

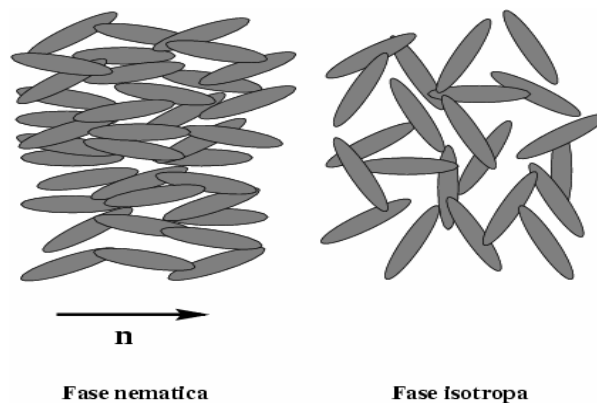
## Capitolo 1

# I cristalli liquidi nematici

In questo capitolo esporremo le principali caratteristiche dei cristalli liquidi nematici (in particolare il 5CB) e le grandezze che li descrivono nella fase nematica. Vedremo, inoltre, come interagiscono con un campo esterno, magnetico o elettrico.

### 1.1 Cosa sono i cristalli liquidi nematici [1]

Quando si parla di fasi della materia si pensa, in genere, ad una netta distinzione fra la fase liquida isotropa e quella solida; quest'ultima presenta un ordine a lungo *range*, sia nelle posizioni che nelle orientazioni delle molecole. Tuttavia, esistono composti che possono trovarsi in una fase intermedia, chiamata fase *nematica*, in cui è presente un ordine di tipo orientazionale, ma un disordine posizionale. I *cristalli liquidi nematici* (CLN) sono formati da molecole allungate, schematizzabili come bacchette orientate mediamente lungo una direzione individuata da un versore  $\mathbf{n}$ , se la loro temperatura si trova sotto la temperatura di transizione nematico-isotropo  $T_c$ . Per temperature maggiori di  $T_c$ , il cristallo liquido si trova, invece, in fase isotropa, in cui le orientazioni delle molecole sono del tutto casuali (Figura 1.1).



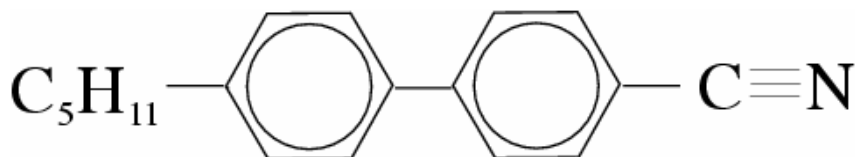
**Figura 1.1:** *Disposizione delle molecole nella fase nematica e in quella isotropa. Il vettore  $\mathbf{n}$  individua la direzione media lungo cui si dispongono le molecole in fase nematica.*

Poiché la fase nematica appare torbida allo sguardo, mentre quella isotropa appare trasparente, la temperatura di transizione  $T_c$  è detta anche *temperatura di chiarificazione*.

### 1.1.1 Il cristallo liquido 5CB

In questo lavoro di tesi è stato usato il composto *4-pentil-4'-cianobifenile*, indicato brevemente con la sigla 5CB, di cui riportiamo lo schema della molecola in Figura 1.2.

La lunga catena alifatica  $C_5H_{11}$  determina la forma allungata della molecola, mentre il legame tra i due gruppi aromatici ne assicura la rigidità. La molecola di 5CB ha una lunghezza di circa  $20\text{\AA}$  e una larghezza di circa  $5\text{\AA}$ . Il composto 5CB in fase nematica è un mezzo otticamente uniassiale, con una temperatura di transizione dalla fase nematica a quella isotropa pari a  $T_c = 35.3\text{ }^\circ\text{C}$ . Poiché la molecola di 5CB presenta, lungo il suo asse, un forte momento di dipolo elettrico dovuto alla presenza del gruppo CN, la molecola non è simmetrica per inversione spaziale. Tuttavia, in fase nematica le molecole si orientano mediamente in ugual numero nelle due direzioni e, quindi, a livello macroscopico, la simmetria sussiste. È, inoltre, presente un dipolo elettrico permanente nel senso della larghezza della molecola, ma è molto minore di quello precedente.



**Figura 1.2:** Molecola di 5CB

Poiché la fase nematica è uniassiale, tutti i parametri macroscopici ottici, elettrici, e magnetici hanno due valori diversi nella direzione privilegiata e sul piano a questa ortogonale. Con il pedice '||' accanto al simbolo di un parametro, indicheremo che questo si riferisce alla direzione privilegiata, mentre con il pedice '⊥' ne indicheremo uno che giace lungo la direzione ad essa perpendicolare.

Per il 5CB si ha che l'anisotropia dielettrica  $\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$  è positiva e questo fa sì che, sotto l'azione di un campo elettrico, la molecola si orienti parallelamente al campo. Dal punto di vista magnetico, le molecole di 5CB sono diamagnetiche, con un'anisotropia della suscettività magnetica  $\chi_a = \chi_{||} - \chi_{\perp}$  maggiore di zero; quindi esse si orientano parallelamente anche al campo magnetico.

## 1.2 Proprietà di volume e di superficie della fase nematica

### 1.2.1 Direttore e parametro d'ordine

Per descrivere quantitativamente la fase nematica, si associa ad ogni molecola un vettore  $\mathbf{a}$  orientato come il suo asse lungo. Definiamo il vettore  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , dipendente dalla posizione  $\mathbf{r}$ , come il vettore medio delle orientazioni  $\mathbf{a}$  su una regione di nematico centrata in  $\mathbf{r}$  e di volume grande rispetto alle dimensioni molecolari e piccolo rispetto alle dimensioni del sistema. Il vettore  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  è chiamato *direttore* e, per la proprietà di

simmetria per inversione spaziale della fase nematica, solo la sua direzione è rilevante: i vettori  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$  e  $-\mathbf{n}(\mathbf{r})$  sono, allora, equivalenti.

Per descrivere quanto le molecole siano allineate lungo la direzione media, si introduce il *parametro d'ordine scalare*  $S(\mathbf{r})$ , anch'esso dipendente dalla posizione, definito in modo che valga 1 nel caso di massimo allineamento, cioè quando la direzione  $\mathbf{a}$  di ogni molecola coincide con la direzione media  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , e valga 0 in fase isotropa.

Per definire  $S$ , consideriamo un sistema di coordinate polari sferiche, con asse polare (o zenitale) parallelo a  $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ , e siano  $\theta$  e  $\phi$  rispettivamente gli angoli polare e azimutale. Introduciamo la funzione di distribuzione  $f(\theta, \phi)$  definita in modo che  $f(\theta, \phi)d\Omega$  sia la probabilità che la direzione del vettore  $\mathbf{a}$ , in un dato punto dello spazio, sia contenuta nell'angolo solido  $d\Omega$ , centrato intorno alla direzione  $(\theta, \phi)$ . L'ipotesi di simmetria cilindrica della fase nematica attorno al direttore impone che  $f$  non dipenda dall'angolo azimutale  $\phi$  e, poiché la direzione di  $\mathbf{a}$  e  $-\mathbf{a}$  è la stessa,  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ . Si definisce  $S$  come il momento di quadrupolo della distribuzione  $f$ :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\vartheta) - 1 \rangle = \pi \int_0^\pi f(\vartheta) (3 \cos^2(\vartheta) - 1) \sin(\vartheta) d\vartheta \quad (1.1)$$

Nel caso di massimo allineamento, si ha che  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$ , e quindi la (1.1) fornisce  $S = 1$ . Per la fase isotropa, invece, si ha  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ , e quindi si ottiene  $S = 0$ . Un altro caso notevole è quello in cui le molecole sono orientate tutte ortogonalmente al direttore: in tal caso  $\langle \cos^2\theta \rangle = 0$ , e quindi  $S = -1/2$ . Nel cristallo liquido 5CB, il parametro d'ordine  $S$  decresce all'aumentare della temperatura:  $S$  raggiunge un valore minimo di circa 0.23 (alla temperatura di chiarificazione), partendo da un valore massimo di circa 0.5 ad una temperatura di 20°C.

## 1.2.2 Densità di energia elastica

L'energia d'interazione tra due molecole nella fase nematica, se non sono soggette a campi esterni, è minima quando il direttore è orientato ovunque nella stessa direzione, cioè:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \mathbf{n}_0 \quad (1.2)$$

Nella pratica, il cristallo liquido può essere sottoposto all'azione di campi esterni ed è sempre delimitato da un contenitore, che introduce un'energia d'interazione con le sue pareti; ne segue che, nella configurazione di equilibrio stabile, il campo direttore risultante può dipendere dalla posizione  $\mathbf{r}$  in modo non banale.

In generale, la funzione  $\mathcal{F}$  dell'energia libera conterrà i seguenti termini:

- L'energia libera interna, associata all'energia di interazione tra le molecole, che è la somma dell'energia  $\mathcal{F}_0$  dello stato non distorto e dell'energia  $\mathcal{F}_{dist}$  dovuta all'eventuale distorsione;
- L'energia libera esterna  $\mathcal{F}_{est}$ , associata all'interazione con i campi esterni;

- L'energia di interazione  $F_{sup}$  tra il sistema nematico e le superfici che lo delimitano.

Se  $\mathbf{n}$  varia apprezzabilmente su una distanza  $L$  grande rispetto alle dimensioni molecolari, possiamo usare la *teoria del continuo*; se, inoltre,  $L$  è grande anche rispetto al raggio d'azione delle forze intermolecolari (che è di poche lunghezze molecolari), possiamo usare la *teoria elastica* per descrivere l'energia libera interna [1]. Possiamo, allora, scrivere l'energia libera interna come:

$$F = F_0 + F_{est} + F_{sup} + F_{ela} \quad (1.3)$$

dove  $F_{ela}$  è l'energia *elastica* di distorsione. Nella teoria elastica, in analogia con la teoria di Hooke dei solidi, si cerca un'espressione della densità di energia elastica per unità di volume  $F_{ela}$  sotto forma di uno sviluppo in serie di Taylor, nelle potenze di  $\frac{\partial n_\alpha}{\partial \beta}$  (con  $\alpha, \beta = x, y, z$ ),

arrestato ai primi contributi significativi. I coefficienti di questo sviluppo sono le costanti elastiche che descrivono il sistema. Tenendo conto delle proprietà di simmetria della fase nematica, si ricava l'espressione ottenuta da Frank [2] e rielaborata da Ericksen [3,4]:

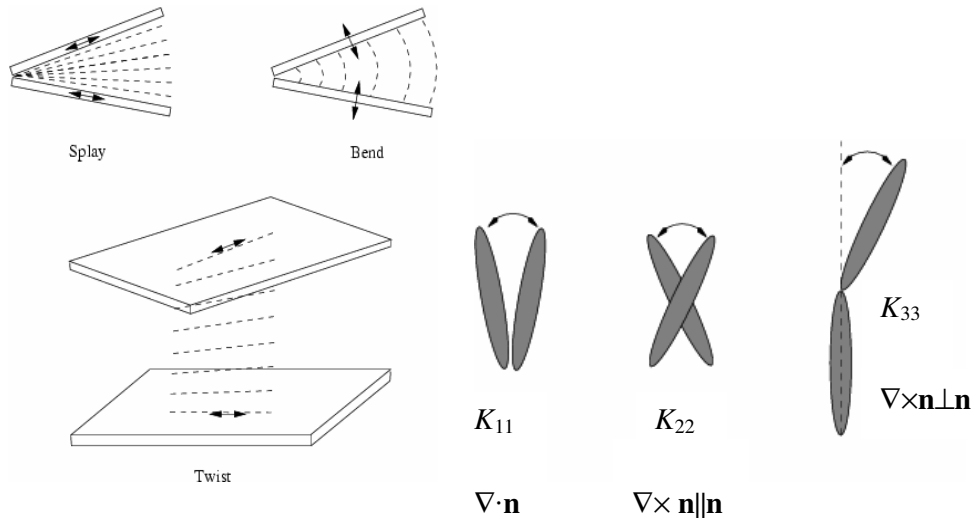
$$F_{ela} = \frac{1}{2} \left[ K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right] \quad (1.4)$$

Questa formula esprime la *densità spaziale* di energia elastica ed è nota come *energia libera elastica di Frank*.

Osservando la (1.4), si può notare come ciascuna costante elastica sia associata ad una particolare deformazione del campo direttore. Esistono, infatti, geometrie che realizzano un solo tipo di deformazione; queste geometrie sono:

- Lo *splay*, caratterizzato da  $\nabla \cdot \mathbf{n} \neq 0$ ,  $\nabla \times \mathbf{n} = 0$  e dalla costante elastica di splay  $K_{11}$ ;
- Il *twist*, caratterizzato da  $\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$ ,  $(\nabla \times \mathbf{n}) \parallel \mathbf{n}$  e dalla costante elastica di twist  $K_{22}$ ;
- Il *bend*, caratterizzato da  $\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$ ,  $(\nabla \times \mathbf{n}) \perp \mathbf{n}$  e dalla costante elastica di bend  $K_{33}$ ;

In Figura 1.3 sono mostrate queste geometrie e le interazioni ad esse associate.



**Figura 1.3:** A sinistra, schema delle geometrie di splay, bend e twist; le frecce nere indicano la direzione degli assi facili sulle superfici e le linee tratteggiate indicano le linee di forza del campo direttore. A destra, rappresentazione schematica delle sollecitazioni meccaniche subite dalle molecole nelle tre geometrie.

È interessante la possibilità di stimare il valore delle costanti elastiche con un ragionamento puramente dimensionale: poiché la densità spaziale di energia ha le dimensioni di un'energia per unità di volume, le costanti  $K_{ij}$  hanno le dimensioni di un'energia divisa per una lunghezza. L'energia caratteristica in gioco è la parte anisotropa dell'energia di interazione tra le molecole, che vale  $U \sim 0.1\text{eV}$ , mentre la lunghezza caratteristica è la lunghezza della molecola  $a \sim 20\text{\AA}$ . Ne segue che stimiamo  $K_{ij} \sim U/a \sim 10^{-11}$  N, che è effettivamente l'ordine di grandezza misurato per alcuni cristalli liquidi nematici tipici. Ad esempio, a  $T = 25^\circ\text{C}$ , per il 5CB, si ha  $K_{11} \sim 6.2 \cdot 10^{-12}$  N,  $K_{22} \sim 3.9 \cdot 10^{-12}$  N e  $K_{33} \sim 8.3 \cdot 10^{-12}$  N.

### 1.3 L'interazione con i campi esterni: energia magnetica ed elettrica

In questo paragrafo descriveremo i contributi alla densità spaziale di energia libera provenienti dall'interazione della fase nematica con il campo elettrico o con quello magnetico.

#### 1.3.1 Densità di energia libera magnetica

Il direttore di un cristallo liquido può variare la sua orientazione sotto l'azione di un campo magnetico. Questo accade perché, in fase nematica, non sono uguali le costanti di suscettività magnetica  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  (o, in modo equivalente, le costanti di permeabilità magnetica relative  $\mu_{\parallel}$  e  $\mu_{\perp}$ , con  $\chi_{\parallel} = \mu_{\parallel} - 1$  e  $\chi_{\perp} = \mu_{\perp} - 1$ ), misurate parallelamente e ortogonalmente al direttore. La magnetizzazione  $\mathbf{M}$  indotta da un campo magnetico  $\mathbf{H}$  è data, perciò, da:

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} \quad (1.5)$$

mentre la densità di energia libera magnetica è:

$$-\frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} = -\frac{1}{2} \mu_0 [\mu_{\perp} H^2 + \frac{1}{2} (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2] \quad (1.6)$$

Il segno ‘-’ nel membro a sinistra della (1.6) tiene conto del lavoro fatto dal generatore per mantenere costante il campo magnetico (vedere, ad esempio, ref. [5]). Il primo termine del membro a destra della (1.6) non dipende dal direttore  $\mathbf{n}$ , quindi, non è influenzato dalla distorsione. Il secondo termine, invece, favorisce un allineamento di  $\mathbf{n}$  parallelo ad  $\mathbf{H}$ , poiché  $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} > 0$  nei cristalli liquidi nematici. Ai fini della minimizzazione dell’energia libera totale, possiamo definire, dunque, la densità di energia libera magnetica mantenendo solo il termine che dipende dal direttore:

$$F^{mag} = -\frac{1}{2} \mu_0 (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2 \quad (1.7)$$

La quantità  $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  viene indicata con  $\chi_a$  ed è definita *anisotropia magnetica*. Alla (1.7) corrisponde una densità spaziale del momento di forza esercitato da  $\mathbf{H}$  sul CLN, data da:

$$\boldsymbol{\tau}_{mag} = \mu_0 \chi_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{H}) (\mathbf{n} \times \mathbf{H}) \quad (1.8)$$

Osserviamo che il momento è nullo per  $\mathbf{n}$  parallelo ad  $\mathbf{H}$  e per  $\mathbf{n}$  perpendicolare ad  $\mathbf{H}$ .

### 1.3.2 Densità di energia libera elettrica

Gli effetti di un campo elettrico sul cristallo liquido sono, generalmente, più complessi. Possiamo distinguere alcuni fenomeni diversi [1,5]:

1. Il campo elettrico produce una polarizzazione dielettrica che interagisce con il campo, dando origine ad un momento di forza dielettrico. La densità di energia libera ha un’espressione che tiene conto dell’anisotropia della costante dielettrica, analogamente al caso magnetico, con un termine che è detto *dielettrico*. Definiamo l’*anisotropia dielettrica* come la differenza tra le costanti dielettriche relative,  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ . Nel caso del 5CB,  $\epsilon_a$  è maggiore di zero.
2. Se è presente una deformazione del campo direttore, compare una ulteriore polarizzazione elettrica; il campo elettrico esterno si accoppia con questa polarizzazione, dando origine ad un nuovo termine nella densità di energia libera, detto *flexoelettrico*.
3. La presenza di una disuniformità spaziale del parametro d’ordine introduce un ulteriore termine energetico, detto *ordoelettrico*.
4. Nel caso di campi a bassissima frequenza, diventano importanti anche i contributi associati all’anisotropia della conducibilità elettrica, come gli *effetti elettrodinamici*.

I meccanismi 2, 3 e 4 diventano del tutto trascurabili quando si utilizzano campi elettrici alternati con una frequenza superiore alla frequenza di rilassamento delle cariche nel cristallo liquido (circa 100 Hz nel 5CB), e

superiore anche all'inverso del tempo caratteristico  $\tau$  di riorientazione delle molecole del nematico, la cui espressione è data da [1,6]:

$$\tau \approx \frac{\gamma_1}{\epsilon_0 \epsilon_a E^2} \quad (1.9)$$

dove  $E$  è il valore RMS del campo elettrico,  $\gamma_1$  è il coefficiente di viscosità orientazionale di volume e vale  $0.093 \text{ Pl/m}^3$  [6,7]. Nell'intervallo dei valori dei campi elettrici da noi utilizzati in questo lavoro di tesi,  $\tau$  ha un valore superiore a 10 ms. Nell'ambito di questa tesi, noi ci porremo sempre nelle condizioni di poter trascurare i fenomeni 2, 3, 4 sopra citati, utilizzando un campo elettrico oscillante a frequenza sufficientemente alta (molto maggiore di 100 Hz). Perciò, in questo paragrafo, ci limitiamo a descrivere il contributo dielettrico all'energia elettrica del cristallo liquido. La densità di energia libera dielettrica è [1]:

$$F^{ele} = -\frac{\epsilon_0}{2} (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2 \quad (1.10)$$

Anche in questo caso, il segno '-' nel membro a destra in equazione (1.10) deriva dall'aver considerato il lavoro fatto dal generatore per mantenere costante differenza di potenziale [5]. Essendo  $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} > 0$ , dalla (1.10) si deduce che l'energia è minima quando  $\mathbf{n}$  è orientato parallelamente (o antiparallelamente) al campo. Dunque, il direttore tende ad orientarsi lungo la direzione del campo elettrico.

Alla (1.10) corrisponde una densità spaziale di momento di forza esercitato dal campo elettrico sulle molecole, data da:

$$\boldsymbol{\tau}_{ele} = \epsilon_0 \epsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) (\mathbf{n} \times \mathbf{E}) \quad (1.11)$$

Osserviamo che il modulo del momento di forza è proporzionale al quadrato del campo. Se il campo  $\mathbf{E}$  è del tipo  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t)$ , il momento di forza ha un'intensità:

$$\tau_{ele} = E_0^2 \epsilon_0 \epsilon_a \cos \beta \sin \beta \cos^2 \omega t = \epsilon_0 \epsilon_a \cos \beta \sin \beta \left[ \frac{E_0^2}{2} + \frac{E_0^2}{2} \cos(2\omega t) \right] \quad (1.12)$$

dove  $\beta$  è l'angolo compreso tra il direttore  $\mathbf{n}$  e il campo  $\mathbf{E}$ . Il momento di forza è, quindi, la somma di un contributo oscillante e di un contributo statico. Scegliendo opportunamente la frequenza del campo, possiamo fare in modo che il periodo associato al contributo oscillante del momento di forza sia molto minore dei tempi di risposta caratteristici del direttore, dati dalla (1.9). In queste condizioni, il direttore non riesce a seguire le rapide oscillazioni del momento di forza ed esso "sente" solamente il contributo statico. Dunque, un campo oscillante ad alta frequenza è del tutto equivalente ad un campo elettrico statico di intensità pari al valore RMS.

È interessante fare un confronto tra i momenti di forza esercitati dai campi magnetico ed elettrico. A parità di momento esercitato sul sistema, la relazione tra i due campi è data da:

$$\mathbf{E} = \mathbf{H} \sqrt{\frac{\mu_0 \chi_a}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \quad (1.13)$$

Sostituendo, nella (1.13), i valori, in SI, delle anisotropie del cristallo liquido 5CB a temperatura ambiente,  $\chi_a = 1.34 \cdot 10^{-6}$  e  $\epsilon_a = 11$ , si trova, ad esempio, che un campo magnetico di  $7.96 \cdot 10^6$  As/m ( $B = 10$  T), che è al limite delle possibilità di realizzazione sperimentale, è equivalente ad un campo elettrico di  $1.05$  V/ $\mu\text{m}$ , facilmente realizzabile in laboratorio. Dal punto di vista pratico, quindi, è molto più semplice produrre alti momenti di forza lavorando con i campi elettrici.

#### 1.4 Asse facile ed energia di ancoraggio

In questo paragrafo parleremo dell'energia associata all'interazione del cristallo liquido con le superfici che lo delimitano, che possono essere sia un substrato solido, come ad esempio le superfici di vetro di una cella, sia la superficie libera del cristallo stesso (*interfaccia nematico-vapore*).

Il mezzo che delimita la fase nematica interagisce con lo strato di molecole superficiale, generando dei momenti di forza che orientano il direttore in una certa direzione, dando luogo al fenomeno dell'*ancoraggio*. Definiamo l'*asse facile* come la direzione del direttore che minimizza l'energia di interazione superficiale, in assenza di campi esterni. Esso è specificato dalla coppia di angoli  $(\theta_0, \phi_0)$ , dove  $\theta_0$  indica l'angolo polare (detto anche zenitale) tra l'asse facile e la normale all'interfaccia, mentre  $\phi_0$  è l'angolo azimutale tra l'asse facile ed un asse di riferimento scelto sul piano dell'interfaccia. La direzione dell'asse facile dipende sia dal cristallo liquido, sia dalla sostanza con cui il nematico è in contatto.

In generale, possiamo distinguere due categorie di ancoraggi:

1. *degenere*, quando una superficie ammette più di un asse facile, perché esistono diverse direzioni che minimizzano l'energia superficiale;
2. *non degenere*, quando esiste un unico asse facile.

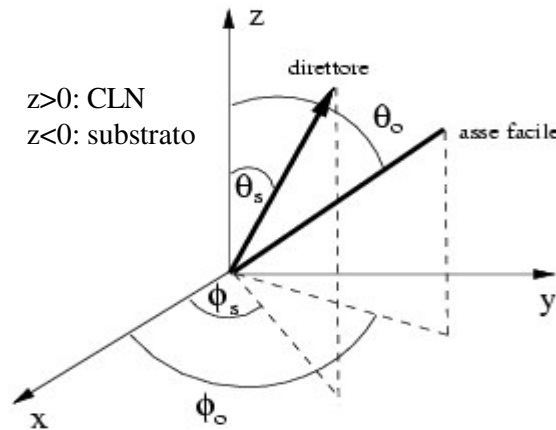
Riferendoci alla Figura 1.4, consideriamo un sistema di coordinate cartesiane, con il piano  $xy$  sull'interfaccia tra il CLN e il substrato, e l'asse  $z$  uscente dal substrato.

Se il substrato che delimita il CL è isotropo, non c'è alcuna direzione privilegiata di allineamento nel piano  $xy$ . C'è, quindi, una simmetria di rotazione attorno all'asse  $z$  e si parla di *degenerazione azimutale*. L'energia di superficie, di cui parleremo tra poco, dipenderà solamente da  $\theta_0$ . Possiamo distinguere i seguenti tipi di ancoraggio:

- *omeotropico*, quando l'asse facile è ortogonale alla interfaccia ( $\theta_0 = 0^\circ$ ); in questo caso l'ancoraggio è non degenere;



- *planare*, quando gli assi facili giacciono sul piano di separazione ( $\theta_0 = 90^\circ$ ); in questo caso l'ancoraggio è degenere e si hanno infiniti assi facili, cioè tutte le orientazioni nel piano sono energeticamente equivalenti;
- *conico* o *tiltato*, quando gli assi facili hanno l'angolo zenitale  $\theta_0$  diverso da  $0^\circ$  e  $90^\circ$ ; si definisce angolo di *pretilt*  $\theta_p$  l'angolo formato dall'asse facile con il piano della superficie e quindi:  $\theta_p = \pi/2 - \theta_0$ .



**Figura 1.4:** Angoli che definiscono la direzione dell'asse facile e del direttore, all'interfaccia tra un CLN ed un substrato. L'interfaccia si trova sul piano  $xy$ .

Se, invece, il substrato a contatto con il nematico è anisotropo, come ad esempio un cristallo o una superficie strusciata in una certa direzione, gli ancoraggi planare e conico possono essere non degeneri. In questo caso si parla, rispettivamente, di ancoraggio *omogeneo* e di ancoraggio *obliquo*.

Un caso particolarmente importante, perché ampiamente utilizzato nelle applicazioni dei cristalli liquidi, è quello in cui il substrato orientante viene realizzato deponendo un sottile strato di materiale polimerico, di spessore inferiore a 100 nm, sulla superficie di un vetrino. Il polimero viene successivamente strusciato con un panno di velluto lungo una data direzione. Si verifica sperimentalmente [15,16] che il direttore si dispone nel piano contenente l'asse di struscio e la normale alla superficie, con un angolo di pretilt nullo o di pochi gradi (rispettivamente, orientamento omogeneo o debolmente tiltato). L'ancoraggio che ne deriva sarà l'oggetto di questa tesi.

L'ancoraggio può essere descritto tramite una funzione  $W(\mathbf{n}_s)$ , detta *funzione di energia di ancoraggio*, dove  $\mathbf{n}_s$  è il direttore sulla superficie. Tale funzione esprime il lavoro, per unità di area, necessario a spostare il direttore dalla posizione di equilibrio stabile  $\mathbf{n}_0$  (asse facile) a quella indicata da  $\mathbf{n}_s$ .

Le direzioni dell'asse facile e del direttore in superficie sono espresse, rispettivamente, dalle coppie di angoli zenitale e azimutale  $(\theta_0, \phi_0)$  e  $(\theta_s,$

$\phi_s$ ) (vedere Figura (1.4)). Per come abbiamo definito la funzione  $W$ , risulta che:

$$W(\theta_s = \theta_0, \phi_s = \phi_0) = 0 \quad (1.14)$$

È possibile realizzare delle configurazioni in cui il direttore si discosti dalla posizione di equilibrio, variando solo uno dei due angoli  $\theta_s$  o  $\phi_s$ . Ad esempio, una configurazione in cui varia solo  $\phi_s$  ( $\theta_s$  è mantenuto uguale a  $\theta_0$ ) è realizzata racchiudendo il nematico tra due substrati piani e paralleli che inducano un ancoraggio omogeneo, ma lungo direzioni non parallele. In questo caso abbiamo una geometria di puro *twist*: il direttore del CLN ha rotazioni solo di tipo azimutale, per cui solo le variazioni di  $W$  rispetto a  $\phi_s$  sono importanti. L'energia di ancoraggio  $W(\theta_s, \phi_s)$  diventa, quindi, una funzione del solo angolo azimutale  $\phi_s$  e viene detta *energia di ancoraggio azimutale*:

$$W_{az}(\phi_s) = W(\theta_0, \phi_s) \quad (1.15)$$

Sulla superficie il direttore risente di un momento di forza azimutale, il cui modulo per unità di area è:

$$\tau_a = - \frac{\partial W_{az}}{\partial \phi_s} \quad (1.16)$$

Questo momento di forza tende ad allineare il direttore verso la sua posizione di equilibrio (asse facile).

Per piccoli spostamenti dalla posizione di minima energia, possiamo sviluppare  $W_{az}$  al secondo ordine attorno alla posizione di equilibrio e, tenendo conto della (1.14), si ottiene:

$$W_{az}(\phi_s) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W_{az}}{\partial \phi_s^2} \Big|_{\phi_s = \phi_0} (\phi_s - \phi_0)^2 \quad (1.17)$$

Quindi, il modulo del momento di forza è:

$$\tau_a = - \frac{\partial^2 W_{az}}{\partial \phi_s^2} \Big|_{\phi_s = \phi_0} (\phi_s - \phi_0) \quad (1.18)$$

il momento di forza dovuto all'ancoraggio tende a riportare l'angolo azimutale verso  $\phi_0$ . Si definisce il *coefficiente di energia di ancoraggio azimutale*  $W_a$ :

$$W_a = \frac{\partial^2 W_{az}}{\partial \phi_s^2} \Big|_{\theta_s = \theta_0, \phi_s = \phi_0} \quad (1.19)$$

Ancora oggi, non è noto quale sia la forma della funzione ancoraggio azimutale  $W_{az}$  per i diversi substrati quando  $(\phi_s - \phi_0)$  non è piccolo. Tuttavia, per il caso particolare di ancoraggio puramente azimutale si fa comunemente uso della formula fenomenologica proposta da Rapini e Papoular [8,9]:

$$W_{az}(\phi_s) = \frac{1}{2} W_{RP} \sin^2(\phi_s - \phi_0) \quad (1.20)$$

In modo analogo, si definisce l'*energia di ancoraggio zenitale* connessa con la sola rotazione dell'angolo zenitale  $\theta_s$ .

Per piccole rotazioni rispetto all'asse facile, la (1.20) è ben descritta dalla approssimazione parabolica:

$$W_{az}(\phi_s) = \frac{1}{2} W_{RP} (\phi_s - \phi_0)^2 \quad (1.21)$$

Dunque,  $W_{RP}$  coincide con il coefficiente di ancoraggio azimutale definito sopra. A nostra conoscenza, le uniche misure di energia di ancoraggio azimutale eseguite nell'intervallo di angoli da  $0^\circ$  a  $90^\circ$  sono quelle effettuate dal nostro gruppo, per substrati di SiO evaporato a  $60^\circ$  [10-12], per substrati di C2 [13] e per substrati di polimeri fotosensibili [14]. I risultati sperimentali dimostrano che, per questi materiali, la formula di Rapini-Papoular (1.20) descrive bene l'andamento dell'energia di ancoraggio azimutale, anche per grandi angoli, al contrario di quanto avviene per l'ancoraggio zenitale [17,18].

L'interfaccia investigata in questa tesi è quella tra il cristallo liquido 5CB e un sottile strato di polimero (la *polyimide*) strusciata. Questo tipo di interfaccia è quello utilizzato per le applicazioni elettro-ottiche dei cristalli liquidi. Per tale interfaccia l'ancoraggio azimutale è forte. In tali condizioni, le rotazioni del direttore in superficie prodotte dai campi applicati sono piccole e, perciò, nel seguito utilizzeremo sempre la semplice relazione (1.21) per descrivere l'ancoraggio. Nonostante la grande importanza applicativa di questa interfaccia, al momento non esistono misure della sua energia di ancoraggio azimutale, ma sappiamo solo che il coefficiente di ancoraggio  $W_a$  è maggiore di  $10^{-4}$  J/m<sup>2</sup>. L'assenza di dati sperimentali è dovuta, come vedremo, al fatto che le ordinarie tecniche per la misura dell'ancoraggio azimutale descritte in letteratura non sono applicabili ad ancoraggi così forti. Come vedremo, invece, i metodi sperimentali sviluppati nel nostro laboratorio permettono la misura di ancoraggi molto forti.

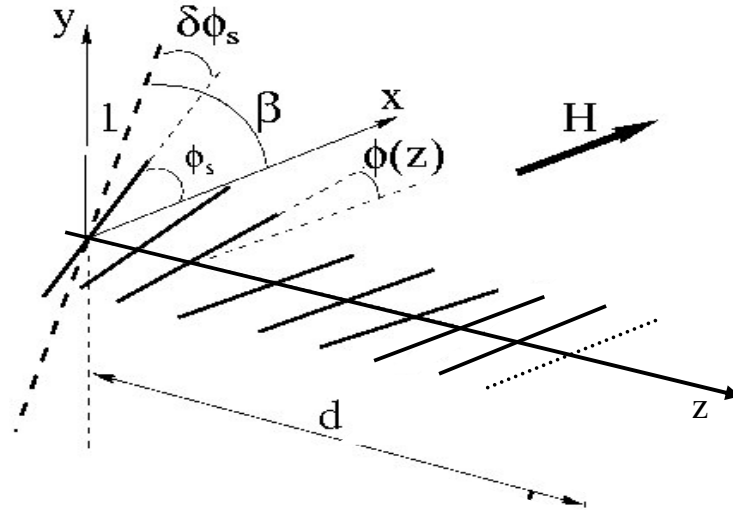
## 1.5 Calcolo del campo direttore in presenza di un campo magnetico in geometria di twist

In questo paragrafo determineremo il campo direttore di uno strato di CLN, posto tra due substrati piani paralleli e sottoposto ad un campo magnetico. In questa configurazione il direttore ha una deformazione di puro *twist*.

### 1.5.1 Caso di strato semi-infinito

Consideriamo la configurazione di Figura (1.5). Poniamo la superficie di separazione nel piano  $z = 0$  e il nematico nella regione  $z > 0$ . Applichiamo

un campo magnetico  $\mathbf{H}$  lungo l'asse  $x$ . Chiamiamo  $\beta$  l'angolo formato dall'asse facile con il campo e  $\phi_s$  l'angolo formato dal direttore con l'asse  $x$ .



**Figura 1.5:** Andamento del direttore di un campione di CLN con una superficie con ancoraggio planare, in presenza di un campo magnetico  $\mathbf{H}$ , parallelo all'asse  $x$ . Il segmento tratteggiato (- - -) sul piano  $z = 0$  indica l'asse facile sull'interfaccia substrato-nematico, mentre i segmenti in tratto continuo (—) indicano la direzione del direttore.  $\beta$  è l'angolo tra l'asse facile ed il campo magnetico,  $\delta\phi_s$  è la deviazione del direttore sulla superficie dall'asse facile e  $\phi(z)$  è l'angolo tra il direttore e l'asse  $x$ , con  $\phi_s = \phi(z = 0)$ .

Se  $\mathbf{H}$  è abbastanza intenso, il nematico si allinea lungo il campo nella regione centrale del campione e possiamo considerare il campione semi-infinito. Infatti, la presenza della seconda superficie ( $z = d$ ) non influenza in modo apprezzabile l'andamento del direttore nella regione  $0 < z < d/2$ . Dunque, per quanto riguarda questa regione, tutto avviene come se la seconda superficie non fosse presente e il campione fosse infinitamente esteso ( $z \rightarrow \infty$ ). Più vicino alla superficie  $z = 0$ , ci sarà una zona di transizione, in cui le molecole, pur rimanendo nel piano  $xy$ , ruotano variando l'angolo azimutale  $\phi(z)$ . Il direttore risulta:

$$\mathbf{n} = (\cos \phi(z), \sin \phi(z), 0) \quad (1.22)$$

Sulla superficie ( $z = 0$ ) c'è una competizione tra l'effetto di volume, che tende ad allineare il direttore nella direzione in cui sono orientate le molecole all'interno del campione (cioè parallelamente al campo), e quello dell'ancoraggio, che tende ad allineare il direttore lungo l'asse facile. All'equilibrio, il direttore in superficie forma, rispetto all'asse  $x$ , un angolo  $\phi_s = \beta - \delta\phi_s$ , dove, per convenienza, abbiamo utilizzato il simbolo  $\delta\phi_s$  per indicare lo spostamento del direttore dall'asse facile, misurato nel verso orario (in verso opposto a quello utilizzato per gli altri angoli). Questa convenzione è utile per avere valori positivi di  $\delta\phi_s$  nelle nostre condizioni

sperimentali standard ( $0^\circ < \beta < 90^\circ$ ). La rotazione  $\delta\phi_s$  dipende dall'intensità dell'ancoraggio e, quindi, la determinazione sperimentale di  $\delta\phi_s$  fornisce una misura diretta dei momenti di forza di ancoraggio. Vediamo, adesso, il procedimento per determinare  $\delta\phi_s$ .

Per il nostro sistema, la densità superficiale totale di energia libera si ottiene integrando lungo  $z$  la somma del contributo elastico (secondo termine della (1.4)) e di quello magnetico (dato dalla (1.7)), e sommando il contributo superficiale dato dalla (1.20):

$$F = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} K_{22} \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_a (H \cos \phi)^2 \right] dz + W_{az}(\phi_s) \quad (1.23)$$

La soluzione  $\phi(z)$  cercata è quella che minimizza il funzionale  $F$ . Dal calcolo delle variazioni, otteniamo l'equazione di Eulero-Lagrange nel volume:

$$K_{22} \frac{d^2\phi}{dz^2} - \frac{1}{2} \mu_0 \chi_a H^2 \sin 2\phi = 0 \quad (1.24)$$

con la condizione al contorno sulla superficie  $z = 0$ :

$$- K_{22} \frac{d\phi}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{\partial W_{az}}{\partial \phi_s} \quad (1.25)$$

Questa condizione al contorno esprime l'equilibrio, sulla superficie  $z = 0$ , tra il momento di forza elastico dovuto alle interazioni con le molecole del volume (termine a sinistra in (1.25)) e quello di ancoraggio, esercitato dal substrato (termine a destra di (1.25)). La *lunghezza di coerenza magnetica*, che indica la lunghezza caratteristica della distorsione, è definita:

$$\xi_H = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{K_{22}}{\mu_0 \chi_a}} \quad (1.26)$$

La (1.24) diventa:

$$\xi_H^2 \frac{d^2\phi}{dz^2} - \frac{1}{2} \sin 2\phi = 0 \quad (1.27)$$

Se moltiplichiamo entrambi i membri per  $d\phi/dz$  e integriamo, dopo semplici passaggi, otteniamo l'equazione equivalente:

$$\xi_H^2 \left( \frac{d\phi}{dz} \right)^2 - \sin^2 \phi = \text{costante} \quad (1.28)$$

Sufficientemente lontano dalla superficie  $z = 0$ , il direttore si allinea uniformemente lungo il campo. Le condizioni al contorno per  $z \rightarrow \infty$  sono, perciò,  $\phi = 0$  e  $d\phi/dz = 0$  e, quindi, otteniamo **costante** = 0. La (1.28) diventa:

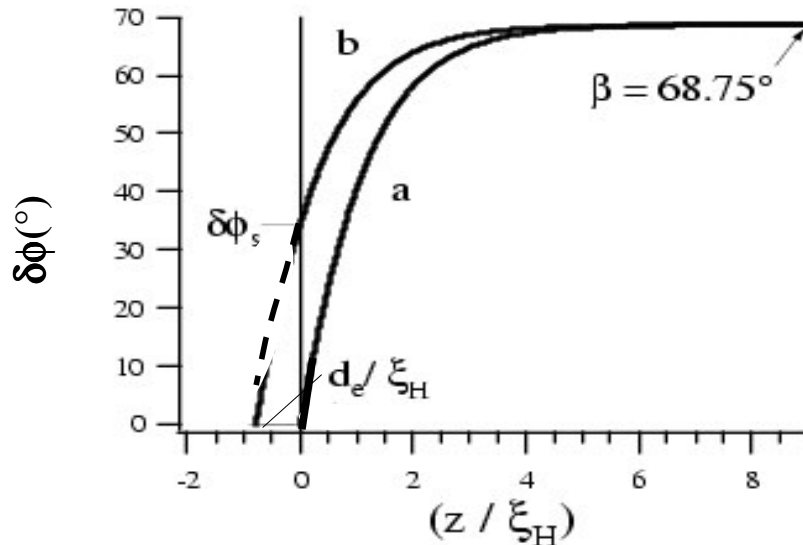
$$\frac{d\phi}{dz} = \pm \frac{\sin \phi}{\xi_H} \quad (1.29)$$

dove il doppio segno indica la possibilità di una rotazione del direttore oraria o antioraria; se  $\beta < 90^\circ$ , la rotazione oraria (segno '-' nella (1.29)), rappresentata in Figura 1.5, è favorita energeticamente. In seguito considereremo sempre questa soluzione. L'equazione (1.29) può essere integrata separando le variabili, ed il risultato è:

$$\tan \frac{\phi(z)}{2} = \tan \left( \frac{\phi_s}{2} \right) \exp \left( -\frac{z}{\xi_H} \right) \quad (1.30)$$

dove  $\phi_s$  è l'angolo in superficie in presenza del campo, soluzione della condizione al contorno (1.25).

La lunghezza di coerenza magnetica, definita dalla (1.26), ha un ruolo fondamentale nella descrizione del comportamento macroscopico del CLN e indica l'ordine di grandezza dello spessore dello strato distorto vicino all'interfaccia. Se  $\mathbf{H}$  è abbastanza intenso in modo che  $\xi_H$  sia molto minore dello spessore  $d$  del campione di CLN, già a pochi multipli di  $\xi_H$  dalla superficie di separazione, l'orientazione del direttore è praticamente parallela al campo. Ponendo  $K_{22} = 3.9 \cdot 10^{-12}$  N,  $\chi_a = 1.34 \cdot 10^{-6}$  e  $H = 6.37 \cdot 10^5$  As/m, si ottiene  $\xi_H \approx 2.4 \mu\text{m}$ . In Figura 1.6 riportiamo l'andamento, dato dalla (1.30), di  $\delta\phi \equiv \beta - \phi$  in funzione del rapporto  $z/\xi_H$  nei casi di ancoraggio forte e debole.



**Figura 1.6:** Andamento della deviazione del direttore dall'asse facile lungo il campione. Entrambe le curve si riferiscono ad un valore  $\beta = 68.75^\circ$ . La curva a rappresenta il caso di ancoraggio forte, per cui sulla superficie  $z = 0$  il direttore rimane orientato come l'asse facile, e quindi  $\delta\phi_s = 0$ . La curva b rappresenta un caso di ancoraggio debole: sulla superficie  $z = 0$ , il direttore è ruotato di una quantità  $\delta\phi_s$ .

Soffermiamoci sulla Figura 1.6, in particolare sulla curva **b**: prolunghiamo ipoteticamente la curva  $\delta\phi$  nella regione  $z < 0$ , fino a farla intersecare con l'asse  $z$ . La distanza tra il punto di intersezione e l'origine è definita *lunghezza di estrapolazione*  $d_e$ . Si può dimostrare [1] che essa non

dipende dal campo applicato ma dalla costante elastica di twist  $K_{22}$  e dal coefficiente di ancoraggio azimutale  $W_a$  (cfr. equazione (1.35)). La lunghezza di estrapolazione è definita:

$$d_e = \frac{K_{22}}{W_a} \quad (1.31)$$

Il valore di  $d_e$  indica, qualitativamente, se in un campione prevale l'effetto di volume, rappresentato da  $K_{22}$ , o l'effetto di superficie, rappresentato da  $W_a$  e, quindi, minore è  $d_e$  maggiore è la "forza" dell'ancoraggio. In particolare, se  $d_e$  è molto minore di  $\xi_H$ , l'angolo in superficie devierà molto poco dalla posizione dell'asse facile e parliamo, perciò, di *ancoraggio forte* (Figura 1.6, curva **a**). Nel caso opposto parliamo di *ancoraggio debole* (Figura 1.6, curva **b**).

Utilizzando la (1.29) e la definizione (1.26) della lunghezza di coerenza magnetica, la condizione al contorno (1.25) può essere riscritta nella forma:

$$\sqrt{K_{22}\mu_0\chi_a}H \sin(\phi_s) = \frac{\partial W_{az}(\phi_s)}{\partial \phi_s} \quad (1.32)$$

Nel caso di ancoraggi forti ( $\delta\phi_s \ll 1$ ), possiamo usare l'espressione (1.21):

$$W_{az}(\phi_s) = \frac{1}{2}W_a(\phi_s - \phi_0)^2 = \frac{1}{2}W_a\delta\phi_s^2 \quad (1.33)$$

dove  $W_a$  indica il coefficiente di energia di ancoraggio azimutale.

Approssimando  $\phi_s = \beta - \delta\phi_s \approx \beta$  nel membro a sinistra della (1.32), essa diventa:

$$W_a = \frac{\sqrt{K_{22}\mu_0\chi_a}H \sin \beta}{\delta\phi_s} \quad (1.34)$$

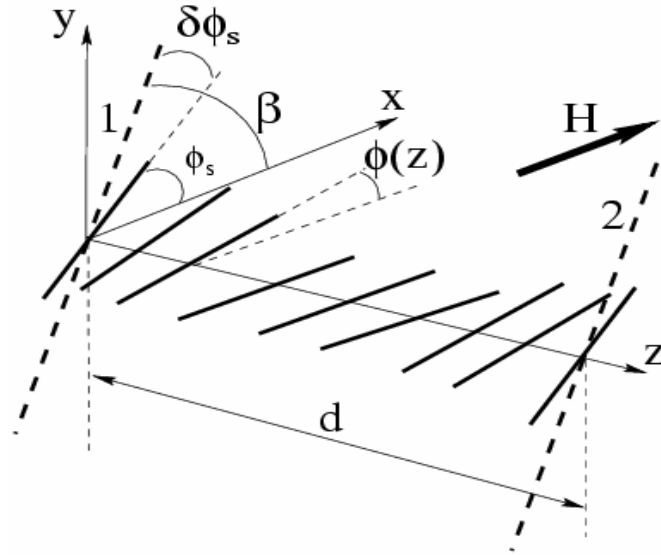
da cui, infine, ricaviamo l'espressione per la rotazione del direttore in superficie  $\delta\phi_s$ :

$$\delta\phi_s = \frac{\sqrt{K_{22}\mu_0\chi_a}H \sin \beta}{W_a} = \frac{d_e}{\xi_H} \sin \beta \quad (1.35)$$

Come vedremo in seguito, l'equazione (1.35) gioca un ruolo fondamentale nell'ambito di questa tesi. Essa, infatti, stabilisce una relazione diretta fra la rotazione del direttore in superficie  $\delta\phi_s$ , la lunghezza di estrapolazione  $d_e$  e l'intensità del campo magnetico, presente nell'espressione di  $\xi_H$  (cfr (1.26)). Dunque, applicando sul campione un campo magnetico noto e misurando la corrispondente rotazione superficiale, si può ottenere la lunghezza di estrapolazione  $d_e$  e, quindi, il coefficiente di ancoraggio azimutale  $W_a$  (cfr (1.31)).

### 1.5.2 Caso di strato finito

In presenza di campi magnetici elevati, cioè quando lo spessore  $d$  dello strato è molto maggiore della lunghezza di coerenza magnetica  $\xi_H$ , il comportamento dei campioni di CLN con la geometria di Figura 1.7, dove le due superfici sono preparate in modo da imporre lo stesso asse facile, non differisce sostanzialmente dal caso di campioni semi-infiniti. In queste condizioni, non si ha alcuna interazione tra le due superfici ed il sistema può essere schematizzato come la sovrapposizione di due sistemi semi-infiniti.



**Figura 1.7:** Andamento del direttore di un campione di CLN tra due superfici piane e parallele, con ancoraggio planare, in presenza di un campo magnetico  $\mathbf{H}$ , parallelo alle superfici. I due segmenti tratteggiati (- - -) più marcatamente nei piani  $z = 0$  e  $z = d$  indicano gli assi facili sulle superfici, mentre i segmenti in neretto (—) indicano la direzione del direttore, sia sulle superfici che nel volume.  $\beta$  è l'angolo tra asse facile e campo magnetico,  $\delta\phi_s$  è la deviazione del direttore sulla superficie dall'asse facile e  $\phi(z)$  è l'angolo tra il direttore nel volume ed asse  $x$ , con  $\phi_s = \phi(z = 0)$ .

Se il campo magnetico è più piccolo, cioè lo spessore  $d$  è paragonabile a  $\xi_H$ , la trattazione precedente non è più valida. Si verifica un fenomeno più complesso, scoperto da Freedericksz, e noto come *transizione di Freedericksz*. In pratica, se  $\mathbf{H}$  è applicato lungo una direzione perpendicolare agli assi facili, troviamo che, se il campo è inferiore ad un valore critico  $H_c$ , detto *soglia di Freedericksz*, il direttore resta dovunque allineato lungo l'asse facile e non si ha alcuna deformazione orientazionale [1]. Non appena il campo supera il valore di soglia, il direttore inizia ad orientarsi. Quando il campo diventa sufficientemente superiore ad  $H_c$ , ( $H \approx 3H_c$ ), il direttore, lontano dalle superfici, si orienta parallelamente al campo e raggiunge la configurazione vista precedentemente, nell'ipotesi di campione semi-infinito.



Il valore della *soglia di Freedericksz* è dato, nel caso di ancoraggio forte, da [1]:

$$H_c^\infty = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{22}}{\mu_0 \chi_a}} \quad (1.36)$$

Nel caso di ancoraggio debole, ma abbastanza forte per cui lo spessore  $d$  sia molto maggiore della lunghezza di estrapolazione  $d_e$ , la soglia è [8]:

$$H_c = H_c^\infty \left(1 - \frac{2d_e}{d}\right) \quad (1.37)$$

Quindi, il valore della soglia di Freedericksz  $H_c$  per campioni con ancoraggio debole è minore del valore di soglia  $H_c^\infty$  per campioni con ancoraggio forte.

Nel caso di un campo elettrico oscillante a frequenza sufficientemente alta, la trattazione è del tutto analoga a quella del caso del campo magnetico. Il valore quadratico medio del campo elettrico ha lo stesso ruolo del campo magnetico e si riottengono le stesse configurazioni orientazionali del direttore, già descritte in precedenza per il campo magnetico. Il parametro fondamentale, nel caso elettrico, è la *lunghezza di coerenza elettrica*:

$$\xi_E = \frac{1}{E_{rms}} \sqrt{\frac{K_{22}}{\epsilon_0 \epsilon_a}} \quad (1.38)$$

Nell'approssimazione di campione semi-infinito, la rotazione del direttore in superficie, nella configurazione di Figura 1.5, in cui  $\beta$  è l'angolo compreso tra l'asse facile ed  $\mathbf{E}$ , è data da un'espressione equivalente alla (1.35):

$$\delta\phi_s = \frac{\sqrt{K_{22} \epsilon_0 \epsilon_a} E_{rms} \sin \beta}{W_a} = \frac{d_e}{\xi_E} \sin \beta \quad (1.39)$$

Anche per il campo elettrico esiste una soglia di Freedericksz, definita in modo analogo alla (1.36). Per i nostri esperimenti, noi utilizzeremo sempre campi elettrici o magnetici molto superiori al valore di soglia di Freedericksz. In tale situazione, l'approssimazione di campione semi-infinito descrive in modo estremamente accurato il comportamento orientazionale del direttore in ogni punto del campione. In particolare, come dimostrato nel lavoro di tesi del dott. Mutinati [14], le differenze relative fra la soluzione esatta e l'approssimazione di campione semi-infinito diventano inferiori a 1/100 già per campi magnetici (o elettrici) superiori a tre volte il valore critico di Freedericksz.