

CAPITOLO I – Proprietà generali dei cristalli liquidi

I- Generalità sui Cristalli Liquidi

Gli stati di aggregazione *classici* della materia sono:

- **La Fase Solida Cristallina**, caratterizzata da un ordine posizionale tridimensionale delle molecole e da un ordine orientazionale delle molecole. I centri di gravità delle molecole sono disposti su un reticolo cristallino e le loro orientazioni sono ben definite e fisse. Questa regolarità è testimoniata dalla presenza di picchi ben definiti negli spettri di diffrazione di raggi x e neutroni. Le molecole possono solo compiere piccole oscillazioni rispetto alle posizioni di equilibrio.

- **La Fase Liquida Isotropa**, caratterizzata da un totale disordine posizionale e orientazionale delle molecole. I centri di gravità delle molecole e le loro orientazioni sono disposti in modo casuale nello spazio. La distanza media fra le molecole è confrontabile con la loro dimensione e le molecole sono libere di muoversi e di ruotare (diffusione traslazionale ed orientazionale).

- **La Fase Gassosa Isotropa**, caratterizzata da un totale disordine posizionale e orientazionale e da distanze intermolecolari molto maggiori delle dimensioni molecolari.

In generale si passa da una fase all'altra al variare della temperatura o della pressione. Ad esempio, se si scalda un cristallo a pressione costante, al di sopra di una temperatura di transizione, si osserva normalmente una brusca transizione dalla fase cristallina ad una fase liquida od ad una fase gassosa. In entrambi i casi, al di sopra della transizione, il sistema perde contemporaneamente ogni ordine posizionale ed orientazionale.

A questi stati di aggregazione si deve aggiungere la configurazione **Vetrosa Isotropa** che si presenta quando un fluido viene raffreddato in modo sufficientemente rapido e le molecole restano “congelate” in una configurazione disordinata che ricorda quella del fluido senza, però, mantenere la mobilità che caratterizzava lo stato fluido.

Verso la fine dell'ottocento è risultato, però, sempre più chiaro che sono possibili molti tipi intermedi di fasi, dette **mesofasi**, che hanno proprietà intermedie fra quelle dei Cristalli e quelle dei fluidi isotropi. Normalmente queste fasi si presentano all'aumentare della temperatura nel mezzo fra la normale fase cristallina e quella liquida. Le mesofasi che si presentano dipendono dalle caratteristiche geometriche delle molecole. A seconda di tali caratteristiche geometriche, si possono avere o i **Cristalli Molecolari** o i **Cristalli Liquidi**.

Nel primo caso (cristalli liquidi molecolari), le molecole organiche hanno una forma globulare. In tal caso, le interazioni anisotrope fra le molecole che sono responsabili dell'ordine orientazionale di queste nella fase cristallina, sono piccole. Dunque, all'aumentare della temperatura si osserva la transizione da una fase cristallina con totale ordine posizionale ed orientazionale ad una fase in cui i centri di gravità delle molecole restano ancora fissi su un reticolo cristallino, ma le orientazioni delle molecole diventano del tutto casuali.

Nel secondo caso (Cristalli Liquidi), le molecole sono fortemente asimmetriche (forma a bastoncino, a disco o a banana). In tal caso le interazioni anisotrope sono molto intense e favoriscono un allineamento comune delle molecole. In questo caso, se si scalda un campione inizialmente in fase cristallina, al di sopra di una data temperatura critica, si osserva la transizione ad una nuova fase (mesofase liquido cristallina) nella quale l'ordine posizionale tridimensionale viene perso interamente o in parte mentre le molecole restano orientate lungo una direzione comune. Queste mesofasi presentano, perciò, proprietà intermedie fra quelle di un solido cristallino (ordine orientazionale e anisotropia delle proprietà macroscopiche) e

quelle di un liquido (disordine posizionale e fluidità). Per tale motivo si parla di Cristalli liquidi. Storicamente, la prima evidenza sperimentale di mesofasi liquido cristalline è stata trovata in osservazioni effettuate al microscopio polarizzatore dal botanico Austriaco F. Reinitzer su una sostanza legata al colesterolo nel 1880, ma è solamente nella prima metà del 900 che è stata data un'interpretazione soddisfacente a tali osservazioni. Esistono, in generale, un gran numero di mesofasi liquido cristallino. Nel seguito descriveremo sommariamente i principali tipi di mesofasi riferendoci solamente alle mesofasi **Termotropiche** che sono così dette perchè le transizioni da una mesofase all'altra avvengono al variare della temperatura. Per completezza, ricordiamo che esiste un'altra grande categorie di Cristalli liquidi, detti **Liotropici**, che sono costituite da miscele di molecole organiche (saponi, fosfolipidi..) in opportuni solventi polari o non polari. In questo caso, le molecole organiche tendono ad aggregarsi in micelle di forma non sferica disperse nel solvente. Questi aggregati si trovano immersi nel sovente ed interagiscono fra di loro dando origine a diverse fasi liquido cristalline al variare della concentrazione. Questi ultimi sistemi sono di interesse soprattutto per la loro connessione con alcuni caratteristici sistemi biologici come le membrane, ma al momento non hanno trovato importanti applicazioni fotoniche. Al contrario, come è noto, i cristalli liquidi termotropici e, in particolare, i cristalli liquidi nematici hanno trovato importanti applicazioni sia nell'industria dei display che nella costruzione di apparati fotonici e di rivelatori.

II- I cristalli Liquidi Termotropici.

La caratteristica fondamentale delle molecole dei cristalli liquidi è la loro marcata anisotropia geometrica. Fino ad alcuni decenni fa si conoscevano solamente sistemi costituiti da molecole organiche a forma di bastoncino (*cristalli liquidi calamitici*), negli ultimi decenni sono state sintetizzate anche numerose molecole a forma di disco (*cristalli liquidi discotici*) e, più recentemente, a forma di banana (*cristalli liquidi a banana*). In figura 1 sono mostrate schematicamente le geometrie molecolari.

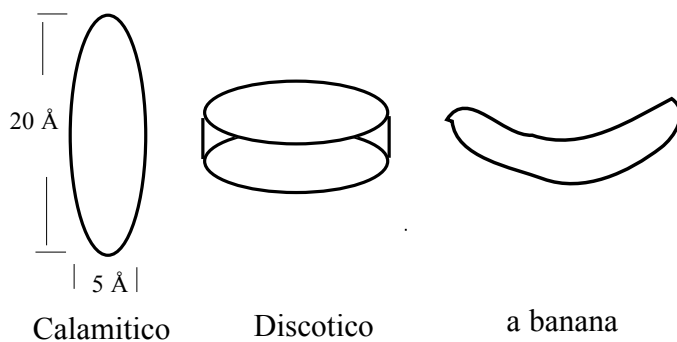


Figura 1. Molecole calamitiche, discotiche e a banana.

Un tipico esempio di molecola calamitica è la molecola 4-pentil-4'-cianobifenile (5CB) mostrata in figura 2. La molecola di 5CB è stata sintetizzata intorno agli anni 70 ed è particolarmente importante perchè essa è chimicamente molto stabile e presenta una fase liquido cristallina (fase nematica) a temperatura ambiente. A causa del gruppo CN questa molecola presenta, inoltre, un grosso momento di dipolo elettrico allineato lungo l'asse lungo molecolare. Quest'ultima proprietà la rende particolarmente sensibile a campi elettrici come richiesto per applicazioni optoelettroniche. Per tale motivo, nel seguito, faremo spesso riferimento a questa molecola.

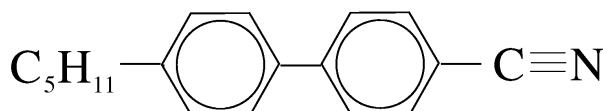


Figura 2: la molecola di 4-pentil-4'-cianobifenile (5CB)

Le caratteristiche essenziali delle molecole che danno luogo a mesofasi liquido cristalline sono:

- 1) la presenza di un nucleo centrale rigido ed anisotropo costituito generalmente da nuclei benzenici (ad esempio, i due gruppi benzenici nella molecola di 5CB in figura 2). Questo nucleo rigido è responsabile per la tendenza delle molecole ad allinearsi lungo la stessa direzione. Infatti, l'energia di interazione fra i gruppi rigidi delle molecole è minima quando esse si orientano tutte lungo una direzione comune.
- 2) La presenza di code alifatiche parzialmente flessibili (gruppo C_5H_{11} nel 5CB). Questi gruppi sono essenziali perchè favoriscono la fluidità del sistema e tendono, perciò, a sfavorire l'ordine posizionale e la fase cristallina.

Oltre ai cristalli liquidi termotropici costituiti da molecole monomeriche come quello in figura 2, nell'ultimo trentennio sono stati sintetizzati anche numerosi polimeri (polimeri liquido cristallini) in grado di dare origine a mesofasi liquido cristalline. Tali polimeri sono costituiti da monomeri rigidi fortemente anisotropi inseriti in una catena polimerica. Si danno, in generale, due tipi diversi di configurazioni:

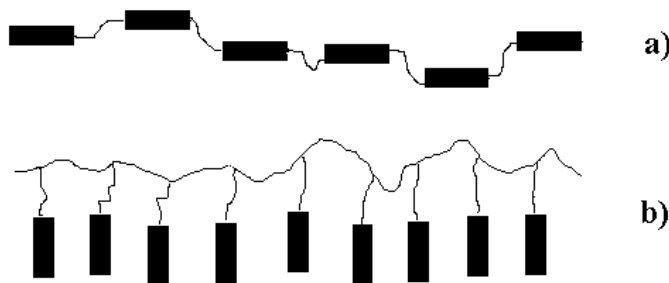


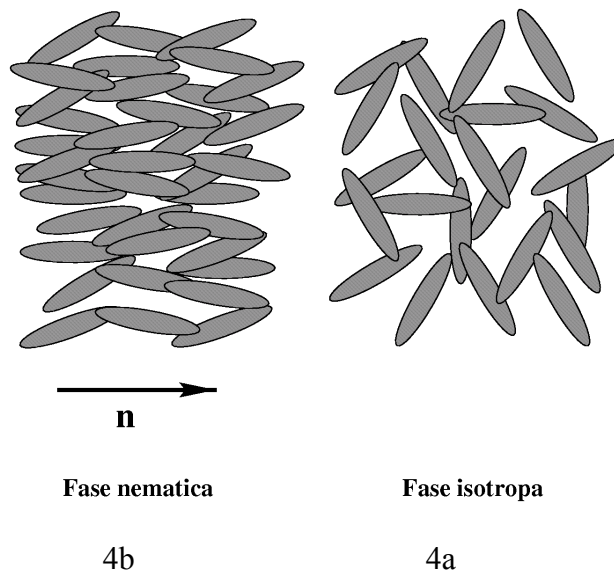
Figura 3: a) polimero a catena principale; b) polimero a catena laterale.

- 1) **Polimeri liquido cristallini a catena principale.** In tal caso, le unità rigide sono collegate insieme da spaziatori flessibili lungo la catena del polimero (figura 3a). A causa delle interazioni anisotrope fra i gruppi monomerici, tali gruppi tendono ad orientarsi lungo una direzione comune dando origine a mesofasi liquido cristalline. In tal caso, una rotazione dei gruppi monomerici rigidi comporta automaticamente una riorganizzazione della catena. Questo fatto comporta una notevole viscosità orientazionale con tempi molto lunghi per la riorientazione. Tali sistemi non sono, perciò, particolarmente attraenti per applicazioni elettroottiche per le quali sono richieste risposte sufficientemente rapide. Al contrario, questi sistemi trovano un'importante applicazione per la realizzazione di materiali con importanti proprietà di resistenza meccanica. Infatti, l'ordine orientazionale fa crescere notevolmente il modulo di Young.
- 2) **Polimeri liquido cristallini a catena laterale.** In questo caso, i monomeri anisotropi sono collegati lateralmente alla catena principale flessibile del polimero per mezzo di spaziatori flessibili (fig.3b). Dunque, una rotazione del gruppo monomerico può avvenire senza che ci sia una riorganizzazione complessiva delle catene polimeriche. Di conseguenza, la viscosità orientazionale di tali sistemi è molto più bassa. Tali sistemi, seppur presentino una risposta più lenta all'applicazione di campi rispetto a quella dei cristalli liquidi monomerici, offrono tuttavia diversi vantaggi dal punto di vista delle proprietà meccaniche.

III- Le principali mesofasi liquido cristalline termotropiche.

Nel seguito ci concentreremo sui cristalli liquidi monomerici termotropici anche se molte delle cose che verranno dette si possono applicare anche ai polimeri liquido cristallini termotropici. Come già detto, la fase cristallina è caratterizzata da un ordine tridimensionale posizionale ed un ordine orientazionale. Le molecole sono, cioè, disposte su un reticolo tridimensionale periodico lungo tre direzioni diverse individuate da tre vettori caratteristici a, b e c . Se il materiale liquido cristallino si trova inizialmente nella fase solida cristallina e viene riscaldato fino a superare una temperatura critica, si passa ad una nuova fase in cui l'ordine orientazionale resta presente mentre l'ordine posizionale viene perso in parte o completamente. Le possibili configurazioni liquido cristalline sono numerose. In particolare, può accadere che, alla transizione, il sistema mantenga ancora un certo ordine posizionale seppur parziale. Ovviamente esistono un gran numero di possibili configurazioni diverse di questo tipo che sono state classificate con i nomi di smettici A, C, B, H , ecc.. Nel seguito ci limiteremo a descrivere solamente le configurazioni più comuni e di maggior interesse per applicazioni tecnologiche (smettici A e C). Spesso accade che uno stesso cristallo liquido presenti al variare della temperatura più mesofasi liquido cristalline. In corrispondenza di particolari temperature di transizione si osserva il passaggio da una mesofase ad un'altra. Nel caso che lo stesso cristallo liquido presenti più mesofasi, normalmente all'aumentare della temperatura si passa da una mesofase con ordine residuo maggiore ad una con minor ordine e infine, ad una temperatura sufficientemente alta si raggiunge sempre una fase fluida completamente isotropa dove ogni ordine orientazionale e posizionale è completamente perso. Nel seguito riassumiamo le caratteristiche della fase isotropa e delle principali mesofasi.

a) la fase isotropa indicata convenzionalmente con I . In questa fase, i centri di gravità delle molecole sono distribuiti casualmente e le orientazioni delle molecole sono anch'esse totalmente casuali (fig. 4a). Ne consegue che tutte le proprietà macroscopiche, come la permeabilità magnetica, la permeabilità dielettrica, la conducibilità elettrica ecc., sono isotrope. Il sistema si comporta, perciò, come un comune fluido isotropo.



b) la fase nematica indicata convenzionalmente con N . Questa fase liquido cristallina non presenta alcun ordine posizionale residuo. I centri di gravità delle molecole sono disposti casualmente nello spazio mentre gli assi molecolari sono allineati, mediamente, lungo una direzione comune individuata da un vettore n detto *il direttore*. A causa dell'agitazione termica, le molecole non sono esattamente orientate lungo il direttore. La distribuzione delle molecole in questa fase è del tipo mostrato schematicamente in figura 4b. La distribuzione ha una completa simmetria di rotazione attorno all'asse del direttore. La presenza di una direzione

privilegiata rende il sistema macroscopicamente anisotropo e uniassiale, di conseguenza tutte le grandezze macroscopiche (permeabilità magnetica, permeabilità dielettrica, conducibilità elettrica ecc..) sono anisotrope e descritte da tensori uniassiali. Ad esempio l'indice di rifrazione "visto" da un'onda polarizzata lungo \mathbf{n} (indice straordinario) è diverso da quello "visto" da un'onda polarizzata lungo una direzione ortogonale ad \mathbf{n} (indice ordinario). Una proprietà importante dei cristalli liquidi nematici è che essi *non sono ferroelettrici*. Ciò significa che, anche se le singole molecole possono avere un forte momento di dipolo lungo l'asse molecolare, il momento di dipolo per unità di volume è nullo. Infatti, in ogni volumetto macroscopico, per ogni molecola il cui dipolo è orientato in un dato verso ce ne è un'altra con orientazione opposta. Ogni volumetto macroscopico non presenta, perciò un momento di dipolo risultante. Come vedremo, questa proprietà è molto importante per la costruzione della teoria elastica dei cristalli liquidi. Essa indica che il verso del versore \mathbf{n} , introdotto precedentemente per individuare la direzione media delle molecole, non ha alcun significato fisico e che solamente la direzione di \mathbf{n} è importante. In altre parole, le proprietà macroscopiche del sistema sono invarianti nella trasformazione $\mathbf{n} \rightarrow -\mathbf{n}$. Tali sistemi presentano visivamente le caratteristiche di un fluido lattiginoso a causa della presenza di una forte diffusione della luce che li attraversa. Se scaldati, essi fanno la transizione ad una fase isotropa quando viene superata una temperatura di transizione nematico-isotropo T_{NI} . Tale temperatura viene detta temperatura di chiarificazione perchè al di sopra di tale temperatura il fluido diventa trasparente. La viscosità di tali materiali è confrontabile con quella dell'acqua.

c) la fase smettica A indicata convenzionalmente con S_A (fig.4c). In questo caso i centri di gravità delle molecole si distribuiscono su strati successivi (strati smettici) paralleli ad un piano xy . All'interno di ciascuno strato, le molecole si muovono liberamente come in un normale fluido ma hanno grossa difficoltà nel passaggio fra uno strato e il successivo. La struttura presenta, perciò, una periodicità spaziale lungo l'asse z perpendicolare agli strati (ordine posizionale lungo z). Contemporaneamente le molecole si orientano mediamente in direzione parallela all'asse normale agli strati individuata da un direttore \mathbf{n} (asse z). Il sistema presenta una simmetria di rotazione rispetto all'asse normale agli strati. Di conseguenza i due assi x ed y nello strato sono equivalenti e il sistema è uniassico. Lo spessore degli strati è confrontabile con la lunghezza tipica delle molecole (20 \AA). Tale sistema presenta un grado d'ordine superiore a quello dei nematici dove non esiste nessun ordine posizionale. Dunque, se un cristallo liquido presenta sia una fase smettica A che una nematica, la fase smettica si osserva normalmente a temperature più basse mentre quella nematica viene raggiunta quando la temperatura supera una temperatura di transizione T_{SA-N} . Anche per questi sistemi non c'è ferroelettricità e \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ sono fisicamente equivalenti. La presenza di una stratificazione è testimoniata dall'esistenza di picchi di Bragg nelle immagini con raggi X. Dal punto di vista visivo essi si presentano simili ai nematici e mostrano un aspetto lattiginoso. La viscosità di tali materiali è normalmente un po' superiore a quella dei cristalli liquidi nematici.

d) la fase Smettica C indicata con S_C (fig.4d). Come nel caso degli smettici A, le molecole si dispongono su strati ma gli assi medi molecolari (direttore \mathbf{n}) sono allineati lungo una direzione che fa un angolo θ diverso da zero con la normale agli strati. La presenza di una inclinazione delle molecole rompe la simmetria di rotazione che caratterizzava gli smettici A. In particolare, se x indica l'asse nello strato perpendicolare al direttore, le direzioni x ed y nello strato non sono più equivalenti. Dunque, le proprietà macroscopiche non sono più rappresentate da tensori uniassiali ma da tensori biassiali. Ad esempio, si misureranno tre costanti dielettriche diverse lungo i tre assi x , y e z .

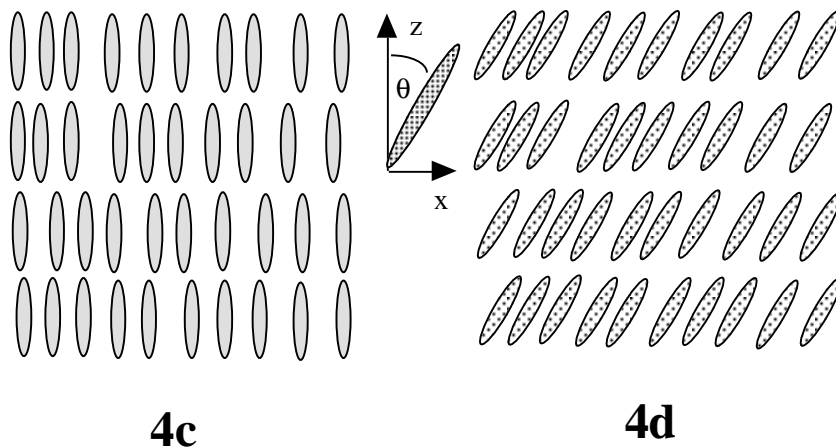


Figura 4: c) Smettico A; d) Smettico C.

Le mesofasi precedenti si presentano per quei materiali che sono costituiti da molecole non chirali (manca la simmetria di inversione) o da miscele in parti uguali di molecole chirali aventi chiralità opposta (miscele racemiche). Nel caso di molecole chirali, come, ad esempio, derivati del colesterolo, la fase nematica è sostituita dalla fase colesterica e la fase smettica C è sostituita dalla fase smettica C* entrambe caratterizzate da una organizzazione elicoidale. Infatti, la presenza della chiralità molecolare dà origine a interazioni che tendono a favorire l'esistenza di un angolo diverso da zero fra gli assi di molecole adiacenti. Si presentano i seguenti casi:

e) la fase colesterica indicata con **C** o anche **N*** (fig.4e). I centri di gravità delle molecole sono distribuiti casualmente nello spazio come in un comune nematico ma il direttore (asse medio molecolare) non è orientato uniformemente ma varia lungo una direzione z . In un dato piano $z = 0$, il direttore è orientato uniformemente ad un dato angolo $\theta(0)$ con un asse x . L'angolo θ non è però costante ma varia linearmente secondo la legge $\theta = \theta(0) + 2\pi z/P$. Si ha, perciò, una distribuzione periodica elicoidale caratterizzata dal passo P .

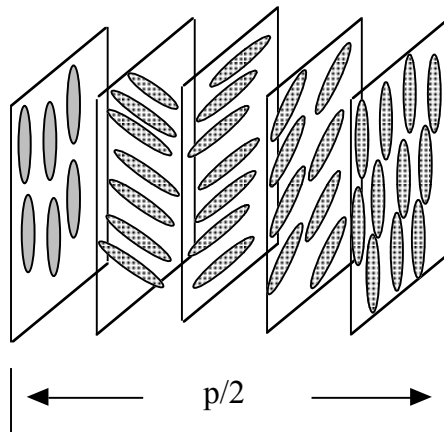


Figura 4e: struttura di un colesterico. p è il passo dell'elica colesterica.

Per comprendere tale tipo di organizzazione spaziale si può pensare ad un semplice modello meccanico in cui le molecole hanno la forma di due barrette cilindriche filettate. Il verso della filettatura individua il segno della chiralità molecolare. Se si dispongono le due barrette parallelamente e si avvicinano cercando di raggiungere la minima distanza fra esse, ci si rende conto immediatamente che tale condizione viene raggiunta quando le due filettature si

compenetrano l'una nell'altra. In queste condizioni, le barrette adiacenti non sono parallele ma formano fra di loro un piccolo angolo. Questo produce automaticamente una rotazione progressiva degli assi molecolari lungo un asse perpendicolare agli assi molecolari.

Per sistemi costituiti da molecole chirali di un unico tipo, i passi tipici sono spesso confrontabili con le lunghezze d'onda della luce visibile ($0.5 - 0.7 \mu\text{m}$). La presenza di una periodicità spaziale con lunghezze caratteristiche confrontabili con le lunghezze d'onda della luce dà origine a peculiari proprietà ottiche. Infatti, in analogia a quanto avviene per la diffrazione di Bragg di raggi x dai cristalli, fasci di luce visibile con lunghezza d'onda molto vicina al periodo spaziale della struttura colesterica vengono riflessi interamente. I campioni di colesterico assumono perciò colorazioni nette. Poiché il passo dell'elica dipende dalla temperatura, la colorazione del colesterico cambia apprezzabilmente al variare della temperatura. Questa proprietà ha dato origine ad importanti applicazioni. In particolare, sono ormai diventati di uso comune i termometri a striscia per la misura della temperatura corporea, le vernici da spalmare su circuiti elettrici per evidenziare punti di sovrariscaldamento, le strisce per rilevare la presenza di tumori cutanei evidenziati da anomalie nella distribuzione delle temperature cutanee ecc...

Il passo dell'elica può essere modificato notevolmente se si utilizzano miscele di molecole chirali con chiralità opposta fino ad annullarsi esattamente quando la miscela è racemica.

f) fase Smettica C^* indicata con S_{C^*} . Questa è analoga allo smettico C ma l'asse medio molecolare ruota uniformemente attorno all'asse z normale agli strati nel passaggio da uno strato smettico al successivo ritornando nella posizione iniziale dopo un passo P (vedi fig.4f). La presenza della stratificazione smettica e dell'organizzazione elicoidale di tali sistemi ha importanti conseguenze. Infatti, come è stato previsto da B. Mayer sulla base di considerazioni di simmetria, tali sistemi possono presentare una ferroelectricità, cioè un momento di dipolo netto per unità di volume. Il momento di dipolo è orientato localmente lungo l'asse perpendicolare al piano individuato dalla normale agli strati e dal direttore. Dunque, anche questo momento di dipolo macroscopico ruota insieme al direttore e torna orientato nella stessa direzione e verso dopo un passo P dell'elica. In questa condizione piccoli campi elettrici applicati sono in grado di esercitare momenti di forza molto intensi sul direttore. Tale proprietà rende tali sistemi in principio molto interessanti e peculiari per applicazioni nel campo elettroottico. Al momento attuale, però, a causa di numerosi inconvenienti tecnici, le applicazioni effettive sono molto ridotte e si preferisce utilizzare sistemi di tipo nematico.

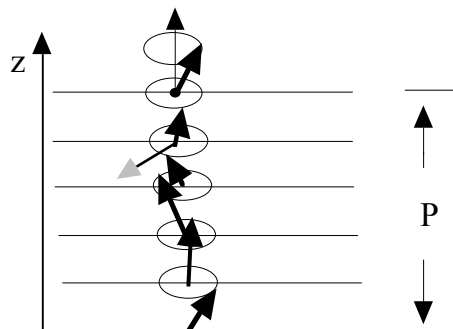


Fig.4f. Rappresentazione schematica di uno smettico C^* chirale. Nel passare da uno strato smettico al successivo il direttore ruota su un cono con asse sull'asse z normale agli strati. Ogni strato possiede un momento di dipolo elettrico per unità di volume perpendicolare al piano individuato dall'asse z e dal direttore. Le frecce scure indicano il direttore, mentre quella a puntini indica il vettore polarizzazione.

IV-Tecniche per la caratterizzazione delle mesofasi.

Tecniche diverse vengono utilizzate per lo studio e la caratterizzazione delle mesofasi. Nel seguito citiamo brevemente le principali tecniche.

- a) le tecniche più accurate per l'analisi delle strutture delle mesofasi sono quelle della diffrazione di raggi X e di neutroni. Queste tecniche permettono di individuare con precisione l'ordine posizionale eventualmente presente andando ad osservare le posizioni dei picchi di Bragg. Ad esempio, con tali tecniche si misura con grande precisione lo spessore degli strati smettici e l'orientazione delle molecole all'interno degli strati. E' possibile, inoltre, individuare l'eventuale presenza di un ordine posizionale all'interno di ciascuno strato come avviene, per esempio, nel caso degli smettici *B*, *H* Un'analisi dettagliata dell'allargamento dei picchi di Bragg permette, inoltre, di determinare anche la distanza media fra le molecole prime vicine nei singoli strati e il grado di allineamento (vedi la definizione di parametro d'ordine nel seguito).
- b) Anche le tecniche NMR, EPR e RAMAN permettono di caratterizzare in gran dettaglio l'ordine orientazionale dei cristalli liquidi e molte proprietà importanti come la diffusione molecolare.
- c) Un'altra tecnica che fornisce importanti informazioni sulla natura delle mesofasi è la tecnica calorimetrica (DSC). Le transizioni di fase sono, infatti, caratterizzate da cambiamenti di entalpia nel passaggio da una fase all'altra. Ad esempio, quando un cristallo passa ad una fase liquida isotropa od ad una fase nematica, si ha una grossa variazione di ordine dovuto alla perdita di ordine posizionale ed una conseguente apprezzabile crescita dell'entropia del sistema. I valori tipici delle variazioni di entalpia che si misurano sono nell'intervallo 30-50 kJ mol⁻¹. I cambiamenti di entalpia che si verificano nelle transizioni fra mesofasi cristalline o fra una mesofase cristallina ed una isotropa sono in genere molto più piccoli perchè sono di minore entità le variazioni strutturali. Ad esempio, nel passaggio da una fase smettica A ad una fase isotropa le variazioni di entalpia sono tipicamente da 4 a 6 KJ mol⁻¹ mentre si riducono a 1,2 KJ mol⁻¹ nel passaggio da una fase smettica A ad una nematica o da una nematica ad una isotropa. L'analisi delle curve DSC permette, perciò, di ottenere informazioni dirette sulla presenza di transizioni a mesofasi diverse e sulle relative temperature di transizione.
- d) Un'altra tecnica largamente utilizzata nello studio dei cristalli liquidi è l'osservazione dei campioni con il microscopio polarizzatore. Questo è un microscopio in cui la luce che investe il campione viene polarizzata da un polarizzatore *P*, viene raccolta dall'obiettivo e viene fatta passare attraverso un secondo polarizzatore *A*, detto analizzatore. Il piatto del microscopio su cui è posizionato il campione può ruotare liberamente attorno all'asse ottico del microscopio. Normalmente i due polarizzatori sono incrociati (assi di polarizzazione a 90°). In queste condizioni, se il campione osservato è un liquido isotropo, la polarizzazione incidente si mantiene inalterata nell'attraversamento del campione e la luce trasmessa dal liquido viene bloccata dall'analizzatore incrociato. Dunque, il campione appare uniformemente scuro. Diverso è ciò che si osserva se il campione è un cristallo liquido anisotropo. Infatti, la radiazione polarizzata nel piano contenente il direttore (onda straordinaria) viaggia con una velocità di fase diversa da quella polarizzata in direzione perpendicolare al direttore. Ne consegue che l'onda uscente dal campione non è generalmente polarizzata lungo *P* e una parte di essa attraversa l'analizzatore *A* incrociato. L'intensità della radiazione trasmessa

dall'analizzatore dipende dall'angolo formato fra l'asse del polarizzatore P e il direttore e si annulla ogni volta che il piano di polarizzazione contiene il direttore od è perpendicolare al direttore. L'osservazione dell'immagine di un campione di cristallo liquido al microscopio polarizzatore permette, perciò, di ottenere informazioni molto dettagliate circa l'orientazione locale del direttore. Inoltre, come nei cristalli sono presenti spesso difetti reticolari associati con discontinuità del reticolo (dislocazioni), così nei cristalli liquidi si presentano spesso discontinuità nell'orientazione molecolare sotto forma di difetti puntuali o lineari (disclinazioni). In queste regioni il direttore subisce variazioni discontinue che si possono facilmente evidenziare nell'osservazione al microscopio polarizzatore perchè appaiono sotto forma di difetti ottici caratteristici. Ad ogni tipo di materiale liquido cristallino (smettici, nematici, colesterici) sono associati particolari tipi di difetti. Dunque, l'analisi dei cristalli liquidi con il microscopio polarizzatore permette di riconoscere il tipo di cristallo liquido.

V- Il Parametro d'Ordine Scalare e Tensoriale.

Come abbiamo visto, le molecole di cristallo liquido tendono ad orientarsi mediamente lungo una direzione comune individuata dal direttore \mathbf{n} . Nel seguito, per semplicità, ci riferiremo al caso in cui le molecole sono rigide e simmetriche per rotazione attorno ad un asse (forma cilindrica o ad ellissoide di rotazione). Se scegliamo un sistema di riferimento con l'asse z parallelo al direttore, l'orientazione di ogni singola molecola è individuata dall'angolo polare θ che il suo asse di simmetria forma con l'asse z e dall'angolo azimutale φ che essa forma con un asse x (vedi fig.5).

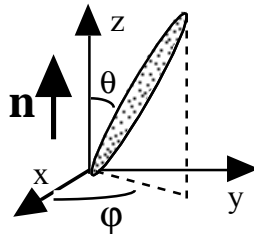


Figura 5.

Se N è il numero totale di molecole, il numero di molecole dN che sono orientate entro l'angolo solido infinitesimo $d\Omega$ attorno ad un dato asse individuato dagli angoli θ e φ è, perciò:

$$dN = N F(\theta, \varphi) d\Omega \quad (1)$$

dove $F(\theta, \varphi)$ è la funzione di distribuzione orientazionale che soddisfa la condizione di

$$\text{normalizzazione: } \int F(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} F(\theta, \varphi) d\varphi \sin\theta d\theta = 1. \quad (2)$$

Nel caso dei nematici e degli smettici A, la distribuzione deve essere invariante per rotazione attorno al direttore (asse z), dunque $F(\theta, \varphi)$ non dipende da φ e si può utilizzare, invece di $F(\theta, \varphi)$, la funzione di distribuzione ridotta $f(\theta) = 2\pi F(\theta, \varphi)$ che soddisfa la condizione di

$$\text{normalizzazione: } \int_0^{\pi} f(\theta) \sin\theta d\theta = 1 \quad (3)$$

Inoltre, l'assenza di ferroelectricità (\mathbf{n} equivalente a $-\mathbf{n}$) indica che il numero di molecole orientate con angolo θ deve essere uguale a quello delle molecole orientate con angolo $\pi + \theta$, cioè $f(\theta)=f(\theta+\pi)$.

La conoscenza della funzione di distribuzione $f(\theta)$ fornisce un'informazione completa sul grado di ordinamento orientazionale della mesofase. Risulta spesso utile introdurre un **parametro d'ordine scalare** S che misuri il grado di ordine. Tale parametro deve essere zero nella fase isotropa che è totalmente disordinata ($f(\theta)=\text{costante}=1/2$) e deve crescere fino a raggiungere il valore massimo in una situazione di allineamento completo (tutte le molecole sono orientate parallelamente al direttore lungo z o lungo $-z$). A tale scopo si definisce

$$S = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int_0^\pi \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) f(\theta) \sin \theta d\theta \quad (4)$$

dove i simboli $\langle \dots \rangle$ indicano una media sulle molecole. Si verifica che $S=0$ nel caso di un mezzo isotropo ($f(\theta)=1/2$ e $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$), mentre S è massimo e pari ad $S=1$ quando il mezzo è totalmente allineato lungo il direttore (per tutte le molecole $\cos^2 \theta = \langle \cos^2 \theta \rangle = 1$). Si osservi che S corrisponde al valor medio del secondo polinomio di Legendre $P_2 = (3\cos^2 \theta - 1)/2$. Nei cristalli liquidi nematici, il parametro d'ordine S è tipicamente compreso nell'intervallo 0.3-0.6 e decresce all'aumentare della temperatura per annullarsi bruscamente al di sopra della temperatura di transizione alla fase isotropa. Negli smettici il parametro d'ordine è un pò più alto (0.6-0.8), ma sempre apprezzabilmente minore di 1. Dunque, in tutti questi sistemi l'ordine orientazionale non è mai totale. Un tipico andamento di S in funzione della temperatura per un sistema che possiede una fase smettica A seguita da una fase nematica ed una isotropa è mostrato schematicamente in figura 6. Le transizioni tra una fase e l'altra sono individuate da rapide variazioni del parametro d'ordine in corrispondenza delle corrispondenti temperature critiche (T_{SA-N} e T_{NI} in figura). Se la transizione è del primo ordine, come avviene per la transizione nematico-isotropo, al punto di transizione il parametro d'ordine ha una discontinuità.

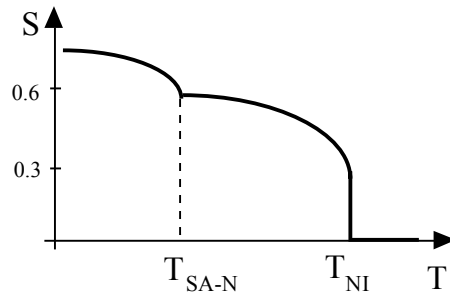


Figura 6.

Il parametro d'ordine scalare sopra definito dà un'informazione diretta del grado d'ordine delle molecole rispetto all'orientazione del direttore, ma non dà nessuna informazione circa l'orientazione del direttore stesso. Infatti, per definire S abbiamo dovuto prendere in considerazione un sistema di coordinate con asse z parallelo al direttore. Risulta, perciò, importante generalizzare la definizione di parametro d'ordine in modo da renderci indipendenti dalla scelta del sistema di coordinate. Ciò viene fatto definendo il **Parametro d'Ordine Tensoriale**:

$$S_{\alpha\beta} = \left\langle v_\alpha v_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right\rangle \quad (5)$$

dove \mathbf{v} rappresenta un versore parallelo all'asse della singola molecola e v_α e v_β sono le componenti del versore lungo gli assi α e β ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). $\delta_{\alpha\beta}$ è il tensore identità. Si possono dimostrare le seguenti proprietà:

$$1) \text{Tr}(S_{\alpha\beta}) = \sum_{\alpha=1}^3 S_{\alpha\alpha} = 0 \quad (6)$$

dove $\text{Tr}(\dots)$ indica la traccia. Nel seguito utilizzeremo la convenzione che due indici ripetuti significano una somma da 1 a 3 sugli indici stessi. Con questa convenzione, $\text{Tr}(S_{\alpha\beta}) = S_{\alpha\alpha}$.

Dimostrazione della (6):

$$\text{Tr}(S_{\alpha\beta}) = \langle v_1^2 - 1/3 \rangle + \langle v_2^2 - 1/3 \rangle + \langle v_3^2 - 1/3 \rangle = \langle v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 - 1 \rangle = \langle 1 - 1 \rangle = 0.$$

2) Per mezzi uniassiali (nematici, smettici A) vale la seguente identità (dimostrazione omessa):

$$S_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \delta_{\alpha\beta}/3) \quad (7)$$

dove n_α indica la componente lungo l'asse α del direttore e $\delta_{\alpha\beta}$ è il tensore identità. Dunque, se scegliamo un sistema di coordinate con l'asse z ($\alpha=3$) parallelo al direttore \mathbf{n} , si ha $n_1=0$, $n_2=0$ e $n_3=1$ e, quindi il tensore $S_{\alpha\beta}$ è diagonale e pari a:

$$\bar{S} = \begin{vmatrix} -S/3 & 0 & 0 \\ 0 & -S/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2S/3 \end{vmatrix} \quad (8)$$

Ne consegue che il parametro d'ordine scalare è dato da $S = 3 S_{33}/2$. La struttura del tensore parametro d'ordine in eq.(8) è quella caratteristica di un tensore uniassico. Infatti, gli elementi S_{11} e S_{22} sono uguali fra loro. Dunque, una rotazione attorno all'asse ottico z (asse del direttore) non produce alcuna variazione del tensore.

Nel caso di materiali biassiali come gli smettici S_C , la simmetria di rotazione attorno all'asse z non è più presente. In particolare $S_{11} \neq S_{22}$ e il tensore parametro d'ordine diventa:

$$\bar{S} = \begin{vmatrix} -S/3 + B & 0 & 0 \\ 0 & -S/3 - B & 0 \\ 0 & 0 & 2S/3 \end{vmatrix} \quad (9)$$

dove B è il parametro di biassialità.

VI- Legame fra Tensore d'Ordine e Grandezze Macroscopiche.

La presenza di un ordinamento molecolare introduce una anisotropia macroscopica che si traduce in una anisotropia di tutte le grandezze macroscopiche. Ciò significa, ad esempio, che la costante dielettrica misurata quando il campo è applicato parallelamente al direttore è diversa da quella con il campo ortogonale al direttore. Dunque, la suscettività magnetica e dielettrica sono rappresentate da due tensori $\chi_{\alpha\beta}$ e $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Questi tensori si riducono a due tensori isotropi proporzionali al tensore identità $\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$ e $\varepsilon_{\alpha\beta} = \varepsilon \delta_{\alpha\beta}$ quando si passa alla fase isotropa ($\chi =$ costante di suscettività magnetica e $\varepsilon =$ costante dielettrica).

Il tensore suscettibilità magnetica è definito da:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} \mu_0 H_\beta \quad (10)$$

dove μ_0 è la permeabilità magnetica del vuoto, H_β è la componente del campo magnetico lungo l'asse β e M_α è la componente del vettore magnetizzazione lungo α . L'indice ripetuto (β) indica una somma. Come qualunque altro tensore, il tensore $\chi_{\alpha\beta}$ può essere sempre scomposto in una parte anisotropa a traccia nulla (contributo fra parentesi quadre in eq.(11)) ed una isotropa (proporzionale al tensore identità). In particolare :

$$\chi_{\alpha\beta} = \left[\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \text{Tr}(\chi_{\alpha\beta}) \delta_{\alpha\beta} \right] + \frac{1}{3} \text{Tr}(\chi_{\alpha\beta}) \delta_{\alpha\beta} \quad (11)$$

Si verifica immediatamente che, nel caso di un mezzo isotropo ($\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$), la parte anisotropa del tensore si annulla mentre la parte isotropa coincide con il tensore stesso. Infatti, se $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$, allora $tr(\chi_{\alpha\beta}) = 3\chi$. I cristalli liquidi non sono ferromagnetici ma sono generalmente materiali diamagnetici. Dunque, la magnetizzazione del mezzo indotta da un campo magnetico non modifica apprezzabilmente il campo magnetico (meno di una parte su un milione). In queste condizioni, si può dimostrare che, per un sistema di molecole anisotrope simmetriche per rotazione attorno ad un dato asse, la parte anisotropa del tensore suscettività magnetica è legata al tensore d'ordine introdotto in precedenza da una relazione di proporzionalità diretta:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Delta\chi} \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} Tr(\chi_{\alpha\beta}) \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (12)$$

dove $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ rappresenta l'anisotropia della suscettività magnetica dello stesso materiale quando l'ordine è totale ($S=1$), cioè la differenza fra i valori di suscettività magnetica misurati quando il campo magnetico è, rispettivamente, parallelo ($\chi_{//}$) o ortogonale (χ_{\perp}) al direttore. Il valore di $\Delta\chi$ si può ottenere o misurando l'anisotropia della suscettibilità in fase cristallina dove S è quasi uguale ad 1 o conoscendo l'anisotropia $\Delta\chi_m$ della magnetizzabilità di una singola molecola. Infatti, nel caso $S=1$ in cui tutte le molecole sono esattamente parallele l'una all'altra, la suscettività magnetica è legata alla magnetizzabilità molecolare dalla relazione $\Delta\chi = N \Delta\chi_m$, dove N =numero di molecole per unità di volume. La relazione (12) permette, perciò di ottenere il tensore d'ordine a partire da misure di anisotropia della suscettibilità magnetica. Il parametro d'ordine può essere ottenuto sperimentalmente anche con altri metodi come NMR, raggi X

Anche nel caso del tensore dielettrico $\epsilon_{\alpha\beta}$, la sua parte anisotropa è strettamente correlata al parametro d'ordine tensoriale. In particolare, essa cresce al crescere di S . Tuttavia la semplice relazione di proporzionalità del tipo in eq.(12) risulta verificata solo in prima approssimazione.