



Univerza v Mariboru

Fakulteta za naravoslovje
in matematiko

ELASTOKALORIČNI UČINEK V NEMATSKIH TEKOČEKRISTALNIH ELASTOMERIH

Diplomski seminar na študijskem programu 1. stopnje Fizika

Mitja Suvajac

Mentor: red. prof. dr. Samo Kralj

Maribor, 2024

SUVAJAC, M.: Elastokalorični učinek v nematskih tekočerkristalnih elastomerih
Diplomski seminar, Univerza v Mariboru, Fakulteta za naravoslovje in matematiko, Oddelek
za fiziko, 2024.

POVZETEK

Teoretično smo raziskali elastokalorični učinek v nematskih tekočerkristalnih elastomerih s pomočjo minimalnega mezoskopskega modela. Ta model omogoča kvantitativno oceno elastokaloričnih odzivov materialov pri izpostavitvi adiabatnim zunanjim poljem, kot so natezne obremenitve. Pokazali smo, da je največji elastokalorični odziv mogoče doseči z nadzorovanjem notranjega naključnega polja in zunanje obremenitve. Elastokalorični odziv je največji v bližini temperature faznega prehoda, neodvisno od zunanje temperature. Ugotovili smo, da so nematski tekočerkristalni elastomeri obetavni kandidati za prihodnje aplikacije na področju termičnega upravljanja zaradi svoje občutljivosti na zunanje dražljaje in fazne prehode, ki jih je mogoče dobro nadzorovati.

Ključne besede: elastokalorični pojav, minimalni mezoskopski model, prosta energija

ABSTRACT

We theoretically investigated the elastocaloric effect in nematic liquid crystal elastomers using a minimal mesoscopic model. This model enables a quantitative assessment of the elastocaloric responses of materials when exposed to adiabatic external fields, such as tensile stress. We demonstrated that the maximum elastocaloric response can be achieved by controlling the internal random field and external load. The elastocaloric response is greatest near the phase transition temperature, independent of the external temperature. We found that nematic liquid crystal elastomers are promising candidates for future applications in thermal management due to their sensitivity to external stimuli and well-controlled phase transitions.

Kazalo vsebine

1	Uvod.....	1
2	Tekočekristalni elastomeri in elastokalorični pojav	3
3	Minimalni mezoskopski model.....	5
4	Rezultati teoretične analize elastokaloričnega pojava	12
5	Zaključek.....	16

1 Uvod

Kalorični pojavi [1-4] so temperaturne spremembe v snovi, ko se ta zaradi delovanja zunanjega polja bodisi segreva ali ohlaja. Te spremembe so dvosmerne, vendar v splošnem niso reverzibilne [5-7]. Pričakuje se, da bodo materiali, pri katerih opazimo kalorične pojave, osnova za ustvarjanje nove generacije izdelkov za nadzor temperature [8-13]. Klasično temperaturo uravnavamo s toplotnimi stroji, v katerih potekajo krožni procesi stiskanja in razpenjanja plinov. Takšen način nadzora temperature ima več slabosti. Črpalke, ki jih uporabljamo za stiskanje in razpenjanje plinov, imajo veliko premikajočih delov in veliko možnost okvare. Tudi plini, ki jih uporabljamo, so škodljivi za okolje. Za razliko od klasičnih metod nadzora temperature so materiali, pri katerih opazimo kalorične pojave, bolj raznovrstni in robustni, hkrati pa tudi bolj energetsko učinkoviti in okolju prijazni.

Gonilo kaloričnih pojavov so spremembe v ureditvi gradnikov snovi. Entropija je merilo ureditve gradnikov v neki snovi. Pogoj za uporabnost materiala, ki izkazuje kalorični pojav, je, da je njegova entropija sestavljena iz temperaturno odvisnega dela, poleg tega pa še iz dela, ki ga lahko učinkovito nadzorujemo s spreminjanjem zunanjega polja. Najpogostejši kalorični pojavi so elektrokalični [2,3], kjer sprememba zunanjega električnega polja povzroči ureditev električnih dipolov v snovi in tako spremeni temperaturo snovi in njeno entropijo. Pri magnetokaloričnem pojavu [5] zunanje magnetno polje povzroči ureditev magnetnih dipolov in s tem spet spremembo temperature materiala in njegove entropije. Nas pa bo zanimal elastokalorični pojav [4,6,7], kjer odziv dosežemo z obremenitvijo materiala, recimo z natezanjem ali stiskanjem, kar spremeni notranjo ureditev gradnikov materiala in s tem povzroči spremembo temperature.

Prve raziskave kaloričnih pojavov so bile opravljene na trdni snovi [1], v zadnjem desetletju pa raziskovalci poročajo [2], da lahko v mnogih mehkih snoveh izmerimo velike temperaturne spremembe zaradi kaloričnih pojavov [3,4,14-17]. Prav mehkost je lastnost, ki je ključna pri iskanju velikega temperaturnega odziva zaradi kaloričnih pojavov. Mehkost pomeni, da lahko z majhno zunanjo obremenitvijo znatno spremenimo notranjo ureditev gradnikov. Poleg tega pa v prosti energiji mehkih snovi prevladuje entropija. Spremembe zunanjega polja spremenijo notranjo ureditev gradnikov mehke snovi, kar spremeni predvsem entropijo. Ker je entropija velik del proste energije, to pomeni, da lahko spreminjamo tudi prosto energijo snovi. Vse te spremembe so mogoče, ker so mehke snovi, ki jih preučujemo, anizotropne, kar pomeni, da so fizikalne lastnosti snovi odvisne od smeri. To dosežemo, na primer, če so gradniki snovi dovolj velike anizotropne molekule, na primer podolgovate organske molekule. Najbolj pogosti predstavniki mehke snovi so tekoči kristali. Zanje je značilno, da pri dovolj visokih temperaturah ni nobene ureditve molekul, so izotropni, ko pa temperaturo nižamo, privlačne sile med molekulami postanejo dovolj močne, da se molekule uredijo z dolgo osjo v povprečju v neki smeri, ki jo označimo z enotskim vektorjem $\hat{n}$, ki ga imenujemo nematski direktor. Takšna orientacijska ureditev dolgih osi molekul, brez ureditve v legi težišč, je značilna za nematsko tekočokristalno fazo. Z nižanjem temperature pa se molekule lahko uredijo še v plasti, pri čemer znotraj plasti ni pozicijske ureditve molekul, le orientacijska ureditev dolgih osi

molekul. Prehod molekul med plastmi pa je močno otežen in zato redek. Tekočekristalni fazi, ki ima poleg orientacijske ureditve dolgih osi molekul še translacijsko zaradi urejanja molekul v plasti, pravimo smektična faza. Podolgovate tekočekristalne molekule lahko vgradimo tudi v polimerne mreže. Dobimo novo vrsto materiala, tekočekristalni elastomer, ki ima poleg tekočekristalnih lastnosti, tudi elastične lastnosti.

Tekoči kristali [17-21] in tekočekristalni elastomeri [4, 22-25] so tipični predstavniki mehke snovi, ki bi lahko imela velike temperaturne odzive zaradi kaloričnega pojava. Čiste snovi, v katerih je stopnja ureditve podolgovatih molekul odvisna le od temperature, imenujemo termotropne snovi. V tekočekristalnem materialu lahko imamo več faznih prehodov. Z nižanjem temperature prehaja snov iz izotropne v nematsko fazo, pri nižji temperaturi lahko tudi v smektično, preden preide v kristalno fazo. Pri prehodu iz izotropne v nematsko fazo, se simetrija zlomi in dobimo dodatno, orientacijsko, stopnjo ureditve, ki spremeni entropijo. V bližini temperature faznega prehoda, to je temperatura, kjer se zgodi prehod med dvema fazama, se entropija močno spreminja, ker se tam pojavijo velike fluktuacije orientacijskega ureditvenega parametra, ki je odvisen od stopnje urejenosti smeri dolgih osi posameznih molekul od smeri nematskega direktorja. Fluktuacije so velike, ker je del snovi še v izotropni fazi, del pa že v nematski, zato postane ureditveni parameter zelo lokalno odvisen. In prav v takšnem stanju blizu faznega prehoda so največje tudi spremembe proste energije, kar povzroči velike temperaturne odzive. Spremembe ureditve pa dosežemo tudi s spreminjanjem zunanega polja, v našem primeru, natezne napetosti. Tudi v tem primeru so spremembe največje v bližini faznega prehoda.

Cilj diplomskega seminarja je teoretično raziskati elastokalorični pojav v termotropnih tekočekristalnih elastomerih. Omejili se bomo na prehod med izotropno in nematsko fazo in obravnavali temperature v bližini faznega prehoda. Uporabili bomo minimalni mezoskopski model, obravnavali bomo velikost temperaturne razlike pri elastokaloričnem pojavu, v odvisnosti od fizikalnih lastnosti materiala in zunanje natezne napetosti.

V nadaljevanju v poglavju 2 podrobneje obravnavamo tekočekristalne elastomere in elastokalorični pojav. V poglavju 3 predstavimo modeliranje elastokaloričnega odziva. V poglavju 4 predstavimo in analiziramo rezultate. V poglavju 5 povzamemo ključne izsledke raziskave.

2 Tekočekristalni elastomeri in elastokalorični pojav

Tekočekristalni elastomeri so predstavniki mehke snovi. Sestavljajo jih podolgovate tekočekristalne molekule, na katere so pripete polimerne verige, ki jih povezujejo povezovalne molekule (slika 1a). Tekočekristalni elastomeri združujejo lastnosti tekočih kristalov in elastičnih polimerov. Tekoči kristali imajo sposobnost prehajanja med izotropno fazo, kjer so molekule razporejene naključno, in tekočekristalno fazo, kjer se molekule urejajo orientacijsko ali celo translacijsko. Tekočekristalni elastomeri to sposobnost urejanja molekul združujejo s prožnostjo elastičnih polimerov, torej se obnašajo kot prožni materiali, hkrati pa lahko v njih opazujemo urejenost tekočekristalnih molekul. V raziskavi se osredotočimo na obravnavo orientacijske urejenosti, in sicer na urejenost smeri dolgih osi tekočekristalnih molekul. Sprememba ureditve dolgih osi molekul je namreč glavni vzrok za spremembo temperature materiala.

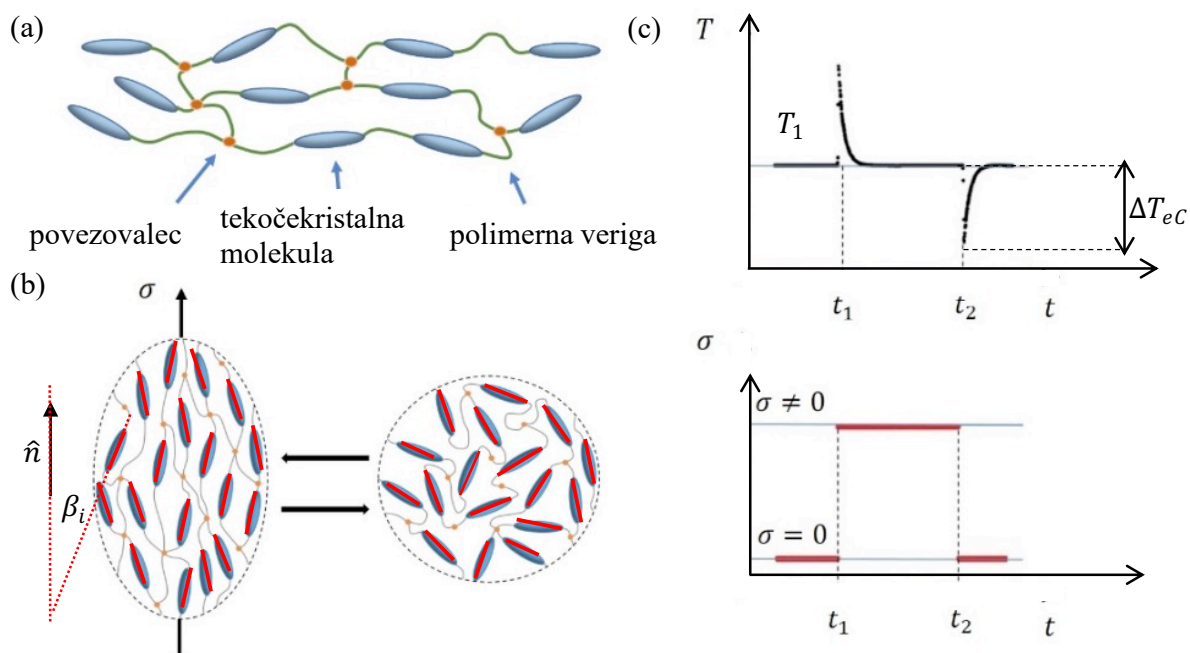
Orientacijsko urejenost opišemo s skalarnim ureditvenim parametrom S , ki ga izračunamo kot:

$$S = \frac{1}{n} \sum_i^n (3 \cos^2 \beta_i - 1), \quad (1)$$

kjer je β_i kot med smerjo dolge osi posamezne molekule in smerjo nematskega direktorja (slika 1b). Če so vse dolge osi molekul urejene vzdolž smeri $\hat{n}$, je $\beta_i = 0$ za vse molekule, kar pomeni, da je $S = 1$. Če pa so molekule neurejene, je vrednost $\langle \cos^2 \beta_i \rangle = 1/3$, od koder dobimo vrednost $S = 0$.

Ko material obremenimo z natezno napetostjo (σ), se elastično deformira, poleg tega pa se spremeni tudi ureditev tekočekristalnih molekul. Njihove dolge osi se namreč usmerijo v neko prevladujočo smer, navadno v smeri natezne obremenitve. Če je tekoči kristal prej v izotropni fazi, povzroči to zlom simetrije, zato se materialu spremeni temperatura (T). Temu pojavu pravimo elastokalorični pojav. Osnovni mehanizem elastokaloričnega pojava lahko vidimo na sliki 1b. Ko material natezamo v določeni smeri, se v tej smeri uredijo tudi dolge osi tekočekristalnih molekul, hkrati pa se materialu temperatura poveča. Ko obremenitev odstranimo, molekule preidejo nazaj v neurejeno stanje in temperatura materiala pade (slika 1).

Uporabnost materiala za nadzor temperature je povezana z velikostjo temperaturne razlike (ΔT_{ec}) med najvišjo temperaturo, ki jo material doseže pri obremenitvi in najnižjo, ki jo material pri razbremenitvi. To količino, ki jo imenujemo elastokalorični odziv moramo optimizirati, če hočemo najboljši nadzor temperature z najmanj energijskega vložka. Želimo torej doseči čim večjo razliko temperatur s čim manjšo natezno obremenitvijo.



Slika 1. a) Struktura tekočerkristalnega elastomera. b) Mikroskopska slika tekočerkristalnega elastomera med obremenitvijo in brez nje; $\hat{n}$ je nematski direktor, T_1 je ravnovesna, začetna, temperatura materiala, β_i pa kot med smerjo dolge osi posamezne molekule in smerjo nematskega direktorja. c) Temperaturni odziv (T) tekočerkristalnega elastomera, v odvisnosti od zunanje natezne obremenitve (σ) v odvisnosti od časa (t), kjer obremenitev traja od časa t_1 do časa t_2 . Povzeto po [29].

3 Minimalni mezoskopski model

Zanima nas elastokalorični odziv v nematskih elastomerih, ki jih izpostavimo adiabatski spremembi zunanjega polja, material natezamo in stiskamo. Uporabili bomo mezoskopski opis [28], s katerim modeliramo stopnjo orientacijske urejenosti dolgih osi molekul v tekočokristalnem elastomeru. Mezoskopski opis uporablja kontinuumski pristop, kjer obravnavamo diferencialno majhen volumen materiala, v katerem pa je še vedno dovolj molekul, da lahko govorimo o njihovih povprečnih fizikalnih lastnostih.

Izhajamo s stališča, da je velikost skalarne ureditvenega parametra neposredno povezana s temperaturo. Na njegovo velikost pa vplivata tudi polimerna mreža in zunanja napetost. Kot že večkrat povedano, zato z zunanjo napetostjo povzročimo spremembo temperature T , ki jo razberemo iz vrednosti S . Ravnovesna vrednost S je takšna, da je prosta energija tekočokristalnega elastomera v danih pogojih najnižja. Prosto energijo zapišemo kot vsoto treh prispevkov, in sicer zaradi nematske ureditve, to je kondenzacijska energija, zaradi notranje napetosti, ki jo povzroča polimerna mreža in zaradi zunanje obremenitve. Če privzamemo, da se ti prispevki s krajem ne spreminjajo, lahko obravnavamo gostoto proste energije $f = F/V$, kjer je V volumen celotnega vzorca materiala. Za gostoto kondenzacijske energije (f_k) uporabimo Landau – de Gennov pristop [26, 27]:

$$f_k = a_0(T - T^*)S^2 - bS^3 + cS^4, \quad (2)$$

kjer so a_0, b in c konstante materiala, ki so temperaturno neodvisne.

Gostota kondenzacijske proste energije je najnižja, ko je izpolnjen pogoj:

$$\frac{\partial f_k}{\partial S} = 0. \quad (3)$$

Ob upoštevanju enačbe (2), dobimo izraz:

$$2a_0(T - T^*)S - 3bS^2 + 4cS^3 = 0, \quad (4)$$

od koder sledi $S = 0$, ali

$$S = \frac{3b \pm \sqrt{9b^2 - 32ca_0(T - T^*)}}{8c}. \quad (5)$$

V enačbi (5) nas zanimajo samo realne in pozitivne rešitve za S . Rešitvi za S , ki ju podaja enačba (5), sta praviloma dve, razen ko je temperatura enaka T_c . Takrat velja $9b^2 - 32ca_0(T_c - T^*) = 0$, torej:

$$T_c = T^* + \frac{9b^2}{32ca_0}. \quad (6)$$

Pri T_c je

$$S(T_c) = \frac{3b}{8c}. \quad (7)$$

Med T_c in T^* imamo po dve rešitvi za S , ko pa $T = T^*$, je ena rešitev $S = 0$, druga pa

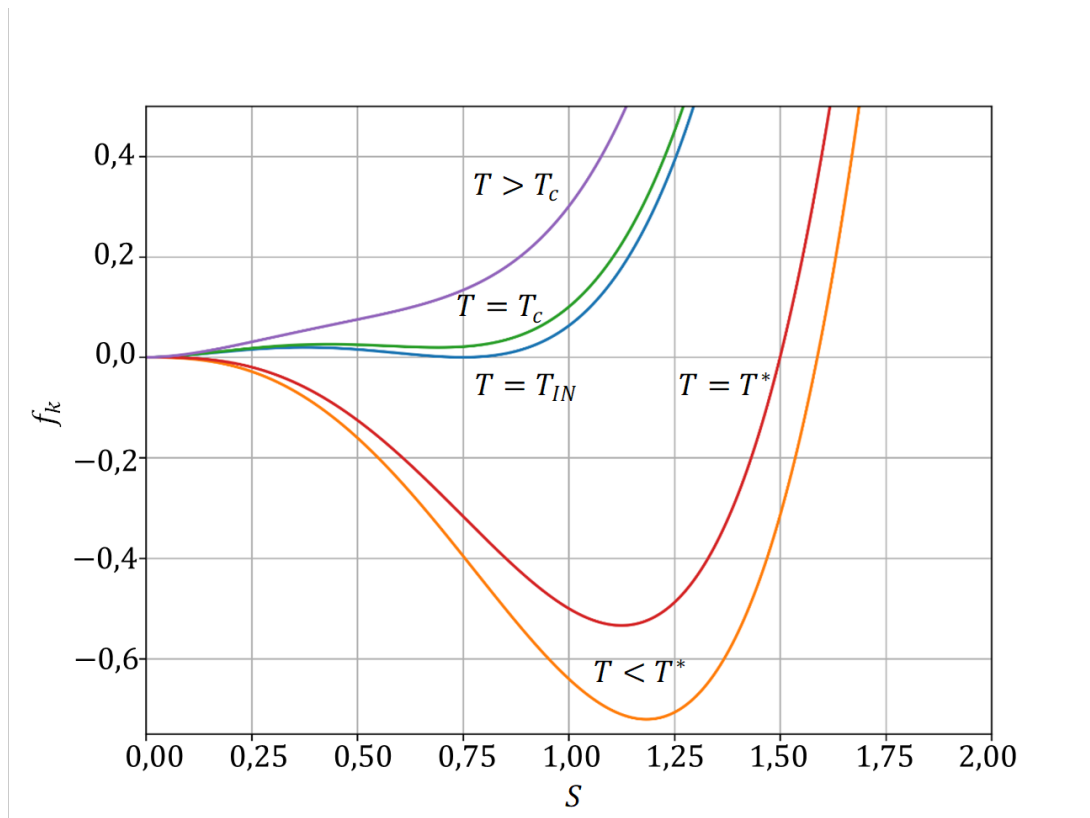
$$S(T^*) = \frac{6b}{8c}. \quad (8)$$

Obnašanje tekočerkristalnega elastomera v veliki meri opisujemo z ureditvenim parametrom S , ta pa v modelu vpliva na gostoto proste energije. Zato preučimo, kaj se dogaja z minimumi gostote proste energije za različne vrednosti ureditvenega parametra S in pri različnih temperaturah. Na sliki 2 vidimo diagram gostote proste kondenzacijske energije f_k v odvisnosti od ureditvenega parametra S pri različnih temperaturah. Najvišja, vijolična, krivulja predstavlja temperaturo T , ki je večja od kritične temperature T_c . Vidimo, da ima ta krivulja minimum le pri $S = 0$, to pomeni, da tukaj orientacijska ureditev ne more obstajati, torej obstaja samo izotropna faza. Pri kritični temperaturi T_c vidimo, da se pojavi prevoj v grafu $f_k(S)$ prevoj je pri vrednosti S , ki jo podaja enačba (8). Ko še nižamo temperaturo, se pojavita dva minimuma. Pri temperaturi T_{IN} sta minimuma enako globoka (modra krivulja). Pri tej temperaturi se zgodi fazni prehod med izotropno in nematsko fazo, zato jo označimo kot temperaturo faznega prehoda (T_{IN}). Ker je fazni prehod za nas ključnega pomena, temperaturo faznega prehoda tudi izračunamo. Izraz za S (enačba (5)) v izraz za f_k (enačba (2)) in zahtevamo, da je pri $T = T_{IN}$ $f_k = 0$. Dobimo:

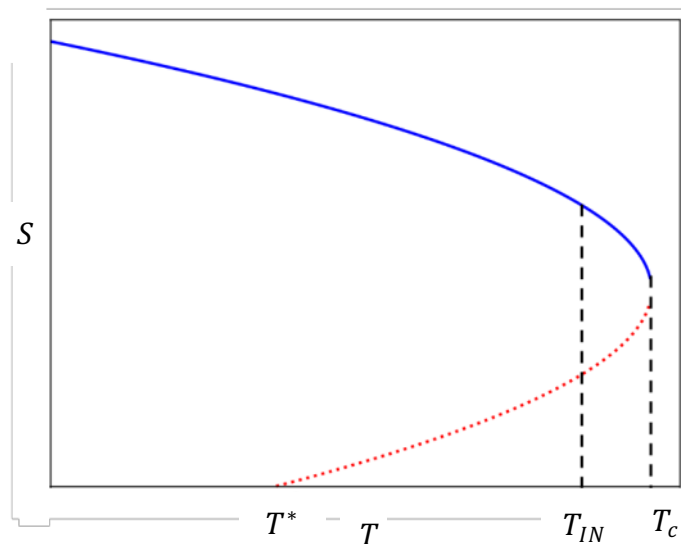
$$T_{IN} = T^* + \frac{b^2}{4a_0c}. \quad (9)$$

Naslednja ključna sprememba se zgodi, ko temperaturo spustimo na spodnjo kritično temperaturo izotropne faze (T^*). Pri tej temperaturi minimum pri $S = 0$ izgine in ostane samo še globalni minimum gostote proste energije. Pod temperaturo T^* imamo samo še čisto nematsko fazo, saj material ne more več preiti v izotropno fazo.

Odvisnost gostote proste kondenzacijske energije od ureditvenega parametra S smo pojasnili, zdaj pa nas zanima še, kako je ureditveni parameter S odvisen od temperature T . Kot smo napovedali, iščemo takšne vrednosti ureditvenega parametra, kjer je ureditev stabilna. Na sliki 3 je narisana odvisnost $S(T)$, ki je podana z enačbo (5). Vidimo, da nad kritično temperaturo T_c stabilnih vrednosti ureditvenega parametra ni. Pri nižjih temperaturah, ki pa so vseeno višje od spodnje kritične temperature izotropne faze T^* , obstajata dve vrednosti S , ki sta rešitvi enačbe (4), ampak je pri eni od teh vrednosti maksimum f_k , in je prikazana s črtno črto. Pod spodnjo kritično temperaturo izotropne faze pa ta vrednost izgine in dobimo samo eno stabilno stanje. Vrednost S , ki označuje minimum gostote proste energije označimo z S'_{eq} in je na grafu na sliki 3 narisana z modro barvo. Posebej izpostavimo vrednosti ureditvenega parametra pri temperaturi faznega prehoda $S_{eq}(T_{IN}) = S_0$, to vrednost bomo potrebovali kasneje, služi pa nam kot referenčna vrednost ureditvenega parametra.



Slika 2. Gostota proste kondenzacijske energije (f_k) v odvisnosti od ureditvenega parametra S , pri različnih temperaturah. Temperature se gibljejo med kritično temperaturo T_c , temperaturo faznega prehoda T_{IN} in spodnjo kritično temperaturo za nematsko fazo T^* .



Slika 3. Ureditveni parameter S v odvisnosti od temperature T . T^* je spodnja kritična temperatura, pod katero ni več izotropne faze, T_{IN} pa temperatura faznega prehoda med izotropno in nematsko fazo T_c je zgornja kritična temperatura nad katero ne more obstajati nematska faza.

Prispevek k gostoti proste energije zaradi notranje napetosti (f_i) opišemo z notranjim poljem, ki ga povzroči naključnost polimerne mreže. Petridis in Terentjev [27] sta predpostavila, da tekoči kristal lokalno občuti naključno polje, ki preferira ureditev v neki smeri, ki ni enaka smeri nematskega direktorja. Gostoto energije sta zapisala z efektivno močjo polja naključne neureditve (D) in ureditvenim parametrom (S):

$$f_i = \frac{D}{S^4}, \quad (10)$$

kjer je efektivna moč polja naključne ureditve:

$$D = \frac{3k_b^4 T^4 \gamma}{2\pi^2 (K\xi_0^2)^3} \quad (11)$$

odvisna je od interne napetosti polimerne mreže (γ), nematske korelacijske dolžine (ξ_0), Frankove elastične konstante nematskega tekočega kristala (K), k_b pa je Boltzmannova konstanta.

Zunanjo elastično obremenitev opišemo z gostoto proste energije (f_e), ki jo je predlagal Selinger s sodelavci [26]. Predpostavil je, da je gostota proste energije premosorazmerna z zunanjo natezno napetostjo (σ) in vrednostjo ureditvenega parametra (S):

$$f_e = -\sigma S. \quad (12)$$

Ko združimo enačbe (2), (10) in (12), dobimo gostoto proste energije tekočokristalnega elastomera v zunanjem nateznem polju:

$$f = a_0(T - T^*)S^2 - bS^3 + cS^4 + \frac{D}{S^4} - \sigma S. \quad (13)$$

Če želimo dobiti optimalne vrednosti parametrov tako, da bodo odzivi sistema največji, moramo poiskati minimum proste energije v odvisnosti od ureditvenega parametra:

$$\frac{\partial f}{\partial S} = 0. \quad (14)$$

Ko odvajamo izraz v enačbi (13), dobimo

$$2a_0(T - T^*)S - 3bS^2 + 4cS^3 + 4\frac{D}{S^5} - \sigma = 0. \quad (15)$$

Ko rešimo enačbo (15), dobimo vrednosti parametra S , pri katerih gostota celotne proste energije doseže minimum. Te vrednosti označimo z S_{eq} in so odvisne tako od temperature T , kot tudi notranjega naključnega polja D in zunanje natezne napetosti σ . To so vrednosti parametra S , ki jih bomo uporabljali pri izračunu elastokaloričnega odziva. Vrednosti S_{eq} vključujejo tudi vrednosti S'_{eq} , ki smo jih že prikazali na sliki 3, S'_{eq} prikazujejo le poseben primer, kjer ni zunanje obremenitve in ni notranjega polja, torej:

$$S'_{eq} = S_{eq}(T, D = 0, \sigma = 0). \quad (16)$$

Naš cilj je dobiti čim večji temperaturni odziv (ΔT_{ec}), ki ga povzroči adiabatska sprememba zunanje natezne obremenitve. Zunanjo natezno obremenitev spremenimo iz σ_1 v σ_2 , kar povzroči spremembo $\Delta T_{ec} = T_2 - T_1$, kjer je T_1 temperatura materiala pri obremenitvi σ_1 in T_2 temperatura materiala pri obremenitvi σ_2 . Ker je proces adiabatski, se skupna entropija sistema ohranja, $\Delta \Omega_{tot} = 0$. V skupni entropiji nastopata dva prispevka, orientacijski ($\Delta \Omega_o$) in mrežni prispevek, ki je posledica vibracij polimerne mreže ($\Delta \Omega_l$). Orientacijski prispevek za dani volumen izračunamo:

$$\Omega_o[T] = - \left[\frac{\partial(f_k V)}{\partial T} \right]_{\sigma} . \quad (17)$$

Entropija zaradi orientacijskega reda je tako:

$$\Omega_o = -a_0 S_{eq}^2 V, \quad (18)$$

kjer je S_{eq} vrednost ureditvenega parametra S , ki minimizira prosto energijo iz enačbe (15). Za izračun mrežne entropije uporabimo izraz za spremembo entropije v polimerni mreži, ki je odvisna od spremembe toplotne kapacitete. V našem primeru je to toplotna kapaciteta pri konstantnem volumnu (C_l), saj se volumen vzorca ne spreminja:

$$\Delta \Omega_l = V \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_l[T]}{T} dT . \quad (19)$$

Opazujemo spremembo temperature od začetne temperature T_1 do končne temperature T_2 . Privzamemo, da se v območju, ki smo ga izbrali, toplotna kapaciteta skoraj ne spreminja, zato jo obravnavamo kot konstanto desno stran enačbe (19) tako poenostavimo v:

$$V \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_l[T]}{T} dT = V C_l \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} . \quad (20)$$

Nas v tem procesu zanima samo razlika med začetnim in končnim stanjem. Ker je sprememba temperature majhna v primerjavi z absolutno temperaturo, lahko desno stran enačbe (20) dodatno poenostavimo v $\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta T_{ec}}{T_1}$. Mrežno entropijo sedaj lahko zapišemo kot:

$$\Delta \Omega_l = V C_l \frac{\Delta T_{ec}}{T_1} , \quad (21)$$

kjer $\Delta T_{ec} = T_2 - T_1$ predstavlja elastokalorični odziv. Entropijo zaradi orientacijskega reda izračunamo pri začetni temperaturi T_1 in končni temperaturi T_2 z enačbo (18). Poiščemo razliko teh entropij. K njej prištejemo mrežno entropijo (enačba (21)), da dobimo skupno entropijo sistema Ω_{tot} , za katero vemo, da se ne spreminja. Temperatura T_1 je začetna temperatura, $T_2 = T_1 + \Delta T_{ec}$. S_{eq} je zopet ekvivalenčna vrednost parametra S , ki za dane pogoje, torej zunanjo napetost in notranje naključno polje, minimizira gostoto energije v enačbi (13). Tako pridemo do izraza:

$$a_0 (S_{eq}^2(T_2) - S_{eq}^2(T_1)) + \frac{C_l \Delta T_{ec}}{T_1} = 0 , \quad (22)$$

ko rešimo enačbo za ΔT_{ec} , dobimo odvisnost

$$\Delta T_{ec} = \frac{a_0 T_1 (S_{eq}^2(T_2) - S_{eq}^2(T_1))}{C_l} . \quad (23)$$

Vidimo, na prvi pogled, očitno temperaturno odvisnost, a nas to lahko zavede, saj je parameter S_{eq} odvisen tudi od zunanje napetosti in notranjega naključnega polja. Ker želimo raziskati odvisnosti od vsakega parametra posebej, od zunanje napetosti, notranjega polja in začetne temperature, vpeljemo več brezdimenzijskih količin. Ureditveni parameter S normiramo na vrednost pri temperaturi faznega prehoda čistega tekočega kristala brez zunanje obremenitve in notranjega naključnega polja. Normalizacijsko vrednost ureditvenega parametra (S_0) dobimo tako, da izraz za T_{IN} (enačba (9)) vstavimo v enačbo (5), kjer postavimo vrednosti zunanje napetosti σ in notranjega naključnega polja D na 0, torej $S_0 = S[T_{IN}, \sigma = 0, D = 0]$, izračunamo kot:

$$S_0 = \frac{b}{2c} . \quad (24)$$

sedaj vpeljemo brezdimenzijski ureditveni parameter (s), ki ga izračunamo kot

$$s = \frac{S}{S_0} . \quad (25)$$

Brezdimenzijsko prosto energijo ($\tilde{f}$) vpeljemo kot

$$\tilde{f} = \frac{f}{f_0} , \quad (26)$$

kjer je $f_0 = a_0(T_{IN} - T^*)S_0^2$.

Vpeljemo še brezdimenzijsko temperaturo (r)

$$r = \frac{T - T^*}{T_{IN} - T^*} , \quad (27)$$

brezdimenzijsko notranje naključno polje (d)

$$d = \frac{D}{a_0(T_{IN} - T^*)S_0^6} , \quad (28)$$

in brezdimenzijsko enoosno obremenitev (h)

$$h = \frac{\sigma}{a_0(T_{IN} - T^*)S_0} . \quad (29)$$

Ob upoštevanju brezdimenzijskih količin se izraz za gostoto proste energije (enačba (13)) preoblikuje v

$$\tilde{f} = rs^2 - 2s^3 + s^4 + ds^{-4} - hs. \quad (30)$$

Iščemo ravnovesno vrednost s . Zato brezdimenzijsko gostoto proste energije (enačba(30)) odvajamo po s in dobimo:

$$2rs - 6s^2 + 4s^3 - 4\frac{d}{s^5} - h = 0. \quad (31)$$

Rešitve enačbe (31) označimo z s_{eq} .

Brezdimenzijsko spremembo temperature zaradi elastokaloričnega odziva dobimo iz enačbe (23):

$$\Delta r_{ec} = \eta(s_{eq}(r_2, d_2, h_2) - s_{eq}(r_1, d_1, h_1)), \quad (32)$$

kjer je η konstanta materiala:

$$\eta = \frac{a_0 T^*}{C_l(T_{IN} - T^*)}. \quad (33)$$

Iščemo največji temperaturni odziv (Δr_{ec}), ki smo ga definirali kot $\Delta r_{ec} = r_2 - r_1$. To storimo tako, da po enačbi (31) najprej poiščemo s_{eq} za naš sistem pri brezdimenzijskih temperaturah r_1 in r_2 . Označimo ju $s_1 = s_{eq}(r_1, d_1, h_1)$ in $s_2 = s_{eq}(r_2, d_2, h_2)$. V prvem koraku dobimo par vrednosti s , kjer je r_2 nastavljen na 1, saj ne poznamo temperature, ki jo bo material dosegel. Par vrednosti zapišemo kot $\{s_1, s_2^{(n)}\}$, kjer n označuje število iteracij računanja. S tako dobljenimi vrednostmi, izračunamo $r_2^{(n+1)} = \Delta r_{ec}^{(n+1)} + r_1$ po enačbi (32) in nato popravljeno vrednost $s_{eq}(r_2, d_2, h_2) \equiv s_2^{(n+1)}$ z uporabo enačbe (30), kjer za vrednost r uporabimo $r_2^{(n+1)}$. Zadnja dva koraka ponavljamo tako dolgo, dokler razlika med zaporednima vrednostma $|r_2^{(n+1)} - r_2^{(n)}|$ ni dovolj majhna.

Ker na obstoj faznega prehoda med redom in neredom ne vpliva samo temperatura, temveč tudi obe polji, v brezdimenzijskih količinah torej notranje polje d in zunanja napetost h , izračunamo še kritične vrednosti, kjer ne dobimo več prehoda med redom in neredom. Te točke poiščemo tako, da prvi, drugi in tretji odvod brezdimenzijske proste energije po s enačimo z 0. Dobimo vrednosti $h_c = h(d = 0)$ in $d_c = d(h = 0)$. V našem primeru sta ti vrednosti:

$$h_c = 0,5 \quad (34)$$

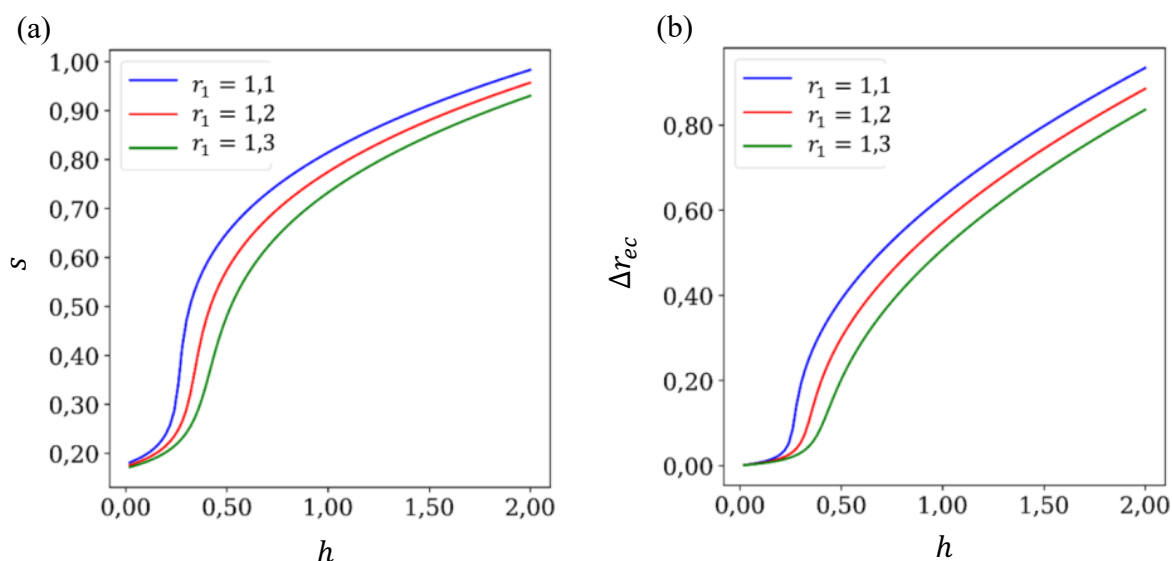
in

$$d_c = 0,00164. \quad (35)$$

Z dobljenimi brezdimenzijskimi enačbami in kritičnimi vrednostmi zunanje napestosti in notranjega naključnega polja, se lahko lotimo iskanja največjih elastokaloričnih odzivov.

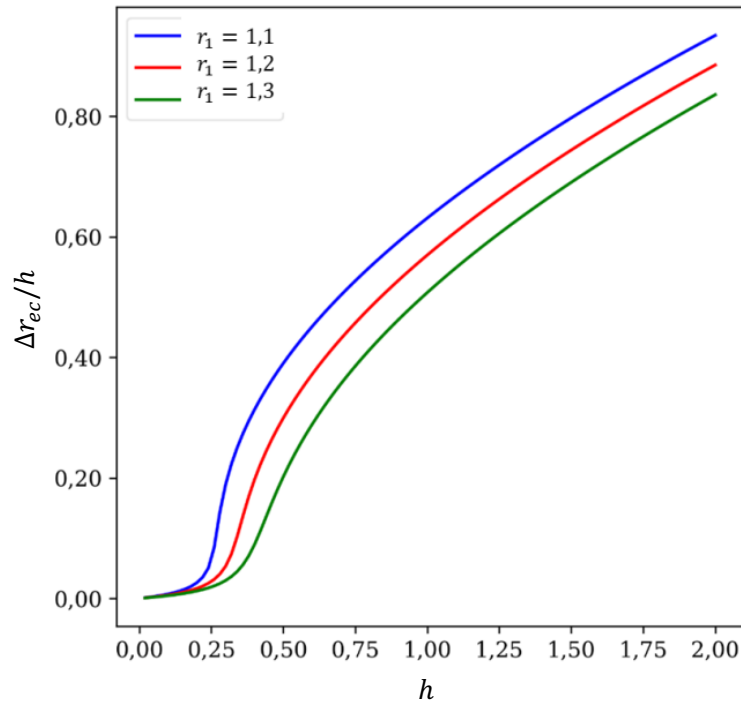
4 Rezultati teoretične analize elastokaloričnega pojava

Z modeliranjem smo poskušali poiskati največje možne odzive materiala na zunanjo natezno obremenitev. Najprej sem spreminjal normirano začetno temperaturo r_1 . Na sliki 3a vidimo, da je odziv ureditvenega parametra tem večji, čim manjša je normirana začetna temperatura. To pomeni, da želimo začetno temperaturo čim bližje temperaturi faznega prehoda T_{IN} , da bomo dobili čim večji elastokalorični odziv. Vidimo, da je velikost elastokaloričnega odziva za vsako obremenitev h najvišja, ko je r_1 najmanjši (slika 3b). Tako potrjujemo domnevo, da bo elastokalorični odziv največji v bližini temperature faznega prehoda.



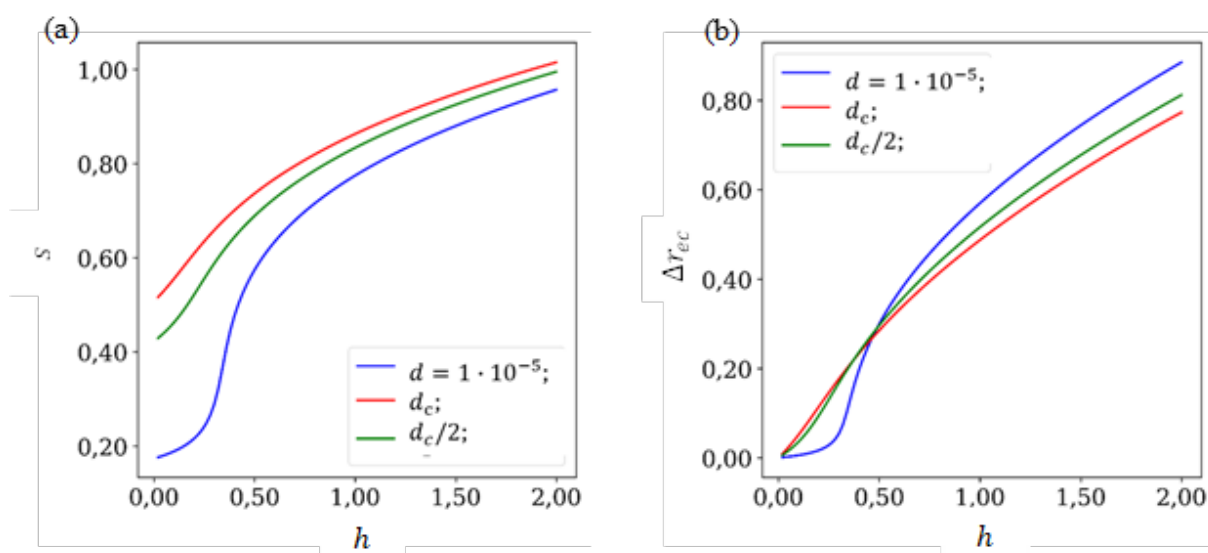
Slika 3. a) Odvisnost normiranega nematskega ureditvenega parametra (s) od normirane zunanje natezne obremenitve (h), pri konstantnem brezdimenzijskem notranjem naključnem polju $d = 1 \cdot 10^{-5}$ in treh različnih normiranih začetnih temperaturah r_1 . b) Odvisnost normiranega elastokaloričnega odziva (Δr_{ec}) od normirane zunanje natezne obremenitve (h), pri brezdimenzijskem notranjem naključnem polju $d = 1 \cdot 10^{-5}$.

Najpomembnejša količina, ki jo opazujemo, je relativni normirani elastokalorični odziv ($\Delta r_{ec}/h$). Ta količina govori o odzivnosti materiala na zunanje polje. Če je normirani elastokalorični odziv velik, to pomeni, da smo z majhnim zunanjem poljem dosegli velik elastokalorični odziv. To pa je naš cilj, saj z majhnim energijskim vložkom dosežemo velik učinek. Na sliki 4 vidimo, kako je relativni normirani elastokalorični odziv odvisen od normirane zunanje napetosti h . Manjša, kot je vrednost relativne začetne temperature, torej bližje, kot smo temperaturi faznega prehoda T_{IN} , večji je želen odziv. Vidimo, da odziv s padanjem začetne temperature proti temperaturi faznega prehoda, narašča. Torej temperatura bližje temperaturi faznega prehoda prinaša boljši elastokalorični odziv.



Slika 4. Odvisnost relativnega normiranega elastokaloričnega odziva ($\Delta r_{ec}/h$), normirane zunanje napetosti (h) pri konstantnem brezdimenzijskem notranjem naključnem polju $d = 1 \cdot 10^{-5}$ in treh različnih normiranih začetnih temperaturah r_1 .

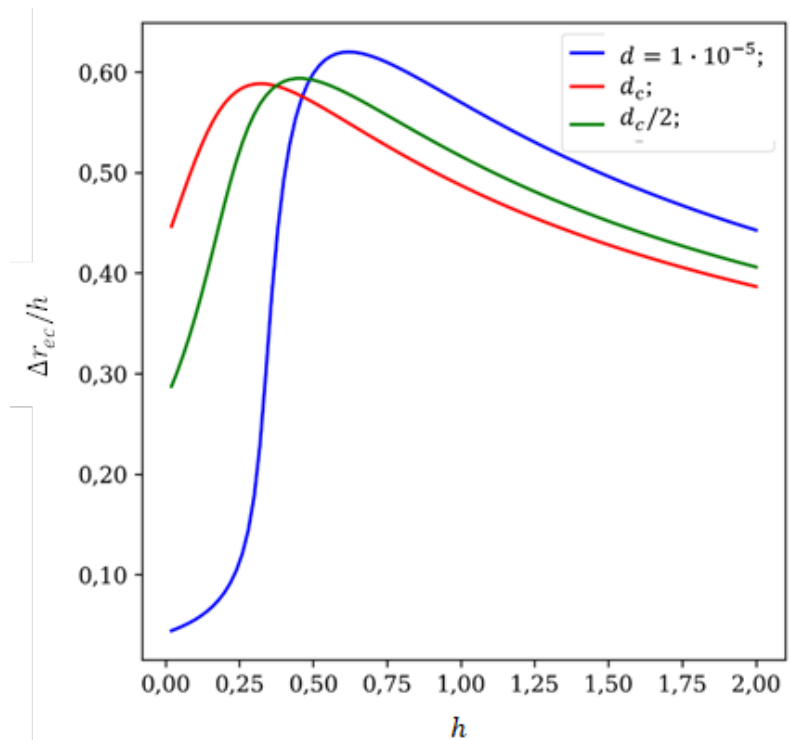
Naslednji parameter, ki sem ga spreminjal, je brezdimenzijsko notranje polje d . Ko spreminjamo ta parameter, efektivno spreminjamo naš material, torej spreminjamo togost polimerne mreže. Na sliki 5a vidimo, da je odziv ureditvenega parametra S tem hitrejši in višji, čim večji je parameter d . Vendar pa se ta rast ne odraža v večjem brezdimenzijskem elastokaloričnem odzivu. Na sliki 5b vidimo, da je rast brezdimenzijskega kaloričnega odziva sicer pri majhnih zunanjih napetostih h počasnejša za majhne d , a pri večjih zunanjih napetostih prevlada mehkejša polimerna mreža in da večji odziv. Na sliki 5 je z d_c označena kritična vrednost brezdimenzijskega notranjega naključnega polja, nad katero ureditveni red brez zunanje obremenitve ne obstaja, glej enačbo (35).



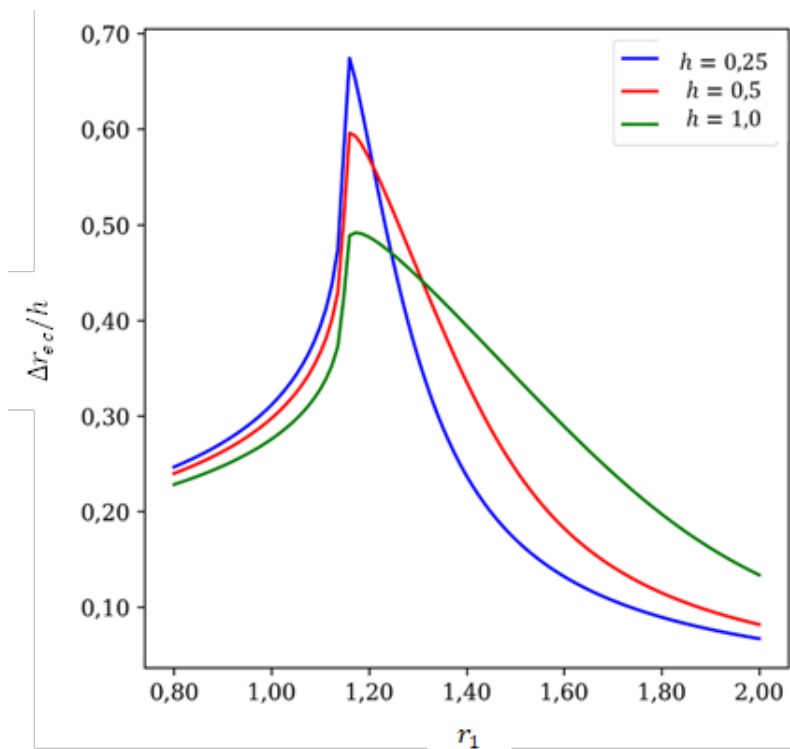
Slika 5. a) Odvisnost normiranega ureditvenega parametra (s) normirane zunanje natezne obremenitve (h) pri konstanti normirani začetni temperaturi $r_1 = 1,2$. Za tri različne vrednosti brezdimenzijskega notranjega naključnega polja d . b) Odvisnost normiranega elastokaloričnega odziva (Δr_{ec}) od normirane zunanje natezne obremenitve (h), pri konstantni normirani začetni temperaturi (r_1) za tri različne vrednosti brezdimenzijskega notranjega naključnega polja (d).

Kot pri spreminjanju brezdimenzijske začetne temperature r nas tudi pri spreminjanju materiala, parametra d , najbolj zanima relativni normirani elastokalorični odziv. Na sliki 6 vidimo, da tukaj optimalna vrednost ni enolična. Pri visokih zunanjih obremenitvah dobimo največji odziv pri najmehkejši mreži. Pri manjših napetostih pa dajo večje vrednosti parametra d večji odziv.

Nazadnje preučimo še vpliv začetne temperature na sistem. Na sliki 7 vidimo, da obstaja relativna začetna temperatura, kjer je relativni normirani elastokalorični odziv največji. Ta temperatura je neodvisna od zunanje napetosti.



Slika 6. Odvisnost relativnega normiranega elastokaloričnega odziva ($\Delta r_{ec}/h$), normirane zunanje napetosti (h) pri konstanti normirani začetni temperaturi $r_1 = 1,2$, za tri različne vrednosti brezdimenzijskega notranjega naključnega polja (d).



Slika 7. Relativni normirani elastokalorični odziv ($\Delta r_{ec}/h$), v odvisnosti od normirane začetne temperature (r_1) pri konstantnem brezdimenzijskem notranjem naključnem polju $d_c = 0,00164$ za različne vrednosti brezdimenzijske zunanje obremenitve (h).

5 Zaključek

V seminarju smo teoretično raziskali elastokalorični učinek v nematskih tekočerkristalnih elastomerih s pomočjo minimalnega mezoskopskega modela. Ta model omogoča kvantitativno oceno elastokaloričnih odzivov materialov pri izpostavitvi adiabatnim zunanjim poljem, kot so natezne obremenitve. Pokazali smo, da je največji elastokalorični odziv mogoče doseči z nadzorovanjem notranjega naključnega polja in zunanje obremenitve, ugotovili smo, da obstaja neka temperatura, kjer je elastokalorični odziv največji (slika 7). Elastokalorični odziv je največji v bližini temperature faznega prehoda, neodvisno od zunanje temperature. Ugotovili smo, da so nematski tekočerkristalni elastomeri obetavni kandidati za prihodnje aplikacije na področju termičnega upravljanja zaradi svoje občutljivosti na zunanje dražljaje in fazne prehode, ki jih je mogoče dobro nadzorovati.

V prihodnje bomo raziskovali elastokalorični pojav še eksperimentalno, da potrdimo predvidevanja in naše rezultate. Poleg tega bomo iskali materiale, ki bodo primerni za uporabo v živih organizmih, saj je prav tam lahko elastokalorično hlajenje zelo uporabno.

Viri in literatura

- [1] T. Correia in Q. Zhang (urednika), *Electrocaloric Materials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2014).
- [2] X. Moya in N. D. Mathur, *Caloric materials for cooling and heating*, Science **370**, 797–803 (2020).
- [3] Z. Kutnjak, B. Rožič in R. Pirc, *Electrocaloric Effect: Theory, Measurements, Applications*, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (Wiley, New York, 2015).
- [4] D. Črešnar, N. Derets, M. Trček, G. Skačej, A. Rešetič, M. Lavrič, V. Domenici, B. Zalar, S. Kralj, Z. Kutnjak in B. Rožič, *Caloric effects in liquid crystal-based soft materials*, JPhys Energy **5**, 1-12 (2023).
- [5] M. Tishin in Y. I. Spichkin, *The magnetoelectric effect and its applications* (Institute of Physics Publishing, Philadelphia, 2003).
- [6] J. Tušek, K. Engelbrecht, D. Eriksen, S. Dall’Olio, J. Tušek in N. Pryds, *A regenerative elastocaloric heat pump*, Nat. Energy **1**, 16134 (2016).
- [7] S. Qian, D. Catalini, J. Muehlbauer, B. Liu, H. Mevada, H. Hou, Y. Hwang, R. Radermacher in I. Takeuchi, *High-performance multimode elastocaloric cooling system*, Science **380**, 722–727 (2023).
- [8] M. Valant, *Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies*, Prog. Mater. Sci. **57**, 980–1009 (2012).
- [9] J. Liu, D. Zhao in Y. Li, *Exploring magnetic elastocaloric materials for solid-state cooling*, Shape Mem. Superelasticity **3**, 192–198 (2017).
- [10] X. Moya, E. Defay, V. Heine in N. D. Mathur, *Too cool to work*, Nat. Phys. **11**, 202–205 (2015).
- [11] H. Gu, X. Qian, X. Li, B. Craven, W. Zhu, A. Cheng, S. C. Yao in Q. M. Zhang, *A chip scale electrocaloric effect based cooling device*, Appl. Phys. Lett. **102** (2013)
- [12] U. Plaznik, A. Kitanovski, B. Rožič, B. Malič, H. Uršič, S. Drnovšek, J. Cilenšek, M. Vrabelj, A. Poredoš in Z. Kutnjak, *Bulk relaxor ferroelectric ceramics as a working body for an electrocaloric cooling device*, Appl. Phys. Lett. **106**, 043903 (2015).
- [13] L. Mañosa et al., *Cross-coupling contribution to the isothermal entropy change in multicaloric materials*, J. Phys. Energy **5**, 024016 (2023).
- [14] B. Neese, B. Chu, S.-L. Lu, Y. Wang, E. Furman in Q. M. Zhang, *Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature*, Science **321**, 821–823 (2008).
- [15] S.-G. Lu, B. Rožič, Q. M. Zhang, Z. Kutnjak, R. Pirc, M. Lin, X. Li in L. J. Gorny, *Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers*, Appl. Phys. Lett. **97**, 202901 (2010).

- [16] X. Chen et al., *A self-actuated electrocaloric polymer heat pump design exploiting the synergy of electrocaloric effect and electrostriction*, J. Phys. Energy **5**, 024009 (2023).
- [17] I. Lelidis in G. Durand, *Electrothermal Effect in Nematic Liquid Crystal*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1868–1871 (1996).
- [18] I. Lelidis, M. Nobili in G. Durand, *Electric-field-induced change of the order parameter in a nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E **48**, 3818 (1993).
- [19] X.-S. Qian, S.-G. Lu, X. Li, H. Gu, L.-C. Chien in Q. M. Zhang, *Large electrocaloric effect in a dielectric liquid possessing a large dielectric anisotropy near the isotropic-nematic transition*, Adv. Funct. Mater. **23**, 2894–2898 (2013).
- [20] M. Trček, M. Lavrič, G. Cordoyiannis, B. Zalar, B. Rožič, S. Kralj, V. Tzitis, G. Nounesis in Z. Kutnjak, *Electrocaloric and elastocaloric effects in soft materials*, Philosophical Transactions. Mathematical, Physical and Engineering Sciences **374**, 20150301 (2016).
- [21] E. Klemenčič, M. Trček, Z. Kutnjak in S. Kralj, *Giant electrocaloric response in smectic liquid crystals with direct smectic-isotropic transition*, Scientific Reports **9**, 1721 (2019).
- [22] M. Lavrič, N. Derets, D. Črešnar, V. Cresta, V. Domenici, A. Rešetič, G. Skačej, M. Sluban, P. Umek, B. Zalar, Z. Kutnjak in B. Rožič, *Tunability of the elastocaloric response in main-chain liquid crystalline elastomers*, Liquid Crystals **48**, 405–411 (2021).
- [23] I. Küpfer in H. Finkelmann, *Nematic liquid single crystal elastomers*, Makromol. Chem. Rapid Commun. **12**, 717–726 (1991).
- [24] G. Skačej in C. Zannoni, *Molecular simulations shed light on supersoft elasticity in polydomain liquid crystal elastomers*, Macromolecules **47**, 8824 (2014).
- [25] I. Küpfer in H. Finkelmann, *Nematic liquid single crystal elastomers*, Makromol. Chem. Rapid Commun. **12**, 717–726 (1991).
- [26] J. V. Selinger, H. G. Jeon in B. R. Ratna, *Isotropic-Nematic Transition in Liquid-Crystalline Elastomers*, Phys. Rev. Lett. **89**, 225701 (2002).
- [27] L. Petridis in E. M. Terentjev, *Nematic-isotropic transition with quenched disorder*, Phys. Rev. E **74**, 051707 (2006).
- [28] M. Kleman in O. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: An Introduction* (Springer Science & Business Media, New York, 2004).
- [29] Zhi-Chao Jiang, Qing Liu, Yao-Yu Xiao, Yue Zhao, *Liquid crystal elastomers for actuation: A perspective on structure-property-function relation*, Prog. Polym. Sci. **153**, 101829 (2024).