

"Cristalli liquidi"

Come abbiamo introdotto nelle prime lezioni alcuni liquidi molecolari presentano delle mesofasi, intermedie tra cristallo e liquido, in equilibrio termodinamico. Nei liquidi puri corrispondono alle fasi liquido cristalline, dove l'ordine molecolare è presente in forma parziale. In particolare quando le molecole hanno forme allungate all'abbassarsi della temperatura si ha un ordinamento dei gradi di libertà orientazionali mentre quelli traslazionali rimangono completamente disordinati. I cristalli liquidi indotti dalla temperatura sono detti Termotropici, mentre le mesofasi (tra cui quelle liquido cristalline) ridotte dal mescolamento di 2 o più componenti sono dette Liotropiche.

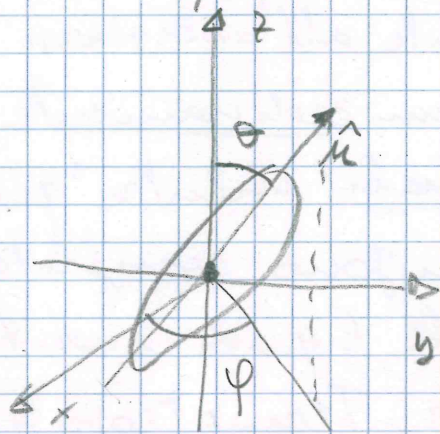
I cristalli liquidi hanno numerosi e rilevanti ricadute tecnologiche e applicative, ma delle più interessanti sono i Liquid Crystal Display (LCD).

→ slides

Per costruire un modello fisico dei CL è indispensabile definire una grandezza fisica che individui le proprietà fondamentali.

Come abbiamo visto queste sono dovute alle orientazioni molecolari, nel caso delle lamine uniaxiali esclusivamente.

Consideriamo quindi molecole a simmetria cilindrica:



dato che le molecole presentano simmetria di inversione rispetto al piano perpendicolare a \hat{n} l'ordine locale orientazionale non può essere definito da $\langle \hat{n} \rangle$, come invece avviene per la magnetizzazione essendo generata da ordine locale di spin-vettori.

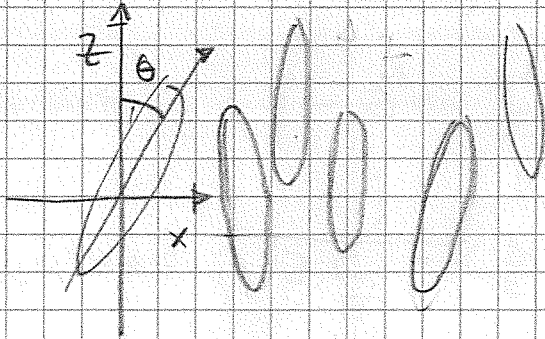
Si deve quindi introdurre un tenore locale $S_{ij}(r)$ che individua l'orientazione media molecolare:

$$S_{ij}(r) = \langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij}$$

Gli indici i, j individuano gli assi cartesiani (x, y, z) il termine $\frac{1}{3} \delta_{ij}$ assicura che $S = 0$ nella fase isotropa.

Per costruire questo tensore è a traccia nulla e può essere diagonalizzato scegliendo opportunamente il sistema x, y, z .

Se consideriamo una fase venatica, ovvero uniaxiale, con ordine orientazionale lungo z

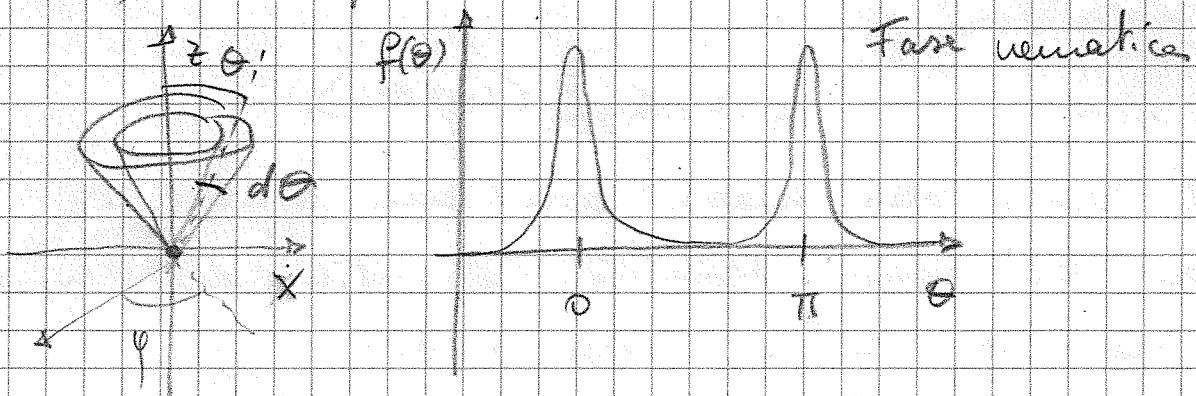


avremo due elementi uguali e uno diverso.

Se introduciamo le coordinate polari possiamo riscrivere

$$S_{ij}(z) = \int d\Omega f(\theta, z) \left[\mu_i \mu_j - \frac{\delta_{ij}}{3} \right]$$

Dove $f(\theta, z)$ rappresenta una funzione di distribuzione angolare, locale, delle molecole. Il numero medio di molecole orientate secondo un angolo solido è $f(\theta, z) d\Omega = f(\theta, z) \sin\theta d\varphi d\theta$



Si suppone che per ogni θ le molecole siano uniformemente distribuite in φ , ovvero f non dipende da φ ma solo da θ .

Calcoliamo S_{ij} per una fase nematica uniforme
 poiché la traccia nulla, $S_{xx} + S_{yy} + S_{zz} = 0$
 e per simmetria cilindrica $S_{xx} = S_{yy}$
 è sufficiente calcolare un singolo
 elemento del tensore; gli elementi fuori diagonali
 sono nulli se \hat{z} è parallelo all'asse nematico.

$$S_{zz} = \int d\Omega f(\theta) \left[\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right] = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\phi f(\theta) \left[\cos^2\theta - \frac{1}{3} \right] =$$

$$S_{zz} = \left\langle \cos^2\theta - \frac{1}{3} \right\rangle = \frac{2}{3} S ; \quad S_{xx} = S_{yy} = -\frac{1}{3} S$$

$$\text{con } S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle$$

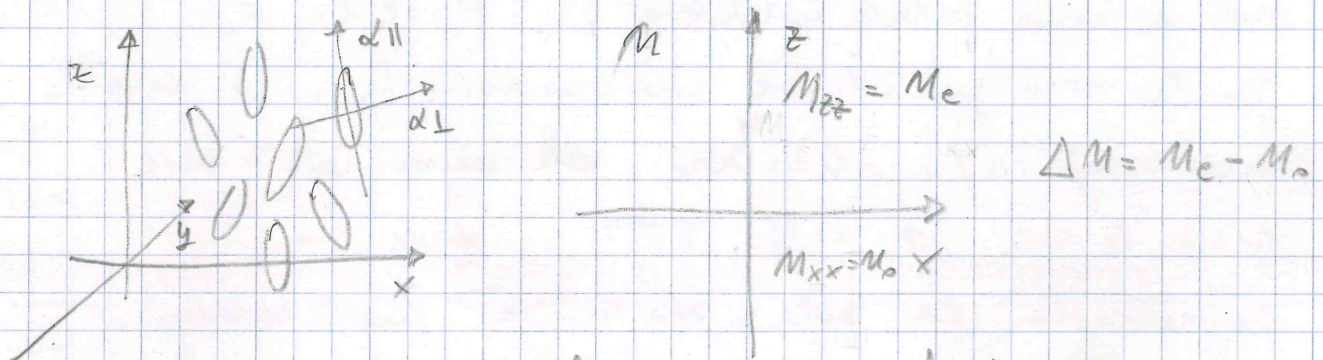
Il tensore S_{ij} e il parametro scalare S
 rappresentano i parametri d'ordine chiave
 per la descrizione delle fasi nematiche
 tramite le teorie dei mezzi continui
 e la transizione di fase isotropo-nematica.
 La funzione di θ che definisce l'ordine
 orientazionale corrisponde al 2° polinomio
 di Legendre, possiamo quindi
 scrivere:

$$S = \left\langle P_2(\cos\theta) \right\rangle$$

Le teorie dei mezzi continui applicate
 ai CL sono dovute a P.G. de Gennes
 premio Nobel in Fisica 1991

Le proprietà ottiche dei CL sono di fondamentale importanza ma per investigare le caratteristiche che per le applicazioni.

La presenza della distribuzione anisotropa orientazionale produce una risposta dielettrica anisotropa, nel caso particolare di una fase nematica si caratterizza come un indice di rifrazione diverso per direzioni parallele o perpendicolari all'asse di simmetria.



Il valore di ΔM definisce gli effetti di BIRIFRANGENZA OTTICA indotti dall'ordine orientazionale molecolare.

Un calcolo rigoroso per collegare le proprietà di polarizzabilità molecolare, d_{ij} , con quelle macroscopiche è complicato; tuttavia possiamo definire ΔM sulla base di d tramite alcune formule semplici basate su alcune approssimazioni.

La proprietà ottica principale per definire un materiale è l'indice di rifrazione n_{ij} , che in generale è un tensore con indici definiti dal sistema di riferimento. A questo si collegano il tensore dielettrico, ϵ_{ij} e la suscettività dielettrica, χ_{ij} , tramite le equazioni

$$n_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ij}} \quad ; \quad \begin{aligned} \epsilon_{ij} &= \epsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) && \text{in MKS} \\ &= \delta_{ij} + 4\pi \chi_{ij} && \text{in CGS} \end{aligned}$$

La suscettività definisce come un campo e.m. \vec{E} induce una polarizzazione: $P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$,

queste sono grandezze macroscopiche. A livello microscopico/molecolare vale una relazione simile: $P_i = \alpha_{ij} E_j^{loc}$ dove α_{ij} rappresenta la polarizzabilità molecolare.

La definizione rigorosa di χ_{ij} richiede di definire un collegamento fra E^{loc} e E che dipende dalla simmetria molecolare e della distribuzione molecolare, in prima approssimazione possiamo scrivere che:

$$\chi_{ij}(r) \approx \langle \alpha_{ij}(r, \theta) \rangle_{loc}$$

dove $\langle \dots \rangle_{loc}$ rappresenta una media sulle θ molecolari nell'intorno di r .

Ma un liquido isotropo vale che, in prima approssimazione:

$$\chi_{ij}(r) \approx \delta_{ij} (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp})$$

che con polarizzabilità molecolare anisotropa definita nel sistema di riferimento molecolare

Lez 10

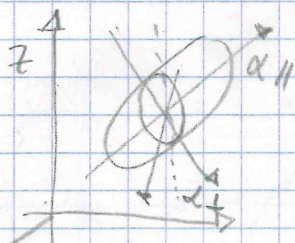
(4)

in una fase nematica la distribuzione anisotropa modifica fortemente la media, si può dimostrare che i

$$X_{ij} = \begin{cases} X_{xy} = X_{yx} = X_{xz} = \dots = X_{zy} = 0 & \text{per } z \parallel \underline{u} \text{ direttore nematico} \\ X_{zz} \approx \frac{1}{3}[(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) + 2(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})S] \\ X_{xx} (= X_{yy}) \approx \frac{1}{3}[(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}) - (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})S] \end{cases}$$

dove α_{\parallel} e α_{\perp} sono le componenti di α riferite ad un sistema di riferimento molecolare, sfruttando

una simmetria cilindrica della polarizzabilità.



Il parametro $S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$ introduce la media delle orientazioni e coincide con il parametro d'ordine scalare introdotto.

Si vede quindi che secondo questa definizione se il materiale è isotropo $S=0$ e $X_{zz} = X_{xx} = X_{yy}$

materiale è uniaxiale $S \neq 0$ e $X_{zz} \propto \cos^2 + 8S$
 $X_{xx} \propto \cos^2 - S$

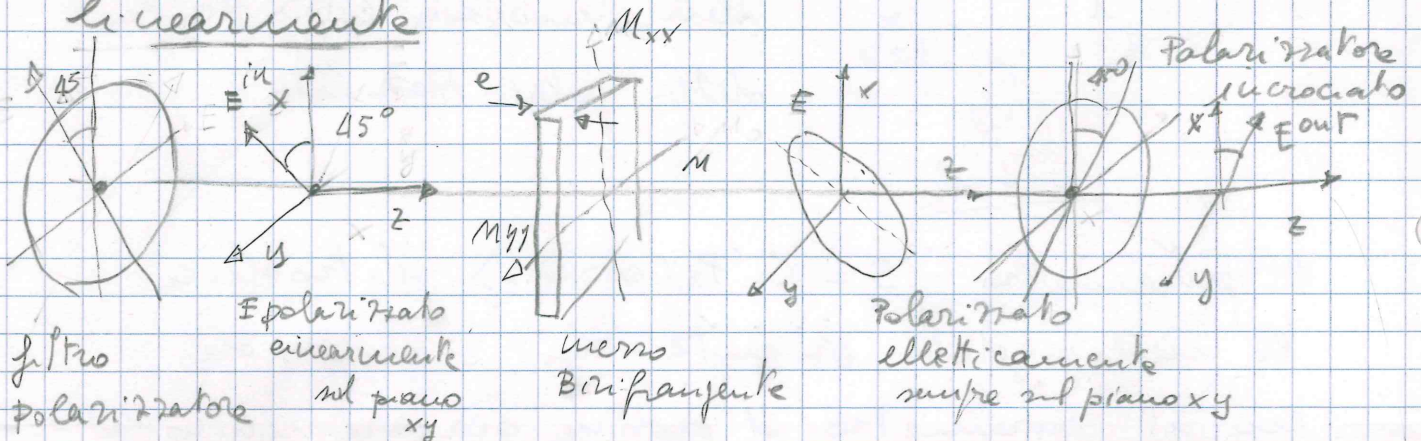
Quindi l'osservabile $\Delta X = X_{zz} - X_{xx} \propto S$ direttamente proporzionale al parametro d'ordine e la birifrangenza ottica diviene un osservabile molto utile per caratterizzare i cl. Come abbiamo introdotto precedentemente il microscopio

polarizzatore è uno strumento in grado di evidenziare i fenomeni di birifrangenza in molti materiali, tra cui i cl. Il

principio su cui si basa è il passaggio della radiazione em. tra due polarizzatori.

"Luce Polarizzata e mezzi birifrangenti"

Supponiamo di prendere un mezzo birifrangente uniaxiale di piccolo spessore (tale da poter trascurare i fenomeni di diffrazione del raggio luminoso) e di attraversarlo con campo e.m. rappresentato da un'onda piana monocromatica polarizzata linearmente



Il primo polarizzatore produce una radiazione pol. linearmente nel piano xy a 45° rispetto al sistema di riferimento, si propaga lungo z . Poniamo che sia monocromatica e piana:

$$\underline{E}^{in} = \hat{e}_x E_x(z, t) + \hat{e}_y E_y(z, t)$$

$$E_x(z, t) = E e^{i\phi_{xx}} e^{i\omega(\frac{z}{c} - t)}$$

$$E_y(z, t) = E e^{i\phi_{yy}} e^{i\omega(\frac{z}{c} - t)}$$

dove le fasi ϕ dipendono dal cammino ottico percorso dal campo e.m.

Prima di attraversare il mezzo birifrangente

(campo in ingresso) $\phi_{xx} = \phi_{yy} = \phi_0$ ($= 0$ poniamo nullo)

quindi la polarizzazione resta lineare durante la propagazione

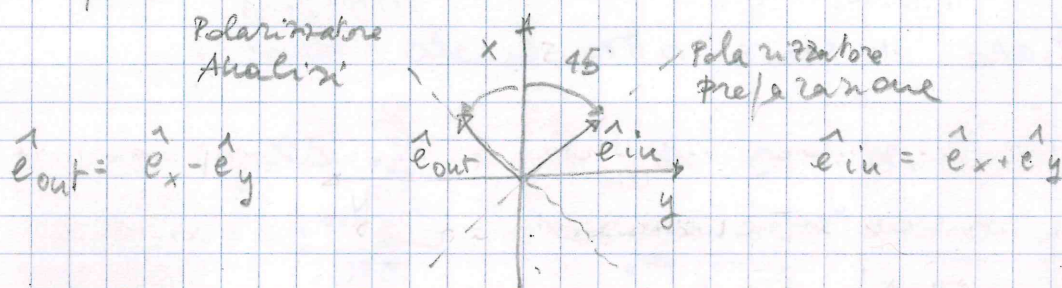
Dopo che il campo e.m. ha attraversato il mezzo abbiamo una variazione delle fasi:

$$\begin{aligned} \phi_{xx} &= \frac{\omega}{c} M_{xx} l = \frac{\omega}{c} l (M_0 + \Delta M_{xx}) \\ \phi_{yy} &= \frac{\omega}{c} M_{yy} l = \frac{\omega}{c} l (M_0 + \Delta M_{yy}) \end{aligned}$$

(campo dopo mezzo)

dove ΔM rappresenta la variazione di M dovuta alla birifrangenza rispetto al valore isotropo M_0 . Nel caso di un cl questo ΔM è dovuto all'ordine orientazionale.

Se adesso facciamo passare il campo e.m. attraverso un polarizzatore lineare incrociato



L'effetto del polarizzatore di analisi essendo orientato -45° è di introdurre una differenza di fase π tra le due componenti del campo e.m., quindi il campo in uscita (out) è:

$$\begin{aligned} \left(\begin{array}{l} \text{Campo} \\ \text{dopo} \\ \text{il polarizzatore} \\ \text{di analisi} \end{array} \right) \mathbf{E}^{out} &= \hat{e}^{out} \begin{pmatrix} e^{i\phi_{xx}} & -e^{i\phi_{yy}} \end{pmatrix} \mathbf{E} e^{i\omega(\frac{z}{c} - t)} \\ &= \hat{e}^{out} e^{i\frac{\omega}{c} l M_0} \begin{pmatrix} e^{i\frac{\omega}{c} l \Delta M_{xx}} & -e^{i\frac{\omega}{c} l \Delta M_{yy}} \end{pmatrix} \mathbf{E} e^{i\omega(\frac{z}{c} - t)} \end{aligned}$$

poiché ΔM è una piccola variazione possiamo approssimare

$$\mathbf{E}^{out}(z, t) \approx (\Delta M_{xx} - \Delta M_{yy}) \mathbf{E} e^{i\phi_0} e^{i\omega(\frac{z}{c} - t)}$$

Si trova quindi che l'infinita del campo contiene informazioni sulle differenze di fase delle componenti del campo e.m.

Vediamo come possiamo collegare il campo con il parametro d'ordine uniaxiale. Ricorriamo l'indice di rifrazione usando la suscettività:

$$n_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ij}} \quad \rightarrow \quad m_{ij} = \sqrt{\epsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij})} = \sqrt{\epsilon_0 [(1 + \chi_{iso}) \delta_{ij} + \Delta \chi_{ij}]}$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij})$$

poiché $\chi_{ij} = \chi_{iso} + \Delta \chi_{ij}$, dove χ_{iso} è la suscettività elettrica della fase isotropa, quindi $\sqrt{\epsilon_0 (1 + \chi_{iso})} = \sqrt{\epsilon_{iso}} = n_{iso}$. Poiché $\Delta \chi_{ij} \ll 1 + \chi_{iso}$ possiamo sviluppare in serie ottenendo

$$m_{ij} \approx \underbrace{n_{iso}}_{n_0} \delta_{ij} + \underbrace{\frac{\epsilon_0}{2 n_{iso}} \Delta \chi_{ij}}_{\Delta n}$$

Questo ci consente di scrivere:

$$(M_{xx} - M_{yy}) \propto \Delta \chi_{xx} - \Delta \chi_{yy}$$

ricorrendo le definizioni di χ_{xx} e χ_{yy} :

$$\chi_{xx} \approx \frac{1}{3}(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}) + \frac{2}{3}(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) S$$

$$\chi_{yy} \approx \frac{1}{3}(\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}) - \frac{1}{3}(\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) S$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\chi_{iso}} \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{\Delta \chi_{ij}}$

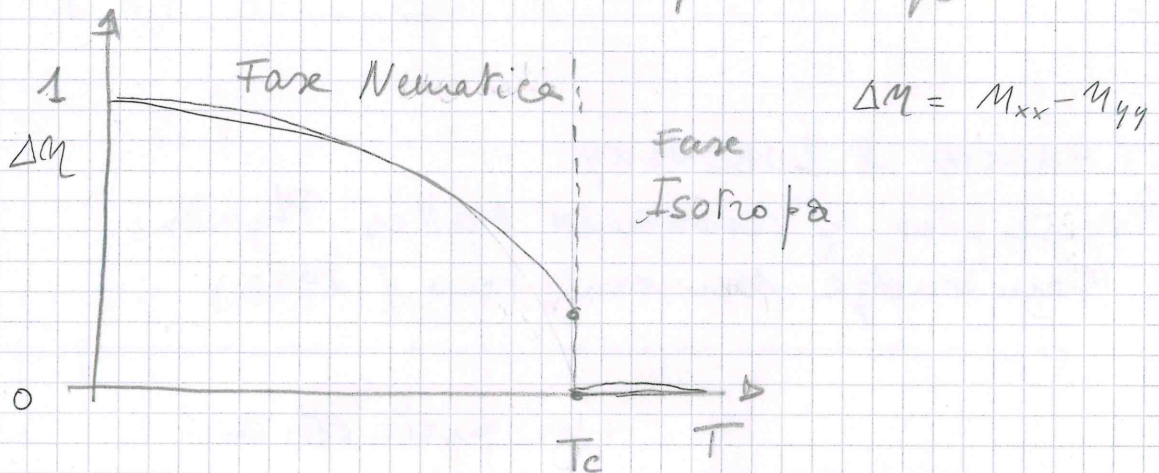
(abbiamo cambiato $z \rightarrow x$ rispetto alla notazione precedente)

si ottiene

$$(\Delta M_{xx} - \Delta M_{yy}) \propto (\alpha_{||} - \alpha_{\perp}) S$$

che permette di collegare un'osservabile ottica con una grandezza molecolare, $(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})$, e il parametro d'ordine orientazionale, S .

L'espressione precedente coinvolge $\Delta M \propto S$,
 la misura di $\Delta M(T)$ in prossimità $T = T_c$
 mostra andamenti di questo tipo



generalmente si trova quindi che la
 Transizione di fase Isotropo-Nematica è
 di tipo del 1° ordine secondo la classifica-
 zione di Landau. Anche la funzione di
 Entropia presenta una discontinuità a T_c
 connessa con la presenza di calore latente
 alla TF I-N.

Tuttavia nella maggioranza dei casi queste discontinuità
 sono abbastanza piccole, sia per ΔM che
 per l'entropia, consentendo di considerare
 la TF I-N come una TF del 2° ordine in
 prima approssimazione.

Inoltre la misura di ΔM in funzione
 del tempo, ovvero in scale temporali veloci,
 tipicamente di 10-100 nsec ha messo in
 evidenza la presenza di $S \neq 0$ anche per
 $T > T_c$. Questi fenomeni pre-transizionali
 sono comuni a molte altre TF.

Approfondimenti: per CL m:

Vertogen & De Jeu
"Thermotropic Liquid Crystals", Springer (1988)

CHAIKIN & LUBENSKY

"Principles of Condensed Matter Physics"
Cambridge University Press (1995)

per parte ottica:

Torre "Time-Resolved Spectroscopy in Complex
Liquids", Springer (2008)

capitolo 2 e 4