$, bipolaire druppels niet altijd bolvormig moeten zijn, maar dat langwerpige druppels ook een (bijna) bipolaire structuur kunnen hebben.

Bij kleine waarden van ω is de waarde van v waarbij de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld plaatsheeft afhankelijk van γ_{33} . Hoe groter γ_{33} , hoe groter v is bij de overgang. Hetzelfde geldt overigens ook voor de

overgang van een langwerpige druppel naar een min of meer bolvormige druppel als $v \gg 1$.

De vergelijking met een experiment wijst erop dat de waarde van ω mogelijk groter is dan op grond van theoretische voorspellingen verwacht mag worden. Er zijn echter meer of andere metingen nodig om hierover uitsluitsel te geven.

Voor realistische waarden van de verschillende parameters zijn fluctuaties niet belangrijk. Fluctuaties worden wel belangrijk in de limiet $V \rightarrow 0$ en in de limiet $\omega \rightarrow 0$.

Hoewel foto's erop wijzen dat druppels in sommige situaties een scherpe punt kunnen hebben, hebben we niet kunnen aantonen dat er druppelvormen met een scherpe punt zijn die gunstiger zijn dan soortgelijke vormen, maar dan zonder scherpe punt. Waarschijnlijk is het feit dat de druppels een scherpe punt lijken te hebben het gevolg van het gebruik van gekruiste polarisatoren. Hierdoor is een klein gedeelte van de druppel (rond de punten) niet zichtbaar, waardoor het lijkt alsof de druppel een scherpe punt heeft.

Hoofdstuk 5

Een torsie in het directorveld

5.1 Inleiding

In 1975 is aangetoond dat een thermotroop vloeibaar kristal in een cilindrische configuratie een torsie-overgang (een overgang naar een configuratie waarbij er een K_{22} -bijdrage is) kan hebben [47], wat erop wees dat dit voor druppeltjes ook het geval zou kunnen zijn. Later zijn druppels met een torsie in het directorveld ook werkelijk experimenteel in thermotrope systemen waargenomen [48, 49] en heeft Williams laten zien dat bolvormige druppels met parallelle verankering (dit is de limiet van oneindig grote druppels) een torsie-overgang hebben als $K_{11} \geq K_{22} + 0.431K_{33}$ [11]. In lyotrope systemen zijn druppels met een torsie in het directorveld (nog) niet waargenomen. De reden hiervoor is dat de overgang pas bij vrij grote druppels plaatsvindt vanwege de lage grensvlakspanning. Verder zijn er vloeibare kristallen (zoals bijvoorbeeld TMV) waarvan de elastische constanten niet voldoen aan de ongelijkheid van Williams, zodat er geen torsie-overgang mogelijk is.

Voor een druppel moet men zich bij een getordeerd directorveld voorstellen dat het directorveld niet meer in een vlak door de as van de druppel ligt, maar dat ze een hoek hiermee maakt. Deze hoek zal in het algemeen afhangen van de afstand tot de as van de druppel. Zie figuur D.1 in bijlage D voor een voorbeeld van een getordeerd directorveld.

Alle druppels die we tot nu toe bekeken hebben stonden geen torsie in het directorveld toe. Dit betekende dat de K_{22} -term geen rol speelde. Er zijn echter situaties waarbij een torsie in het directorveld gunstig kan zijn. Als de divergentiebijdrage (K_{11} -term) bijvoorbeeld groot is, dan kan een torsie-overgang deze bijdrage doen afnemen, als de torsie-elastische constante maar klein genoeg is ten opzichte van de divergentie-elastische constante. Omdat een torsie-overgang gepaard gaat met een toename in de buigenergie, moet ook de buig-elastische constante K_{33} klein zijn ten opzichte van de divergentie-elastische constante.

In dit hoofdstuk zullen we de torsie-overgang bestuderen. We zullen het

resultaat van Williams uitbreiden voor druppels van eindige afmeting. In het vorm- en structuurdiagram zullen we een extra gebied krijgen, namelijk dat van de druppels met een torsie in het directorveld. Verder zullen we zien dat de druppels eerst (getordeerd) bipolair zijn, waarna er, wanneer het volume toeneemt, een overgang naar een (getordeerd) homogeen directorveld plaatsvindt. Deze overgang, die nog niet eerder beschreven is, is in tegenstelling tot alle hiervoor besproken overgangen, discontinu. De barrière voor deze overgang blijkt echter erg groot te zijn en de overgang vindt plaats bij druppels, die zo groot zijn dat onze hele benadering niet meer juist is vanwege onder andere invloeden van het gravitatieveld. Het belang van deze nieuwe overgang is derhalve eerder academisch.

Net als in de vorige hoofdstukken bekijken we de twee gevallen $\gamma_{33} = 1$ en $\gamma_{33} = 10$. Bij $\gamma_{33} = 1$ nemen we $\gamma_{22} = 0.05$, omdat dit bij benadering de waarden van de verhoudingen van de elastische constanten voor nematische fasen van dispersies van semiflexibele, wormachtige deeltjes zijn. Bij $\gamma_{33} = 10$ nemen we $\gamma_{22} = 1/3$. Dit zijn bij benadering de waarden van de verhoudingen van de elastische constanten voor nematische fasen van dispersies van harde staven. In dit geval is echter niet voldaan aan de ongelijkheid van Williams. We zien ook inderdaad geen torsie-overgang. Om toch een druppel met een torsie-overgang te hebben met $\gamma_{22} = 1/3$ nemen we $\gamma_{33} = 1$ in plaats van $\gamma_{33} = 10$.

5.2 De klasse van grensvlakken en directorvelden

Net als in het vorige hoofdstuk kiezen we voor een grensvlak dat bepaald wordt door cirkelsnedes. Het kiezen van het directorveld is wat lastiger. Net als in het vorige hoofdstuk nemen we aan dat het directorveld raakt aan oppervlakken die bepaald worden door cirkelsnedes door de twee virtuele defecten. De veldlijnen lopen nu echter niet meer langs de meridianen, maar ze maken er een hoek mee. Deze hoek is gelijk aan nul op de symmetrie-as van de druppel en wordt steeds groter als we naar het grensvlak van de druppel gaan. We nemen hier aan dat de hoek over het gehele grensvlak van een cirkelsnede constant is en dus alleen afhangt van de cirkelsnede waaraan de directorveldlijn raakt.

Nu de vorm en het directorveld vastliggen kan de vrije energie uitgerekend worden. Deze zal afhangen van de inverse slankheidsverhouding ϵ , de (relatieve) positie van het virtuele defect \tilde{R}/R en de parameters die de hoek tussen het directorveld en de meridianen bepalen. We nemen één parameter, α , die deze hoek zal bepalen. De hoek is maximaal op het grensvlak van de druppel en hij is daar gelijk aan $2\alpha\epsilon(1 + \epsilon^2)^{-1}$. Meer informatie over de hoek tussen het directorveld en de meridianen en over de berekening van de vrije energie is terug te vinden in bijlage D.

5.3 De optimale vorm

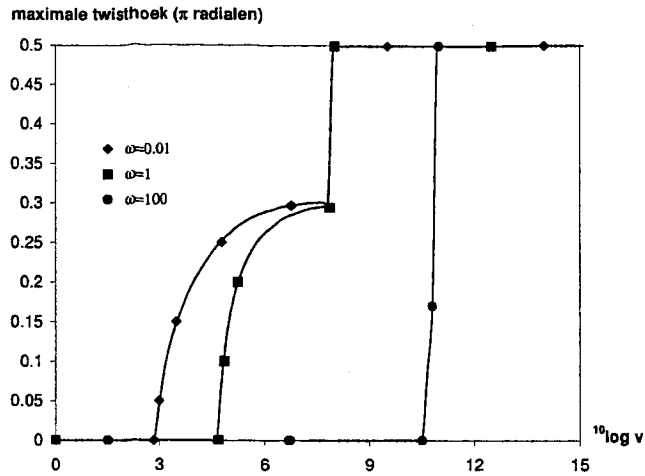
We kunnen nu de optimale vorm uitrekenen door te minimaliseren naar de parameters ϵ , R/\tilde{R} en α , waarbij $0 \leq \epsilon \leq 1$, $0 \leq R/\tilde{R} \leq 1$ en $0 \leq \alpha \leq \pi$. We doen dit voor een aantal waarden van ω , namelijk $\omega = 0.01$, $\omega = 1$ en $\omega = 100$. We bekijken eerst $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 10$ (bij benadering de waarden voor nematische fasen van dispersies van harde staven). Bij deze keuze van parameters blijkt er echter geen torsie-overgang plaats te vinden. We zullen hier later nog op terug komen, wanneer we laten zien voor welke waarden van de parameters er wel of geen overgang plaatsvindt.

Om toch een druppel met een torsie-overgang te hebben met $\gamma_{22} = 1/3$ nemen we γ_{33} een stuk kleiner, namelijk $\gamma_{33} = 1$. De resultaten van de minimalisatie staan grotendeels in bijlage D.3. Daar staan in figuur D.5 en D.6 de vrije energie \bar{F} en de inverse slankheidsverhouding ϵ . Wanneer we de grafieken vergelijken met de resultaten van de druppels met virtuele defecten zonder torsie, dan is het verschil minimaal. Dit is logisch, omdat de resultaten exact hetzelfde zijn als $\alpha = 0$. Wanneer α ongelijk aan nul is zijn er echter ook geen verschillen tussen de vrije energie van de druppel met torsie en die zonder torsie zichtbaar. Wel zien we een verschil in de inverse slankheidsverhouding. Op het moment dat de torsie-overgang plaatsvindt bij $\omega = 100$ springt de inverse slankheidsverhouding plotseling van een waarde van ongeveer 0.9 naar een waarde van 1. Hetzelfde lijkt te gebeuren bij $\omega = 1$, maar hier is de inverse slankheidsverhouding voor de overgang al bijna gelijk aan 1, zodat de sprong moeilijker waarneembaar is. Bestudering van de data toont aan dat de sprong ongeveer 5 promille is. Op de relatieve positie van de virtuele defecten R/\tilde{R} zullen we dadelijk terugkomen.

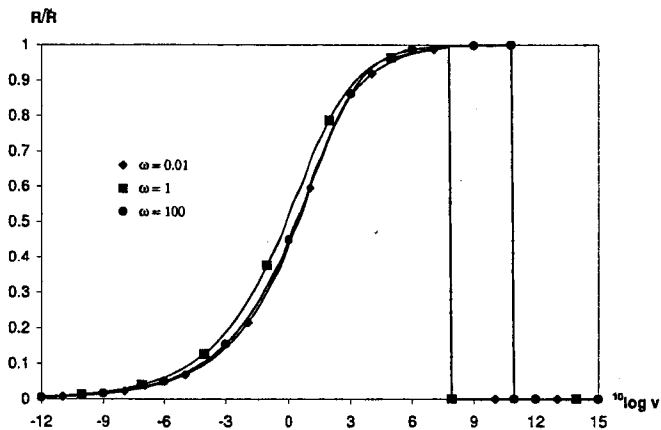
Het meest interessant is de waarde van α als functie van v . Dit staat weergegeven in figuur 5.1. We zien dat er voor kleine v geen torsie is. Wanneer v groter wordt dan vindt er bij een bepaalde waarde van v , die afhangt van ω , een overgang naar een getordeerd directorveld plaats. Deze overgang is weliswaar continu, immers α verandert continu als v verandert, maar de afgeleide is wel discontinu op de overgang. Verder stijgt α vervolgens voor $\omega = 0.01$ en $\omega = 1$ naar een waarde van ongeveer 0.28π . Op het moment dat die waarde bereikt is vindt er echter een tweede (discontinue) overgang plaats waarbij de torsiehoek een sprong naar de waarde $\pi/2$ maakt. Bij $\omega = 100$ gebeurt iets dergelijks, alleen daar vindt de sprong naar $\alpha = \pi/2$ al plaats als $\alpha \approx 0.1\pi$. We zullen dit gedrag dadelijk verklaren.

De relatieve positie van de virtuele defecten R/\tilde{R} hebben we niet in de bijlagen gezet, maar tonen we hieronder, omdat er hier wat vreemds aan de hand is. Voor kleine v is er geen torsie en hebben we te maken met een homogeen directorveld. Wanneer v stijgt wordt het directorveld langzaam bipolair, oftewel R/\tilde{R} begint vanaf 0 te stijgen naar de maximale waarde 1. Ongeveer bij de tweede (discontinue) torsie-overgang zien we echter dat het directorveld plotseling homogeen wordt.

Een verklaring hiervoor is de volgende. We zien dat op de rand van de druppel α ongeveer gelijk aan $\pi/2$ is. Dit betekent dat het directorveld aan de rand



Figuur 5.1: Twisthoek α als functie van v voor $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ voor drie verschillende waarden van ω . [42]



Figuur 5.2: Inverse van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensioneloze parameter v bij $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ voor drie waarden van ω . [42]

een toroïdale structuur heeft. Wanneer $\alpha = \pi/2$ dan zijn de directorveldlijnen immers cirkels in het vlak loodrecht op de symmetrie-as van de druppel. Dit betekent dat het directorveld altijd parallel aan het grensvlak is, onafhankelijk van R/\tilde{R} . De parameter R/\tilde{R} kan zich dus zo aanpassen dat de bulk elastische energie minimaal is en dit is het geval als $R/\tilde{R} = 0$.

Dit is echter niet in alle gevallen de optimale configuratie wanneer er sprake is van torsie. Er is immers weliswaar geen divergentiebijdrage, maar de buigbijdrage is wel heel groot, zeker als de buig-elastische constante K_{33} groot is. Wanneer ω klein is kan het daarom voordeliger zijn om wel een torsiehoek ongelijk aan nul te hebben, maar verder een bijna bipolaire druppel. De druppel is niet zuiver bipolair, maar de virtuele defecten zullen een stukje buiten de druppel liggen, zodat de divergentiebijdrage kleiner zal zijn dan bij een zuiver bipolaire druppel. Dit betekent dat er niet exact parallelle verankering is, maar dit is niet erg omdat ω klein is. Wanneer nu α kleiner dan $\pi/2$ is (en $R/\tilde{R} \approx 1$) dan is de divergentiebijdrage weliswaar groter dan bij $\alpha = \pi/2$ (en $R/\tilde{R} \approx 0$), maar de buigbijdrage en de torsie-bijdrage zijn kleiner, zodat de totale vrije energie lager kan zijn dan bij een homogeen directorveld met $\alpha = \pi/2$.

Wanneer v nu stijgt zal de anisotrope grensvlakterm groter worden, zodat op een gegeven moment de configuratie met $\alpha = \pi/2$ en $R/\tilde{R} = 0$ het voordeligst zal worden. Dit zien we ook in figuur 5.1, waar eerst α naar een waarde ongelijk aan $\pi/2$ lijkt te gaan (waarbij $R/\tilde{R} \approx 1$, zie figuur 5.2), waarna plotseling de sprong naar $\alpha = \pi/2$ en $R/\tilde{R} = 0$ plaatsvindt. Dit zien we vooral bij kleine ω . We merken tenslotte op dat er met de inverse slankheidsverhouding weinig gebeurt tijdens de sprong. Deze blijft ongeveer gelijk aan 1.

De resultaten voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$ (bij benadering de waarden voor nematische fasen van dispersies van semiflexibele, wormachtige deeltjes) staan weergegeven in bijlage D.3, figuur D.7 en D.10. Ook hier zien we dat, net als hiervoor, de vrije energie niet veel afwijkt van de situatie zonder torsie. Wanneer we echter naar de andere figuren kijken, dan zien we wel verschillen met het geval $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$. Ten eerste springen de virtuele defecten bij de tweede (discontinue) torsie-overgang, zeker voor kleine ω , niet meteen van $R/\tilde{R} \approx 1$ naar $R/\tilde{R} \approx 0$, maar springen ze eerst naar een andere waarde, die afhangt van ω , waarna R/\tilde{R} verder (continu) afneemt naar de waarde 0. Hetzelfde zien we gebeuren bij de inverse slankheidsverhouding.

We zien dus dat de druppel, bij stijgend volume, in het algemeen eerst langzaam een grotere torsiehoek krijgt totdat een bepaald volume is bereikt, waarbij de torsiehoek discontinu naar de waarde $\pi/2$ springt. Bij verder stijgend volume blijft deze hoek $\pi/2$. Verder zien we dat bij stijgende ω de sprong steeds eerder komt, totdat er niet eerst een langzame stijging van α meer is, maar meteen een overgang van $\alpha = 0$ naar $\alpha = \pi/2$.

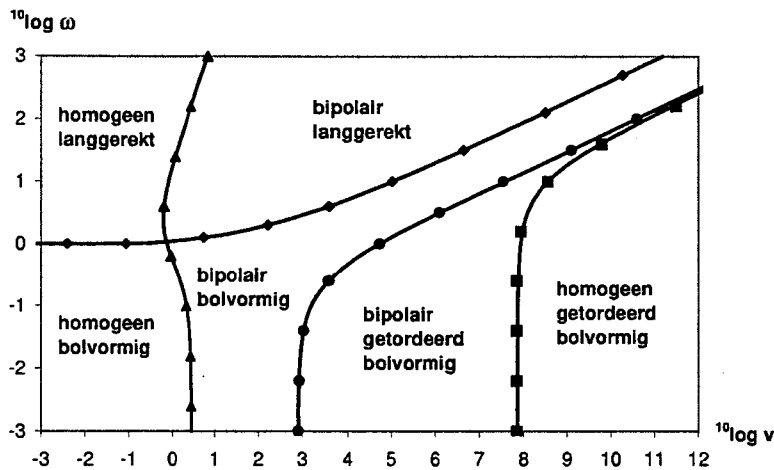
Voor grote volumes is het directorveld dus homogeen met $\alpha = \pi/2$. Het directorveld heeft dus een soort toroïde-achtige structuur, waarbij een lijndefect in het midden wordt vermeden doordat het directorveld daar niet toroïdaal is. Een dergelijke configuratie noemt men wel een "escaped toroidal configuration". Nu is het zo dat in ons model een zuiver toroïdale structuur niet mogelijk is, terwijl deze misschien energetisch wel gunstiger is dan de "escaped toroidal configuration". Dit verwachten we echter niet. In een zuiver toroïdale configuratie hebben we namelijk te maken met een lijndefect op de lange as van de druppel. Deze zal leiden tot een divergente bijdrage in de buigterm. Dit betekent in de praktijk dat de nematische fase rond de as zal smelten, zodat het kristal zich

langs de as in een isotrope fase bevindt. Dit is energetisch zeer ongunstig.

Het is wel zo dat de torsiehoek binnenin de druppel in onze benadering vastligt, wanneer de torsiehoek op het grensvlak bekend is. Hier liggen dus nog mogelijkheden voor vervolgonderzoek. Men kan zich voorstellen dat de torsiehoek ook in de druppel voor een gedeelte gelijk is aan $\pi/2$ en pas dicht bij de as van de druppel naar 0 gaat. Deze configuratie lijkt nog meer op een "escaped toroidal configuration". Williams heeft laten zien dat dit voor bolvormige bipolaire druppels het geval is en dat bij deze druppels de snelheid waarmee de hoek vanaf de as van de druppel stijgt afhangt van de elastische constanten [11].

5.4 Het vorm- en structuurdiagram

We kunnen nu twee extra lijnen toevoegen aan het vorm- en structuurdiagram van het vorige hoofdstuk, namelijk de lijn waarover de torsie-overgang plaatsvindt en de lijn waarover de sprong in het directorveld van bipolair naar homogeen plaatsheeft. In figuur 5.3 staat het vorm- en structuurdiagram weergegeven voor $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$. We zien in dit vorm- en structuurdiagram dat hier



Figuur 5.3: (Vorm- en structuur)diagram voor $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$. [42]

de torsie-overgangen alleen plaatsvinden in min of meer bolvormige druppels. Verder zien we dat voor kleine waarden van ω de lijnen van de torsie-overgangen evenwijdig zijn met de lijn van de overgang van een homogene druppel naar een bipolaire druppel, terwijl de lijnen van de torsie-overgangen voor grote waarden van ω evenwijdig zijn met de lijn van de overgang van een langwerpige naar een bolvormige druppel.

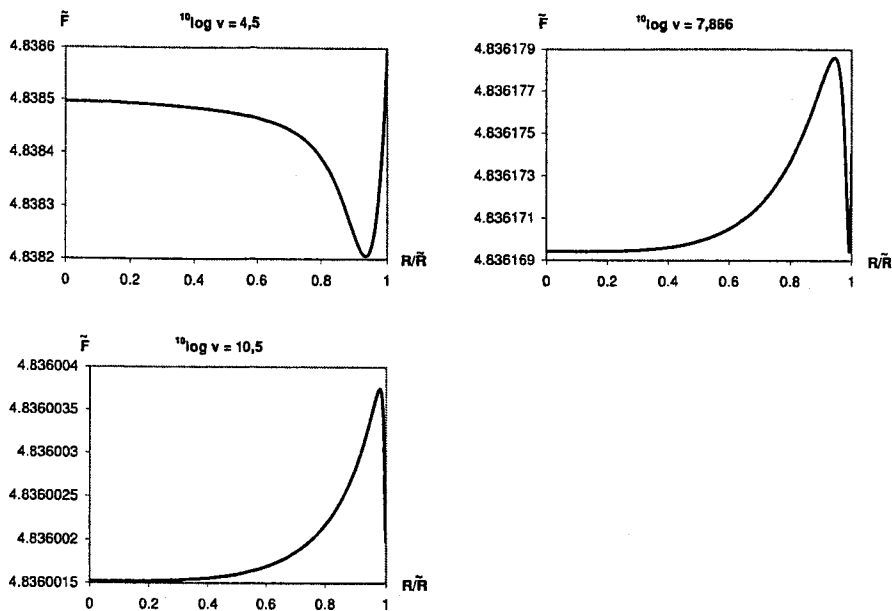
We kunnen dit voor de overgang van $\alpha = 0$ naar $\alpha \neq 0$ als volgt verklaren.

Rond de lijn van deze torsie-overgang kunnen we de vrije energie ontwikkelen naar α . Er is geen $O(\alpha)$ term, omdat de vrije energie invariant is onder de substitutie $\alpha \rightarrow -\alpha$. De eerstvolgende term zal een $O(\alpha^2)$ -term zijn. Wanneer het teken van deze term positief is, dan is $\alpha = 0$ een minimum en zal er geen torsie zijn, terwijl $\alpha = 0$ een (lokaal) maximum is als het teken negatief is, zodat er dan wel een torsie in het directorveld zit. De torsie-overgang zal dus plaatsvinden als de coefficient voor de $O(\alpha^2)$ -term nul is. Wanneer nu $\omega \ll 1$ is, dan zal $\epsilon \approx 1$ zijn. Dit betekent dat de coefficient van de $O(\alpha^2)$ -term alleen van R/\tilde{R} zal afhangen en een nulpunt voor $R/\tilde{R} = \text{const}$ zal hebben. We hebben in het vorige hoofdstuk (paragraaf 4.3) gezien dat $R/\tilde{R} \sim v^{1/6}$ voor een bipolaire druppel met $\omega \ll 1$, zodat hier $v = \text{const}$. Net zo geldt voor $\omega \gg 1$ dat $R/\tilde{R} \approx 1$, zodat de coefficient alleen van ϵ zal afhangen. Het nulpunt zal nu $\epsilon = \text{const}$ zijn en, omdat $1 - \epsilon \sim \omega v^{-1/3}$, zal dus $\omega \sim v^{1/3}$. Op eenzelfde manier kunnen we het verloop van de lijn van de overgang van een getordeerde bipolaire druppel naar een getordeerde homogene druppel verklaren. Deze keer moet de vrije energie rond $\alpha = \pi/2$ ontwikkeld worden.

Zoals duidelijk moge zijn is de overgang van een getordeerde bipolaire druppel naar een getordeerde homogene druppel een eerste orde overgang, vanwege de discontinuïteit in de vorm en de structuur van de druppel. Laten we daarom eens kijken naar de energiebarrière tussen de twee toestanden om te zien of de overgang plaats zal vinden. In figuur 5.4 staat de vrije energie van de druppel weergegeven als functie van de positie van de virtuele defecten voor $\omega = 0.01$ (en $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$) voor verschillende waarden van v , namelijk $^{10} \log v = 4.5$ (getordeerde bipolaire druppel), $^{10} \log v = 10.5$ (getordeerde homogene druppel) en $^{10} \log v = 7.866$ (precies op de overgang). Wanneer we naar de middelste figuur kijken, wat precies op de overgang van een bipolaire naar een homogene (getordeerde) structuur zit, zien we dat de energiebarrière $\Delta\tilde{F}$ ongeveer 10^{-5} is. Maken we gebruik van het feit dat $\tau = \tilde{\tau} k_B T / LD$, $K_{11} = \tilde{K}_{11} k_B T / D$ en $\Delta F = \tau V^{2/3} \Delta\tilde{F}$, dan vinden we $\Delta F \approx \tilde{K}_{11}^2 L k_B T / \tilde{\tau} \omega^2 D$ op de overgang. Voor een typisch lyotroop vloeibaar kristal als TMV (maar dan met $K_{11} = K_{33}$) geldt $\Delta F \approx 10^2 k_B T$. De barrière is dus hoog in vergelijking met de thermische energie $k_B T$, zodat de karakteristieke tijd, die schaal met de Boltzmannfactor, voor deze overgang veel groter zal zijn dan de gemiddelde leeftijd van de druppels.

Op de overgang geldt voor het volume van het druppeltje $V \approx 10^8 (\tilde{K}_{11} L / \tilde{\tau})^3$, aangenomen dat $\omega = 1$. Voor een vloeibaar kristal als TMV (maar dan met $K_{11} = K_{33}$) betekent dit dat $V \approx 10^9 \mu\text{m}^3$ is. Het druppeltje is dus niet meer colloïdaal en zwaartekrachtseffecten, die we hebben verwaarloosd, zullen een grote invloed hebben op de druppel. Voor grotere waarden van ω zal de overgang bij kleinere druppelvolumes plaatsvinden. Voor $\omega = 100$ vindt de overgang voor een vloeibaar kristal als TMV bijvoorbeeld plaats bij een volume van $10^6 \mu\text{m}^3$.

De overgang van een ongetordeerd naar een getordeerd directorveld vindt voor $\omega = 1$ en $\gamma_{22} = 1/3$ plaats bij $V \approx 10^5 (\tilde{K}_{11} L / \tilde{\tau})^3$. Voor een vloeibaar kristal als TMV is dit bij $V \approx 10^6 \mu\text{m}^3$, wat groot is voor een colloïdale druppel. Bij $\gamma_{22} = 0.05$ zal de overgang al eerder plaatsvinden, namelijk bij $V \approx 10^3 \mu\text{m}^3$.

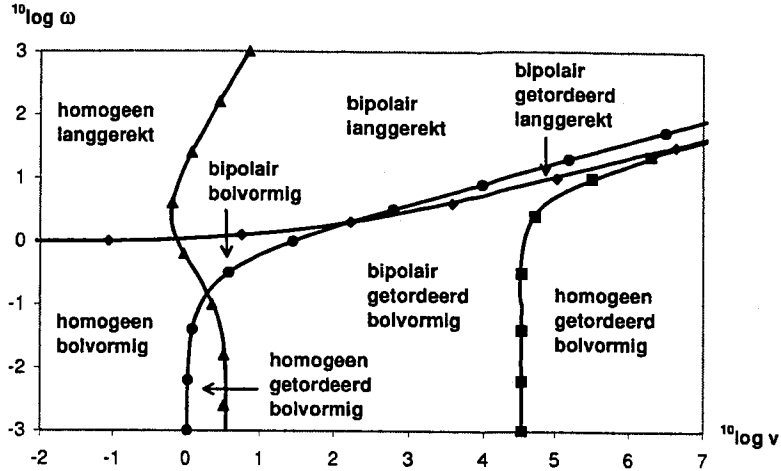


Figuur 5.4: De vrije energie als functie van de positie van het virtuele defect voor $\gamma_{22} = 1/3$, $\gamma_{33} = 1$ en $\omega = 0.01$ voor verschillende waarden van de parameter v . Bij vaste waarde van R/\bar{R} is telkens geminimaliseerd naar ϵ en α .

(zie figuur 5.5 voor het diagram voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$). Om een torsie-overgang in een lyotrop systeem te zien kan men dus het beste γ_{22} en γ_{33} zo klein mogelijk kiezen. De kans is dan het grootst om bij experimenteel haalbare druppelgroottes een druppel met een getordeerd directorveld te zien.

Merk trouwens op dat, zeker in de onderste figuur van figuur 5.4, de relatieve energiebarrière klein is (ongeveer 10^{-6}). De berekeningen zijn echter nauwkeurig genoeg om deze figuren te kunnen produceren. Alle functie-evaluaties, waarbij integraties worden uitgevoerd, worden met een (absolute) nauwkeurigheid van 10^{-12} gedaan. De minimalisatieprocedure stopt vervolgens pas als de relatieve verandering van de functiewaarde in een minimalisatiestap kleiner dan ongeveer 10^{-12} is. Verder worden alle constanten met dubbele precisie (64 bit) gerepresenteerd.

In figuur 5.5 staat het vorm- en structuurdiagram weergegeven voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$. We zien dat hier beide torsie-overgangen eerder plaatsvinden dan bij $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$, wat logisch is omdat K_{22} kleiner is. Verder zien we twee extra gebieden, namelijk een gebied met langgerekte, getordeerde bipolaire druppels en een gebied met bolvormige, getordeerde homogene druppels. Deze extra gebieden zijn het gevolg van het feit dat de torsie-overgang al voor kleinere waarden van v en ook voor grotere waarden van ω plaatsvindt. Men moet echter



Figuur 5.5: (Vorm- en structuur)diagram voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$. [42]

wel in het achterhoofd houden dat de overgang van homogeen naar bipolair en van bolvormig naar langwerpig vrij arbitrair bij $R/\tilde{R} = 0.5$ en $\epsilon = 0.5$ gelegd is. Verder zal de tweede torsie-overgang (van bipolair naar homogeen) nu misschien wel experimenteel waargenomen kunnen worden, afhankelijk van de waarde van ω .

5.5 Wel of geen torsie

Zoals Williams heeft aangetoond is er alleen een torsie-overgang mogelijk als $K_{11} \geq K_{22} + 0.431K_{33}$. Deze relatie geldt echter voor bolvormige druppels met een bipolair directorveld, oftewel in de limiet $v \rightarrow \infty$. We hebben in dit hoofdstuk gezien dat de torsie-overgang al plaatsheeft voor voldoende grote, maar eindige waarde van v . We zullen hier de eerste orde correctie in v^{-1} op de ongelijkheid van Williams afleiden voor $\omega \gg 1$. Het limietgeval $\omega \ll 1$ laten we buiten beschouwing, omdat in dit geval de positie van de overgang numeriek bepaald moet worden, terwijl dit voor $\omega \gg 1$ bijna helemaal analytisch kan. Verder geldt in reële systemen toch $\omega \gtrsim 1$. Ook de tweede (discontinue) torsie-overgang laten we buiten beschouwing, mede omdat de energiebarrière om deze overgang te maken zo groot is.

In de vorige paragraaf hebben we gezien dat op de torsie-overgang voor $\omega \gg 1$ geldt dat $R/\tilde{R} = 1$ en $\epsilon = \text{const}$. We kunnen nu dus in de totale vrije energie $R/\tilde{R} = 1$ stellen. Vervolgens ontwikkelen we de vrije energie naar α . Er zullen geen $O(\alpha)$ termen zijn, omdat de vrije energie invariant is onder de substitutie $\alpha \rightarrow -\alpha$. De eerstvolgende term zal een $O(\alpha^2)$ -term zijn. Wanneer het teken van deze term positief is, dan is $\alpha = 0$ een minimum en zal er geen

torsie zijn, terwijl $\alpha = 0$ een (lokaal) maximum is als het teken negatief is, zodat er dan wel een torsie in het directorveld zit. De torsie-overgang zal dus plaatsvinden als de coefficient voor de $O(\alpha^2)$ -term nul is. De details van de berekening van de coefficient van de $O(\alpha^2)$ -term zijn terug te vinden in bijlage D.4.

Men kan de positie van de overgang nu als volgt vinden. Bij gegeven γ_{22} en γ_{33} kan men de inverse slankheidsverhouding op de overgang, die we ϵ^* zullen noemen, vinden door de coefficient van de $O(\alpha^2)$ -term gelijk aan nul te stellen en vervolgens ϵ^* hieruit numeriek op te lossen. Nu weten we dat voor grote v geldt $\epsilon = 1 - \delta\omega v^{-1/3}$, waarbij δ terug te vinden is in hoofdstuk C.5. Hieruit volgt dan dat op de overgang zal gelden $v = (\delta\omega/(1 - \epsilon^*))^3$.

Laten we nu aannemen dat $\epsilon = 1 - \lambda$ met $\lambda \ll 1$. We vullen dit in in de coefficient van de $O(\alpha^2)$ -term en ontwikkelen tot op eerste orde in λ . Vervolgens stellen we $\lambda = \delta\omega v^{-1/3}$ (immers $\epsilon = 1 - \delta\omega v^{-1/3}$, zoals hiervoor reeds vermeld is) en we hebben de eerste orde correctie in v^{-1} op het resultaat van Williams. De nieuwe ongelijkheid waar γ_{22} , γ_{33} , ω en v aan moeten voldoen wil de druppel een getordeerde structuur hebben luidt nu

$$(1 - 22.4(1 + 0.367\gamma_{33})\omega v^{-1/3})(1 - \gamma_{22} - 0.431\gamma_{33}) > \\ (11.6\gamma_{22} + 2.13\gamma_{33})(1 + 0.367\gamma_{33})\omega v^{-1/3}, \quad (5.1)$$

waarbij wel $\omega \gg 1$ moet zijn. Als $v \rightarrow \infty$ krijgen we weer het resultaat van Williams terug.

Het is eenvoudig in te zien dat als de linkerkzijde van de ongelijkheid positief is, de rechterzijde ook positief is. Dit betekent dat wanneer de ongelijkheid van Williams voorspelt dat er geen torsie-overgang mogelijk is (voor $v \rightarrow \infty$ dus), er ook bij eindige v geen torsie in het directorveld zal zijn. Als de rechterzijde negatief zou zijn, terwijl de linkerkzijde positief was, dan zou altijd aan de ongelijkheid zijn voldaan, zodat er altijd een torsie in het directorveld zou zitten in het gebied waar de benadering geldig is ($v \gg 1$ en $\omega \gg 1$).

Dit resultaat is ook waar voor $K_{13} \neq 0$. Deze term heeft namelijk geen invloed op de torsie-overgang als $R/\bar{R} = 1$, zoals blijkt uit bijlage D.5. De K_{24} -term heeft wel invloed op de torsie-overgang. Als $\gamma_{24} \neq 0$ zal de volgende relatie moeten gelden om een druppel met een getordeerde structuur te hebben

$$(1 - \gamma_{22} - 0.431\gamma_{33}) > \\ 22.4(1 - 0.483\gamma_{22} - 0.338\gamma_{33} - 0.259\gamma_{24})(1 + 0.367\gamma_{33} - \gamma_{24})\omega v^{-1/3}, \quad (5.2)$$

waarbij weer $\omega \gg 1$. In dit geval hoeft K_{11} overigens niet gerenormaliseerd te worden met K_{24} , omdat we nu de invloed van K_{24} expliciet hebben meegenomen. Dat moet ook in dit geval, omdat in het geval van een getordeerd directorveld de bijdragen van de K_{11} -term en de K_{24} -term niet hetzelfde zijn.

5.6 Conclusies

Wanneer de elastische constanten voldoen aan de ongelijkheid van Williams ($K_{11} \geq K_{22} + 0.431K_{33}$) zal er voor voldoende grote druppels een torsie-overgang plaatsvinden. Het volume waarbij die overgang plaatsvindt hangt af van de waarden van de elastische constanten. Hoe kleiner K_{22} en K_{33} zijn ten opzichte van K_{11} , hoe kleiner het volume is waarbij de torsie-overgang plaatsvindt.

Druppels die een overgang hebben gemaakt naar een getordeerde bipolaire structuur kunnen bij nog groter volume een overgang maken naar een getordeerd homogeen directorveld, waarbij het directorveld lijkt op een zogenaamde "escaped toroidal configuration". Deze overgang is, in tegenstelling tot de eerste torsie-overgang, discontinu. De tweede torsie-overgang is echter meer van academisch belang dan dat zij werkelijk waargenomen zal worden, omdat de energiebarrière voor de overgang groot is en omdat de overgang pas bij druppelgroottes buiten het colloïdaal regime plaatsvindt, waar onder andere gravitatie een rol zal gaan spelen.

Een getordeerde structuur is tot nu toe alleen gezien in thermotrope systemen en nog niet in lyotrope systemen. De oorzaak hiervan is dat de grensvlakspanning in lyotrope systemen relatief klein is, zodat het volume van de druppel groot moet zijn, voordat de overgang zal plaatsvinden. Het zou echter toch mogelijk moeten zijn om druppels met een getordeerde structuur te zien met een volume van ongeveer $10^3 \mu\text{m}^3$. Men moet dan γ_{22} en γ_{33} zo klein mogelijk kiezen.

Hoofdstuk 6

Conclusies en aanbevelingen

Kleine druppels ($v \ll 1$) hebben een homogeen directorveld en zijn langgerekt als $\omega \gg 1$, terwijl ze min of meer bolvormig zijn als $\omega \ll 1$. Grote druppels ($v \gg 1$) hebben een bipolaire structuur en zijn bolvormig.

Wanneer v stijgt zal het directorveld in de druppel overgaan van homogeen naar bipolair. Deze overgang is continu. Wanneer ω klein is zal er weinig met de vorm van de druppel gebeuren. De druppel zal altijd min of meer bolvormig zijn.

Wanneer $\omega \gg 1$ dan zal bij stijgende v de vorm van de druppel veranderen van langwerpig naar bolvormig. Deze overgang vindt bij een grotere waarde van v plaats dan de overgang van een homogeen directorveld naar een bipolair directorveld. Dit betekent dat, aangenomen dat $\omega \gg 1$, ook langwerpige druppels een bipolaire structuur kunnen hebben.

De overgang van een homogeen directorveld naar een bipolair directorveld vindt plaats bij een experimenteel toegankelijke druppelgrootte. Dit betekent dat men zowel homogene als bipolaire druppels zou moeten kunnen waarnemen en ook druppels die een structuur hebben die tussen deze twee limietgevallen in ligt.

De puntdefecten, die onlosmakelijk verbonden zijn met de bipolaire structuur, liggen altijd buiten de druppel, behalve in de limiet $v \rightarrow \infty$. Dit betekent dat het verwaarlozen van de vrije energie van de defecten een goede benadering is, aangenomen dat niet-lineaire correcties in de elastische vrije energie klein zijn. Het verdient aanbeveling dit expliciet te onderzoeken.

Bij kleine waarden van ω is de waarde van v waarbij de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld plaatsheeft afhankelijk van γ_{33} , terwijl dit bij grote waarden van ω niet het geval is. Hoe groter γ_{33} , hoe groter v is bij de overgang. Ook de overgang van een langwerpige druppel naar een min of meer bolvormige druppel is afhankelijk van γ_{33} .

Het is waarschijnlijk mogelijk om met behulp van een magneetveld de positie van de overgang van een homogeen naar een bipolair directorveld te beïnvloeden. In een (homogeen) magneetveld is het directorveld bij voorkeur ook homogeen. Dit betekent dat een magneetveld de overgang van een homogene druppel naar

een bipolaire druppel uit kan stellen naar een grotere waarde van v . In een vervolgonderzoek zou de invloed van het magneetveld verder bestudeerd kunnen worden.

De K_{24} -term zorgt in onze benadering slechts voor een renormalisatie van de K_{11} term (als de druppel niet getordeerd is). Men kan de K_{24} -term meenemen door voor K_{11} de waarde $K_{11} - K_{24}$ te gebruiken.

De vergelijking met een experiment wijst erop dat de waarde van ω mogelijk groter is dan op grond van theoretische voorspellingen verwacht mag worden. Er zijn echter meer of andere metingen nodig om hierover uitsluitel te geven.

Hoewel foto's erop wijzen dat druppels in sommige situaties een scherpe punt kunnen hebben, hebben we niet kunnen aantonen dat er druppelvormen met een scherpe punt zijn die gunstiger zijn dan soortgelijke vormen, maar dan zonder scherpe punt. Waarschijnlijk is het feit dat de druppels een scherpe punt hebben het gevolg van het gebruik van gekruiste polarisatoren. Hierdoor is een klein gedeelte van de druppel (rond de punten) niet zichtbaar, waardoor het lijkt alsof de druppel een scherpe punt heeft. Dit zou in een verder onderzoek nog verder bestudeerd kunnen worden. Dan zou bijvoorbeeld berekend kunnen worden hoe de druppels eruit zien onder gekruiste polarisatoren als functie van de positie van de polarisatoren.

Wanneer de elastische constanten voldoen aan de ongelijkheid van Williams ($K_{11} \geq K_{22} + 0.431K_{33}$) zal er voor voldoende grote druppels een torsie-overgang plaatsvinden. De K_{13} -term en de K_{24} -term hebben geen invloed op het al dan niet voorkomen van een getordeerde structuur.

Het volume waarbij die torsie-overgang plaatsvindt hangt af van de waarden van de elastische constanten. Hoe kleiner K_{22} en K_{33} zijn ten opzichte van K_{11} , hoe kleiner het volume is waarbij de torsie-overgang plaatsvindt. Ook de K_{24} -term heeft invloed op het volume waarbij de overgang plaatsvindt.

Druppels die een overgang hebben gemaakt naar een getordeerde bipolaire structuur kunnen bij nog groter volume een overgang maken naar een getordeerd homogeen directorveld, waarbij het directorveld lijkt op een zogenaamde "escaped toroidal configuration". Deze overgang is, in tegenstelling tot de eerste torsie-overgang, discontinu. De tweede torsie-overgang is echter meer van academisch belang dan dat zij werkelijk waargenomen zal worden, omdat de energiebarrière voor de overgang groot is en omdat de overgang pas bij druppelgroottes buiten het colloïdaal regime plaatsvindt, waar onder andere gravitatie een rol zal gaan spelen.

Een getordeerde structuur is tot nu toe alleen gezien in thermotrope systemen en nog niet in lyotrope systemen. De oorzaak hiervan is dat de grensvlakspanning in lyotrope systemen zeer klein is, zodat het volume van de druppel groot moet zijn, voordat de overgang zal plaatsvinden. Het zou echter toch mogelijk moeten zijn om druppels met een getordeerde structuur te zien met een volume van ongeveer $10^3 \mu\text{m}^3$. Men moet dan een systeem vinden met γ_{22} en γ_{33} zo klein mogelijk.

Fluctuaties in de posities van de virtuele defecten zijn onder andere belangrijk wanneer ω klein is en ook wanneer het volume van de druppel klein is.

Wanneer de maximale torsiehoek ongeveer gelijk aan $\pi/2$ is, lijkt het di-

rectorveld op een zogenaamde "escaped toroidal configuration". Hierin lijkt het directorveld aan de buitenkant op een toroïde terwijl het veld aan de binnenkant langs de as van de druppel "ontsnapt" om een lijndefect te voorkomen. Dit is ook een punt waar nog verder onderzoek mogelijk is. Wij hebben de torsiehoek in de druppel namelijk grotendeels opgelegd. Alleen de maximale torsiehoek was variabel en de verdere torsie in de druppel hing lineair af van deze maximale torsiehoek. In een volgend onderzoek zouden andere torsieprofielen bestudeerd kunnen worden. Waarschijnlijk zal de torsiehoek, afhankelijk van de elastische constanten, sneller of langzamer naar de maximale waarde gaan als we van het midden van de druppel naar buiten lopen en kan er een hele schil zijn waarin de torsiehoek (constant) maximaal is.

Verder hebben we in dit onderzoek, bij gebrek aan tijd, de invloed van de zogenaamde divergentie-buigbijdrage (de K_{13} -term) niet bestudeerd. We hebben deze bijdrage in het analytische werk in de meeste gevallen wel meegenomen, maar bij de uiteindelijke numerieke berekeningen hebben we haar buiten beschouwing gelaten. In een vervolgonderzoek zou deze term ook meegenomen kunnen worden.

Nu de afhankelijkheid van de vorm en structuur van de druppels van het volume en de verschillende constanten bekend is, kan men dit gaan gebruiken voor verder onderzoek aan de druppels. Hierbij denken we bijvoorbeeld aan het bestuderen van de nucleatie van druppels. Het zal erg van de structuur van het directorveld van de druppel, en dus van de grootte van de druppel, afhangen hoe makkelijk twee druppels samensmelten en ook de vorm van de druppel (bolvormig of langgerekt) zal van belang zijn.

Bibliografie

- [1] J.D. Bernal en I. Fankuchen, *Journal of General Physiology* **25**, 111 (1941).
- [2] H. Zocher en C.Török, *Kolloid Zeitschrift* **170**, 140 (1960).
- [3] J.D. Bernal en I. Fankuchen, *Nature* **139**, 923 (1937).
- [4] Z. Dogic en S. Fraden, *Philosophical Transactions of The Royal Society in London A* **359**, 997 (2001).
- [5] De figuren komen uit de volgende artikelen/van de volgende websites: TMV: [http:// www.elsie.brandeis.edu/](http://www.elsie.brandeis.edu/); PBG: *Macromolecules* **28**, 7638 (1995); V₂O₅: [45]; fd-virus: [4]; AlOOH: [2].
- [6] C. Herring, *Physical Review* **82**, 87 (1951).
- [7] S. Chandrasekhar, *Molecular Crystals* **2**, 71 (1966).
- [8] E.G. Virga, *Variational Theories for Liquid Crystals*, Chapman&Hall, Londen (1994).
- [9] E. Dubois-Violette en O. Parodi, *Journal de Physique (Paris) Colloque* **30**, C4-57 (1969).
- [10] J. Rudnick en R. Bruinsma, *Physical Review Letters* **74**, 2491 (1995).
- [11] R.D. Williams, *Journal of Physics A: Math. Gen.* **19**, 3211 (1986).
- [12] R.D. Williams, Rutherford Appleton Laboratory Report RAL-85-028 (1985).
- [13] A.G. Kalugin en A.N. Golubyatnikov, *Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics* **223**, 168 (1998).
- [14] Het fase-diagram en de figuren van de verschillende fasen komen uit P. Bolhuis, PhD thesis, AMOLF, 1996. en P. Bolhuis et al., *Journal of Chemical Physics* **106**, 666 (1997).
- [15] J. Nehring en A. Saupe, *Journal of Chemical Physics* **54**, 337 (1971).
- [16] C.W. Oseen, *Transactions of the Faraday Society* **29**, 833 (1933).

- [17] F.C. Frank, *Discussions of the Faraday Society* **25**, 19 (1958).
- [18] S. Itou, K. Tozaki en N. Komatsu, *Journal of Applied Physics* **30**, 1230 (1991).
- [19] V. Taratuta, F. Lonberg en R.B. Meyer, *Physical Review A* **37**, 1831 (1998).
- [20] S.-D. Lee en R.B. Meyer, *Journal of Chemical Physics* **84**, 3443 (1986).
- [21] V. Taratuta, A. Hurd en R.B. Meyer, *Physical Review Letters* **55**, 246 (1985).
- [22] S.-D. Lee en R.B. Meyer, *Physical Review Letters* **61**, 2217 (1988).
- [23] D.B. Dupré en R.W. Duke, *Journal of Chemical Physics* **63**, 143 (1975).
- [24] A.J. Hurd, S. Fraden, F. Lonberg en R.B. Meyer, *Journal de Physique (Paris)* **46**, 905 (1985).
- [25] S. Fraden, A.J. Hurd, R.B. Meyer, M. Cahoon en D.L.D. Casper, *Journal de Physique (Paris) Colloque* **46**, C3-85 (1985).
- [26] P.G. de Gennes en J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon, Oxford (1993).
- [27] T. Odijk, *Liquid Crystals* **1**, 553 (1986).
- [28] T. Sato en A. Teramoto, *Macromolecules* **29**, 4107 (1996).
- [29] G.J. Vroege en T. Odijk, *Journal of Chemical Physics* **87**, 4223 (1987).
- [30] S. Fontanini, G. Barbero en A.M. Figueiredo Neto, *Physical Review E* **53**, 2454 (1996).
- [31] R.D. Polak, G.P. Crawford, B.C. Kostival, J.W. Doane en S. Žumer, *Physical Review E* **49**, R978 (1994).
- [32] W. Chen, T. Sato en A. Teramoto, *Macromolecules* **29**, 4283 (1996).
- [33] A. Rapini en M.J. Papoular, *Journal de Physique (Paris), Colloque* **30**, C4-54 (1969).
- [34] P. van der Schoot, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 8804 (1999).
- [35] W. Chen, T. Sato en A. Teramoto, *Macromolecules* **31**, 6506 (1998).
- [36] W. Chen, T. Sato en A. Teramoto, *Macromolecules* **32**, 1549 (1999).
- [37] W. Chen en D.G. Gray, *Langmuir* **18**, 633 (2002).
- [38] P.S. Drzaic, *Journal of Applied Physics* **60**, 2142 (1986)
- [39] T. Sluckin, *Contemporary Physics* **41**, 37 (2000).

- [40] Figuur gehaald van: <http://www.lci.kent.edu/switch.html>.
- [41] G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie* **34**, 449 (1901)
- [42] De symbolen in de figuur zijn geen datapunten, maar slechts een hulpmiddel om aan te geven waar de verschillende lijnen voor staan.
- [43] P.S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions*, World Scientific, Singapore (1995).
- [44] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, New York (1997).
- [45] A.V. Kaznacheev, M.M. Bogdanov en S.A. Taraskin, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **95**, 57 (2002).
- [46] Figuur gehaald uit: A.S. Sonin, *Colloid Journal* **60**, 129 (1998)
- [47] M.J. Press en A.S. Arrott, *Journal de Physique (Paris) Colloque* **36**, C1-177 (1975).
- [48] G.E. Volovik en O.D. Lavrentovich, *Soviet-JETP* **58**, 1159 (1984)
- [49] M.J. Kurik en O.D. Lavrentovich, *JETP Letters* **35**, 444 (1982)
- [50] M. Abramowitz en I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover, New York (1970).
- [51] De symbolen in de figuur zijn in dit geval datapunten, de lijn door de punten is een interpolatie.
- [52] De symbolen in de figuur zijn in dit geval datapunten, de lijn door de punten is een interpolatie. Merk op dat op de verticale as de logaritme van de absolute waarde van een verschil is uitgezet. Dit verschil kan gelijk aan nul zijn in bepaalde punten, waardoor daar de waarde van de logaritme $-\infty$ is. Omdat we echter niet de werkelijke lijn tekenen, maar een interpolatie van een eindig aantal punten, zal de grafiek niet werkelijk een asymptoot hebben, maar zal er slechts een naar beneden wijzende punt in de grafiek zitten.

Bijlage A

Druppels met een homogeen directorveld

A.1 De vrije energie in een andere vorm

Voordat we de vrije energie voor de drie verschillende klassen van druppels met een homogeen directorveld uitrekenen, zullen we eerst de vrije energie verder uitwerken voor een rotatiesymmetrisch druppeltje met een homogeen directorveld. Nemen we aan dat de z -as de as is waar omheen het druppeltje rotatiesymmetrisch is, dan kunnen we het probleem het beste in cilindercoördinaten (r, ϕ, z) bekijken. Nemen we nu nog aan dat het druppeltje symmetrisch is in het vlak $z = 0$ en dat de druppel convex is, dan kunnen we het grensvlak beschrijven met een functie $z(r)$ waarvoor geldt $z(r) \geq 0$ als $0 \leq r < \epsilon$ en $z(\epsilon) = 0$. Omdat de uiteindelijke uitdrukking voor de vrije energie, gegeven het uniforme directorveld, onafhankelijk is van het volume (zie ook de inleiding) kunnen we $z(0) = 1$ kiezen. Tenslotte voeren we in $\rho = r/\epsilon$ en $\xi(\rho) = z(\epsilon\rho)$, zodat $0 \leq z \leq 1$ en $0 \leq \rho \leq 1$.

Voor het volume $V(\epsilon)$ en de grootte van het grensvlak $S(\epsilon)$ van de druppel geldt dan respectievelijk

$$V(\epsilon) = 4\pi \int_0^\epsilon r z(r) dr = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \xi(\rho) d\rho$$

en

$$S(\epsilon) = 4\pi \int_0^\epsilon r \sqrt{1 + z_r^2(r)} dr = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{1 + \epsilon^{-2} \xi_\rho^2(\rho)} d\rho,$$

waarbij $z_r(r) = dz(r)/dr$ en $\xi_\rho(\rho) = d\xi(\rho)/d\rho$. Voor de anisotrope grensvlakterm $I(\epsilon)$ kunnen we schrijven

$$I(\epsilon) = 4\pi \int_0^\epsilon \frac{r dr}{\sqrt{1 + z_r^2(r)}} = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \frac{\rho d\rho}{\sqrt{1 + \epsilon^{-2} \xi_\rho^2(\rho)}}.$$

Dit is als volgt in te zien. Voor het directorveld \underline{n} geldt $\underline{n} = \underline{e}_z$, terwijl de normaal \underline{q} op het grensvlak gegeven wordt door $\underline{q} = (1 + z_r^2(r))^{-1/2}(\underline{e}_z - z'(r)\underline{e}_r)$. Dan geldt dus $(\underline{n} \cdot \underline{q})^2 = (1 + z_r^2(r))^{-1}$, wat samen met het feit dat $dS = 2\pi r \sqrt{1 + z_r^2(r)} dr$ leidt tot de uitdrukking voor I .

A.2 De klasse van cirkelsnedes

Een cirkelsnede is een kromme die met een rechte lijn van een cirkel is afgesneden. Wordt deze kromme om de lijn gewenteld, dan krijgen we een druppelvorm (zie figuur 2.1). We nemen hier cirkels met middelpunt $(r, z) = (r_0, 0)$, met $r_0 \leq 0$, die gaan door het punt $(0, 1)$. Deze cirkels worden gesneden met de z -as. Voor de cirkelsnede geldt dan $z(r) = \sqrt{1 + 2rr_0 - r^2}$ waarbij $0 \leq r \leq \sqrt{r_0^2 + 1} - r_0$. De inverse slankheidsverhouding ϵ is hier gelijk aan de straal van de druppel op $z = 0$, zodat $r_0 = \frac{1}{2}(\epsilon - \epsilon^{-1})$. Voor $\xi(\rho)$ geldt dan

$$\xi(\rho) = \sqrt{(1 - \rho)(1 + \epsilon^2 \rho)},$$

waarbij nu $0 \leq \rho \leq 1$. Voor de drie integralen $V(\epsilon)$, $S(\epsilon)$ en $I(\epsilon)$ vinden we

$$V(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \xi(\rho) d\rho = \frac{\pi}{6} \left[3 \left(\frac{1 + \epsilon^2}{\epsilon} \right)^2 \left(1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right) - 4 \right],$$

$$S(\epsilon) = 2\pi\epsilon(1 + \epsilon^2) \int_0^1 \frac{\rho}{\xi(\rho)} d\rho = 2\pi \frac{1 + \epsilon^2}{\epsilon} \left[1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right]$$

en

$$I(\epsilon) = \frac{8\pi\epsilon^3}{1 + \epsilon^2} \int_0^1 \rho \xi(\rho) d\rho = \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon^2} V,$$

omdat $2\epsilon\xi(\rho)\sqrt{1 + \epsilon^{-2}\xi^2(\rho)} = 1 + \epsilon^2$. Voor de totale vrije energie vinden we dan

$$\tilde{F}(\epsilon) = \frac{S(\epsilon) + \omega I(\epsilon)}{\tau V^{2/3}(\epsilon)} = \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{1}{c_1(\epsilon)} \left[2 + \omega + \left(\frac{2\epsilon c_1(\epsilon)}{1 + \epsilon^2} \right)^3 \right] \quad (\text{A.1})$$

waarbij $c_1(\epsilon) = (1 + \epsilon^2) (3(1 + \epsilon^2)^2(\epsilon - (1 - \epsilon^2) \arctan \epsilon) - 4\epsilon^3)^{-1/3}$.

A.3 De klasse van parabolen

We snijden een parabool op zijn kant met de z -as (zie figuur 2.1). Daar voor de parabool geldt $(z - z_0)^2 = ar + b$ en omdat de kromme door $(0, \pm 1)$ en $(\epsilon, 0)$ gaat, vinden we $z(r) = \sqrt{1 - \epsilon^{-1}r}$ en dus

$$\xi(\rho) = \sqrt{1 - \rho}.$$

Voor $V(\epsilon)$, $S(\epsilon)$ en $I(\epsilon)$ geldt dan

$$V(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{1-\rho} \, d\rho = \frac{16\pi\epsilon^2}{15},$$

$$S(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{1 + \frac{1}{4\epsilon^2(1-\rho)}} \, d\rho = \pi(8\epsilon^2 - 1)p_1(\epsilon) + \pi(16\epsilon^2 + 1)p_2(\epsilon)$$

en

$$I(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \frac{\rho \, d\rho}{\sqrt{1 + \frac{1}{4\epsilon^2(1-\rho)}}} = \pi(8\epsilon^2 + 3)p_1(\epsilon) - \pi(16\epsilon^2 + 3)p_2(\epsilon),$$

waarbij $p_1(\epsilon) = (8\epsilon)^{-1}\sqrt{1+4\epsilon^2}$ en $p_2(\epsilon) = (16\epsilon^2)^{-1}\operatorname{arcsinh} 2\epsilon$. De totale vrije energie is dan

$$\tilde{F}(\epsilon) = 15 \left(\frac{2\pi\epsilon^2}{15} \right)^{1/3} \left[(1+\omega)p_1(\epsilon) + 2(1-\omega)p_2(\epsilon) - (1-3\omega) \frac{p_1(\epsilon) - p_2(\epsilon)}{8\epsilon^2} \right]. \quad (\text{A.2})$$

A.4 De klasse van ellipsen

Voor de klasse van ellipsen is eenvoudig in te zien dat geldt $\xi(\rho) = \sqrt{1-\rho^2}$. Voor de drie integralen $V(\epsilon)$, $S(\epsilon)$ en $I(\epsilon)$ vinden we nu

$$V(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{1-\rho^2} \, d\rho = \frac{4\pi\epsilon^2}{3},$$

$$S(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{\frac{1 + \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon^2}\rho^2}{1-\rho^2}} \, d\rho = 2\pi\epsilon^2 \left(\frac{\arccos \epsilon}{\epsilon\sqrt{1-\epsilon^2}} + 1 \right)$$

en

$$I(\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{\frac{1-\rho^2}{1 + \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon^2}\rho^2}} \, d\rho = \frac{2\pi\epsilon^4}{1-\epsilon^2} \left(\frac{\arccos \epsilon}{\epsilon\sqrt{1-\epsilon^2}} - 1 \right).$$

De totale vrije energie is dan

$$\tilde{F}(\epsilon) = \left(\frac{9\pi\epsilon^2}{2} \right)^{1/3} \left[(l_1(\epsilon) + 1) + \omega \frac{\epsilon^2}{1-\epsilon^2} (l_1(\epsilon) - 1) \right] \quad (\text{A.3})$$

waarbij $l_1(\epsilon) = (\epsilon\sqrt{1-\epsilon^2})^{-1} \arccos \epsilon$.

A.5 De Wulffconstructie

Met behulp van de Wulffconstructie kan de optimale vorm van een druppel gevonden worden. Wat men bij deze constructie eigenlijk doet is het volgende. Voor elke richting $\underline{\nu} \in S^2$ tekent men een lijn vanuit de oorsprong in die richting. Vervolgens tekent men een vlak loodrecht op de lijn, dat gaat door het punt op de lijn met afstand $\chi(\underline{\nu})$ tot de oorsprong (zie hoofdstuk 2.4 voor een definitie van $\chi(\underline{\nu})$). Dit vlak definieert twee halfruimtes. We beschouwen de halfruimte welke de oorsprong bevat en noemen deze $H_{\underline{\nu}}$. Het gezochte grensvlak S is dan het oppervlak van het volume dat men krijgt wanneer men de doorsnede neemt van alle halfruimtes $H_{\underline{\nu}}$.

In ons geval is $\underline{\nu} = \underline{q}$ de normaal op het grensvlak S . Verder is $\chi(\underline{q}) = 1 + \omega (\underline{n} \cdot \underline{q})^2$; we kunnen hier voor het gemak even τ vergeten, omdat vermenigvuldigen met een constante toch geen invloed heeft op de vorm van het grensvlak. Laten we nu over gaan op bolcoördinaten (r, θ, ϕ) . Dan vinden we, daar \underline{n} in de z -richting wijst, $\chi(\theta) = 1 + \omega \cos^2 \theta$. Omdat in ons geval $\chi(\theta)$ niet afhankelijk van ϕ en even is in θ hoeven we alleen de constructie uit te voeren in het vlak $\phi = 0$, $z \geq 0$. We vinden dan het grensvlak S door de gevonden lijn te spiegelen in het vlak $z = 0$ en vervolgens te roteren om de z -as.

De Wulffconstructie komt er nu op neer dat we voor elke $\theta \in [0, \pi/2]$ een lijn vanaf de oorsprong tekenen die een hoek θ met de z -as maakt. Vervolgens snijden we die lijn loodrecht met een tweede lijn op een afstand $1 + \omega \cos^2 \theta$ van de oorsprong. Deze tweede lijn definieert twee halfvlakken, waarvan er één de oorsprong bevat. De doorsnede van alle halfvlakken die de oorsprong bevatten, definieert dan de druppel.

De lijn die de twee halfvlakken voor een bepaalde waarde van θ scheidt voldoet aan

$$z = z_1(r, \theta) = -r \tan \theta + \frac{1 + \omega \cos^2 \theta}{\cos \theta}.$$

Bij elke waarde van r vinden we dan de bijbehorende waarde van z voor het grensvlak van de druppel door het minimum te nemen van alle waarden z_1 . Voor het grensvlak geldt dus

$$z = z(r) = \min_{\theta \in [0, \frac{\pi}{2}]} z_1(r, \theta).$$

Voor het gemak stellen we even $x = \sin \theta$, dan geldt

$$z_1(r, x) = -\frac{x}{\sqrt{1-x^2}} r + \frac{1 + \omega(1-x^2)}{\sqrt{1-x^2}},$$

met $x \in [0, 1]$. De afgeleide naar x gelijk aan nul stellen levert dan

$$\omega x^3 + (1 - \omega)x - r = 0. \quad (\text{A.4})$$

We hebben nu in principe de oplossing gevonden. Deze luidt

$$z(r) = \frac{1 + \omega(1-x^2) - xr}{\sqrt{1-x^2}}, \quad (\text{A.5})$$

waarbij x een oplossing is van A.4 en $x \in [0, 1]$. We blijven echter nog met een paar vragen zitten. De eerste vraag is of A.4 wel een oplossing x heeft met $0 \leq x \leq 1$ en zo ja, of het er meer dan één kan zijn, of dat het er altijd één is. Het antwoord op het eerste gedeelte van de vraag is bevestigend en dat is als volgt in te zien. De druppel wordt begrensd door de lijn $r = 1$ (dit is de lijn die de twee halfvlakken scheidt voor $\theta = \pi/2$). Dit betekent dat $0 \leq r \leq 1$. Nu is voor $x = 0$ de linkerzijde van A.4 kleiner of gelijk aan 0, terwijl voor $x = 1$ de linkerzijde groter of gelijk aan 0 is. De vergelijking heeft dus één of drie reële wortels tussen $x = 0$ en $x = 1$. Dat het geen drie verschillende kunnen zijn kunnen we als volgt zien. Voor de drie wortels x_1 , x_2 en x_3 van vergelijking A.4 geldt (zie [50], pagina 17) $x_1 + x_2 + x_3 = 0$. Hieruit volgt dat de wortels of alledrie gelijk aan 0 zijn of dat er één negatieve wortel bij is. Het eerste geval levert dus geen drie verschillende wortels. Het tweede geval impliceert dat er slechts één wortel tussen $x = 0$ en $x = 1$ zit, zodat we kunnen concluderen dat vergelijking A.4 één en slechts één oplossing tussen $x = 0$ en $x = 1$ heeft.

Verder kan het zo zijn dat het minimum niet wordt aangenomen in die waarde van x tussen 0 en 1 die oplossing is van vergelijking A.4, maar aan de rand, in $x = 0$ of $x = 1$. We zullen nu even aannemen dat x voor alle r een oplossing is van vergelijking A.4, maar we zullen hier verderop nog op terugkomen.

De volgende vraag is welke waarden r aan mag nemen. Daarvoor gaan we op zoek naar de nulpunten van $z(r)$. Het eerste nulpunt van $z(r)$ dat we tegenkomen voor $r > 0$ noemen we r_0 . De druppelvorm wordt dan bepaald door $z(r)$ met $r \in [0, r_0]$. We weten uit de vorige paragraaf dat $r_0 \leq 1$. Met behulp van A.4 elimineren we r uit A.5. We kunnen dan schrijven

$$z(r) = \sqrt{1 - x^2}(1 + \omega(1 + x^2)).$$

Hieruit zien we dat $z(r)$ een nulpunt heeft voor $x = 1$ en voor $x = \sqrt{-(\omega^{-1} + 1)}$. Dat laatste nulpunt is alleen reëel als $-1 \leq \omega \leq -\frac{1}{2}$. We zullen hier alleen $\omega \geq -1/2$ bekijken. Uit vergelijking A.4 vinden we dan dat $r = 1$ als $x = 1$. We kunnen dus concluderen dat $r_0 = 1$ als $\omega > -\frac{1}{2}$.

De derde vraag die we ons kunnen stellen is of de druppel convex is. Om deze vraag te beantwoorden moet we kijken naar $z_r(r)$. We berekenen $z_r(r)$ met behulp van vergelijking A.5, waarbij we niet moeten vergeten dat x een functie van r is. De afgeleide van x naar r halen we uit vergelijking A.4. Differentiatie van deze vergelijking naar r levert $x_r(r) = (3\omega x^2 + (1 - \omega))^{-1}$. Het resultaat van het nemen van de afgeleide van $z(r)$ naar r is

$$z_r(r) \equiv \frac{dz(r)}{dr} = -\frac{x}{\sqrt{1 - x^2}}. \quad (\text{A.6})$$

We hebben ook hier weer vergelijking A.4 gebruikt om r te elimineren. We zien dus dat $z_r(r) \leq 0$. De functie $z(r)$ neemt dus haar maximum aan in $r = 0$ en de druppel is inderdaad convex.

Laten we nu de slankheidsverhouding $L/D = \epsilon^{-1}$ eens berekenen. Er geldt $\epsilon^{-1} = z(0)/r_0$. Als $r = 0$ dan zien we uit A.4 dat $x = 0$ of $x = \pm\sqrt{\frac{\omega-1}{\omega}}$. De

laatste waarde is alleen reëel als $\omega \geq 1$. We kunnen dus concluderen dat voor $\omega < 1$ $z(0) = 1 + \omega$, zodat $\epsilon^{-1} = 1 + \omega$ als $-\frac{1}{2} \leq \omega \leq 1$. Als $\omega \geq 1$, dan geldt als $x = 0$ dat $z(0) = 1 + \omega$ en als $x = \sqrt{\frac{\omega-1}{\omega}}$ dat $z(0) = 2\sqrt{\omega}$. Als $\omega \geq 1$, dan is $2\sqrt{\omega} < \omega + 1$, zodat $z(0) = 2\sqrt{\omega}$ en dus $\epsilon^{-1} = 2\sqrt{\omega}$. Samenvattend kunnen we concluderen dat voor de slankheidsverhouding van een druppeltje geldt:

$$\epsilon^{-1} = \begin{cases} \omega + 1 & -\frac{1}{2} \leq \omega \leq 1 \\ 2\sqrt{\omega} & \omega \geq 1 \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

We komen nu terug op de bewering dat we in vergelijking A.5 voor x een oplossing van A.4 moeten invullen en niet $x = 0$ of $x = 1$ (tenzij $x = 0$ of $x = 1$ natuurlijk een oplossing is van A.4). Neem even aan dat $r < 1$. Dan geldt $z(r) = 1 + \omega$ als $x = 0$, terwijl $z(r)$ niet bestaat als $x = 1$. We hebben net aangetoond dat $z(r) \leq \omega + 1$ voor alle ω , wanneer we voor x de juiste wortel van vergelijking A.4 nemen, zodat voor $r < 1$ de bewering juist is. Als $r = 1$ dan is $x = 1$ een oplossing van A.4, terwijl voor $x = 0$ weer $z(r) = 1 + \omega$. De bewering was dus inderdaad juist voor alle r .

Tenslotte berekenen we de vrije energie van de druppel. Daarvoor moeten we de volgende integralen berekenen:

$$V = 4\pi \int_0^{r_0} r z(r) dr,$$

$$S = 4\pi \int_0^{r_0} r \sqrt{1 + z_r^2(r)} dr,$$

en

$$I = 4\pi \int_0^{r_0} \frac{r}{\sqrt{1 + z_r^2(r)}} dr.$$

We gaan over op een andere integratievariabele, namelijk x , de eerder gebruikte oplossing van de vergelijking $\omega x^3 + (1 - \omega)x - r = 0$ (zie vergelijking A.4). Deze vergelijking kunnen we gebruiken om r te elimineren uit de integralen. Verder maken we gebruik van de uitdrukking voor $x_r(r) = (3\omega x^2 + (1 - \omega))^{-1}$. Hieruit zien we dat $dr = (3\omega x^2 + (1 - \omega))dx$. Tenslotte hadden we al gevonden dat $z(r) = \sqrt{1 - x^2(1 + \omega(1 + x^2))}$ en $z_r(r) = -x(1 - x^2)^{-1/2}$. Voor de integratiegrenzen geldt dat als $-\frac{1}{2} \leq \omega < 1$ dan $0 \leq x \leq 1$ en als $\omega \geq 1$ dan $\sqrt{(1 - \omega^{-1})} \leq x \leq 1$. Voor de integralen V, S en I vinden we dan

$$V = 4\pi \int_{x(0)}^{x(r_0)} \sqrt{1 - x^2}(\omega x^2 + 1 - \omega)(\omega x^2 + 1 + \omega)(3\omega x^2 + 1 - \omega)x dx,$$

$$S = 4\pi \int_{x(0)}^{x(r_0)} (1 - x^2)^{-1/2}(\omega x^2 + 1 - \omega)(3\omega x^2 + 1 - \omega)x dx$$

en

$$I = 4\pi \int_{x(0)}^{x(r_0)} \sqrt{1 - x^2}(\omega x^2 + 1 - \omega)(3\omega x^2 + 1 - \omega)x dx.$$

Uitrekenen en invullen van de juiste bovengrenzen levert

$$V = \begin{cases} \frac{4\pi}{105}(35 + 35\omega - 7\omega^2 + \omega^3) & -\frac{1}{2} \leq \omega < 1, \\ \frac{32\pi}{15}(\sqrt{\omega} + \frac{1}{7\sqrt{\omega}}) & \omega \geq 1, \end{cases}$$

$$S = \begin{cases} \frac{4\pi}{15}(15 + 10\omega - \omega^2) & -\frac{1}{2} \leq \omega < 1, \\ \frac{16\pi}{3}(\sqrt{\omega} + \frac{1}{5\sqrt{\omega}}) & \omega \geq 1, \end{cases}$$

en

$$I = \begin{cases} \frac{4\pi}{105}(35 - 14\omega + 3\omega^2) & -\frac{1}{2} \leq \omega < 1, \\ \frac{16\pi}{15} \frac{1}{\omega}(\sqrt{\omega} - \frac{1}{7\sqrt{\omega}}) & \omega \geq 1. \end{cases}$$

Voor de totale (geschaalde) vrije energie geldt dan

$$\tilde{F} = \begin{cases} 3(\frac{4\pi}{105}(35 + 35\omega - 7\omega^2 + \omega^3))^{1/3} & -\frac{1}{2} \leq \omega < 1, \\ 3(\frac{32\pi}{15}\sqrt{\omega}(1 + \frac{1}{7\omega}))^{1/3} & \omega \geq 1. \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

De optimale vorm voor de druppel is in dit hoofdstuk via een Wulffconstructie bepaald. Het kan echter ook op een andere manier, namelijk via een variationele minimalisatie. Deze wordt voor de volledigheid in de volgende paragraaf beschreven.

A.6 Variationele minimalisatie

In het voorgaande is gepostuleerd dat de Wulffconstructie de optimale oplossing is voor het probleem. Hier zullen we op twee manieren aantonen dat dit ook werkelijk zo is. Bij de eerste manier doen we een variationele minimalisatie van de vrije energie, waarna we laten zien dat de gevonden oplossing dezelfde is als de oplossing m.b.v de Wulffconstructie. Bij de tweede manier kiezen we een iets andere parametrisatie voor het grensvlak. Vervolgens voeren we weer de minimalisatie uit, waaruit automatisch de Wulffconstructie blijkt te volgen.

Laten we de eerste manier bekijken. Voor de totale vrije energie kunnen we schrijven

$$F[\psi](\epsilon) = 4\pi\epsilon^2 \int_0^1 \rho \sqrt{1 + \psi_\rho^2} d\rho + 4\pi\epsilon^2 \omega \int_0^1 \frac{\rho}{\sqrt{1 + \psi_\rho^2}} d\rho + \lambda \left(V - 4\pi\epsilon^3 \int_0^1 \rho \psi(\rho) d\rho \right).$$

Dit is in feite gewoon de totale vrije energie $F = S + \omega I$ uit paragraaf A.1, waarbij $\psi(\rho) = \epsilon^{-1}\xi(\rho)$ gesteld is en waarbij een Lagrangeparameter λ voor het volume is ingevoerd, omdat dit bij de minimalisatie constant gehouden moet worden. Voor $\psi(\rho)$ geldt $\psi(1) = 0$ en $\psi_\rho^{-1}(1) = 0$. Nu eisen we dat

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{F[\psi + \delta\eta](\epsilon) - F[\psi](\epsilon)}{\delta} = 0,$$

voor alle functies η met $\eta(1) = 0$. Dit leidt dan uiteindelijk tot de vergelijking

$$(1 - s^2\rho^2) - (2\alpha + 3s^2\rho^2)k + (\alpha^2 - 3s^2\rho^2)k^2 - s^2\rho^2k^3 = 0,$$

waarbij $k(\rho) = \psi_\rho^{-2}(\rho)$, $\alpha = \omega - 1$ en $s = \epsilon\lambda$. Maken we gebruik van het feit dat $\psi_\rho^{-1}(1) = 0$, en dus $k(1) = 0$, dan zien we dat $s^2 = 1$ en dus voldoet k aan

$$(1 - \rho^2) - (2\alpha + 3\rho^2)k + (\alpha^2 - 3\rho^2)k^2 - \rho^2k^3 = 0.$$

Deze vergelijking heeft drie oplossingen. We zoeken de oplossing met $k(1) = 0$. Voor de andere twee oplossingen geldt $k(1) \neq 0$, immers, stel maar $\rho = 1$, dan is $k = 0$ een enkelvoudig nulpunt, tenzij $\alpha = -3/2$. Er geldt $\alpha = \omega - 1 \geq -1$ dus dit levert geen problemen op. De keuze uit de drie oplossingen is dus uniek. Na keuze van de juiste oplossing $k(\rho)$ uit de drie oplossingen geldt voor $\psi(\rho)$

$$\psi(\rho) = \int_\rho^1 \frac{1}{\sqrt{k(y)}} dy.$$

Nu laten we zien dat deze oplossing dezelfde is als de oplossing gevonden m.b.v. de Wulffconstructie. Voor de oplossing $z(r)$ van de Wulffconstructie geldt (zie vergelijking A.6)

$$z_r(r) = -\frac{x}{\sqrt{1-x^2}},$$

waarbij x oplossing is van de derdegraads vergelijking

$$\omega x^3 + (1 - \omega)x - r = 0.$$

Uit deze vergelijking volgt dat

$$r^2 = (\alpha + 1)^2 x^6 - 2\alpha(\alpha + 1)x^4 + \alpha^2 x^2,$$

waarbij weer $\alpha = \omega - 1$. Herschrijven we dit een beetje dan is dit equivalent met

$$-r^2(1 - x^2)^3 + (\alpha^2 - 3r^2)x^2(1 - x^2)^2 - (2\alpha + 3r^2)x^4(1 - x^2) + (1 - r^2)x^6 = 0.$$

Deel nu door $(1 - x^2)^3$ en stel $h = z_r^{-2}(r) = x^{-2} - 1$, dan voldoet h aan

$$(1 - r^2) - (2\alpha + 3r^2)h + (\alpha^2 - 3r^2)h^2 - r^2h^3 = 0.$$

h voldoet dus aan dezelfde vergelijking als k . Verder weten we dat $z_r^{-1}(1) = 0$, zodat dus ook $h = k$, oftewel $\psi_\rho(\rho) = z_r(r)$. Hieruit we kunnen concluderen, omdat $\psi(1) = z(1) = 0$, dat de twee oplossingen hetzelfde zijn.

Laten we nu de tweede manier bekijken. Het grensvlak wordt als volgt geparametriseerd: teken de raaklijn aan het grensvlak, door een bepaald punt op dat grensvlak. Zij θ de hoek die de normaal op het grensvlak maakt met de

horizontale as en zij $R(\theta)$ de afstand van de raaklijn tot de oorsprong, dan geldt (zie ook [10])

$$r(\theta) = R(\theta) \cos \theta - R'(\theta) \sin \theta$$

en

$$z(\theta) = R(\theta) \sin \theta + R'(\theta) \cos \theta,$$

waarbij $R'(\theta) = dR(\theta)/d\theta$. Dit is als volgt in te zien. Zij (r_0, z_0) een punt op het grensvlak en stel dat de normaal op het grensvlak een hoek θ met de horizontale as maakt. Dan is de helling van de raaklijn door dat punt $-\cot \theta$. Verder gaat de raaklijn door de punten (r_0, z_0) en $(R(\theta) \cos \theta, R(\theta) \sin \theta)$, zodat geldt $r_0 \cos \theta + z_0 \sin \theta = R(\theta)$. Neem vervolgens de afgeleide naar θ van deze vergelijking, dan krijgen we $-r_0 \sin \theta + z_0 \cos \theta = R'(\theta)$. Uit deze twee vergelijkingen kunnen r_0 en z_0 geëlimineerd worden, wat leidt tot de relaties voor $r(\theta)$ en $z(\theta)$.

Zij $\sigma(\theta)$ de grensvlak-energiedichtheid (dus zowel isotroop als anisotroop), dan geldt in deze parametrisatie voor respectievelijk het volume V , en de grensvlakterm I_S

$$V = \frac{4}{3} \pi \int_0^{\theta_0} (R \cos \theta - R' \sin \theta) R (R + R'') d\theta,$$

$$I_S = 2\pi \int_0^{\theta_0} \sigma(\theta) (R \cos \theta - R' \sin \theta) (R + R'') d\theta,$$

met $R'' = d^2R/d\theta^2$, $\sigma' = d\sigma/d\theta$ en $\sigma'' = d^2\sigma/d\theta^2$. Hierin geldt voor θ_0 dat $r(\theta_0) = 0$, oftewel

$$R(\theta_0) \cos \theta_0 - R'(\theta_0) \sin \theta_0 = 0. \quad (\text{A.9})$$

We kunnen nu weer een minimalisatie uitvoeren, waarbij het volume $V = V_0$ constant gehouden moet worden. Dit leidt tot een Lagrange parameter λ . De te minimaliseren totale vrije energie is dan $F = I_S + \lambda(V_0 - V)$, oftewel

$$F = \frac{2}{3} \pi \int_0^{\theta_0} (3\sigma(\theta) - 2\lambda R) (R \cos \theta - R' \sin \theta) (R + R'') d\theta + \lambda V_0.$$

Minimalisatie geeft de voorwaarde

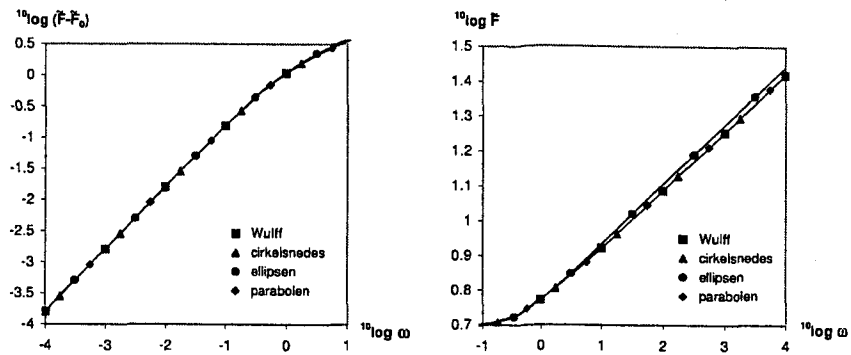
$$0 = \left(\cos \theta \left(\frac{\sigma(\theta)}{\lambda} - R(\theta) \right) - \sin \theta \left(\frac{\sigma'(\theta)}{\lambda} - R'(\theta) \right) \right) + \\ (\cos \theta R(\theta) - \sin \theta R'(\theta)) \left(\frac{\sigma(\theta)}{\lambda} - R(\theta) + \frac{\sigma''(\theta)}{\lambda} - R''(\theta) \right).$$

Alle stoktermen vallen weg omdat voor θ_0 vergelijking A.9 geldt en omdat $R'(0) = 0$. Dit laatste volgt uit het feit dat $z(0) = 0$. De oplossing van deze vergelijking is

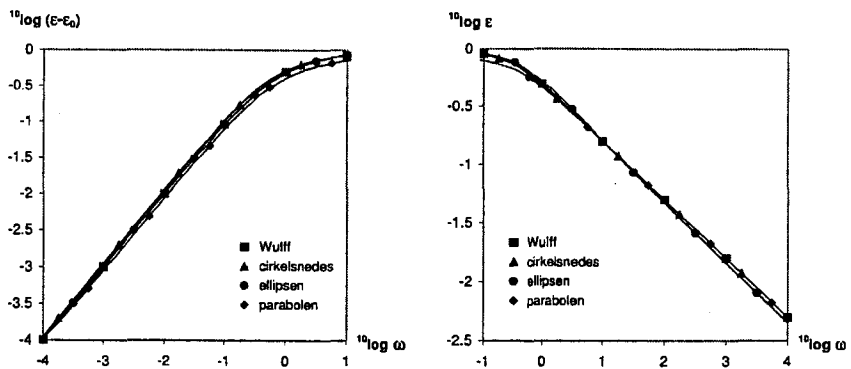
$$R(\theta) = \frac{\sigma(\theta)}{\lambda}$$

en is dus equivalent met de Wulffconstructie.

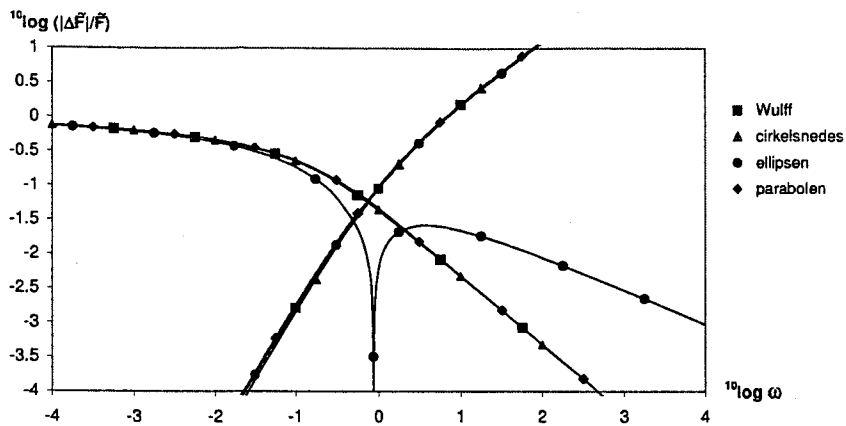
A.7 Asymptotisch gedrag



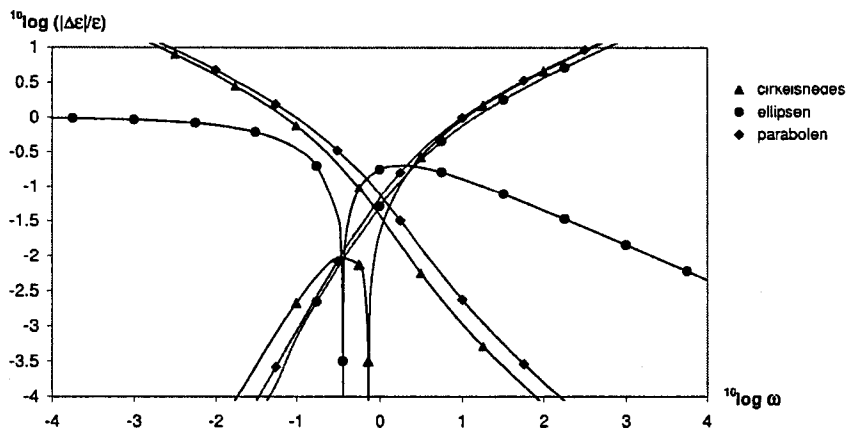
Figuur A.1: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de verschillende vormen als functie van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine ω weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote ω . \tilde{F}_0 is de waarde van \tilde{F} als $\omega = 0$. [42]



Figuur A.2: Asymptotisch gedrag van de inverse slankheidsverhouding van de verschillende vormen als functie van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine ω weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote ω . ϵ_0 is de waarde van ϵ als $\omega = 0$. [42]



Figuur A.3: Relatieve verschil tussen de vrije energie \tilde{F} en de asymptotische benadering \tilde{F}_{as} , gegeven in hoofdstuk 2.7. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{as}$. Voor elke vorm zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $\omega \ll 1$ en de benadering voor $\omega \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. [42]



Figuur A.4: Relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ en de asymptotische benadering ϵ_{as} , gegeven in hoofdstuk 2.7. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{as}$. Voor elke vorm zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $\omega \ll 1$ en de benadering voor $\omega \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Het resultaat voor de Wulffconstructie staat hier niet weergegeven, omdat er voor de slankheidsverhouding van de druppel uit de Wulffconstructie een eenvoudige uitdrukking bestaat. [42]

A.8 De punthoek

De punthoek van een druppel is de hoek die een raaklijn aan het grensvlak in de punt van de druppel maakt met de draaisymmetrie-as van de druppel. Deze hoek is gelijk aan

$$-\arctan z_r^{-1}(0).$$

Met behulp van de resultaten uit de vorige hoofdstukken is de punthoek te bepalen. Voor ellipsen is de punthoek gelijk aan $\pi/2$ voor alle ω , omdat de raaklijn in de punt altijd horizontaal is. Voor parabolen is de punthoek gelijk aan $\arctan 2\epsilon$ en voor cirkelsnedes $\arctan 2\epsilon(1 - \epsilon^2)^{-1}$. In beide gevallen is de punthoek afhankelijk van ω , omdat ϵ van ω zal afhangen. Voor de optimale oplossing, die met behulp van de Wulffconstructie is bepaald, is de punthoek gelijk aan $\pi/2$ voor $\omega \leq 1$ en gelijk aan $\arctan(\omega - 1)^{-1/2}$ voor $\omega > 1$.

Bijlage B

Druppels met een bipolair directorveld

B.1 De vrije energie

Aangezien voor bipolaire druppels het directorveld parallel aan het grensvlak is en dus $(\underline{n} \cdot \underline{q}) = 0$, is de anisotrope bijdrage in de grensvlakterm gelijk aan nul. De K_{13} term is gelijk aan nul, wat eenvoudig aan vergelijking 1.1 te zien is en ook de K_{22} term speelt geen rol, omdat er geen torsie in het directorveld zit. Voor de totale (geschaalde) vrije energie vinden we dus

$$\tilde{F}(\epsilon) = \frac{S(\epsilon)}{V^{2/3}(\epsilon)} + \omega v^{-1/3} \frac{I_{11}(\epsilon) + \gamma_{33} I_{33}(\epsilon) - \gamma_{24} I_{24}(\epsilon)}{V^{1/3}(\epsilon)},$$

waarbij $S(\epsilon)$ en $V(\epsilon)$ de grootte van het grensvlak respectievelijk het volume van de druppel zijn, $v = V\xi^{-3}$ met $\xi = K_{11}/\tau\omega$, $\gamma_{ij} = K_{ij}/K_{11}$ en

$$I_{11}(\epsilon) \equiv \frac{1}{2} \int_V (\operatorname{div} \underline{n})^2 dV,$$

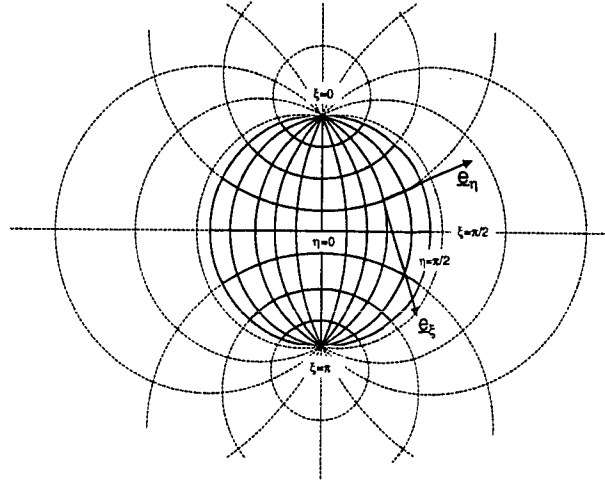
$$I_{33}(\epsilon) \equiv \frac{1}{2} \int_V (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})^2 dV,$$

$$I_{24}(\epsilon) \equiv \int_V \operatorname{div} (\underline{n} \operatorname{div} \underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n}) dV.$$

B.2 De klasse van cirkelsnedes

Het grensvlak van de druppel wordt bepaald door een cirkelsnede en het directorveld is evenwijdig aan cirkelsnedes door de twee punten van de druppel (zie figuur 3.3 in hoofdstuk 3.3). Een handig coördinatenstelsel is in dit geval het stelsel van de bisferische coördinaten (ξ, η, ϕ) . De relaties $r = \sin \eta \sin \xi / Z$

en $z = \cos \xi / Z$, waarbij $Z = 1 + \cos \eta \sin \xi$, geven het verband weer tussen dit stelsel en het stelsel van cilindercoördinaten (r, ϕ, z) . De hoek ϕ is in beide stelsels hetzelfde. In het (r, z) -vlak zijn krommen van constante ξ cirkels met middelpunt $(0, 1/\cos \xi)$ en straal $\tan \xi \sqrt{1 + \cos^2 \xi}$ en krommen met constante η zijn cirkels die door de punten $(0, \pm 1)$ gaan (zie figuur B.1). Het directorveld



Figuur B.1: Het bisferische coördinatenstelsel. Cirkels met $\eta = \text{const}$ hebben hun middelpunt op de horizontale as (de lijn $\xi = \pi/2$) en cirkels met $\xi = \text{const}$ hebben hun middelpunt op de verticale as (de lijn $\eta = 0$). De polen zijn de punten $\xi = 0$ en $\xi = \pi$. Verder is $0 \leq \xi \leq \pi$ en $0 \leq \eta \leq \pi/2$.

is dus gericht in de \underline{e}_ξ -richting en verder wordt de druppelvorm bepaald door $0 \leq \xi \leq \pi$, $0 \leq \eta \leq \eta_0$ en $-\pi < \phi \leq \pi$. Gebruik makend van het feit dat $\underline{n} = \underline{e}_\xi$ en $h_\xi = |\partial \underline{x} / \partial \xi| = 1/Z$, $h_\eta = \sin \xi / Z$ en $h_\phi = \sin \eta \sin \xi / Z$ vinden we

$$\text{div} \underline{n} = 2 \cot \xi,$$

en

$$\text{rot} \underline{n} = (0, 0, -\sin \eta).$$

Dit betekent dat

$$(\text{div} \underline{n})^2 = 4 \cot^2 \xi,$$

$$(\underline{n} \times \text{rot} \underline{n})^2 = \sin^2 \eta,$$

en

$$\text{div}(\underline{n} \text{div} \underline{n} + \underline{n} \times \text{rot} \underline{n}) = 2 \cot^2 \xi.$$

Voor I_{11} , I_{33} , en I_{24} vinden we dan

$$I_{11}(\eta_0) = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\eta_0} \int_0^\pi 4 \cot^2 \xi h_\xi h_\eta h_\phi d\xi d\eta d\phi = 4\pi(1 - \eta_0 \cot \eta_0).$$

Op dezelfde manier vinden we

$$I_{33}(\eta_0) = \pi(3 - 3\eta_0 \cot \eta_0 - \eta_0^2)$$

en

$$I_{24}(\eta_0) = I_{11}(\eta_0) = 4\pi(1 - \eta_0 \cot \eta_0).$$

Verder zijn we geïnteresseerd in de grootte van het grensvlak S en het volume V

$$V(\eta_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\eta_0} \int_0^\pi h_\xi h_\eta h_\phi d\xi d\eta d\phi = \frac{2\pi}{3} \left[\frac{3(1 - \eta_0 \cot \eta_0)}{\sin^2 \eta_0} - 1 \right]$$

en

$$S(\eta_0) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi h_\xi h_\phi d\xi d\phi = 4\pi \left[\frac{1 - \eta_0 \cot \eta_0}{\sin \eta_0} \right].$$

Voordat we nu de uitdrukking voor de totale energie opschrijven, zullen we eerst overgaan op een andere parameter dan η_0 , namelijk ϵ , de inverse van de slankheidsverhouding van het druppeltje. Omdat voor het druppeltje geldt $-1 \leq z \leq 1$ is de inverse slankheidsverhouding gelijk aan de straal van het druppeltje op $z = 0$. Als $z = 0$ dan is $\xi = \pi/2$, zodat $Z = 1 + \cos \eta_0$ en dus $\epsilon = \sin \eta_0 / 1 + \cos \eta_0 = \tan(\eta_0/2)$. Hieruit volgt dat

$$\sin \eta_0 = \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon^2}$$

en

$$\cos \eta_0 = \frac{1 - \epsilon^2}{1 + \epsilon^2}.$$

Na de transformatie zien de resultaten er als volgt uit:

$$I_{11}(\epsilon) = 4\pi \left(1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right),$$

$$I_{33}(\epsilon) = \pi \left(3 - 3 \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon - 4 \arctan^2 \epsilon \right),$$

$$V(\epsilon) = \frac{\pi}{6} \left[3 \left(\frac{1 + \epsilon^2}{\epsilon} \right)^2 \left(1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right) - 4 \right]$$

en

$$S(\epsilon) = 2\pi \frac{1 + \epsilon^2}{\epsilon} \left[1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right].$$

We zien dat de resultaten voor V en S overeenkomen met die uit hoofdstuk A.2.

Voor de totale vrije energie kunnen we dan tenslotte schrijven

$$\tilde{F}(\epsilon) = \tilde{F}_B(\epsilon) + \tilde{F}_S(\epsilon)$$

met

$$\tilde{F}_B(\epsilon) = 8\pi\omega v^{-1/3} c_3(\epsilon) \left(\left(1 + \frac{3}{4} \gamma_{33} + \gamma_{24} \right) c_2(\epsilon) - \gamma_{33} \epsilon \arctan^2 \epsilon \right) \quad (\text{B.1})$$

en

$$\tilde{F}_S(\epsilon) = 8\pi(1 + \epsilon^2)c_2(\epsilon)c_3^2(\epsilon), \quad (\text{B.2})$$

waarbij

$$c_2(\epsilon) = \epsilon - (1 - \epsilon^2) \arctan \epsilon$$

en

$$c_3(\epsilon) = (3/4\pi)^{1/3} (3(1 + \epsilon^2)^2 c_2(\epsilon) - 4\epsilon^3)^{-1/3}.$$

B.3 De klasse van parabolen

Bij de klasse van parabolen wordt de druppelvorm bepaald door een parabool en het directorveld in de druppel is parallel aan parabolen die door beide punten van de druppel gaan (zie figuur 3.3 in hoofdstuk 3.3). Het grensvlak van de parabool wordt gedefinieerd door de functie $z(r) = \sqrt{1 - r/\epsilon}$ (zie hoofdstuk A.3). De familie van parabolen die het directorveld definiëren voldoen dan aan $z_\alpha(r) = \sqrt{1 - r/\alpha\epsilon}$ met $0 \leq r \leq \alpha\epsilon$ en $0 \leq \alpha \leq 1$. Voor het directorveld geldt dan (in cilindercoördinaten)

$$\underline{n} = \frac{1}{N}(-2zr\underline{e}_r + (1 - z^2)\underline{e}_z)$$

waarbij $N = \sqrt{4z^2r^2 + (1 - z^2)^2}$. Dit betekent dat

$$\text{div}\underline{n} = -\frac{4z}{N} \left(1 + \frac{r^2(1 - z^2)}{N^2} \right)$$

en

$$\text{rot}\underline{n} = \frac{1}{N^3}(0, -2r(1 - z^2)^2, 0),$$

zodat

$$(\text{div}\underline{n})^2 = \frac{16z^2}{N^2} \left(1 + \frac{r^2(1 - z^2)}{N^2} \right)^2,$$

$$(\underline{n} \times \text{rot}\underline{n})^2 = \frac{4r^2(1 - z^2)^4}{N^6},$$

en

$$\text{div}(\underline{n}\text{div}\underline{n} + \underline{n} \times \text{rot}\underline{n}) = \frac{8z^2}{N^2} \left(1 + \frac{2r^2(1 - z^2)}{N^2} \right).$$

Voor I_{11} , I_{33} en I_{24} geldt dan

$$I_{11}(\epsilon) = \frac{\pi}{96\epsilon} (141 + 312\epsilon^2 + 16\epsilon^4) \arctan 2\epsilon - \frac{\pi}{48} (141 - 4\epsilon^2 - 32 \log(1 + 4\epsilon^2)),$$

$$I_{33}(\epsilon) = \frac{\pi}{16} (3 + 4\epsilon^2) - \frac{\pi}{32\epsilon} (3 + 8\epsilon^2 - 16\epsilon^4) \arctan 2\epsilon,$$

en

$$I_{24}(\epsilon) = \frac{\pi}{\epsilon} (1 + 4\epsilon^2) \arctan 2\epsilon - 2\pi.$$

In hoofdstuk A.3 hebben we al gezien dat voor het parabolisch profiel

$$V(\epsilon) = \frac{16\pi\epsilon^2}{15}$$

en

$$S(\epsilon) = \frac{\pi}{8\epsilon}(8\epsilon^2 - 1)\sqrt{1 + 4\epsilon^2} + \frac{\pi}{16\epsilon^2}(1 + 16\epsilon^2)\operatorname{arcsinh}2\epsilon,$$

zodat we voor de totale vrije energie kunnen schrijven

$$\tilde{F}(\epsilon) = \tilde{F}_B(\epsilon) + \tilde{F}_S(\epsilon),$$

waarbij

$$\tilde{F}_B(\epsilon) = \frac{5\omega\nu^{-1/3}}{2\epsilon^2} \left(\frac{2\pi\epsilon^2}{15} \right)^{2/3} \left[\frac{1}{64\epsilon} p_3(\epsilon) \arctan 2\epsilon - \frac{1}{32} p_4(\epsilon) + \log(1 + 4\epsilon^2) \right] \quad (\text{B.3})$$

met

$$p_3(\epsilon) = (141 - 9\gamma_{33} + 96\gamma_{24}) + 8(39 - 3\gamma_{33} + 48\gamma_{24})\epsilon^2 + 16(1 + 3\gamma_{33})\epsilon^4,$$

$$p_4(\epsilon) = (141 - 9\gamma_{33} + 96\gamma_{24}) - 4(1 + 3\gamma_{33})\epsilon^2$$

en

$$\tilde{F}_S(\epsilon) = 15 \left(\frac{2\pi\epsilon^2}{15} \right)^{1/3} \left(\left(1 - \frac{1}{8\epsilon^2} \right) p_1(\epsilon) + \left(2 + \frac{1}{8\epsilon^2} \right) p_2(\epsilon) \right), \quad (\text{B.4})$$

waarbij $p_1(\epsilon) = (8\epsilon)^{-1}\sqrt{1 + 4\epsilon^2}$ en $p_2(\epsilon) = (16\epsilon^2)^{-1}\operatorname{arcsinh}2\epsilon$.

B.4 De klasse van ellipsen

In de klasse van ellipsen wordt de vorm van de druppel bepaald door een ellips. Het directorveld is evenwijdig aan ellipsen die raken aan de twee punten van de druppel (zie figuur 3.3 in hoofdstuk 3.3). Het grensvlak van de druppel wordt gedefinieerd door de functie $z(r) = \sqrt{1 - (r/\epsilon)^2}$ (zie hoofdstuk A.4). De familie van ellipsen die het directorveld definiëren voldoen dan aan $z_\alpha(r) = \sqrt{1 - (r/\alpha\epsilon)^2}$ met $0 \leq r \leq \alpha\epsilon$ en $0 \leq \alpha \leq 1$. Voor het directorveld geldt dan (in cilindercoördinaten)

$$\underline{n}(r, z) = \frac{1}{N}(-rz\underline{e}_r + (1 - z^2)\underline{e}_z),$$

waarbij $N = \sqrt{r^2z^2 + (1 - z^2)^2}$. Dit betekent dat

$$\operatorname{div}\underline{n} = -z \left(\frac{2}{N} + \frac{r^2}{N^3} \right)$$

en

$$\operatorname{rot}\underline{n} = \left(0, \frac{-r(1 - z^2)}{N^3}, 0 \right),$$

zodat

$$\underline{n} \times \text{rot} \underline{n} = \frac{r(1-z^2)}{N^4} (1-z^2, 0, zr),$$

$$(\underline{n} \times \text{rot} \underline{n})^2 = \left(\frac{r(1-z^2)}{N^3} \right)^2$$

en

$$\text{div}(\underline{n} \text{div} \underline{n} + \underline{n} \times \text{rot} \underline{n}) = \frac{2z^2}{N^2} \left(1 + \frac{r^2}{N^2} \right).$$

Voor de drie integralen I_{11} , I_{33} en I_{24} vinden we dan

$$I_{11}(\epsilon) = \frac{\pi}{12} \left(\epsilon^2 + 8 \log 2 - 8 \log \epsilon + \frac{\text{arcsech } \epsilon}{\sqrt{1-\epsilon^2}} [\epsilon^4 + 52\epsilon^2 - 8] \right)$$

$$I_{33}(\epsilon) = \frac{\pi}{4} \epsilon^2 \left(1 + \epsilon^2 \frac{\text{arcsech } \epsilon}{\sqrt{1-\epsilon^2}} \right)$$

en

$$I_{24}(\epsilon) = 4\pi \epsilon^2 \frac{\text{arcsech } \epsilon}{\sqrt{1-\epsilon^2}}$$

In hoofdstuk A.4 hebben we al gezien dat voor elliptische druppels

$$V(\epsilon) = \frac{4\pi \epsilon^2}{3}$$

en

$$S(\epsilon) = 2\pi \epsilon^2 \left(\frac{\arccos \epsilon}{\epsilon \sqrt{1-\epsilon^2}} + 1 \right)$$

zodat we voor de totale vrije energie kunnen schrijven

$$\tilde{F}(\epsilon) = \tilde{F}_B(\epsilon) + \tilde{F}_S(\epsilon)$$

waarbij

$$\tilde{F}_B(\epsilon) = \frac{\omega v^{-1/3}}{12\epsilon^2} \left(\frac{9\pi\epsilon^2}{2} \right)^{2/3} \left(l_2(\epsilon) + l_3(\epsilon) \frac{\text{arcsech } \epsilon}{\sqrt{1-\epsilon^2}} \right) \quad (\text{B.5})$$

met

$$l_2(\epsilon) = (1 + 3\gamma_{33})\epsilon^2 - 8 \log \epsilon / 2$$

$$l_3(\epsilon) = (1 + 3\gamma_{33})\epsilon^4 + 4(13 + 3\gamma_{24})\epsilon^2 - 8$$

en

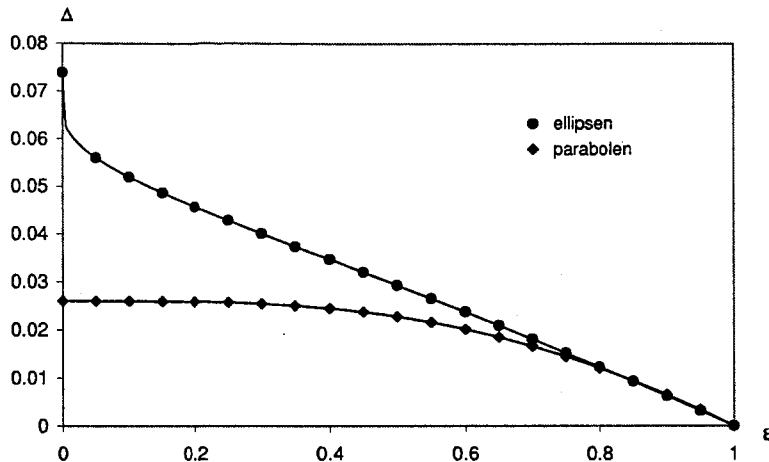
$$\tilde{F}_S(\epsilon) = \left(\frac{9\pi\epsilon^2}{2} \right)^{1/3} \left(1 + \frac{\arccos \epsilon}{\epsilon \sqrt{1-\epsilon^2}} \right). \quad (\text{B.6})$$

B.5 De K_{24} -term

Voor de cirkelsnedes is de bijdrage van de K_{24} -term van exact dezelfde vorm als die van de K_{11} -term (zie bijlage B.2). Voor de klasse van parabolen en de klasse van ellipsen is dit niet zo, maar de afwijking is klein. In figuur B.2 is de relatieve afwijking Δ geschaald met de waarde op $\epsilon = 1$ voor de twee klassen uitgezet. Er geldt

$$\Delta = \frac{I_{24}(\epsilon)I_{11}(1)}{I_{11}(\epsilon)I_{24}(1)} - 1,$$

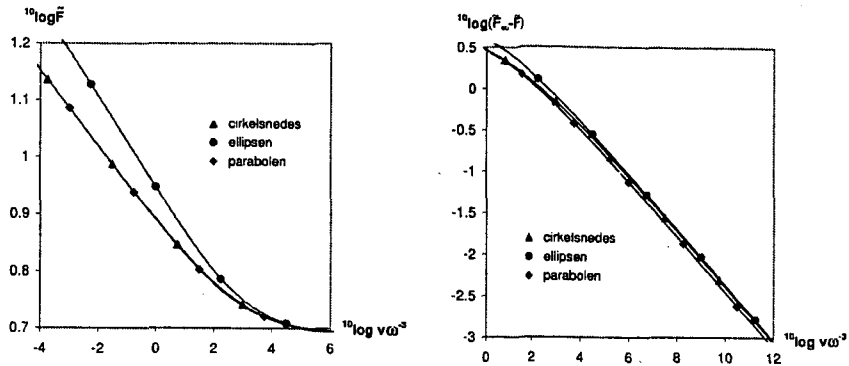
waarbij I_{ij} gedefinieerd is in hoofdstuk B.1. We kunnen dus de K_{24} -term ver-



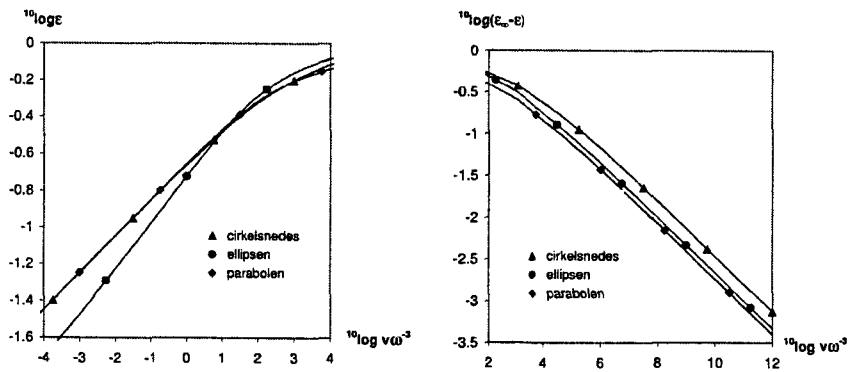
Figuur B.2: Relatief verschil tussen de K_{24} -term en de K_{11} -term, geschaald op de waarde op $\epsilon = 1$. [42]

geten en in plaats daarvan K_{11} herschalen. Voor de cirkelsnedes kunnen we gewoon stellen $K_{11} = K_{11} - K_{24}$, wat exact is voor alle waarden van ϵ . Voor de parabolen en ellipsen stellen we $K_{11} = K_{11} - a_0 K_{24}$, waarbij a_0 de verhouding I_{24}/I_{11} is. Voor de parabolen is $a_0 \approx 0.975$ en voor de ellipsen is $a_0 \approx 0.931$. Dit is een benadering, maar deze benadering zal weinig invloed hebben op de uiteindelijke vorm van de druppel.

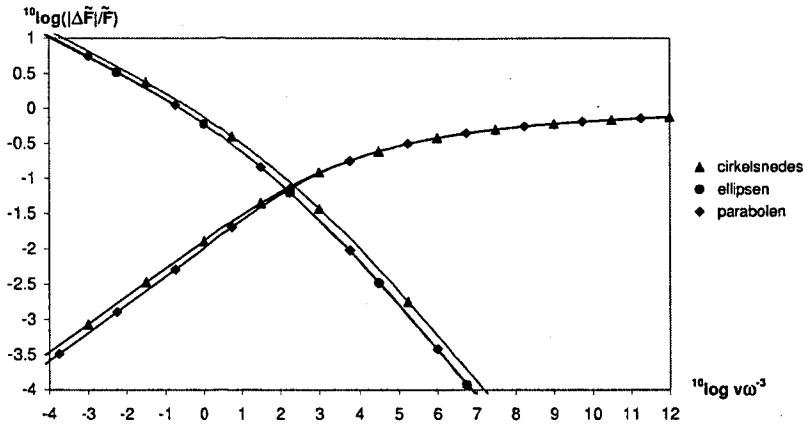
B.6 Asymptotisch gedrag



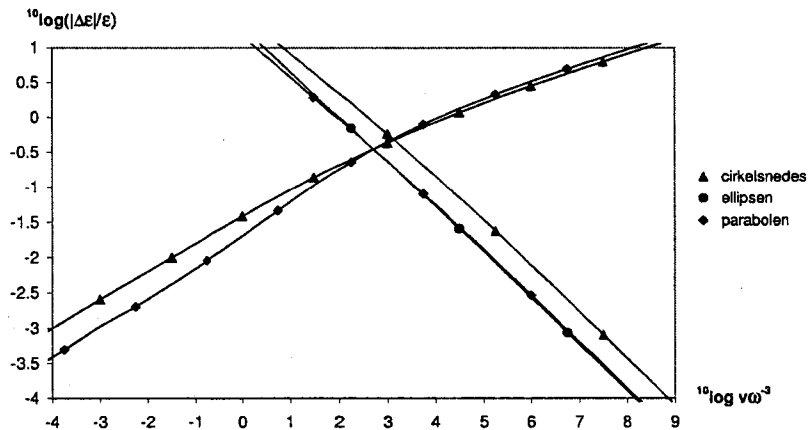
Figuur B.3: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 1$ als functie van $v\omega^{-3}$. In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine $v\omega^{-3}$ weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote $v\omega^{-3}$. \bar{F}_∞ is de waarde van \bar{F} als $v\omega^{-3} \rightarrow \infty$. [42]



Figuur B.4: Asymptotisch gedrag van de inverse slankheidsverhouding van de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 1$ als functie van $v\omega^{-3}$. In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine $v\omega^{-3}$ weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote $v\omega^{-3}$. ϵ_∞ is de waarde van ϵ als $v\omega^{-3} \rightarrow \infty$. [42]

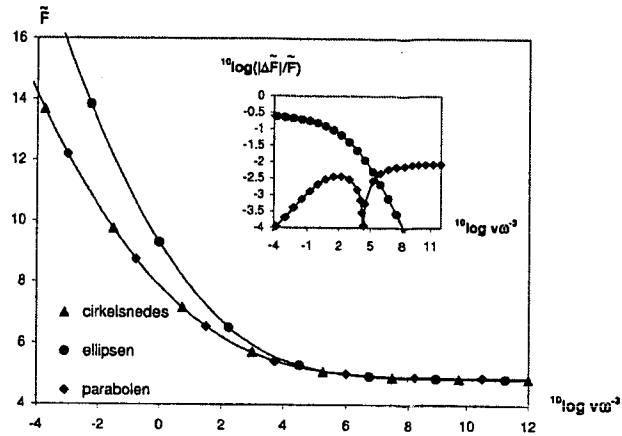


Figuur B.5: Relatieve verschil tussen de vrije energie \tilde{F} en de asymptotische benadering \tilde{F}_{as} , gegeven in hoofdstuk 2.7 en 3.6 voor $\gamma_{33} = 1$. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{as}$. Voor elke vorm zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $\nu\omega^{-3} \ll 1$ en de benadering voor $\nu\omega^{-3} \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. [42]

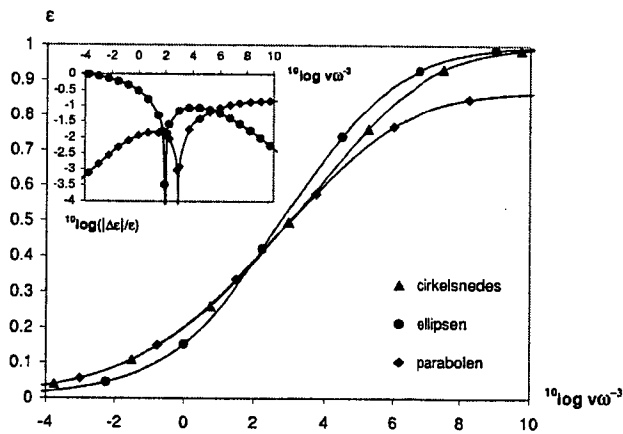


Figuur B.6: Relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ en de asymptotische benadering ϵ_{as} , gegeven in hoofdstuk 2.7 en 3.6 voor $\gamma_{33} = 1$. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{as}$. Voor elke vorm zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $\nu\omega^{-3} \ll 1$ en de benadering voor $\nu\omega^{-3} \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Het resultaat voor de Wulffconstructie staat hier niet weergegeven, omdat er voor de slankheidsverhouding van de druppel uit de Wulffconstructie een eenvoudige uitdrukking bestaat. [42]

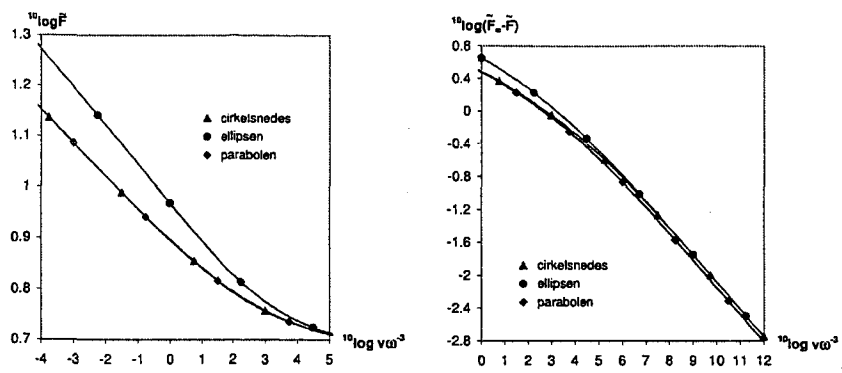
B.7 Resultaten voor $\gamma_{33} = 10$



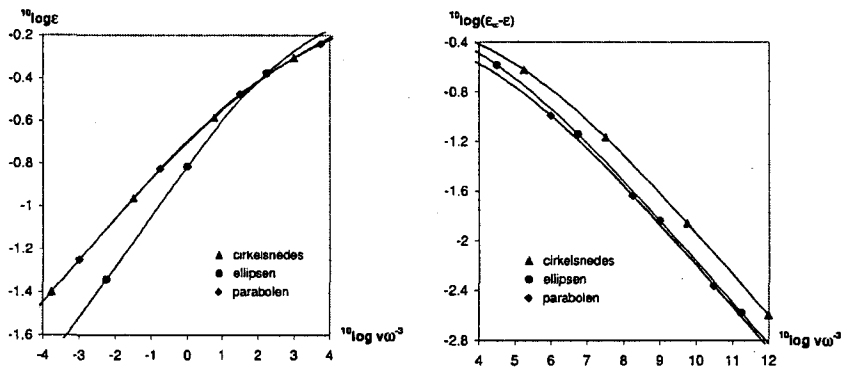
Figuur B.7: Verband tussen de vrije energie \tilde{F} en de parameter $v\omega^{-3}$ voor de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 10$. Inzet: relatieve verschil tussen de vrije energie (\tilde{F}) van de verschillende vormen en de vrije energie van de cirkelsnedes ($\tilde{F}_{\text{cirkelsnede}}$) als functie van $v\omega^{-3}$. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{\text{cirkelsnede}}$. [42]



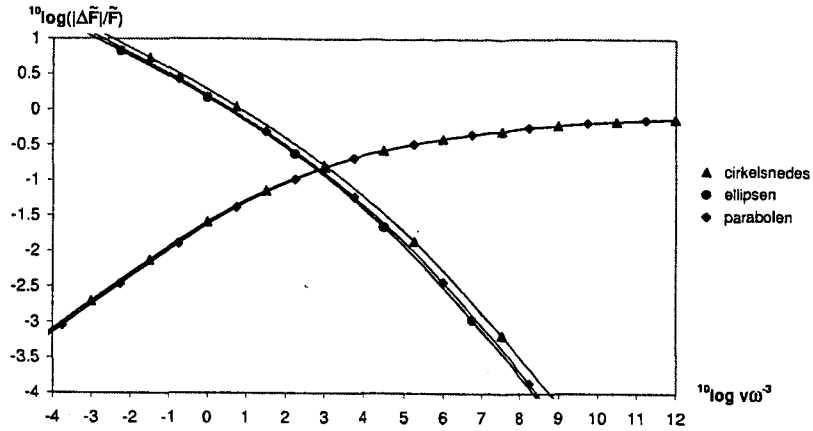
Figuur B.8: Verband tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel en de parameter $v\omega^{-3}$ voor de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 10$. Inzet: relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding (ϵ) van de verschillende vormen en de inverse slankheidsverhouding van de cirkelsnedes ($\epsilon_{\text{cirkelsnede}}$) als functie van $v\omega^{-3}$. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{\text{cirkelsnede}}$. [42]



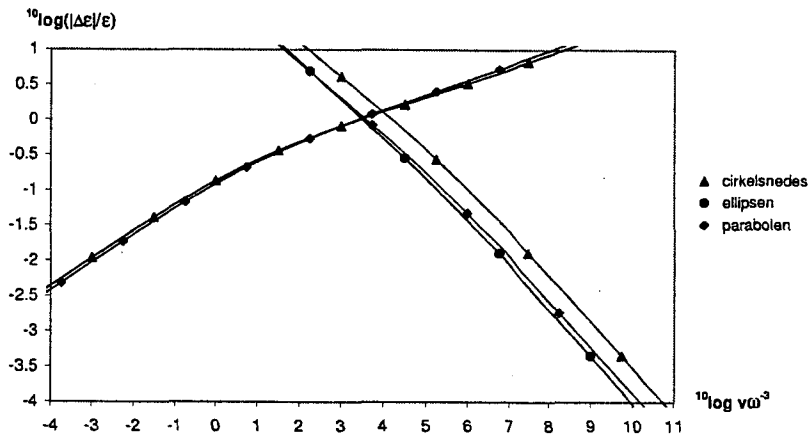
Figuur B.9: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 10$ als functie van $v\omega^{-3}$. In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine $v\omega^{-3}$ weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote $v\omega^{-3}$. \tilde{F}_∞ is de waarde van F als $v\omega^{-3} \rightarrow \infty$. [42]



Figuur B.10: Asymptotisch gedrag van de inverse slankheidsverhouding van de verschillende vormen voor $\gamma_{33} = 10$ als functie van $v\omega^{-3}$. In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine $v\omega^{-3}$ weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote $v\omega^{-3}$. $\tilde{\epsilon}_\infty$ is de waarde van ϵ als $v\omega^{-3} \rightarrow \infty$. [42]



Figuur B.11: Relatieve verschil tussen de vrije energie \tilde{F} en de asymptotische benadering \tilde{F}_{as} , gegeven in hoofdstuk 2.7 en 3.6 voor $\gamma_{33} = 10$. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{as}$. Voor elke vorm zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $\nu\omega^{-3} \ll 1$ en de benadering voor $\nu\omega^{-3} \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. [42]



Figuur B.12: Relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ en de asymptotische benadering ϵ_{as} , gegeven in hoofdstuk 2.7 en 3.6 voor $\gamma_{33} = 10$. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{as}$. Voor elke vorm zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $\nu\omega^{-3} \ll 1$ en de benadering voor $\nu\omega^{-3} \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Het resultaat voor de Wulffconstructie staat hier niet weergegeven, omdat er voor de slankheidsverhouding van de druppel uit de Wulffconstructie een eenvoudige uitdrukking bestaat. [42]

Bijlage C

Druppels met een intermediair directorveld

C.1 Inleiding

We berekenen hier de vrije energie voor een druppeltje waarvan het grensvlak wordt bepaald door een cirkelsnede en waarbij het directorveld evenwijdig is aan cirkelsnedes door de twee virtuele defecten (zie figuur 4.1).

De uiteindelijke vrije energie van de druppel is zo geschaald dat zij onafhankelijk van het volume is. Dit betekent dat we het volume van de druppel waar we de vrije energie voor uitrekenen vrij kunnen kiezen en vervolgens de uitkomst op de juiste manier kunnen schalen met het volume. We kiezen hier voor het gemak de afstand tussen de twee punten van de druppel gelijk aan 2 (in feite schalen we dus alle afstanden op de afstand tussen het midden van de druppel en een punt).

Om van een bepaalde (dimensieloze) uitdrukking de juiste (dimensiedragende) vorm terug te krijgen moet men het volgende doen. Vervang \tilde{R} door \tilde{R}/R , r door r/R en z door z/R . Bekijk vervolgens welke dimensie de uitdrukking zou moeten hebben en vermenigvuldig de hele uitdrukking met een macht van R , zodanig dat de dimensie klopt. Dan blijft de dimensiedragende uitdrukking over, waarbij $2R$ de afstand tussen de twee punten van de druppel is en $2\tilde{R}$ de afstand tussen de twee virtuele defecten.

C.2 De vrije energie

In de vrije energie speelt de K_{22} -term geen rol, omdat er geen torsie in het directorveld zit. Voor de totale (geschaalde) vrije energie vinden we dus

$$\begin{aligned}\tilde{F}(\epsilon, k) &= V^{-2/3}(\epsilon) (S(\epsilon) + \omega I(\epsilon, k)) + \omega v^{-1/3} V^{-1/3}(\epsilon) \times \\ &\quad (I_{11}(\epsilon, k) + \gamma_{33} I_{33}(\epsilon, k) - \gamma_{24} I_{24}(\epsilon, k) + \gamma_{13} I_{13}(\epsilon, k)),\end{aligned}$$

waarbij $S(\epsilon)$ en $V(\epsilon)$ de grootte van het grensvlak respectievelijk het volume van de druppel zijn, $v = V\xi^{-3}$ met $\xi = K_{11}/\tau\omega$, $\gamma_{ij} = K_{ij}/K_{11}$ en

$$I(\epsilon, k) \equiv \int_S (\underline{n} \cdot \underline{q})^2 dS,$$

$$I_{11}(\epsilon, k) \equiv \frac{1}{2} \int_V (\operatorname{div} \underline{n})^2 dV,$$

$$I_{33}(\epsilon, k) \equiv \frac{1}{2} \int_V (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})^2 dV,$$

$$I_{24}(\epsilon, k) \equiv \int_V \operatorname{div} (\underline{n} \operatorname{div} \underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n}) dV,$$

$$I_{13}(\epsilon, k) \equiv \int_V \operatorname{div} (\underline{n} \operatorname{div} \underline{n}) dV.$$

Verder is ϵ de inverse slankheidsverhouding, $k = 1/\tilde{R}$ is de reciproke (dimensie-loze) afstand van de virtuele defecten tot het midden van de druppel, \underline{n} is het directorveld en \underline{q} is de normaal op het grensvlak van de druppel.

Net als in bijlage B.2 doen we hier de berekeningen in bisferische coördinaten. Het grensvlak van de druppel wordt gegeven door $0 \leq \phi < 2\pi$, $0 \leq \xi \leq \pi$ en $\eta = \eta_0 = 2 \arctan \epsilon$, terwijl het volume wordt gegeven door $0 \leq \phi < 2\pi$, $0 \leq \xi \leq \pi$ en $0 \leq \eta \leq \eta_0$. Voor de normaal op het grensvlak geldt $\underline{q} = \underline{e}_\eta$. Het vinden van een uitdrukking voor het directorveld is wat lastiger. Wat men kan doen is het berekenen van het directorveld in bisferische coördinaten, waarna alle (scalaire) uitdrukkingen die afhangen van het directorveld berekend kunnen worden. Het blijkt echter makkelijker te zijn om het directorveld in cilindercoördinaten te bepalen, vervolgens alle (scalaire) uitdrukkingen te berekenen en deze tenslotte te transformeren naar bisferische coördinaten.

Een uitdrukking voor het volume en het de grootte van het grensvlak hebben we al uit bijlage B.2, namelijk

$$V(\epsilon) = \frac{\pi}{6} \left[3 \left(\frac{1 + \epsilon^2}{\epsilon} \right)^2 \left(1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right) - 4 \right]$$

en

$$S(\epsilon) = 2\pi \frac{1 + \epsilon^2}{\epsilon} \left[1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right].$$

Laten we nu de elastische termen bekijken. We weten dat het directorveld raakt aan de omwentelingslichamen van de cirkelsnedes door de punten $(r, z) = (0, \pm \tilde{R})$. Voor een cirkelsnede door de punten $(r, z) = (0, \pm \tilde{R})$ geldt dat $z^2 + (r - r_0)^2 = \tilde{R}^2 + r_0^2$ en de raaklijn aan die cirkelsnede is $(1 + z_r^2(r))^{-1/2} (\underline{e}_r + z_r(r) \underline{e}_z)$. Voor het directorveld geldt dan

$$\underline{n}(r, z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \left(2rz \underline{e}_r + (z^2 - r^2 - \tilde{R}^2) \underline{e}_z \right), \quad (\text{C.1})$$

waarbij $N = (z^2 + r^2 - \tilde{R}^2)^2 + 4r^2\tilde{R}^2$. We vinden dan (in cilindercoördinaten)

$$(\operatorname{div}\underline{n})^2 = \frac{16z^2}{N},$$

$$(\underline{n} \times \operatorname{rot}\underline{n})^2 = \frac{4r^2}{N},$$

$$\operatorname{div}(\underline{n}\operatorname{div}\underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot}\underline{n}) = \frac{1}{2}(\operatorname{div}\underline{n})^2 = \frac{8z^2}{N}$$

en

$$\operatorname{div}(\underline{n}\operatorname{div}\underline{n}) = \frac{4(3z^2 - r^2 - \tilde{R}^2)}{N}.$$

Omschrijven van deze termen naar bisferische coördinaten levert

$$(\operatorname{div}\underline{n})^2 = \frac{4k^4 \cos^2 \xi}{N_1},$$

$$(\underline{n} \times \operatorname{rot}\underline{n})^2 = \frac{k^4 \sin^2 \xi \sin^2 \eta}{N_1},$$

$$\operatorname{div}(\underline{n}\operatorname{div}\underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot}\underline{n}) = \frac{2k^4 \cos^2 \xi}{N_1}$$

en

$$\operatorname{div}(\underline{n}\operatorname{div}\underline{n}) = \frac{k^2(3k^2 \cos^2 \xi - k^2 \sin^2 \xi \sin^2 \eta - Z^2)}{N_1},$$

waarin $N_1 = (k^2 \sin \xi \cos \eta + Z(1 - k^2)/2)^2 + k^2 \sin^2 \xi \sin^2 \eta$ en $k = 1/\tilde{R}$. De reden dat de parameter k wordt ingevoerd is dat $1 \leq \tilde{R} < \infty$, terwijl $0 \leq k \leq 1$, wat makkelijker is bij de minimalisatie.

Maken we nu gebruik van het feit dat in bisferische coördinaten $dV = \sin^2 \xi \sin \eta Z^{-3} d\xi d\eta d\phi$ dan vinden we tenslotte

$$I_{11}(\epsilon, k) = I_{24}(\epsilon, k) = 8\pi k^4 \int_0^{\pi/2} \int_0^{\eta_0} \frac{\cos^2 \xi \sin^2 \xi \sin \eta}{N_1 Z^3} d\eta d\xi,$$

$$I_{33}(\epsilon, k) = 2\pi k^4 \int_0^{\pi/2} \int_0^{\eta_0} \frac{\sin^4 \xi \sin^3 \eta}{N_1 Z^3} d\eta d\xi$$

en

$$I_{13}(\epsilon, k) = 4\pi k^2 \int_0^{\pi/2} \int_0^{\eta_0} \frac{(3k^2 \cos^2 \xi - k^2 \sin^2 \xi \sin^2 \eta - Z^2) \sin^2 \xi \sin \eta}{N_1 Z^3} d\eta d\xi,$$

met $\eta_0 = 2 \arctan \epsilon$. Deze integralen zijn niet verder uit te werken, dus zullen ze numeriek berekend moeten worden.

Vervolgens bekijken we de anisotrope grensvlakterm. Om deze te berekenen moet de normaal \underline{q} op het grensvlak bekend zijn. Zij (r, z) een punt op het grensvlak, dan is een vergelijking voor de raaklijn aan het grensvlak in dat punt

$$\underline{n}(r, z) = \frac{1}{\sqrt{N_2}} (2rz\mathbf{e}_r + (z^2 - r^2 - 1)\mathbf{e}_z),$$

met $N_2 = (z^2 + r^2 - 1)^2 + 4r^2$. Dit is in feite gewoon het directorveld door het betreffende punt bij parallelle verankering. Omdat \underline{q} loodrecht hierop moet staan, vinden we:

$$\underline{q}(r, z) = \frac{1}{\sqrt{N_2}} ((1 + r^2 - z^2)\underline{e}_r + 2rz\underline{e}_z).$$

Gebruik makend van de eerder gevonden uitdrukking voor het directorveld (vergelijking C.1) vinden we dan

$$(\underline{n} \cdot \underline{q})^2 = \frac{4r^2 z^2 (\tilde{R}^2 - 1)^2}{NN_2}.$$

In bisferische coördinaten is dit

$$(\underline{n} \cdot \underline{q})^2 = \frac{1}{4} \frac{\cos^2 \xi \sin^2 \eta (1 - k^2)^2}{N_1},$$

waarin weer $N_1 = (k^2 \sin \xi \cos \eta + Z(1 - k^2)/2)^2 + k^2 \sin^2 \xi \sin^2 \eta$ en $k = 1/\tilde{R}$. Dan is, met $dS = Z^{-2} \sin \xi \sin \eta d\xi d\phi$,

$$I(\eta_0, k) = \pi \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^3 \eta_0 (1 - k^2)^2 \sin \xi \cos^2 \xi}{Z^2 N_1} d\xi.$$

Stel nu $x = \sin \xi$ en maak gebruik van het feit dat

$$\sin \eta_0 = \frac{2\epsilon}{1 + \epsilon^2}$$

en

$$\cos \eta_0 = \frac{1 - \epsilon^2}{1 + \epsilon^2},$$

dan geldt

$$I(\epsilon, k) = 8\pi\epsilon^3(1 + \epsilon^2)(1 - k^2)^2 \int_0^1 \frac{x\sqrt{1-x^2} dx}{N_3^2(x; \epsilon)N_4(x; \epsilon, k)}$$

met

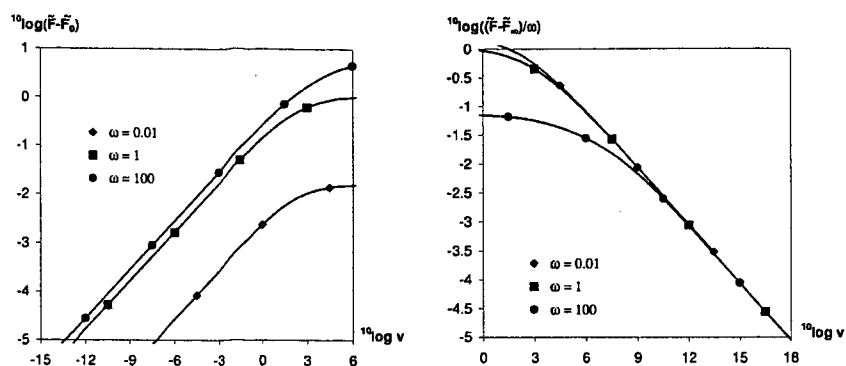
$$N_3(x; \epsilon) = (1 + x) + (1 - x)\epsilon^2$$

en

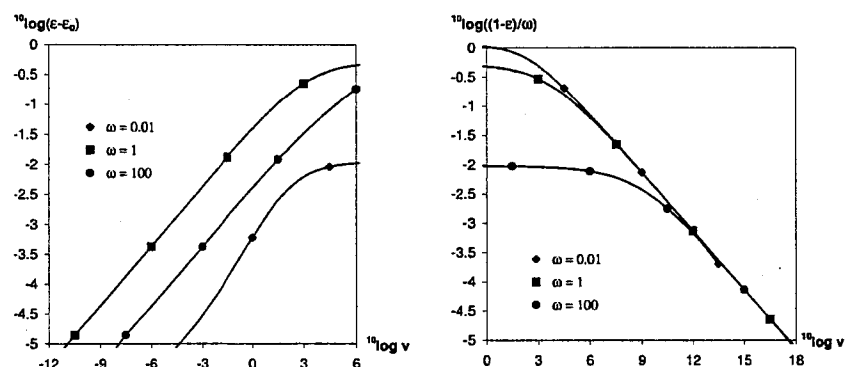
$$N_4(x; \epsilon, k) = \left(k^2 x(1 - \epsilon^2) + \frac{1 - k^2}{2} N_3(x; \epsilon) \right)^2 + 4\epsilon^2 k^2 x^2.$$

Ook deze integraal moet verder numeriek aangepakt worden.

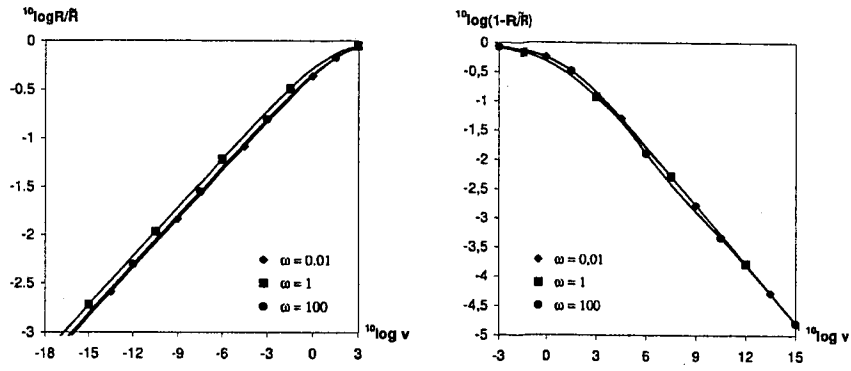
C.3 Asymptotisch gedrag



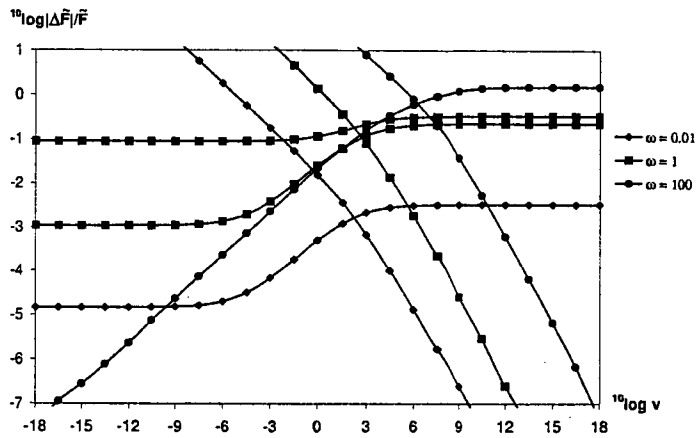
Figuur C.1: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de druppel voor $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . \tilde{F}_∞ is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow \infty$. \tilde{F}_0 is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow 0$. [42]



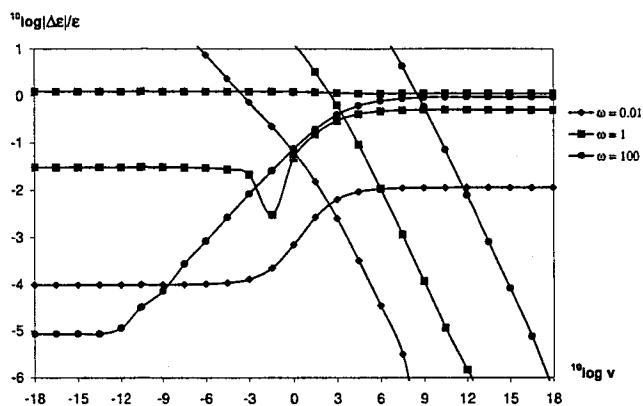
Figuur C.2: Asymptotisch gedrag van de inverse slankheidsverhouding van de druppel voor $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . ϵ_0 is de waarde van ϵ als $v \rightarrow 0$. [42]



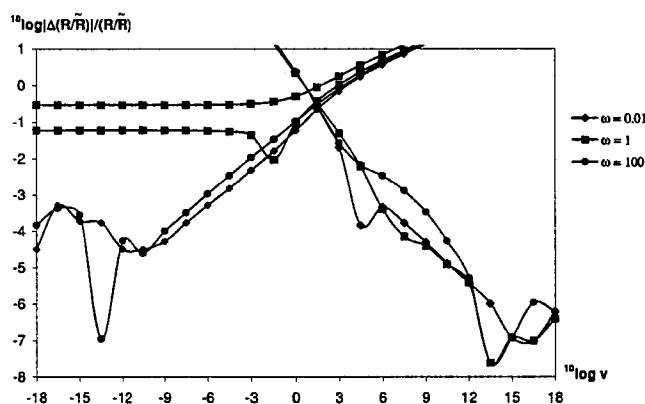
Figuur C.3: Asymptotisch gedrag van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensieloze parameter v bij $\gamma_{33} = 1$ voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . [42]



Figuur C.4: Relatieve verschil tussen de vrije energie \tilde{F} en de asymptotische benadering \tilde{F}_{as} , gegeven in hoofdstuk 4.6 voor $\gamma_{33} = 1$. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{as}$. Voor elk van de drie waarden van ω zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $v \ll 1$ en de benadering voor $v \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Alleen voor $\omega = 1$ zijn er twee lijnen voor het geval $v \ll 1$, namelijk eentje voor de benadering $\omega \ll 1$ (de bovenste van de twee) en eentje voor de benadering $\omega \gg 1$. [51]

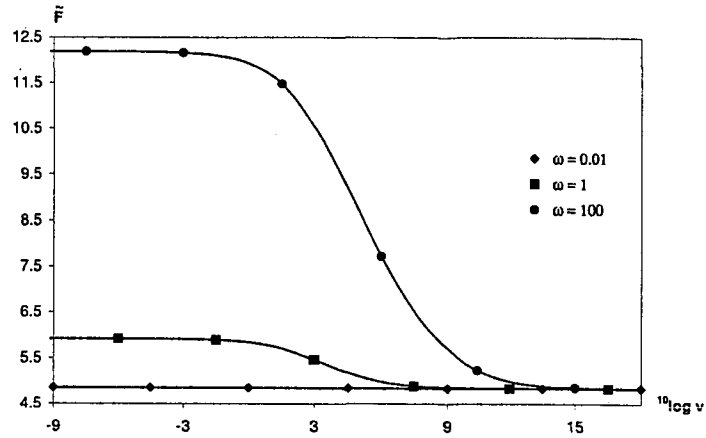


Figuur C.5: Relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ en de asymptotische benadering ϵ_{as} , gegeven in hoofdstuk 4.6 voor $\gamma_{33} = 1$. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{as}$. Voor elk van de drie waarden van ω zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $v \ll 1$ en de benadering voor $v \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Alleen voor $\omega = 1$ zijn er twee lijnen voor het geval $v \ll 1$, namelijk eentje voor de benadering $\omega \ll 1$ (de bovenste van de twee) en eentje voor de benadering $\omega \gg 1$. [52]

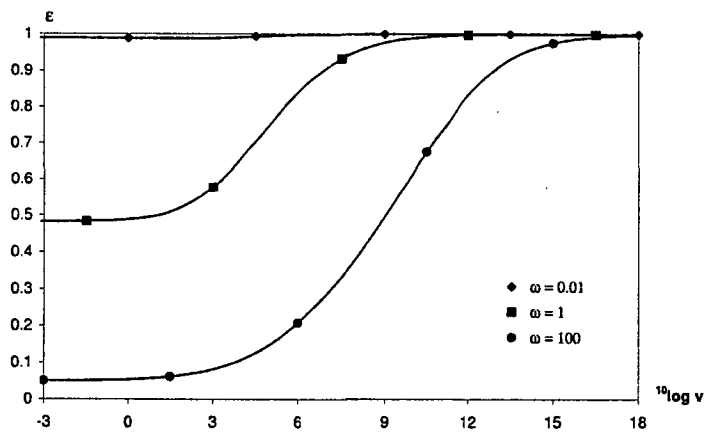


Figuur C.6: Relatieve verschil tussen de inverse afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt R/\tilde{R} en de asymptotische benadering $(R/\tilde{R})_{as}$, gegeven in hoofdstuk 4.6 voor $\gamma_{33} = 1$. Hier is $\Delta(R/\tilde{R}) = R/\tilde{R} - (R/\tilde{R})_{as}$. Voor elk van de drie waarden van ω zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $v \ll 1$ en de benadering voor $v \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Alleen voor $\omega = 1$ zijn er twee lijnen voor het geval $v \ll 1$, namelijk eentje voor de benadering $\omega \ll 1$ (de bovenste van de twee) en eentje voor de benadering $\omega \gg 1$. [52]

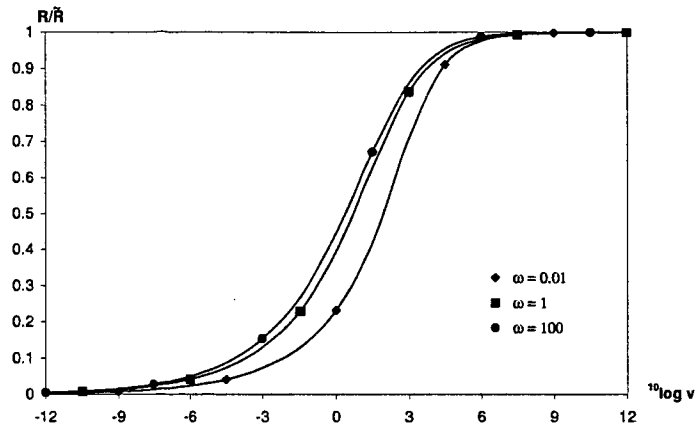
C.4 Resultaten voor $\gamma_{33} = 10$



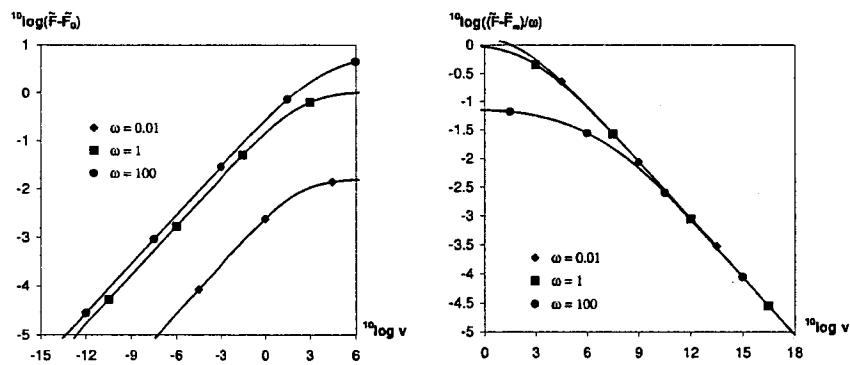
Figuur C.7: Vrije energie van de druppel bij $\gamma_{33} = 10$ als functie van de dimensieloze parameter ν voor drie waarden van ω . [42]



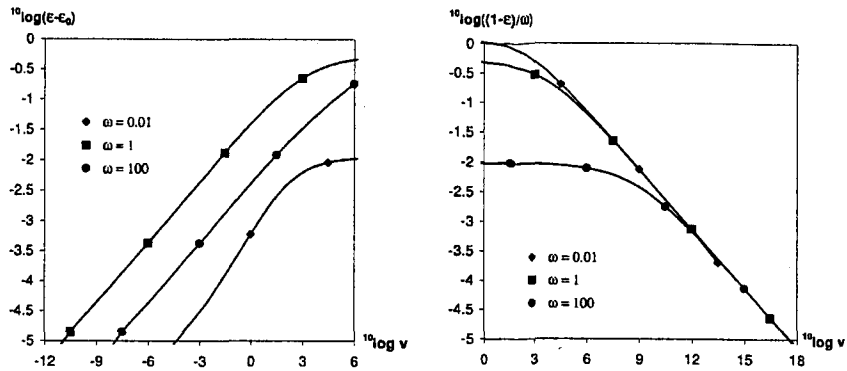
Figuur C.8: Inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel bij $\gamma_{33} = 10$ als functie van de dimensieloze parameter ν voor drie waarden van ω . [42]



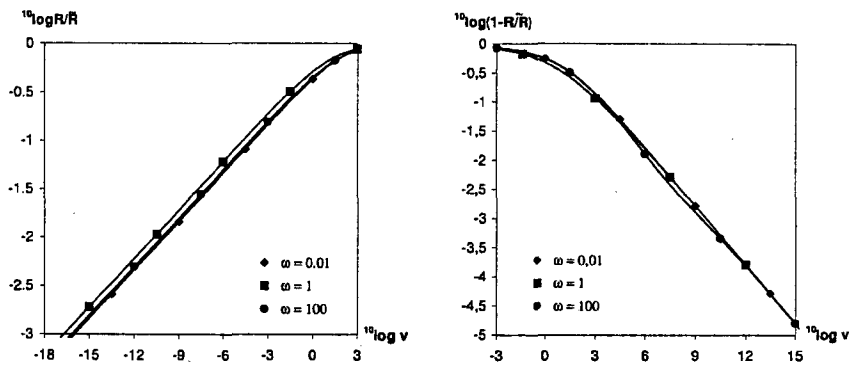
Figuur C.9: Inverse van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensioneloze parameter v bij $\gamma_{33} = 10$ voor drie waarden van ω . [42]



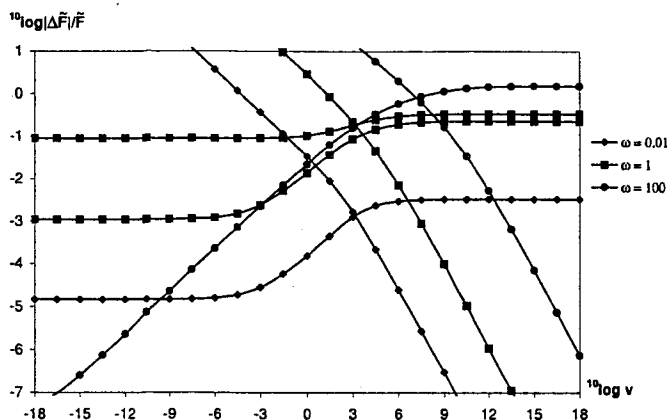
Figuur C.10: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de druppel voor $\gamma_{33} = 10$ als functie van de dimensioneloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . \tilde{F}_∞ is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow \infty$. \tilde{F}_0 is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow 0$. [42]



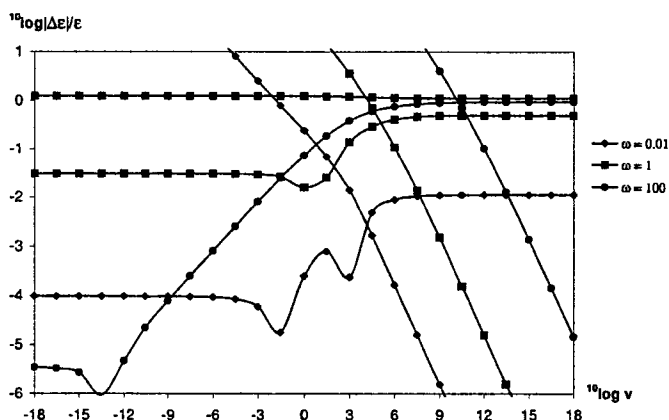
Figuur C.11: Asymptotisch gedrag van de slankheidsverhouding van de druppel voor $\gamma_{33} = 10$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . ϵ_0 is de waarde van ϵ als $v \rightarrow 0$. [42]



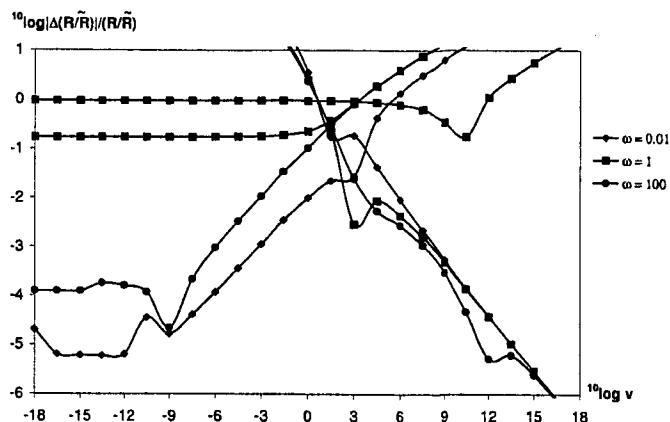
Figuur C.12: Asymptotisch gedrag van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensieloze parameter v bij $\gamma_{33} = 10$ voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . [42]



Figuur C.13: Relatieve verschil tussen de vrije energie \tilde{F} en de asymptotische benadering \tilde{F}_{as} , gegeven in hoofdstuk 4.6 voor $\gamma_{33} = 10$. Hier is $\Delta\tilde{F} = \tilde{F} - \tilde{F}_{as}$. Voor elk van de drie waarden van ω zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $v \ll 1$ en de benadering voor $v \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Alleen voor $\omega = 1$ zijn er twee lijnen voor het geval $v \ll 1$, namelijk eentje voor de benadering $\omega \ll 1$ (de bovenste van de twee) en eentje voor de benadering $\omega \gg 1$. [51].



Figuur C.14: Relatieve verschil tussen de inverse slankheidsverhouding ϵ en de asymptotische benadering ϵ_{as} , gegeven in hoofdstuk 4.6 voor $\gamma_{33} = 10$. Hier is $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_{as}$. Voor elk van de drie waarden van ω zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $v \ll 1$ en de benadering voor $v \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Alleen voor $\omega = 1$ zijn er twee lijnen voor het geval $v \ll 1$, namelijk eentje voor de benadering $\omega \ll 1$ (de bovenste van de twee) en eentje voor de benadering $\omega \gg 1$. [52]



Figuur C.15: Relatieve verschil tussen de inverse afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt R/\tilde{R} en de asymptotische benadering $(R/\tilde{R})_{as}$, gegeven in hoofdstuk 4.6 voor $\gamma_{33} = 10$. Hier is $\Delta(R/\tilde{R}) = R/\tilde{R} - (R/\tilde{R})_{as}$. Voor elk van de drie waarden van ω zijn er twee lijnen, namelijk de benadering voor $v \ll 1$ en de benadering voor $v \gg 1$. Het moge duidelijk zijn welke lijn bij welke benadering hoort. Alleen voor $\omega = 1$ zijn er twee lijnen voor het geval $v \ll 1$, namelijk eentje voor de benadering $\omega \ll 1$ (de bovenste van de twee) en eentje voor de benadering $\omega \gg 1$. [52]

C.5 Schalingsgedrag

We bekijken nu voor de druppels met virtuele defecten de vier asymptotische limieten $\epsilon \approx 1$ en $k \ll 1$ (geldig voor $v \ll 1$ en $\omega \ll 1$, zoals zal blijken), $\epsilon \approx 1$ en $k \approx 1$ (geldig voor $v \gg 1$ en $\omega \ll v^{1/3}$), $\epsilon \ll 1$ en $k \ll 1$ (geldig voor $v \ll \omega^{1/2}$ en $\omega \gg 1$) en $\epsilon \ll 1$ en $k \approx 1$ (geldig voor $v^{1/3} \ll \omega \ll v^2$).

Laten we eerst het geval $k \ll 1$ beschouwen. De integrand kan voor elke integraal (I , I_{11} en I_{33}) ontwikkeld worden naar k , waarna de integratie uitgevoerd kan worden. We vinden dan

$$I_{11} = 4\pi (a_1(\epsilon)^4 a_2(\epsilon) - \frac{1}{3} a_1(\epsilon)^2 - \frac{2}{15}) k^4 + O(k^6),$$

$$I_{33} = \pi (7a_1^4(\epsilon) a_2(\epsilon) - 4a_1^2(\epsilon) a_2(\epsilon) - \frac{7}{3} a_1^2(\epsilon) + \frac{2}{5}) k^4 + O(k^6),$$

$$I = 2\pi (a_1(\epsilon) a_2(\epsilon) - \frac{1}{3} a_1^{-1}(\epsilon)) - 4\pi (a_1^3(\epsilon) a_2(\epsilon) - \frac{1}{3} a_1(\epsilon) - \frac{2}{15} a_1^{-1}(\epsilon)) k^2 + O(k^4),$$

met

$$a_1(\epsilon) = \frac{1 + \epsilon^2}{2\epsilon}$$

en

$$a_2(\epsilon) = 1 - \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon.$$

Zij nu $\epsilon \ll 1$. Het vorige resultaat kan dan ontwikkeld worden naar ϵ . Maken we vervolgens gebruik van de uitdrukkingen voor S en V in bijlage B.2 dan vinden we

$$\begin{aligned} \frac{I_{11}}{V^{1/3}} &= \frac{32}{7} \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{2/3} \epsilon^{4/3} \left(1 + \frac{4}{7}\epsilon^2 + O(\epsilon^4)\right) k^4 + O(k^6), \\ \frac{I_{33}}{V^{1/3}} &= \frac{64}{21} \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{2/3} \epsilon^{10/3} \left(1 + O(\epsilon^2)\right) k^4 + O(k^6), \\ \frac{S}{V^{2/3}} &= 5 \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{1/3} \epsilon^{-1/3} \left(1 + \frac{43}{105}\epsilon^2 + O(\epsilon^4)\right), \\ \frac{I}{V^{2/3}} &= 4 \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{1/3} \epsilon^{5/3} \left\{ \left(1 - \frac{19}{21}\epsilon^2 + O(\epsilon^4)\right) - \frac{8}{7} \left(1 - \frac{11}{21}\epsilon^2 + O(\epsilon^4)\right) k^2 \right\} + \\ &\quad + O(k^4). \end{aligned}$$

Wanneer we nu stellen $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \epsilon} = 0$ en $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial k} = 0$ dan vinden we twee vergelijkingen voor de twee onbekenden k en ϵ . Oplossen van deze vergelijkingen levert dan tenslotte

$$\epsilon = \frac{1}{2\sqrt{\omega}} \left(1 - \frac{1}{140}\omega^{-1} + O(\omega^{-2})\right) + O(v^{1/3})$$

en

$$\tilde{R} = \frac{1}{k} = 2v^{-1/6} \left(\frac{\pi}{30}\right)^{1/6} \omega^{1/12} \left(1 + \left(\frac{29}{210} + \frac{733}{12}\right)\omega^{-1} + O(\omega^{-2})\right) + O(v^{1/6}),$$

zodat we voor de totale vrije energie vinden

$$\tilde{F} = 6 \left(\frac{4\pi}{15}\right)^{1/3} \omega^{1/6} \left(1 + \frac{1}{21}\omega^{-1} + O(\omega^{-2})\right) + O(v^{1/3}).$$

We zien dat deze benadering inderdaad geldt in de limiet $\omega \gg 1$ en $v \ll \omega^{1/2}$.

Bekijk nu het geval $\epsilon \approx 1$ (en $k \ll 1$). We vinden dan (met $\epsilon = 1 - \rho$, $\rho \ll 1$)

$$\begin{aligned} \frac{I_{11}}{V^{1/3}} &= \frac{8}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{11\pi}{16}\rho + O(\rho^2)\right) k^4 + O(k^6), \\ \frac{I_{33}}{V^{1/3}} &= \frac{4}{5} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{37\pi}{32}\rho + O(\rho^2)\right) k^4 + O(k^6), \\ \frac{S}{V^{2/3}} &= 3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \left(1 + \frac{\pi^2 - 8}{16}\rho^2 + O(\rho^3)\right), \\ \frac{I}{V^{2/3}} &= \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \left\{ \left(1 - \frac{\pi}{4}\rho + O(\rho^2)\right) - \frac{8}{5} \left(1 - \frac{7\pi}{16}\rho + O(\rho^2)\right) k^2 + O(k^4) \right\}. \end{aligned}$$

Wanneer we nu stellen $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \rho} = 0$ en $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial k} = 0$ dan vinden we weer twee vergelijkingen, waaruit we voor ρ en k vinden

$$\rho = \frac{2\pi}{3(\pi^2 - 8)} \omega (1 + O(\omega)) + O(v^{1/3})$$

zodat

$$\epsilon = 1 - \frac{2\pi}{3(\pi^2 - 8)}\omega(1 + O(\omega)) + O(v^{1/3})$$

en

$$\tilde{R} = \frac{1}{k} = 2\left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/6} \sqrt{1 + \frac{\gamma_{33}}{2}} \left(1 - \frac{(16+23\gamma_{33})\pi^2}{96(2+\gamma_{33})(\pi^2-8)}\omega + O(\omega^2)\right) v^{-1/6} + O(v^{1/6}).$$

Voor de totale vrije energie geldt dan

$$\tilde{F} = 3\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \left(1 + \frac{1}{3}\omega - \frac{\pi^2}{36(\pi^2 - 8)}\omega^2 + O(\omega^3)\right) + O(v^{1/3}).$$

We zien dat deze benadering inderdaad geldt in de limiet $\omega \ll 1$ en $v \ll 1$.

Zij nu $k \approx 1$. Stel $k = 1 - \delta$, waarbij $\delta \ll 1$, dan geldt

$$I_{11} = 4\pi a_2(\epsilon) + 8\pi a_1^{-2}(\epsilon)\delta \ln \delta + O(\delta),$$

$$I_{33} = \pi(3a_2(\epsilon) - 4 \arctan^2 \epsilon) + O(\delta),$$

$$I = -4\pi a_1^{-3}(\epsilon)\delta^2 \ln \delta + O(\delta^2),$$

waarbij $a_1(\epsilon)$ en $a_2(\epsilon)$ aan het begin van de paragraaf zijn gedefinieerd.

Zij nu $\epsilon \approx 1$ (en $k \approx 1$) en stel $\epsilon = 1 - \rho$ met $\rho \ll 1$, dan vinden we

$$\frac{I_{11}}{V^{1/3}} = 3\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \left(1 - \frac{\pi}{4}\rho + O(\rho^2)\right) + 6\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} (1 + O(\rho))\delta \ln \delta + O(\delta),$$

$$\frac{I_{33}}{V^{1/3}} = 3\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{12-\pi^2}{16} \left(1 - \frac{\pi}{4} \frac{\pi^2-4}{12-\pi^2}\rho + O(\rho^2)\right) + O(\delta),$$

$$\frac{S}{V^{2/3}} = 3\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \left(1 + \frac{\pi^2-8}{16}\rho^2 + O(\rho^3)\right),$$

$$\frac{I}{V^{2/3}} = -3\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} (1 + O(\rho))\delta^2 \ln \delta + O(\delta^2).$$

Stellen we nu weer $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \rho} = 0$ en $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \delta} = 0$ dan vinden we twee vergelijkingen voor de twee onbekenden δ en ρ . Oplossen van δ en ρ uit deze vergelijkingen levert

$$\delta = 1 - k = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} x \left(1 + O(y) + O\left(\frac{1}{\ln x}\right)\right)$$

zodat

$$\tilde{R} = \frac{1}{k} = 1 + \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} x \left(1 + O(y) + O\left(\frac{1}{\ln x}\right)\right)$$

en

$$\rho = 1 - \epsilon = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{2\pi}{\pi^2 - 8} \left(1 + \gamma_{33} \frac{\pi^2 - 4}{16}\right) y (1 + O(y) + O(x \ln x)),$$

zodat

$$\epsilon = 1 - \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{2\pi}{\pi^2 - 8} \left(1 + \gamma_{33} \frac{\pi^2 - 4}{16}\right) y (1 + O(y) + O(x \ln x)),$$

waarbij $x = v^{-1/3}$ en $y = \omega x$. Voor de totale vrije energie vinden we

$$\begin{aligned}\tilde{F} = & 3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} + 3 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \left(1 + \frac{12-\pi^2}{16} \gamma_{33}\right) y - \frac{\pi^3}{\pi^2-8} \left(1 + \frac{\pi^2-4}{16} \gamma_{33}\right)^2 y^2 + \\ & + 4\pi y x \ln x + O(y^3) + O(y^2 x \ln x) + O(yx).\end{aligned}$$

We zien dat deze benadering geldt als $x \ll 1$ en $y \ll 1$, oftewel $v \gg 1$ en $\omega \ll v^{1/3}$.

Wanneer $\epsilon \ll 1$ (en $k \approx 1$) vinden we

$$\frac{I_{11}}{V^{1/3}} = 20 \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{2/3} \epsilon^{4/3} (1 + O(\epsilon^2)) + 120 \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{2/3} \epsilon^{4/3} (1 + O(\epsilon^2)) \delta \ln \delta + O(\epsilon^{4/3} \delta),$$

$$\frac{I_{33}}{V^{1/3}} = O(\epsilon^{10/3}) + O(\epsilon^{4/3} \delta),$$

$$\frac{S}{V^{2/3}} = 5 \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{1/3} \epsilon^{-1/3} (1 + O(\epsilon^2)),$$

$$\frac{I}{V^{2/3}} = -60 \left(\frac{2\pi}{15}\right)^{1/3} \epsilon^{5/3} (1 + O(\epsilon^2)) \delta^2 \ln \delta + O(\epsilon^{5/3} \delta^2).$$

Stellen we nu weer $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \rho} = 0$ en $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \delta} = 0$ dan vinden we twee vergelijkingen voor de twee onbekenden δ en ρ . Oplossen van δ en ρ uit deze vergelijkingen levert

$$\delta = 1 - k = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{2/5} x \left(1 + O(y^6) + O\left(\frac{1}{\ln x}\right)\right),$$

zodat

$$\tilde{R} = \frac{1}{k} = 1 + \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{2/5} x \left(1 + O(y^6) + O\left(\frac{1}{\ln x}\right)\right)$$

en

$$\epsilon = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/5} y^3 (1 + O(y^6) + O(x \ln x)),$$

waarbij $x = (\omega v^{-2})^{1/5}$ en $y = (\omega v^{-1/3})^{-1/5}$. Voor de totale vrije energie vinden we

$$\tilde{F} = \frac{25}{4} \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{2/5} y^{-1} (1 + O(x \ln x)) + O(y^5).$$

We zien dat deze benadering geldt als $x \ll 1$ en $y \ll 1$, oftewel $v^{1/3} \ll \omega \ll v^2$.

Bijlage D

Een torsie in het directorveld

D.1 De vrije energie

Net als in het vorige hoofdstuk nemen we weer aan dat alle lengten zijn geschaald op de halve lengte van de lange as van de druppel (R). In het vorige hoofdstuk staat uitgelegd hoe alle dimensieloze grootheden weer omgezet kunnen worden naar dimensiedragende grootheden.

Zij $\tau(\eta)$ de hoek die de directorveldlijn met de meridiaan maakt op het punt dat ze elkaar snijden. We nemen aan dat deze hoek alleen van η afhangt. Dan geldt voor het directorveld

$$\underline{n} = \sin \alpha \cos \tau(\eta) \underline{e}_\xi + \cos \alpha \cos \tau(\eta) \underline{e}_\eta + \sin \tau(\eta) \underline{e}_\phi,$$

waarbij α nog bepaald moet worden. We bepalen α door gebruik te maken van het feit dat het directorveld raakt aan cirkelsnedes door de virtuele defecten in $(r, z) = (\pm \tilde{R}, 0)$. Voor de normaal op de cirkelsnede door de hiervoor genoemde punten en door het punt (ξ, η, ϕ) geldt in bisferische coördinaten

$$\underline{q} \propto q_1 \underline{e}_\xi + q_2 \underline{e}_\eta$$

met

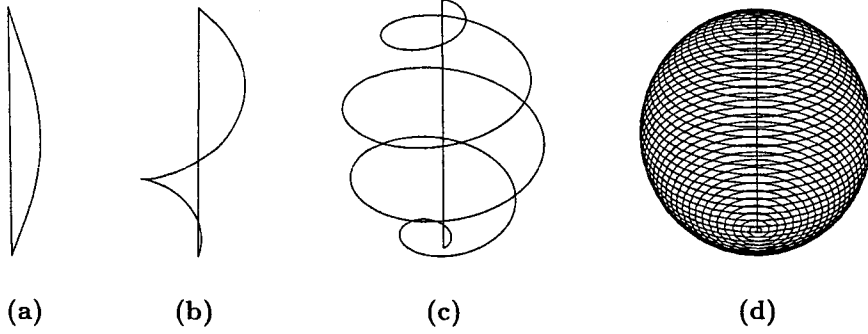
$$q_1 = (\tilde{R}^2 - 1)Z \cos \xi \sin \eta,$$

$$q_2 = (\tilde{R}^2 - 1)Z \cos \eta + (\tilde{R}^2 + 1)Z \sin \xi.$$

Daar \underline{n} op de cirkelsnede moet liggen moet gelden $(\underline{n} \cdot \underline{q}) = 0$, zodat $\tan \alpha = -q_1/q_2$. Voor het directorveld vinden we dan uiteindelijk de uitdrukking

$$\underline{n} = \frac{-q_2}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} \cos \tau(\eta) \underline{e}_\xi + \frac{q_1}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} \cos \tau(\eta) \underline{e}_\eta + \sin \tau(\eta) \underline{e}_\phi.$$

In figuur D.1 is een voorbeeld weergegeven van een dergelijk directorveld. Bij dit directorveld geldt $\tau(\eta) = \frac{\pi}{2} \sin \eta$ en het directorveld is getekend voor verschillende waarden van η , namelijk $\eta = \pi/8$, $\eta = \pi/4$, $\eta = 3\pi/8$ en $\eta = 1,55 \approx 0,987\pi/2$.



Figuur D.1: Een voorbeeld van een directorveld met torsie. De vier figuren tonen een directorveldlijn voor een bolvormige druppel met een maximale torsiehoek $\alpha = \pi/2$ op verschillende plaatsen in de druppel, oftewel voor verschillende waarden van η . (a): $\eta = \pi/8$, (b): $\eta = \pi/4$, (c): $\eta = 3\pi/8$, (d): $\eta = 1.55 \approx 0.987\pi/2$.

Nu het directorveld bekend is kunnen V , S , I_{11} , I_{22} , I_{33} en I berekend worden. Aan het grensvlak van de druppel verandert niets, zodat nog steeds

$$V(\epsilon) = \frac{\pi}{6} \left[3 \left(\frac{1+\epsilon^2}{\epsilon} \right)^2 \left(1 - \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right) - 4 \right]$$

en

$$S(\epsilon) = 2\pi \frac{1+\epsilon^2}{\epsilon} \left[1 - \frac{1-\epsilon^2}{\epsilon} \arctan \epsilon \right].$$

I_{11} , I_{22} , I_{33} kunnen we berekenen, indien $\tau(\eta)$ bekend is, door gebruik te maken van het feit dat

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \underline{n} &= \frac{Z}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} (4 \cos \xi \cos \tau + q_1 \tau_\eta \sin \tau), \\ (\underline{n} \cdot \operatorname{rot} \underline{n}) &= \frac{-Z}{\sin \xi \sqrt{q_1^2 + q_2^2}} \left(\frac{\sin 2\tau}{\sin \eta} Z \left(\frac{\tilde{R}^2 + 1}{2} Z - 1 \right) + q_2 \tau_\eta \right), \\ (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})_\xi &= \cot \xi \sin^2 \tau + \frac{Z q_1 \cos \tau}{\sin \xi (q_1^2 + q_2^2)} (2 \sin^2 \xi \sin \eta \cos \tau - q_2 \tau_\eta \sin \tau), \\ (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})_\eta &= \frac{\sin^2 \tau (\sin \xi + \cos \eta)}{\sin \xi \sin \eta} + \frac{q_1^2 Z \tau_\eta \sin 2\tau}{2 \sin \xi (q_1^2 + q_2^2)} + \frac{2 q_2 Z \sin \xi \sin \eta \cos^2 \tau}{q_1^2 + q_2^2}, \\ (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})_\phi &= \frac{-\cos \tau}{\sqrt{q_1^2 + q_2^2}} \left(\frac{q_1 \sin \tau (\sin \xi + \cos \eta)}{\sin \xi \sin \eta} + \frac{q_1 Z \tau_\eta \cos \tau}{\sin \xi} - q_2 \cot \xi \sin \tau \right). \end{aligned}$$

Hierin is $\tau_\eta = d\tau(\eta)/d\eta$. Verder is $dV = \sin^2 \xi \sin \eta Z^{-3} d\xi d\eta d\phi$ en $0 \leq \phi \leq 2\pi$, $0 \leq \xi \leq \pi$ en $0 \leq \eta \leq \eta_0$, waarbij $\eta_0 = 2 \arctan \epsilon$.

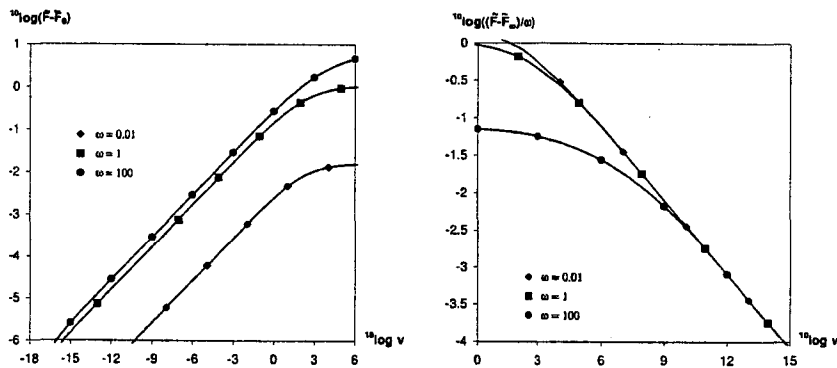
Vervolgens bekijken we de anisotrope grensvlakterm I . Aangezien voor de normaal \underline{q} op het grensvlak geldt $\underline{q} = \underline{e}_\eta$ vinden we

$$(\underline{n} \cdot \underline{q})^2 = \frac{q_1^2 \cos^2 \tau}{q_1^2 + q_2^2}$$

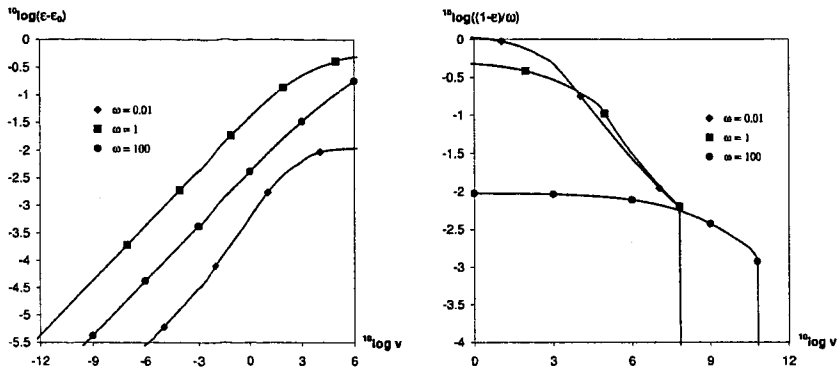
waarmee, indien $\tau(\eta)$ bekend is, I dus bepaald kan worden, rekening houdend met het feit dat $dS = \sin \xi \sin \eta_0 Z^{-2} d\xi d\phi$, waarbij $0 \leq \phi \leq 2\pi$, $0 \leq \xi \leq \pi$ en $\eta = \eta_0 = 2 \arctan \epsilon$.

Williams [11] laat, door middel van een variationele minimalisatie, zien dat $\tau(\eta) = \sin \eta$ de optimale keuze voor $\tau(\eta)$ is voor een bolvormige druppel. Onze druppel is niet noodzakelijk bolvormig en we willen de overgang van een directorveld zonder torsie naar een directorveld met torsie bestuderen. We kiezen daarom $\tau(\eta) = \alpha \sin \eta$. Hierin is α een vrije parameter waarnaar geminimaliseerd kan worden. Is $\alpha = 0$ dan heeft het directorveld geen torsie, anders wel. Het berekenen van de integralen en het minimaliseren gebeurt verder numeriek.

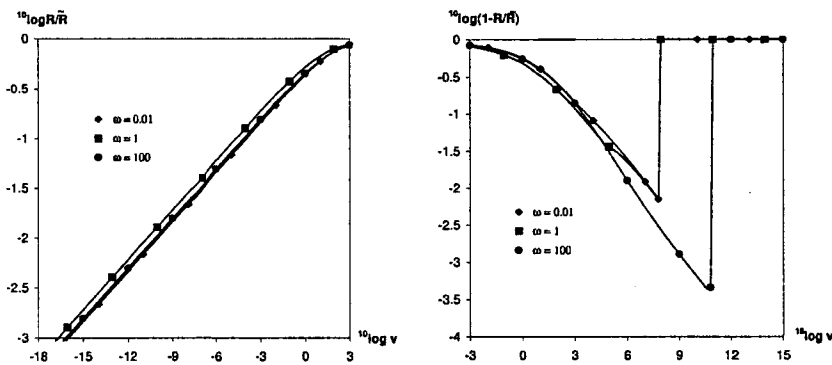
D.2 Asymptotisch gedrag



Figuur D.2: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de druppel voor $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . \tilde{F}_∞ is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow \infty$. \tilde{F}_0 is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow 0$. [42]

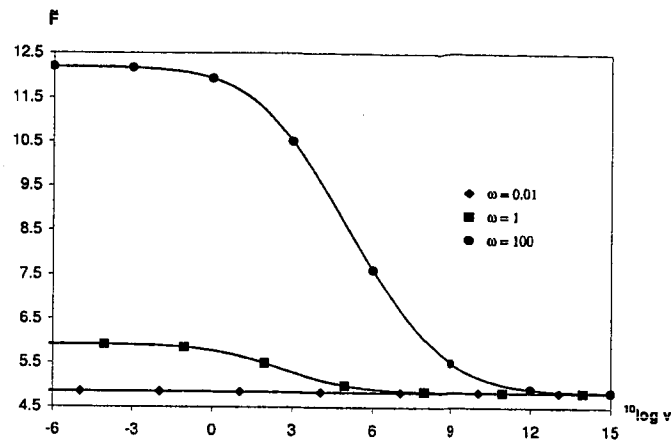


Figuur D.3: Asymptotisch gedrag van de inverse slankheidsverhouding van de druppel voor $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . ϵ_0 is de waarde van ϵ als $v \rightarrow 0$. [42]

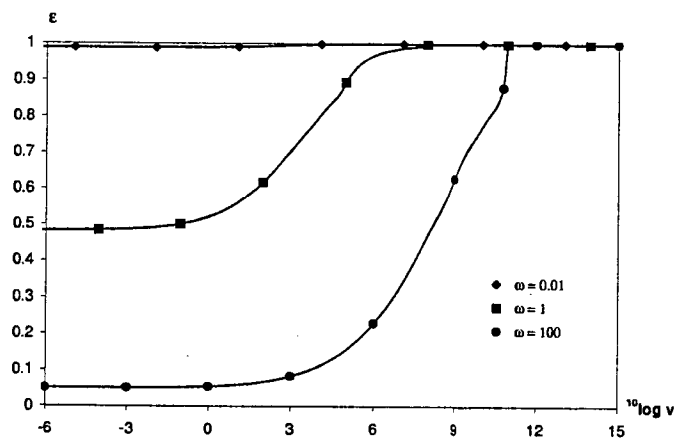


Figuur D.4: Asymptotisch gedrag van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensieloze parameter v bij $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . [42]

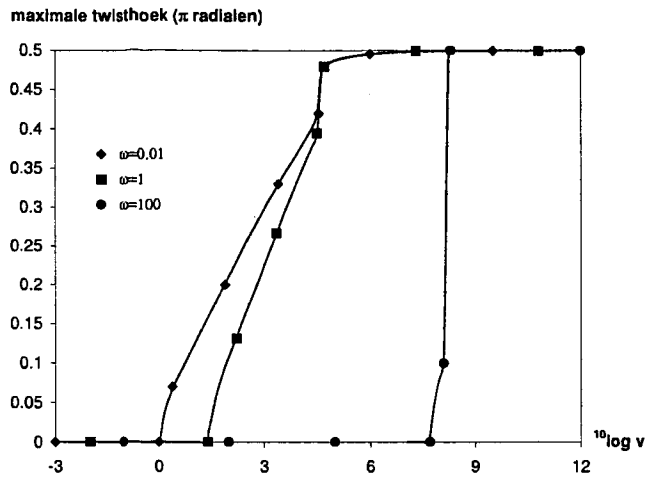
D.3 Resultaten



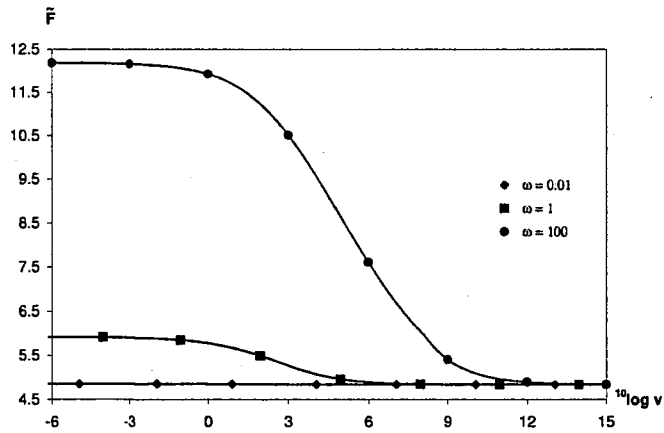
Figuur D.5: Vrije energie van de druppel bij $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . [42]



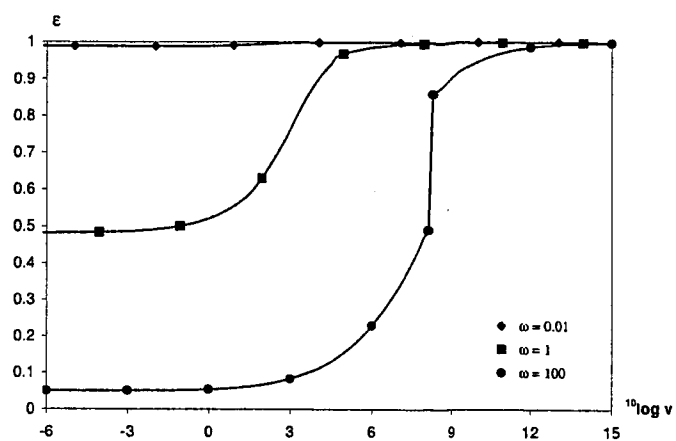
Figuur D.6: Inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel bij $\gamma_{22} = 1/3$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . [42]



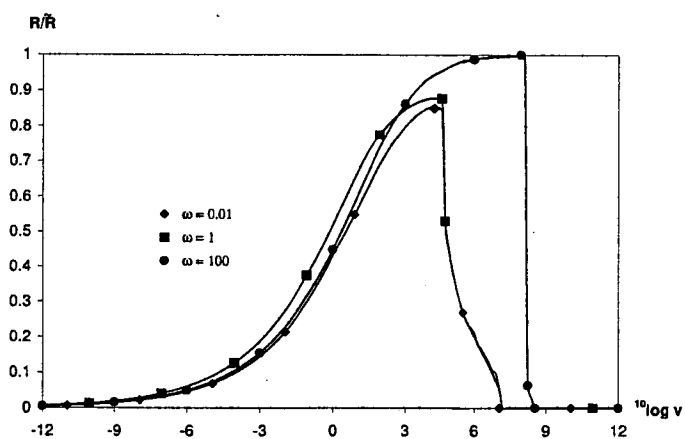
Figuur D.7: Torsiehoek α als functie van v voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$ voor drie verschillende waarden van ω . [42]



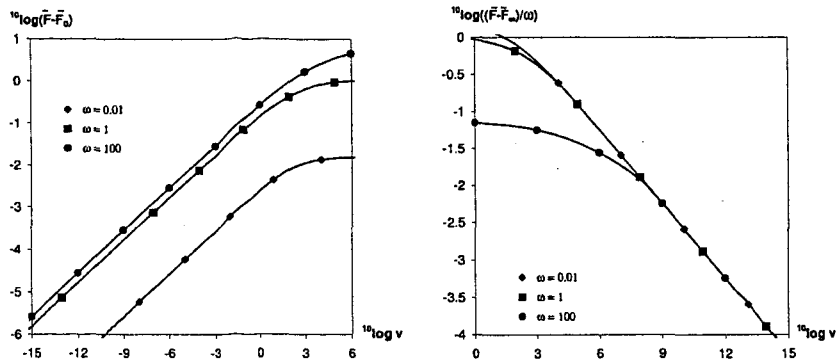
Figuur D.8: Vrije energie van de druppel bij $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . [42]



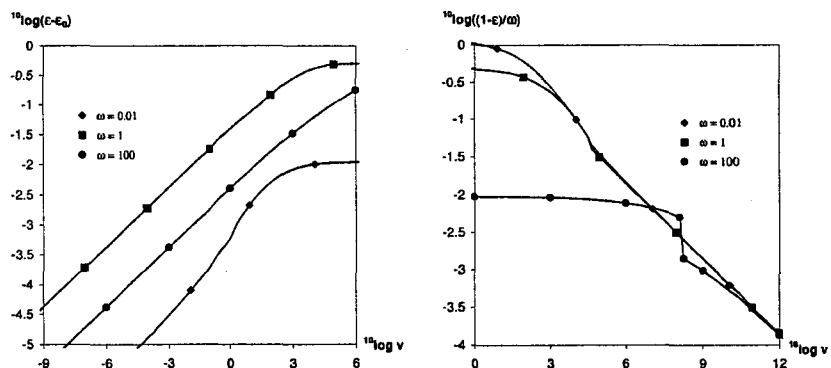
Figuur D.9: Inverse slankheidsverhouding ϵ van de druppel bij $\gamma_{22} = 0,05$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . [42]



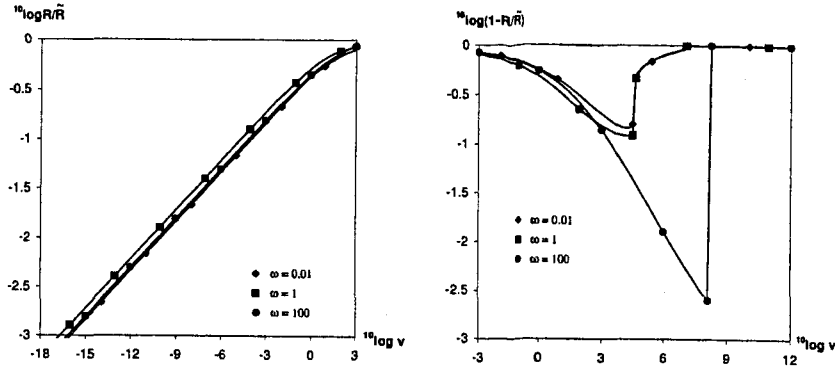
Figuur D.10: Inverse van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensieloze parameter v bij $\gamma_{22} = 0,05$ en $\gamma_{33} = 1$ voor drie waarden van ω . [42]



Figuur D.11: Asymptotisch gedrag van de vrije energie van de druppel voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . \tilde{F}_∞ is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow \infty$. \tilde{F}_0 is de waarde van \tilde{F} als $v \rightarrow 0$. [42]



Figuur D.12: Asymptotisch gedrag van de slankheidsverhouding van de druppel voor $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$ als functie van de dimensieloze parameter v voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . ϵ_0 is de waarde van ϵ als $v \rightarrow 0$. [42]



Figuur D.13: Asymptotisch gedrag van de afstand van de virtuele defecten geschaald met de afstand van het midden van de druppel tot een punt als functie van de dimensieloze parameter v bij $\gamma_{22} = 0.05$ en $\gamma_{33} = 1$ voor drie waarden van ω . In de linker figuur is het asymptotisch gedrag voor kleine v weergegeven, in de rechter figuur het gedrag voor grote v . [42]

D.4 De overgang

Zoals gezegd stellen we in de totale vrije energie $\tilde{R} = 1$ (eigenlijk $R/\tilde{R} = 1$, maar we werken hier met $R = 1$, zoals aan het begin van dit hoofdstuk is uitgelegd). In dit geval hangt alleen de elastische energie van α af, zodat alleen de elastische termen bijdragen aan de coefficient van de $O(\alpha^2)$ -term.

Met behulp van paragraaf D.1 vinden we dat

$$(\text{div} \underline{n})^2 = 4 \cot^2 \xi (1 - \alpha^2 \sin^2 \eta + O(\alpha^4)),$$

$$(\underline{n} \cdot \text{rot} \underline{n})^2 = \frac{4Z^2 \cos^2 \eta}{\sin^2 \xi} (\alpha^2 + O(\alpha^4))$$

en

$$(\underline{n} \times \text{rot} \underline{n})^2 = \sin^2 \eta + \alpha^2 \sin^2 \eta \left(\cot^2 \xi + \frac{2Z \cos \eta}{\sin \xi} \right) + O(\alpha^4).$$

Zij $I_{jj}^{\alpha^2}$ de bijdrage van de K_{jj} -term aan de coefficient van de $O(\alpha^2)$ -term, dan geldt

$$I_{11}^{\alpha^2} = -\frac{16\pi}{(1+\epsilon^2)^2} ((1+\epsilon^2)^2 \arctan^2 \epsilon - \epsilon^2),$$

$$I_{22}^{\alpha^2} = \frac{16\pi}{(1+\epsilon^2)^2} ((1+\epsilon^2)^2 \arctan^2 \epsilon + 2\epsilon(1-\epsilon^2) \arctan \epsilon - \epsilon^2)$$

en

$$I_{33}^{\alpha^2} = -\frac{4\pi}{(1+\epsilon^2)^2} ((1+\epsilon^2)^2 \arctan^2 \epsilon + 4\epsilon(1-\epsilon^2) \arctan \epsilon - 5\epsilon^2).$$

De coefficient voor de $O(\alpha^2)$ -term in de vrije energie luidt dan

$$\frac{4\pi\omega}{v^{1/3}V^{1/3}(1+\epsilon^2)^2} (-4f_1(\epsilon) + 4f_3(\epsilon)\gamma_{22} + f_4(\epsilon)\gamma_{33}),$$

waarbij

$$f_1(\epsilon) = (1 + \epsilon^2)^2 \arctan^2 \epsilon - \epsilon^2,$$

$$f_2(\epsilon) = \epsilon(1 - \epsilon^2) \arctan \epsilon,$$

$$f_3(\epsilon) = f_1(\epsilon) + 2f_2(\epsilon)$$

en

$$f_4(\epsilon) = -f_1(\epsilon) - 4f_2(\epsilon) + 4\epsilon^2.$$

Het directorveld is getordeerd als deze coefficient negatief is, dus als

$$f_1(\epsilon) > f_3(\epsilon)\gamma_{22} + \frac{1}{4}f_4(\epsilon)\gamma_{33}.$$

Stellen we $\epsilon = 1$, dan vinden we het oude resultaat van Williams terug

$$\gamma_{22} + \frac{20 - \pi^2}{4(\pi^2 - 4)} \gamma_{33} < 1.$$

D.5 De invloed van K_{13} en K_{24}

We vragen ons af of de K_{24} -term en de K_{13} -term invloed hebben op de torsieovergang wanneer $\omega \gg 1$. We hebben in dit hoofdstuk de twee termen niet meegenomen omdat de uitdrukkingen voor deze termen erg groot werden. In het geval dat $R/\tilde{R} = 1$ vereenvoudigen de twee termen echter aanzienlijk. We schrijven de twee termen eerst met behulp van het divergentietheorema van Gauss om naar oppervlaktetermen. Het resultaat is

$$I_{24} \equiv \int_V \operatorname{div}(\underline{n} \operatorname{div} \underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n}) \, dV = \int_S (\underline{n} \operatorname{div} \underline{n} + \underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n}) \cdot \underline{q} \, dS$$

en

$$I_{13} \equiv \int_V \operatorname{div}(\underline{n} \operatorname{div} \underline{n}) \, dV = \int_S (\underline{n} \cdot \underline{q}) \operatorname{div} \underline{n} \, dS,$$

waarbij \underline{q} de normaal op het grensvlak is.

We kijken naar zuiver bipolaire druppels, dus het directorveld is evenwijdig aan het grensvlak. Dit betekent dat $(\underline{n} \cdot \underline{q}) = 0$ en dus $I_{13} = 0$ en, omdat ook $\underline{q} = \underline{e}_\eta$,

$$I_{24} = \int_S (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n}) \cdot \underline{q} \, dS = \int_S (\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})_\eta \, dS.$$

Uit paragraaf D.1 blijkt dat $(\underline{n} \times \operatorname{rot} \underline{n})_\eta = \sin \eta + \sin \eta \cos \eta (\cos \eta + 1/\sin \xi) \alpha^2 + O(\alpha^4)$ als $R/\tilde{R} = 1$. De K_{24} -term heeft dus wel invloed op de overgang. De

bijdrage van de K_{24} -term aan de coefficient voor de $O(\alpha^2)$ -term in de vrije energie bedraagt

$$I_{24}^{\alpha^2} = \frac{16\pi\epsilon(1 - \epsilon^2) \arctan \epsilon}{(1 + \epsilon^2)^2}.$$

De coefficient voor de $O(\alpha^2)$ -term in de vrije energie luidt in dit geval

$$\frac{4\pi\omega}{v^{1/3}\sqrt[1/3]{1 + \epsilon^2}^2} (-4f_1(\epsilon) - 4f_2(\epsilon)\gamma_{24} + 4f_3(\epsilon)\gamma_{22} + f_4(\epsilon)\gamma_{33}),$$

zodat het directorveld getordeerd is als

$$f_1(\epsilon) + f_2(\epsilon) > f_3(\epsilon)\gamma_{22} + \frac{1}{4}f_4(\epsilon)\gamma_{33},$$

waarbij $f_1(\epsilon)$, $f_2(\epsilon)$, $f_3(\epsilon)$ en $f_4(\epsilon)$ in de vorige paragraaf gedefinieerd zijn.