

Cristalli Liquidi

Teorie sulla transizione fase

« isotropo-nematica »

Sono state formulate varie teorie per la TF I-N alcune sono di tipo fenomenologico, ovvero tipo Teoria di Landau, altre sono basate su calcoli energetici e statistici, tipo la Teoria di separazione di fase. In particolare la generalizzazione della Teoria di Landau prende il nome di teoria di Landau-de Gennes mentre il calcolo statistico dell'energia libera di Teoria di Maier-Saupe, entrambe dai nomi dei teorici che le hanno formulate.

« TEORIA di Landau-de Gennes »

Come abbiamo visto la Teoria di Landau prevede uno sviluppo dell'energia libera in serie di potenze del parametro d'ordine, s , questo prevede che questo tende a zero per $T \rightarrow T_c$.

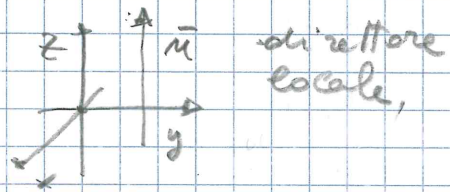
In realtà può essere comunque applicata se la discontinuità di s rimane piccola. De Gennes utilizza questa teoria per la TF I-N dove appunto si verifica $T = T_c$ la continuità dell'energia libera, e delle piccole discontinuità per le sue derivate prime e per il parametro d'ordine.

Resta comunque un approccio fenomenologico che è comunque capace di descrivere correttamente la TF.

Dato che sperimentalmente si verifica che la densità resta costante alla transizione possiamo usare l'energia libera di Helmholtz, F .

Il parametro d'ordine è di tipo tensoriale, S_{ij} , come abbiamo visto per una fase nematica uniaxiale, se riferito al sistema di riferimento che lo diagonalizza, ha una forma semplice:

$$S_{ij} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}S & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}S \end{pmatrix} \quad \text{con } S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$$



L'energia libera si può scrivere come:

$$F_N \approx F_{iso} + \frac{A}{2} S_{ij} S_{ji} - \frac{B}{3} S_{ij} S_{jk} S_{ki} + \frac{C}{4} (S_{ij} S_{ji})^2$$

dove si sono utilizzate le proprietà di simmetria del tensore S_{ij} , qualche considerazione e l'espressione di S_{ij} per una fase nematica si ottiene:

$$\begin{aligned} F_N &\approx F_{iso} + \frac{A}{2} \frac{2}{3} S^2 - \frac{B}{3} \frac{2}{9} S^3 + \frac{1}{9} C S^4 = \\ &\approx F_{iso} + \frac{1}{3} A S^2 - \frac{2}{27} B S^3 + \frac{1}{9} C S^4 \end{aligned}$$

Come abbiamo visto in generale le relazioni termodinamiche suggeriscono una possibile forma di A :

$$A = a(T - T_c^*)$$

dove nel caso specifico T_c^* è una temperatura collegata al punto critico ma inferiore, $T_c^* < T_c$.

Quindi possiamo calcolare il valore di S che minimizza l'energia libera, ovvero il parametro d'ordine di equilibrio per ogni T :

$$a(T - T_c^*)S - \frac{1}{3}BS^2 + \frac{2}{3}CS^3 = 0$$

Le soluzioni sono:

$$\left\{ \begin{array}{l} S = 0, \text{ fase isotropa} \\ S_{\pm} = \frac{B}{4C} \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{24aC(T - T_c^*)}{B^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \end{array} \right.$$

Nel caso generale precedentemente studiato la continuità a $T = T_c$ di S imponeva che $S_+ = S_- = 0$ e quindi $B = 0$.

Nella TF I-N, che stiamo analizzando, è presente una discontinuità in S che non consente più di imporre $B = 0$.

Tuttavia possiamo imporre la continuità di F a $T = T_c$, ovvero $F_N - F_{co} = 0$

$$1) \quad a(T_c - T_c^*)S_c^2 - \frac{2}{9}BS_c^3 + \frac{1}{3}CS_c^4 = 0$$

dove S_c è il valore del parametro d'ordine a T_c una seconda condizione è data dalla stabilità:

$$2) \quad a(T_c - T_c^*)S_c - \frac{1}{3}BS_c^2 + \frac{2}{3}CS_c^3 = 0$$

Il sistema composto dalle condizioni 1) e 2) prevede quindi due tipi di soluzione

$$S_c = 0 \quad ; \quad T_c = T_c^*$$

$$S_c = \frac{B}{3C} \quad ; \quad T_c = T_c^* + \frac{B^2}{27aC} \quad \text{Temperatura di Clearing.}$$

La prima soluzione prevede un punto critico a T_c^* e la continuità del parametro S . Dato che questo non avviene sperimentalmente, dobbiamo supporre la soluzione stabile dal punto di vista termodinamico sia la seconda.

Esistono comunque dei fenomeni di metastabilità determinati dalla forma di F .

La definizione di $T_c = T_c^* + \frac{B^2}{27ac}$, individua un'altra temperatura, T_c^+ , che definisce il limite di esistenza di soluzioni reali per S_{\pm} . Infatti per

$$T > T_c^+ = T_c^* + \frac{B^2}{27ac}$$

S_{\pm} diventano soluzioni immaginarie.

Si individuano 4 intervalli di temperatura

$T > T_c^+$: esiste una soluzione $S=0$, ovvero fase isotropa

$T_c^+ > T > T_c$: esiste un minimo assoluto per F con $S=0$, un minimo relativo con $S=S_+$ e un massimo relativo con $S=S_-$

$T_c > T > T_c^*$: esiste un minimo assoluto con $S=S_+$ ed un minimo relativo con $S=0$ ancora è presente un massimo relativo con $S=S_-$.

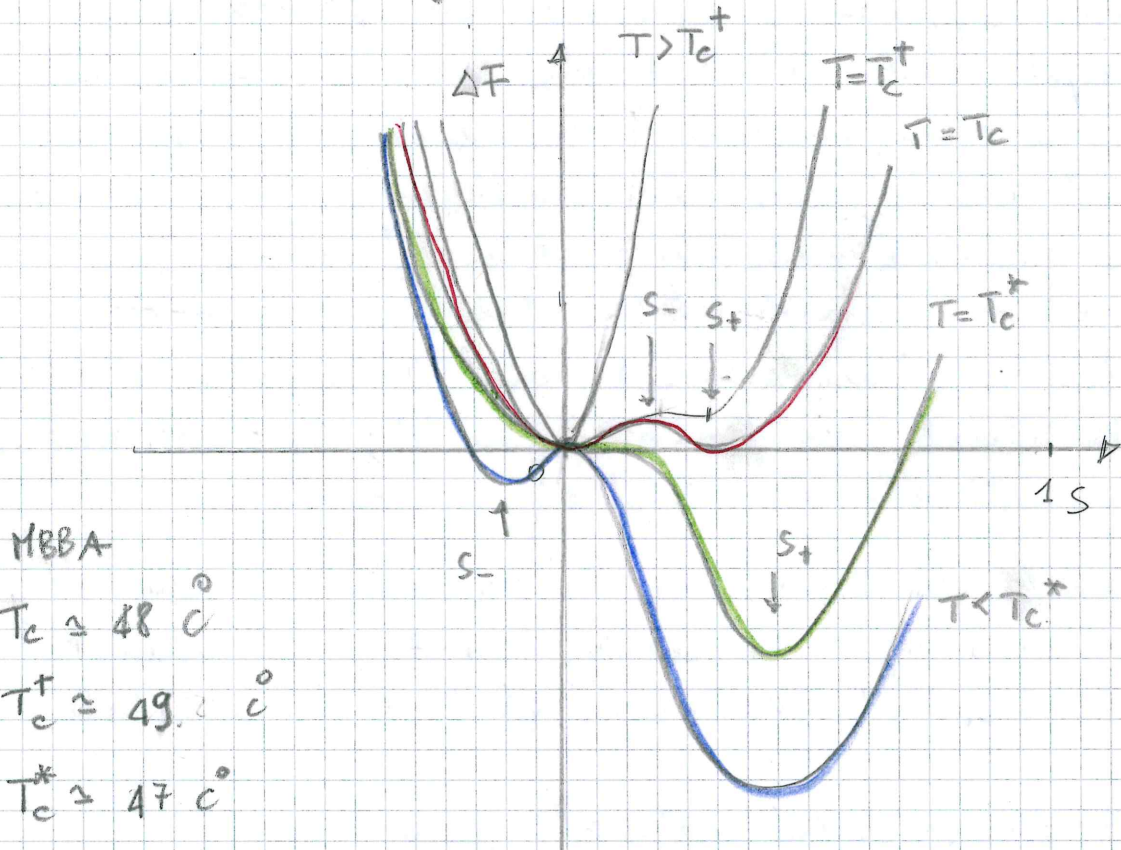
$$T_c^* > T$$

persiste il minimo assoluto con $S=S_+$ ma il minimo relativo diviene $S=S_-$ mentre il massimo relativo è $S=0$

La soluzione con $S=S_-$ corrisponde ad un ordine orientazionale \perp all'asse \vec{n} , non fisico.

LEZ II riportando in grafico

(3)



MBBA

$$T_c \approx 48^\circ \text{C}$$

$$T_c^+ \approx 49^\circ \text{C}$$

$$T_c^* \approx 47^\circ \text{C}$$

Questi sono grafici della funzione F semplificata con:

$$\Delta F = \left(\frac{T - T_c^*}{T_c^*} \right) S^2 - \frac{2}{9} S^3 + \frac{1}{3} S^4$$

ovvero avendo posto $aT_c^* = B = C$

Esistono due possibili stati metastabili:

- Raffreddando quando $T_c > T > T_c^*$ il CL può rimanere isotropo perché per raggiungere la fase nematica, ovvero $S = s_+$, deve superare una barriera di energia libera pari a

$$\Delta F = F(s_-) - F(s_+)$$

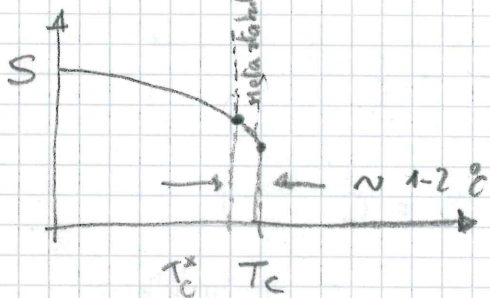
- Riscaldando per $T_c^+ > T > T_c$ il CL può rimanere nematico per la barriera di potenziale ΔF che deve superare per raggiungere il minimo assoluto ovvero $S = 0$

La teoria di Landau-de Gennes pur non avendo una base rigorosa è in grado di prevedere molti aspetti della TF I-II che corrispondono alle osservazioni sperimentali. Introduce una temperatura critica T_c^* che è superiore alla temperatura di TF osservata, T_c , che insieme alla temperatura T_c^* definisce le regioni di metastabilità. Inoltre è in grado di definire l'andamento del parametro d'ordine orientazionale in funzione di T ; $S_+ = \cos\theta + (\cos\theta)(T_c^* - T)^{1/2}$
 Valori accettabili dei coefficienti critici. — ?

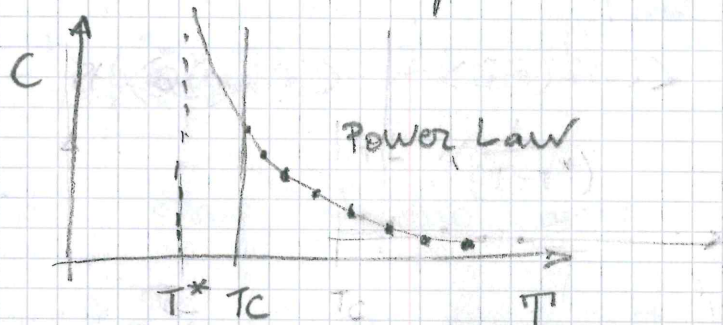
Rappresenta la base per lo sviluppo di modelli fenomenologici meccanismi particolarmente utili per interpretare i dati sperimentali.

Ad esempio in sono osservati fenomeni

pre-transizionali legati alla presenza di ordine orientazionale locale e fluttuante



S parametro d'ordine



Q ordine locale

$$C(t) \propto \langle Q(t) Q(0) \rangle$$

$$C(r) \propto \langle Q(r) Q(0) \rangle$$

La teoria di L-dG consente di calcolare

$$C(t) \propto \frac{1}{(T - T_c^*)} \propto (T - T_c^*)^{-1} \quad \gamma = -1$$