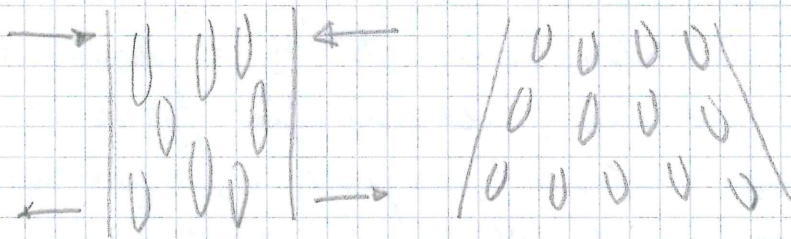


"Proprietà Elastiche"

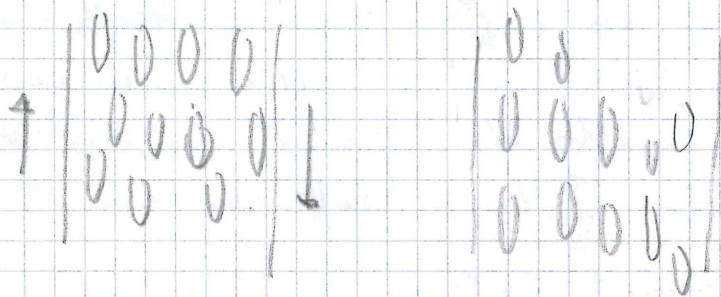
Abbiamo visto alcune proprietà di base della risposta meccanica di sistemi "soft matter", isotropi ed omogenei. Abbiamo distinto due categorie principali: i solidi elastici e i liquidi viscosi. Ci rappresentano dei materiali che presentano una forte anisotropia meccanica.

Consideriamo ad esempio una fase Nematica:

- questa presenta un ordine orientazionale che può estendersi su lunghezze macroscopiche
- ogni perturbazione meccanica (o di altra tipo) che riduce l'ordine orientazionale produce un aumento dell'energia interna del materiale



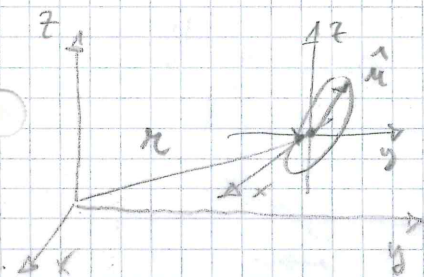
deformazione
splay
"apertura",
variazione ordine



deformazione
Shear
nessuna variazione
ordine orientazionale

Per descrivere le proprietà meccaniche, ed inoltre tutta la teoria dei mezzi continui per i CL, è molto utile definire il "Direttore locale",

$$\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle \equiv S N_{ij} \equiv S M_i M_j$$



questo è un tensore che indica anche la direzione media di orientamento

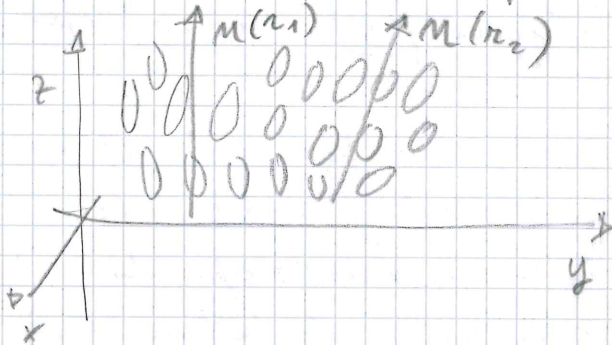
Il parametro d'ordine diviene:

$$S_{ij}(\pi, z) = S(\pi) \left[N_{ij}(z) - \frac{\delta_{ij}}{3} \right]$$

Il sistema di riferimento può essere orientato in maniera libera

Il tensore N_{ij} individua il vettore $\underline{M}(z)$ tale che

$M_i M_j = N_{ij}$, questo vettore non può essere utilizzato sempre per il rischio di errori legati alla simmetria della fase nematica, essendo $M(z) = -M(z)$.



Nell'espressione del P_0 scritta abbiamo introdotto che S dipende da π ma non da z , ovvero

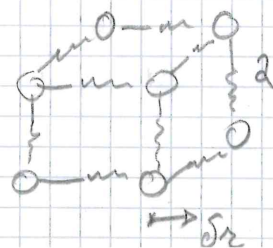
le molecole hanno un orientamento locale della stessa "intensità", ma riferito ad assi diversi; essendo N_{ij} dipendente da z .

Per modificare la direzione di \underline{M} a devono essere delle forze esterne, ad esempio forze di superficie o campi elettrici/magnetici, applicate al ch. La variazione di \underline{M} con z produce una forza che si equilibra con le forze esterne realizzando una configurazione statica di $\underline{M}(z)$, in maniera del tutto analoga a quello che avviene in un solido elastico. Le derivate $\frac{\partial N(z)}{\partial z}$ rappresentano il

tensore degli spostamenti (strain), se questi sono piccoli esiste una relazione lineare con gli sforzi (stress), in maniera analoga a quanto visto per i solidi elastici. Ricordiamo il modello semplice della struttura elastica:

Tensore sforzi $\sigma = \frac{k}{a^2} \underline{\epsilon}$

Tensore spostamenti $\underline{\epsilon} = \frac{\underline{\sigma}}{a}$



avevamo trovato che il modulo elastico longitudinale

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{k}{a}$$

la variazione di energia potenziale era:

$$\Delta U = \frac{1}{2} k \delta r^2 \quad \text{che determina la variazione di energia interna elastica}$$

che può essere riscritta come:

$$(\Delta U)_{el} \approx \frac{a}{2} E \delta r^2$$

In generale la teoria dei sistemi elastici calcola l'energia libera elastica ovvero la dipendenza di F dalle deformazioni che il mezzo subisce. Quando l'equazione costitutiva prevede una risposta perfettamente elastica, ovvero legge di Hooke, possiamo scrivere:

$$(\Delta F)_{el} = \frac{\lambda}{2} \sum_{i,j} \epsilon_{ij}^2 + \mu \sum_{i,j} \epsilon_{ij}^2 \quad \text{dove } \lambda \text{ e } \mu \text{ sono i coefficienti di Lamé}$$

Nel caso di una fase nematica elastica n

trova in funzione del direttore locale $\underline{n}(\underline{r})$:

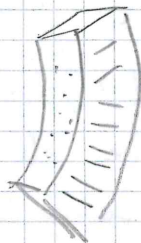
FRANK ENERGY

$$(\Delta F)_{el} = \frac{k_1}{2} (\nabla \cdot \underline{n})^2 + \frac{k_2}{2} (\underline{n} \cdot \nabla \times \underline{n})^2 + \frac{k_3}{2} ((\underline{n} \cdot \nabla) \cdot \underline{n})^2$$

dove i coefficienti k sono le tre costanti elastiche relative alle risposte elastiche di

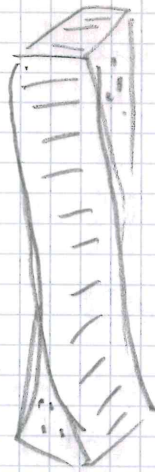
k_1 Splay

$$\nabla \cdot \underline{n} \neq 0$$



K₂ Twist

$$\nabla \times \mathbf{M} \parallel \mathbf{n}$$



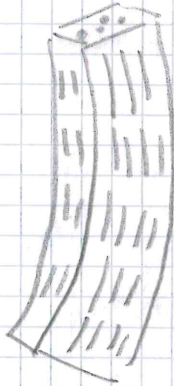
$M_z \equiv 0$, $M_x \neq 0$, $M_y \neq 0$

$$\nabla \times \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \frac{\partial M_z}{\partial y} - \frac{\partial M_y}{\partial z} \\ \frac{\partial M_x}{\partial z} - \frac{\partial M_z}{\partial x} \\ \frac{\partial M_y}{\partial x} - \frac{\partial M_x}{\partial y} \end{pmatrix} \neq 0$$

(Note: The original image has some additional scribbles and a question mark below the equations.)

K₃ Bend

$$\nabla \times \mathbf{M} \perp \mathbf{n}$$

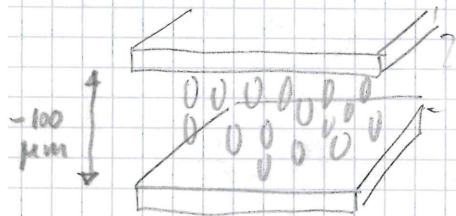


Le forze che producono delle deformazioni elastiche possono essere legate a diversi fattori, i due principali sono interazioni con superfici e quelle campi e.m.

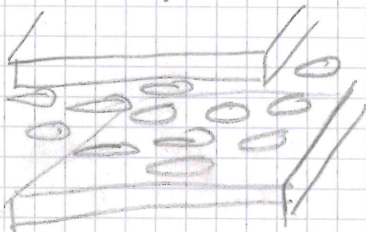
Le interazioni tra i cl e le pare di superficie sono fondamentali per ciascuna realizzazione pratica. Si suddividono in interazioni:

Omeotropiche - ovvero interazioni che

inducano un allineamento perpendicolare alla superficie stessa. Si realizzano trattando le superfici con molecole anfipatiche



Omoferae -



molecole allineate parallelamente alle superfici. Si ottiene tramite tecniche di "Rubbing", che definiscono una direzione preferenziale nel direttore. Si ha quindi M uniforme in superficie macroscopica.

Interazioni con un campo elettrico statico.

Le molecole che compongono un CL presentano frequentemente un dipolo elettrico statico generato dalla distribuzione di carica non uniforme. Questo fa sì che ogni molecola interagisce con un campo elettrico, lentamente variabile nel tempo o statico. Questa interazione produce una orientazione delle molecole che modifica ma il grado di ordine che, soprattutto, la direzione del direttore locale. Se non ci sono altre forze esterne che agiscono sul CL il campo elettrico impone la simmetria ed uniformità la fase; viceversa se esistono altre forze, come ad esempio quelle di superficie, si genera una competizione.

In generale l'interazione tra una molecola e un campo e.m. si rappresenta con:

$$\phi = \mu + \alpha E^{loc}$$

dove ϕ è la polarizzazione indotta, μ è il dipolo statico e α la polarizzabilità.

Quando il campo e.m. è di frequenza ottica

$$\left(\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m/sec}}{500 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Hz} ; \omega = 2\pi\nu = 3.6 \cdot 10^{15} \text{ Hz} \right)$$

i dipoli μ non si accoppiano perché non riescono a seguire il campo, quindi $\phi \approx \alpha E^{loc}$.

Quando il campo e.m. è di bassa frequenza o statico allora i dipoli si accoppiano e viceversa la polarizzabilità è trascurabile perché $d(\omega \rightarrow 0) \approx 0$, quindi $\phi \approx \mu$.

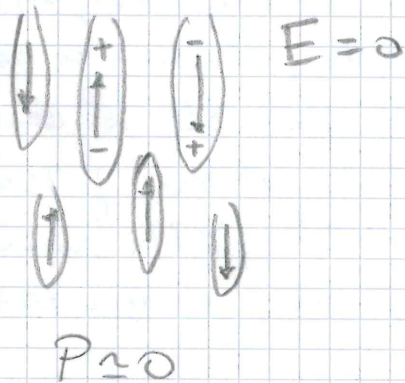
La Polarizzazione macroscopica è la media di quella molecolare

$$\Phi = \langle \mu \rangle + \langle \alpha E^{loc} \rangle$$

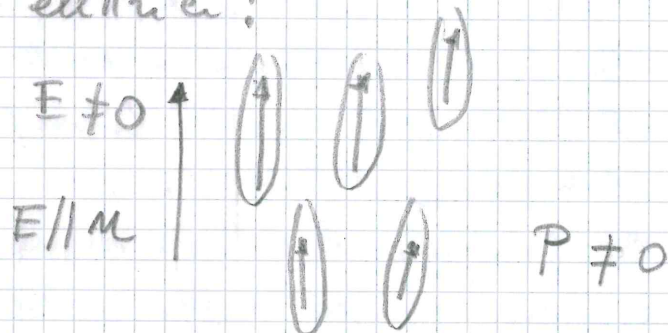
Nel caso statico possiamo trascurare gli effetti dovuti a α

$$P_{\text{stat}} \approx \langle \mu \rangle$$

Il contributo spontaneo a P è nullo in una fase nematica per gli effetti di simmetria, infatti le molecole sono orientate prevalentemente in una direzione ma possono avere un'alternanza testa-coda.



Quando si applica un campo questo favorisce l'allineamento dei dipoli elettrici:



La presenza di E produce quindi una $P_{\text{stat}} \neq 0$. Seguendo un'approssimazione lineare possiamo scrivere:

$$P_i^{\text{stat}} \approx \chi_{ij}^{\text{stat}} E_j^d \approx \tilde{\chi}_{ij}^{\text{stat}} E_j$$

In generale il campo \underline{E} non sarà diretto secondo il direttore locale, \underline{n} , e quindi dovremo scrivere la susettività statica, χ , come un tensore.

Qualora il campo direzionale, E^d , può essere diverso da campo applicato, E , qui per semplicità li prendiamo coincidenti.

Dalle equazioni di Maxwell nella materia
 abbiamo

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 (1 + \chi_{ij})$$

trascuriamo la
 sovrascrittura Stat.

Si trova che per una simmetria uniaxiale,
 ovvero fase uniaxiale, questo tensore può
 essere scritto nella seguente forma:

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) \left[\frac{1}{3} \delta_{ij} + S_{ij} \right] \quad \text{dove } S_{ij} \text{ è}$$

il parametro
 d'ordine

$$= (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) \left[\frac{1}{3} \delta_{ij} + \underbrace{\frac{(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})}{(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})}}_S (N_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \right]$$

dove ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} sono i valori della costante dielettrica
 riferiti agli assi cartesiani che diagonalizzano
 il tensore. In particolare \parallel (\perp) significa parallelo
 all'asse di simmetria o direttore. (perpendicolare)

Il rapporto S rappresenta l'intensità di ordine
 orientazionale come rivelata dalla costante dielettrica.
 Questa dipende dai dipoli μ e come sono orientati
 rispetto all'asse di simmetria molecolare.



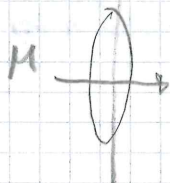
simmetria

$$\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$$

 \Rightarrow

$$\epsilon_a = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) > 0$$

anisotropia
 dielettrica



$$\epsilon_{\parallel} < \epsilon_{\perp}$$

 \Rightarrow

$$\epsilon_a < 0$$

Nella maggioranza dei ci si trova $\epsilon_a > 0$

La combinazione $\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp} = \epsilon_{iso}$ ovvero componente
 isotropa.

Se il sistema di riferimento (x, y, z) è tale che $z \parallel \underline{M}$ si trova che

$$\begin{aligned} \epsilon_{zz} &= (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) \left[\frac{1}{3} + \frac{(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})}{(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})} \left(\frac{\underline{M} \cdot \underline{M}}{M^2} - \frac{1}{3} \right) \right] = \\ &= \frac{\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}}{3} + \frac{2\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}}{3} = \epsilon_{\parallel} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} &= (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}) \left[\frac{1}{3} + \frac{(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp})}{(\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})} \left(\frac{\underline{M} \cdot \underline{M}}{M^2} - \frac{1}{3} \right) \right] = \\ &= \frac{\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp}}{3} - \frac{\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel}}{3} = \epsilon_{\perp} \end{aligned}$$

Il vettore \underline{D} per definizione è:

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j$$

risolviamo $\epsilon_{ij} = \left[\frac{\epsilon_{\parallel}}{3} \delta_{ij} + \frac{2\epsilon_{\perp}}{3} \delta_{ij} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \frac{M_i M_j}{M^2} - \frac{\epsilon_{\perp}}{3} \delta_{ij} + \frac{\epsilon_{\parallel}}{3} \delta_{ij} \right]$

$$= \left[\epsilon_{\perp} \delta_{ij} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \frac{M_i M_j}{M^2} \right]$$

quindi

$$D_i = \epsilon_{\perp} E_i + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \frac{M_i M_j}{M^2} E_j =$$

in vettori

$$\underline{D} = \epsilon_{\perp} \underline{E} + \epsilon_a (\underline{M} \cdot \underline{E}) \underline{M}$$

Questa espressione ci consente di calcolare l'energia dovuta all'interazione con il campo elettrico

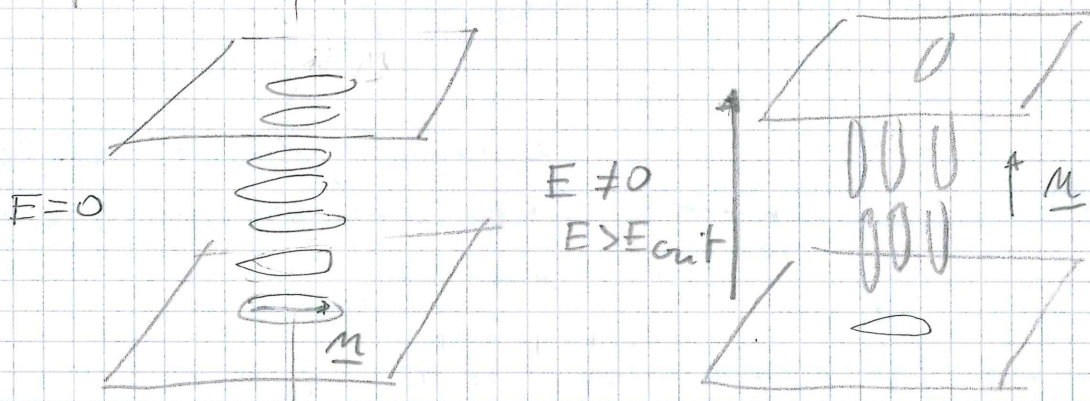
$$F_{el} = -\frac{1}{4\pi} \int \underline{D} \cdot d\underline{E} = -\frac{\epsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{\epsilon_a}{8\pi} (\underline{M} \cdot \underline{E})^2$$

Quando $\epsilon_a > 0$ l'allineamento di $\underline{M} \parallel \underline{E}$ riduce l'energia libera dovuta all'interazione ed è quindi favorita energeticamente.

"La Transizione FREDERIKS"

Quando un cl è soggetto a forze elastiche e forze elettriche contemporaneamente esiste una competizione tra quale processo determina l'ordine orientazionale.

Consideriamo il caso di una fase Nematica soggetta ad un campo elettrico statico, caso particolarmente significativo per i LCD



Allineamento OMOGENEO

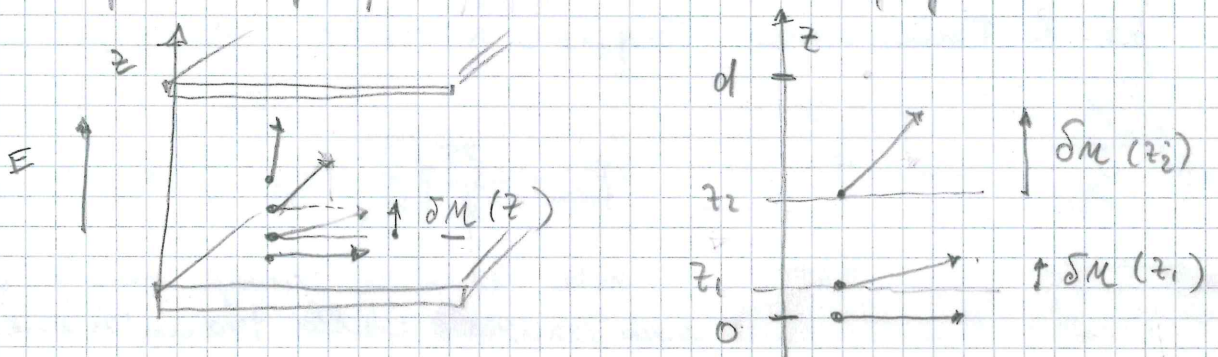
OMEOTROPICO

Per $E=0$ il cl si trova in equilibrio elastico per effetto delle interazioni di superficie che producono l'allineamento omogeneo del direttore

Per $E > E_{critico}$ la fase diviene una nematica normale indotta dall'interazione dipolo-campo E .

Il bilanciamento tra l'energia elastica e quella elettrica determina il passaggio tra una fase allineata omogenea e omeotropica.

Il direttore locale deve superare una risposta elastica di tipo SPLAY per cambiare la configurazione



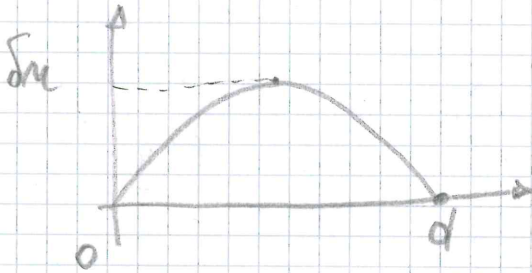
Poniamo scrivere la variazione di energia libera dovuta allo spostamento δM in forma approssimata come:

$$\Delta F(z) = F_{elastica} + F_{elettrica} =$$

$$= \frac{K_1}{2} \left(\frac{\partial \delta M(z)}{\partial z} \right)^2 - \frac{\epsilon_a E^2}{8\pi} \delta M(z)^2$$

Supponendo che la variazione di δM sia

$$\delta M(z) = \delta M \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right)$$



e calcolando F totale cioè integrando tra 0 ed $z=d$

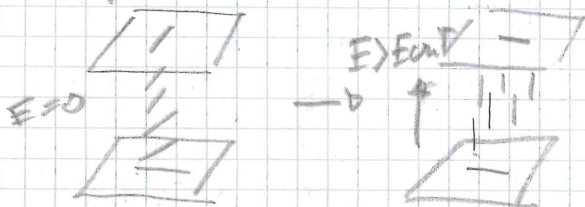
$$\Delta F_{tot} = \int_0^d \Delta F(z) dz = \delta M^2 \left[\frac{K_1 \pi^2}{4d} - \frac{\epsilon_a E^2 d}{16\pi} \right]$$

Per $E > 0$ quando $E > E_{crit}$, ovvero $\Delta F < 0$, il campo produce una riduzione dell'energia libera per ogni $\delta M > 0$. Quindi l'allineamento transirà da omotropo a **homeotropico** dato che esiste un E_{crit} questa prende il nome di transizione di Frederiks dal nome di colui che la scoprì.

Al calcolo di E_{crit} si ottiene imponendo $\Delta F = 0$

$$E_{crit} = \frac{2\pi}{d} \sqrt{\frac{\pi K_1}{\epsilon_a}}$$

Una maniera analoga si può calcolare E_{crit} per la transizione TWISTED NEMATIC \rightarrow Homeotropico



$$E_{crit} = \frac{2\pi}{d} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_a} \left[K_1 + \frac{1}{4}(K_3 - 2K_2) \right]^{1/2}}$$

dove le altre componenti elastiche sono coinvolte nella transizione.