10. Flüssigkristalle

10.1 Klassifizierung

§1. In diesem Kapitel sollen Fluide besprochen werden, die nicht isotrop, aber als Fluide in mindestens eine Raumrichtung homogen, sind.
Da solche Fluide die (teilweise) Homogenität einfacher Flüssigkeiten mit der Anisotropie von Kristallen kombinieren, heißen sie Flüssigkristalle.

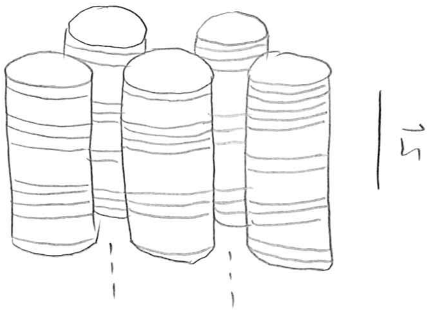
§2. Flüssigkristalle werden aus Teilchen (Mesogene genannt) gebildet, die eine nicht-sphärische Gestalt besitzen.
Man unterscheidet kalamitische (stäbchenförmige) und diskoide (scheibenförmige) Mesogene.

§3. Die Anisotropie von Flüssigkristallen entsteht zum Teil durch eine bevorzugte Orientierung der Mesogene.
Die Achse parallel zur bevorzugten Orientierung der Mesogene heißt der Direktor $\vec{n}$.
Man beachte, dass der Direktor $\vec{n}$ kein Vektor ist, da $\vec{n}$ und $-\vec{n}$ äquivalent sind.

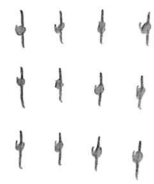
§4. Eine Klassifikation von flüssigkristallinen Phasen (Mesophasen) kann man anhand der Dimension der homogenen Raumrichtungen vornehmen:

Homogenität	Isotropie	Mesophase
3dim.	3dim.	(isotrop, J)
	< 3dim.	nematisch, N
2dim.	2dim.	smektisch-A, S_A
	< 2dim.	smektisch-C, S_C
1dim.		kolumnar
0dim.		(kristallin, K)

isotrop nematisch smektisch-A smektisch-C

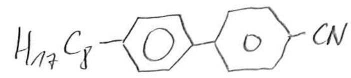


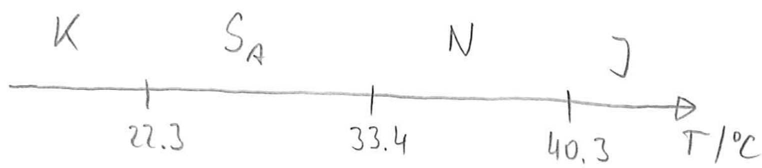
kolumnar



kristallin

§5. Die in §4 aufgelistete Klassifikation umfasst die sogenannten <u>thermotropen Flüssigkristalle</u>, bei denen Phasenübergänge durch <u>Temperaturänderung</u> bewirkt werden können, z.B. für 8CB (4-cyano 4-octylbiphenyl,


)



Daneben gibt es die sogenannten lyotropen Flüssigkristalle, bei denen Phasenübergänge durch Konzentrationsänderungen bewirkt werden.
Lyotrope Flüssigkristalle werden von amphiphilen Molekülen (z.B. Tensiden) aufgebaut und ihre Mesophasen sind durch die Bildung von Myzellen oder Vesikeln charakterisiert.

§6. Die in §4 angegebene Klassifikation beinhaltet nur die wichtigsten thermotropen Mesophasen.
Beispielsweise gibt es weitere smektische Phasen (S_B, S_F, S_J, S_L), die mit einer hexatischen Struktur innerhalb der Schichten zusammenhängen.

§7. Kalamitische Mesogene führen typischerweise auf nematische und smektische Mesophasen, während diskoide Mesogene gewöhnlich nematische und kolumnare Mesophasen bilden.

10.2 Anisotrope Suszeptibilitäten und Ordnungsparametertensor

§1. Zur Beschreibung eines Fluid anisotroper Teilchen mit Positionen $\vec{r}_i$ und Orientierungen $\vec{\omega}_i$ wird gewöhnlich die Einteilchendichte

$$\varrho(\vec{r},\vec{\omega}) := \underset{\ell}{\mathrm{Tr}}\left(\sum_{i=1}^{N(\ell)} \delta(\vec{r}-\vec{r}_i(\ell))\,\delta(\vec{\omega},\vec{\omega}_i(\ell))\,p(\ell)\right) \qquad (1)$$

mit $\vec{r}\in V\subseteq\mathbb{R}^d$ und $\vec{\omega}\in S_{d-1}$ ($(d-1)$-dimensionale Einheitssphäre) eingeführt. Integration über alle Orientierungen $\vec{\omega}$ liefert die orientierungsunabhängige Einteilchendichte

$$\varrho(\vec{r}) := \int_{S_{d-1}} d^{d-1}\omega \ \varrho(\vec{r},\vec{\omega}) = \operatorname*{Tr}_{e}\left(\tilde{\varrho}^{(1)}(\vec{r},e)\,p(e)\right). \qquad (2)$$

Der Ausdruck

$$f(\vec{r},\vec{\omega}) := \frac{\varrho(\vec{r},\vec{\omega})}{\varrho(\vec{r})} \qquad (3)$$

stellt die Orientierungsverteilungsfunktion dar mit der Normierungseigenschaft

$$\int_{S_{d-1}} d^{d-1}\omega \ f(\vec{r},\vec{\omega}) = 1. \qquad (4)$$

§2. Wegen des Orientierungsfreiheitsgrads $\vec{\omega}_i$ der Mesogene sind Flüssigkristalle komplexe Fluide (vgl. §1.2.2)

§3. Es sollen nun $d=3$ Raumdimensionen vorausgesetzt werden. Die Orientierung $\vec{\omega}$ eines Mesogens sei relativ zum Molekülgerüst so definiert, dass der Magnetisierbarkeitstensor des Moleküls in der Form

$$\xi_{ij} = \xi_\perp \delta_{ij} + (\xi_\parallel - \xi_\perp)\,\omega_i\omega_j \qquad (5)$$

geschrieben werden kann.
Ein Magnetfeld $\vec{H}$ am Ort des Moleküls induziert dann ein magnetisches Dipolmoment $\vec{m}$ mit

$$m_i = \mu_0\,\xi_{ij} H_j. \qquad (6)$$

Mesogene sind gewöhnlich diamagnetisch mit $\xi_\parallel > \xi_\perp$.

Das Magnetfeld $\vec{H}$ am Ort eines Moleküls wird daher hauptsächlich vom externen Magnetfeld und praktisch nicht von den anderen magnetisierten Molekülen bestimmt.

Die Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r},[\varrho])$ am Ort $\vec{r}$ in einem Flüssigkristall mit Einteilchendichte $\varrho(\vec{r},\vec{\omega})$ bei homogenem externen Magnetfeld $\vec{H}$ ist dann

$$M_i(\vec{r},[\varrho]) = \int_{S_2} d^2\omega \; \varrho(\vec{r},\vec{\omega})\, \mu_0\, \xi_{ij}\, H_i \,. \qquad (7)$$

Das führt auf die magnetische Suszeptibilität

$$\chi_{ij}(\vec{r},[\varrho]) = \mu_0 \int_{S_2} d^2\omega \; \varrho(\vec{r},\vec{\omega})\, \xi_{ij}$$

$$= \mu_0\, \varrho(\vec{r}) \int_{S_2} d^2\omega \; f(\vec{r},\vec{\omega}) \big(\xi_\perp \delta_{ij} + (\xi_\parallel - \xi_\perp)\omega_i \omega_j\big)$$

$$= \mu_0\, \varrho(\vec{r}) \Big(\xi_\perp \delta_{ij} + (\xi_\parallel - \xi_\perp) \int_{S_2} d^2\omega \; f(\vec{r},\vec{\omega})\, \omega_i \omega_j\Big). \qquad (8)$$

Durch Messung von $\chi_{ij}(\vec{r})$ erlangt man also Informationen über die Orientierungsverteilung $f(\vec{r},\vec{\omega})$.

§4. Diese Schlussfolgerung gilt auch für andere anisotrope Suszeptibilitäten wie z.B. die Dielektrizitätskonstante oder den Brechungsindex; allerdings ist dann der Zusammenhang mit der Orientierungsverteilung $f(\vec{r},\vec{\omega})$ nicht so einfach wie in Gl. (8).
Der Grund hierfür ist, dass z.B. das elektrische Feld am Ort eines Mesogens nicht alleine durch das externe elektrische Feld bestimmt wird, sondern zu einem

großen Anteil auch vom Dipolfeld der benachbarten polarisierten Moleküle.

Im Analogon von Gl. (8) steht dann für den Tensor der dielektrischen Konstanten $\underline{\underline{\varepsilon}}(\vec{r},(g))$ im Integral nicht die Ein-, sondern u.a. die Zweiteilchendichte, in der Korrelationen der Orientierungen enthalten sind.

Wegen dieser Schwierigkeiten wird zur Bestimmung der Anisotropie von Flüssigkristallen gewöhnlich die magnetische Suszeptibilität gemessen.

§5. Nun soll angenommen werden, dass die Orientierungsverteilung $f(\vec{r},\vec{\omega})$ an jedem Ort $\vec{r}$ rotationssymmetrisch zum lokalen Direktorfeld $\vec{n}(\vec{r})$ ist, d.h.

$$f(\vec{r},\vec{\omega}) = \bar{f}\left(\vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r})\right). \tag{9}$$

Da $\vec{\omega}$ und $\vec{n}(\vec{r})$ normiert sind gilt $\vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r}) \in [-1,1]$. Eine Entwicklung von $\bar{f}(x)$ in Legendre-Polynome führt auf

$$f(\vec{r},\vec{\omega}) = \sum_{l=0}^{\infty} \bar{f}_l(\vec{r}) P_l\left(\vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r})\right). \tag{10}$$

Nach Einführung eines lokalen Kugelkoordinatensystems mit Polachse parallel zu $\vec{n}(\vec{r})$ findet man für das Integral in Gl. (8)

$$\int_{S^2} d^2\omega\, f(\vec{r},\vec{\omega})\,\omega_i\omega_j = \sum_{l=0}^{\infty} \bar{f}_l(\vec{r}) \int_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\, P_l(\cos\vartheta) \int_0^{2\pi} d\varphi\, \omega_i\omega_j \tag{11}$$

mit

$$\underline{\omega} = \begin{pmatrix} \sin\vartheta\cos\varphi \\ \sin\vartheta\sin\varphi \\ \cos\vartheta \end{pmatrix}, \qquad \cos\vartheta = \vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r}). \tag{12}$$

Wegen

$$\underline{\omega}\underline{\omega}^T = \begin{pmatrix} (\sin\vartheta)^2(\cos\varphi)^2 & (\sin\vartheta)^2\sin\varphi\cos\varphi & \sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi \\ (\sin\vartheta)^2\sin\varphi\cos\varphi & (\sin\vartheta)^2(\sin\varphi)^2 & \sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi \\ \sin\vartheta\cos\vartheta\cos\varphi & \sin\vartheta\cos\vartheta\sin\varphi & (\cos\vartheta)^2 \end{pmatrix} \qquad (13)$$

ist

$$\int_0^{2\pi} d\varphi\ \underline{\omega}\underline{\omega}^T = \begin{pmatrix} (\sin\vartheta)^2\pi & 0 & 0 \\ 0 & (\sin\vartheta)^2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 2\pi(\cos\vartheta)^2 \end{pmatrix}$$

$$= \pi \begin{pmatrix} 1-(\cos\vartheta)^2 & & \\ & 1-(\cos\vartheta)^2 & \\ & & 2(\cos\vartheta)^2 \end{pmatrix}$$

$$= \pi\left(1-(\cos\vartheta)^2\right)\underline{\underline{1}} + \pi\left(-1+3(\cos\vartheta)^2\right)\underline{n}\underline{n}^T \qquad (14)$$

Mit

$$P_0(z) = 1, \qquad P_2(z) = \frac{3}{2}z^2 - \frac{1}{2} \qquad (15)$$

$$\Rightarrow \quad 1-z^2 = \frac{2}{3}\left(P_0(z) - P_2(z)\right) \qquad (16)$$

folgt

$$\int_0^{2\pi} d\varphi\ \underline{\omega}\underline{\omega}^T = \frac{2\pi}{3}\left(P_0(\cos\vartheta) - P_2(\cos\vartheta)\right)\underline{\underline{1}} + 2\pi P_2(\cos\vartheta)\,\underline{n}\underline{n}^T. \qquad (17)$$

Dann ergibt sich wegen

$$\int_{-1}^{1} dz\ P_\ell(z)\,P_{\ell'}(z) = \frac{2}{2\ell+1}\,\delta_{\ell\ell'} \qquad (18)$$

für Gl. (11)

$$\int_{S_2} d^2\omega\ f(\vec{r},\vec{\omega})\,\omega_i\omega_j = \sum_{\ell=0}^{\infty} \bar{f}_\ell(\vec{r})\left(\frac{2\pi}{3}\left(2\delta_{\ell,0} - \frac{2}{5}\delta_{\ell,2}\right)\delta_{ij} + 2\pi\frac{2}{5}\delta_{\ell,2}\, n_i(\vec{r})n_j(\vec{r})\right)$$

$$= \frac{4\pi}{3}\left(\bar{f}_0(\vec{r}) - \frac{1}{5}\bar{f}_2(\vec{r})\right)\delta_{ij} + \frac{4\pi}{5}\bar{f}_2(\vec{r})\,n_i(\vec{r})\,n_j(\vec{r}) \qquad (19)$$

und daraus für Gl. (8)

$$\chi_{ij}(\vec{r},[g]) = \mu_0\, g(\vec{r}) \Big(\Big(\xi_\perp + (\xi_\parallel - \xi_\perp)\frac{4\pi}{3}\big(\bar{f}_0(\vec{r}) - \frac{1}{5}\bar{f}_2(\vec{r})\big)\Big)\delta_{ij} +$$

$$(\xi_\parallel - \xi_\perp)\frac{4\pi}{5}\bar{f}_2(\vec{r})\, n_i(\vec{r})\, n_j(\vec{r})\Big). \qquad (20)$$

Nach Gl. (10) ist

$$\int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{r},\vec{\omega})\, P_\ell(\vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r})) = 2\pi\frac{2}{2\ell+1}\bar{f}_\ell(\vec{r}) \qquad (21)$$

$$\Rightarrow \bar{f}_0(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi}\int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{r},\vec{\omega})\underbrace{P_0(\vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r}))}_{=1}$$

$$= \frac{1}{4\pi}\underbrace{\int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{r},\vec{\omega})}_{\overset{\text{Gl.}(4)}{=}1}$$

$$= \frac{1}{4\pi} \qquad (22)$$

$$\bar{f}_2(\vec{r}) = \frac{5}{4\pi}\underbrace{\int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{r},\vec{\omega})\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n}(\vec{r}))}$$

$$=: S(\vec{r})\ (\underline{\text{skalarer Ordnungsparameter}}) \qquad (23)$$

sodass nach Gl. (20)

$$\chi_{ij}(\vec{r},[g]) = \mu_0\, g(\vec{r})\Big(\Big(\frac{\xi_\parallel + 2\xi_\perp}{3} - \frac{\xi_\parallel - \xi_\perp}{3}S(\vec{r})\Big)\delta_{ij}$$

$$+ (\xi_\parallel - \xi_\perp)\, S(\vec{r})\, n_i(\vec{r})\, n_j(\vec{r})\Big)$$

$$= \chi_\perp(\vec{r},[g])\,\delta_{ij} + (\chi_\parallel(\vec{r},[g]) - \chi_\perp(\vec{r},[g]))\, n_i(\vec{r})\, n_j(\vec{r}) \qquad (24)$$

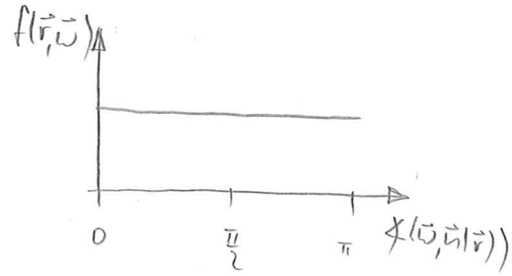
§6. Gleichung (24) zeigt, dass unter der Voraussetzung Gl. (9) die magnetische Suszeptibilität $\underline{\chi}$ uniaxial ist und dass der Eigenvektor des einfachen Eigenwerts parallel zum Direktor $\vec{n}(\vec{r})$ ist.

Die Anisotropie

$$\chi_{\parallel}(\vec{r})-\chi_{\perp}(\vec{r}) = \mu_0\left(\xi_{\parallel}-\xi_{\perp}\right)\rho(\vec{r})\,S(\vec{r}) \qquad (25)$$

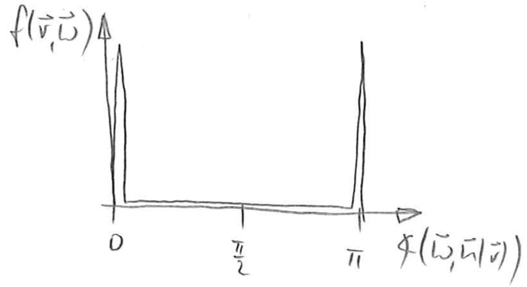
hängt mit dem skalaren Ordnungsparameter S zusammen.

§7. Wegen $P_2(z)\in[-\frac{1}{2},1]$ für $z\in[-1,1]$ ist $S(\vec{r})\in[-\frac{1}{2},1]$. Spezielle Werte des skalaren Ordnungsparameters ergeben sich für folgende Orientierungsverteilungen:



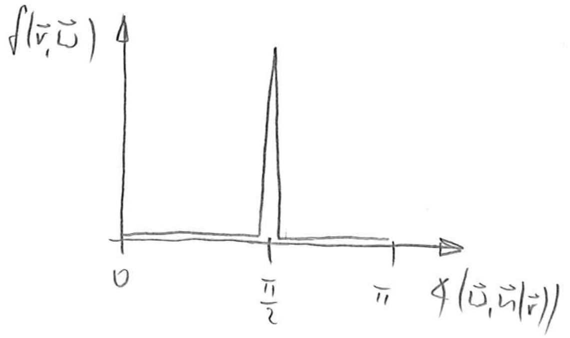
isotrope Verteilung

$\Rightarrow S(\vec{r})=0$ (26)



perfekte Ausrichtung am Direktor

$\Rightarrow S(\vec{r})=1$ (27)



Orientierung senkrecht zum Direktor

$\Rightarrow S(\vec{r})=-\frac{1}{2}$ (28)

§8. Den *deviatorischen Anteil* einer Suszeptibilität $\underline{\underline{\chi}}$

$$\underline{\underline{Q}} := \underline{\underline{\chi}} - \frac{\mathrm{Tr}\,\underline{\underline{\chi}}}{d}\,\underline{\underline{1}} \tag{29}$$

nennt man den *Ordnungsparametertensor*.
Er ist offensichtlicherweise *spurlos*,

$$\mathrm{Tr}\,\underline{\underline{Q}} = 0, \tag{30}$$

und für uniaxiale Suszeptibilitäten (Gl. (24)) gilt

$$Q_{ij}(\vec{r}, [\varrho]) = \left(\chi_{\parallel}(\vec{r},[\varrho]) - \chi_{\perp}(\vec{r},[\varrho])\right)\left(n_i(\vec{r})n_j(\vec{r}) - \frac{1}{3}\delta_{ij}\right). \tag{31}$$

Demnach ist der *Direktor* $\vec{n}(\vec{r})$ ein *Eigenvektor* von $\underline{\underline{Q}}(\vec{r},[\varrho])$ zum *einfachen Eigenwert* (vgl. Gl. (25))

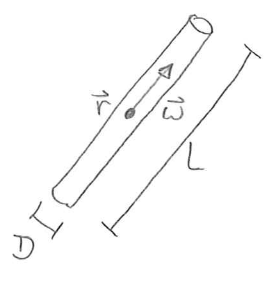
$$\frac{2}{3}(\chi_{\parallel}(\vec{r}) - \chi_{\perp}(\vec{r})) = \frac{2}{3}\mu_0(\gamma_{\parallel}-\gamma_{\perp})\varrho(\vec{r})S(\vec{r}), \tag{32}$$

woraus man wieder auf den *skalaren Ordnungsparameter* $S(\vec{r})$ schließen kann.

10.3 Isotrop-Nematisch-Phasenübergänge

§1. Hier soll an einem einfachen Modell gezeigt werden, wieso es zum Auftreten einer nematischen Phase kommen kann.

Man betrachte das *Onsager-Modell* harter zylindrischer Teilchen mit Länge L und Durchmesser D.



§2. Im Rahmen einer Virialentwicklung bis 2. Ordnung in der Einteilchendichte $\rho(\vec{r},\vec{\omega}) = \rho(\vec{r})\, f(\vec{r},\vec{\omega})$ lautet das Dichtefunktional (vgl. Gl. (4.2.20)) in $d=3$ Raumdimensionen

$$\beta\Omega[\rho] = \int_{\mathcal{V}} d^3r \int_{S_2} d^2\omega\, \rho(\vec{r},\vec{\omega})\left(\ln\left(\rho(\vec{r},\vec{\omega})\Lambda^3\right) - 1 - \beta\mu + \beta V(\vec{r},\vec{\omega})\right)$$
$$- \frac{1}{2}\int_{\mathcal{V}} d^3r \int_{S_2} d^2\omega \int_{\mathcal{V}} d^3r' \int_{S_2} d^2\omega'\, f^*(\vec{r}-\vec{r}',\vec{\omega},\vec{\omega}')\,\rho(\vec{r},\vec{\omega})\,\rho(\vec{r}',\vec{\omega}') \tag{1}$$

mit der Mayer-f-Funktion

$$f^*(\vec{r}-\vec{r}',\vec{\omega},\vec{\omega}') = \begin{cases} -1 & , \text{ Teilchen überlappen} \\ 0 & , \text{ Teilchen überlappen nicht.} \end{cases} \tag{2}$$

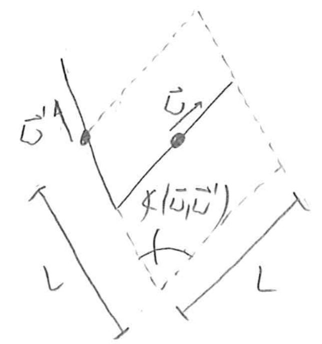
Im Folgenden sei $\beta V(\vec{r},\vec{\omega}) := 0$ und $\rho(\vec{r}) = \bar{\rho} = \text{konst.}$
Dann ist

$$\beta\Omega[\rho] = |\mathcal{V}|\,\bar{\rho}\left(\int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{\omega})\left(\ln\left(\bar{\rho}\Lambda^3\right) - 1 - \beta\mu + \ln f(\vec{\omega})\right)\right.$$
$$\left. + \frac{\bar{\rho}}{2}\int_{S_2} d^2\omega \int_{S_2} d^2\omega'\, E(\vec{\omega},\vec{\omega}')\, f(\vec{\omega})\, f(\vec{\omega}')\right) \tag{3}$$

mit dem Ausschlussvolumen

$$E(\vec{\omega},\vec{\omega}') = -\int_{\mathcal{V}} d^3r\, f^*(\vec{r},\vec{\omega},\vec{\omega}') \approx 2DL^2 \sin\sphericalangle(\vec{\omega},\vec{\omega}') \tag{4}$$

eines Teilchens mit Orientierung $\vec{\omega}$ für ein Teilchen der Orientierung $\vec{\omega}'$:



Da $\int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{\omega}) = 1$ gilt (vgl. Gl. (10.2.4)) ist der

f-abhängige Teil von Gl. (3) durch das Onsager-Funktional

$$\mathcal{F}[f] := \int_{S_2} d^2\omega\, f(\vec{\omega}) \ln f(\vec{\omega})$$

$$+ \bar{\varrho} D L^2 \int_{S_2} d^2\omega \int_{S_2} d^2\omega' \sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}\, f(\vec{\omega}) f(\vec{\omega}') \qquad (5)$$

gegeben.

Die Orientierungsverteilung $f(\vec{\omega})$ ergibt sich aus der ELG

$$\frac{\delta \mathcal{F}[f]}{\delta f(\vec{\omega})} = \ln f(\vec{\omega}) + 1 + 2\bar{\varrho} D L^2 \int_{S_2} d^2\omega' \sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}\, f(\vec{\omega}') = \lambda \qquad (6)$$

mit dem Lagrange-Multiplikator λ für die Normierungsbedingung Gl. (10.2.4).

Die äquivalente Form

$$f(\vec{\omega}) = \frac{\exp\left(-2\bar{\varrho} D L^2 \int_{S_2} d^2\omega' \sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}\, f(\vec{\omega}')\right)}{\int_{S_2} d^2\omega'' \exp\left(-2\bar{\varrho} D L^2 \int_{S_2} d^2\omega''' \sqrt{1-(\vec{\omega}''\cdot\vec{\omega}''')^2}\, f(\vec{\omega}''')\right)} \qquad (7)$$

lässt sich zur numerischen Bestimmung von $f(\vec{\omega})$ verwenden (siehe z.B. R. van Roij, Eur. J. Phys. 26, S57 (2005)).

§3. Eine näherungsweise Minimierung des Onsager-Funktionals $\mathcal{F}[f]$ in Gl. (5) kann auf dem Unterraum von Orientierungsverteilungen der Form (vgl. Gln. (10.2.9), (10.2.22), (10.2.23))

$$f_{S,\vec{n}}(\vec{\omega}) := \frac{1}{4\pi} + \frac{5S}{4\pi} P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n}) \qquad (8)$$

erfolgen:

$$\mathcal{F}(f_{S,\vec{n}}) = \frac{1}{4\pi}\int_{S_2} d^2\omega \,\big(1+5S\,P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})\big)\Big(\ln\big(1+5S\,P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})\big)-\ln(4\pi)\Big)$$

$$+\frac{\bar{\varrho}DL^2}{16\pi^2}\int_{S_2} d^2\omega \int_{S_2} d^2\omega' \sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}\,\big(1+5S\,P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})\big)\big(1+5S\,P_2(\vec{\omega}'\cdot\vec{n})\big)$$

$$\overset{S<\frac{1}{5}}{\simeq} \frac{1}{4\pi}\int_{S_2} d^2\omega\,(-\ln(4\pi)) + \frac{\bar{\varrho}DL^2}{16\pi^2}\int_{S_2} d^2\omega\int_{S_2} d^2\omega' \sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}$$

$$+5S\Big(\frac{1}{4\pi}\int_{S_2} d^2\omega\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})\big(1-\ln(4\pi)\big)$$

$$+\frac{\bar{\varrho}DL^2}{8\pi^2}\int_{S_2} d^2\omega\int_{S_2} d^2\omega'\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})\sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}\Big)$$

$$+25S^2\Big(\frac{1}{8\pi}\int_{S_2} d^2\omega\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})^2$$

$$+\frac{\bar{\varrho}DL^2}{16\pi^2}\int_{S_2} d^2\omega\int_{S_2} d^2\omega'\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})P_2(\vec{\omega}'\cdot\vec{n})\sqrt{1-(\vec{\omega}\cdot\vec{\omega}')^2}\Big)$$

$$-\frac{125}{24\pi}S^3\int_{S_2} d^2\omega\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})^3$$

$$+\frac{625}{48\pi}S^4\int_{S_2} d^2\omega\, P_2(\vec{\omega}\cdot\vec{n})^4$$

$$= -\ln(4\pi) + \frac{\pi}{4}\bar{\varrho}DL^2 + 25S^2\Big(\frac{1}{10}-\frac{\pi}{160}\bar{\varrho}DL^2\Big)$$

$$-\frac{125}{24\pi}S^3\frac{8\pi}{35} + \frac{625}{48\pi}S^4\frac{12\pi}{35}$$

$$= -\ln(4\pi) + \frac{\pi}{4}\bar{\varrho}DL^2 + \tilde{\mathcal{F}}(S) \qquad (9)$$

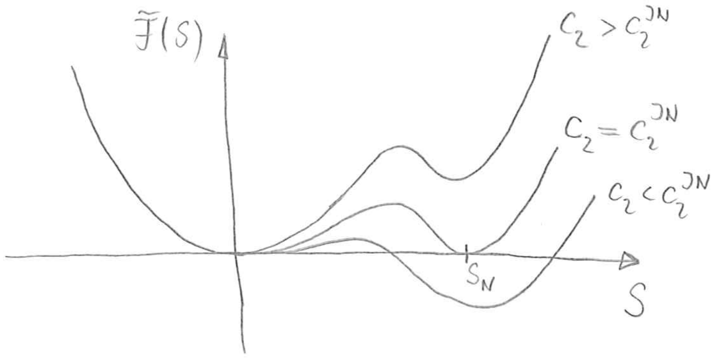
mit

$$\tilde{\mathcal{F}}(S) = c_2(\bar{\varrho}DL^2)S^2 + c_3S^3 + c_4S^4, \qquad (10)$$

$$c_2(\bar{\varrho}DL^2) = \frac{5}{2}\Big(1-\frac{\pi}{16}\bar{\varrho}DL^2\Big), \qquad (11)$$

$$c_3 = -\frac{25}{21}, \qquad (12)$$

$$c_4 = \frac{125}{28}. \qquad (13)$$



Am <u>Isotrop-Nematisch-Phasenübergang</u> mit $c_2(\bar{\varrho} D L^2) = c_2^{IN}$ existieren <u>zwei globale Minima</u> von $\tilde{F}(S)$ bei $S=0$ (isotrope Phase) und $S = S_N \neq 0$ (nematische Phase).

Wegen $c_3 < 0$ ist der <u>Phasenübergang</u> von <u>1. Ordnung</u>.

Für $c_2 = c_2^{IN}$ gilt daher

$$\tilde{F}(S) = c_4 S^2 (S - S_N)^2 = c_4 S^4 \underbrace{- 2 c_4 S_N}_{\stackrel{!}{=} c_3} S^3 + \underbrace{c_4 S_N^2}_{\stackrel{!}{=} c_2^{IN}} S^2 \qquad (14)$$

$$\Rightarrow \quad S_N = -\frac{c_3}{2 c_4} = \frac{2}{15} < \frac{1}{5} \qquad (15)$$

$$\Rightarrow \quad c_2^{IN} = c_4 S_N^2 = \frac{5}{63} \qquad (16)$$

$$\Rightarrow \quad \bar{\varrho}^{IN} = \frac{16}{\pi D L^2}\left(1 - \frac{2 c_2^{IN}}{5}\right) = \frac{976}{63 \pi D L^2} \qquad (17)$$

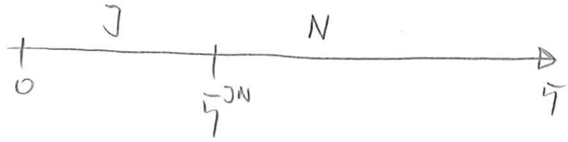
$$\Rightarrow \quad \bar{\eta}^{IN} = \bar{\varrho}^{IN} \frac{\pi D^2 L}{4} = \frac{244}{63} \frac{D}{L}. \qquad (18)$$

§4. Die Ergebnisse aus §3 lassen sich wie folgt interpretieren:

- Wegen $S_N = \frac{2}{15} \ll 1$ ist der <u>I-N-Phasenübergang „schwach"</u> von <u>1. Ordnung</u>.
- Die im <u>Onsager-Funktional</u> Gl. (5) enthaltene <u>Virialnäherung</u> lässt Schlüsse <u>nur</u> für <u>sehr kleine Packungsdichten</u> $\bar{\eta} = \bar{\varrho} \frac{\pi D^2 L}{4} \ll 1$ zu. Die in Gl. (18) angegebene <u>Packungsdichte</u> $\bar{\eta}^{IN}$ am <u>I-N-Phasenübergang</u>

ist daher nur für lange dünne Teilchen mit $\frac{D}{L} \ll 1$ zuverlässig.

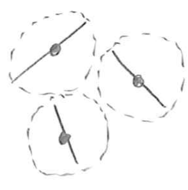
- Für $c_2(\bar{\varrho} D L^2) > c_2^{IN}$, d.h. $\bar{\eta} < \bar{\eta}^{IN}$, liegt eine isotrope Phase vor, während für $c_2(\bar{\varrho} D L^2) < c_2^{IN}$, d.h. $\bar{\eta} > \bar{\eta}^{IN}$ eine nematische Phase stabil ist:



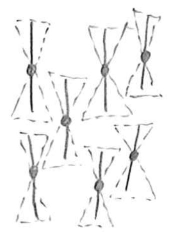
- Gleichung (9) zeigt, dass der den I-N-Phasenübergang erzeugende Koeffizient $c_2(\bar{\varrho} D L^2)$ sowohl einen Beitrag vom Ideal-Gas-Teil als auch einen Beitrag vom Excess-Teil des Onsager-Funktionals enthält.

Der Ideal-Gas-Teil ist unabhängig von der Dichte $\bar{\varrho}$ und bevorzugt eine Gleichverteilung der Orientierungen, d.h. die isotrope Phase.

Der Einfluss des Excess-Teils nimmt mit der Dichte $\bar{\varrho}$ zu und er bevorzugt Orientierungsverteilungen mit möglichst kleinem effektiven Volumen pro Teilchen, d.h. die nematische Phase.



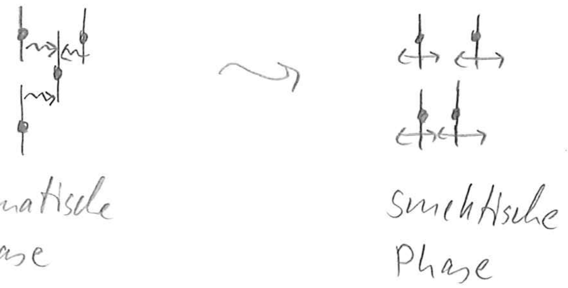
isotrope Phase



nematische Phase

Man kann die Verhältnisse kurz so charakterisieren: In der isotropen Phase dominiert die Orientierungsentropie, in der nematischen Phase die Translationsentropie.

§5. Ein ähnliches Szenario konkurrierender Entropiebeiträge führt bei höheren Dichten kalamitischer Mesogene typischerweise zur Bildung einer smektischen Phase: Bei genügend großer Packungsdichte behindert eine freie Translation in Richtung des Direktors die Translation senkrecht dazu. Bei hinreichend hoher Dichte kann der Entropieverlust durch Einschränkung der Translation in Direktorrichtung durch den Entropiegewinn auf Grund einer ungehinderten Translation senkrecht zum Direktor überkompensiert werden.



10.4 Landau-de Gennes-Theorie und Frank-Näherung

§1. Im Folgenden soll eine phänomenologische Beschreibung der Orientierungsordnung in Flüssigkristallen entwickelt und untersucht werden, die ausschließlich auf dem Ordnungsparametertensor $\underline{\underline{Q}}(\vec{r})$ beruht.

Dieser sei hier, im Gegensatz zu Gl. (10.2.31), so skaliert, dass der skalare Ordnungsparameter $S(\vec{r})$ der Eigenwert von $\underline{\underline{Q}}(\vec{r})$ in Richtung des Direktors $\vec{n}(\vec{r})$ ist:

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \frac{S(\vec{r})}{2}\left(3n_i(\vec{r})\,n_j(\vec{r}) - \delta_{ij}\right). \qquad (1)$$

§2. Im Stil einer SGA (vgl. §4.1.5) wird bei der Landau-de Gennes-Theorie ein freies Energiefunktional von der Form

$$F[\underline{\underline{Q}}] = \int_V d^3r \left(f_{LdG}(\underline{\underline{Q}}(\vec{r})) + f_e(\nabla\underline{\underline{Q}}(\vec{r})) + f_H(\vec{r}, \underline{\underline{Q}}(\vec{r})) \right) \qquad (2)$$

angenommen, wobei $f_{LdG}(\underline{\underline{Q}}(\vec{r}))$ ein lokaler Beitrag, $f_e(\nabla\underline{\underline{Q}}(\vec{r}))$ ein elastischer Beitrag und $f_H(\vec{r}, \underline{\underline{Q}}(\vec{r}))$ ein Beitrag auf Grund eines externen Magnetfelds $\vec{H}$ darstellt.

Das Ordnungsparametertensorfeld $\underline{\underline{Q}}(\vec{r})$ im Gleichgewicht minimiert $F[\underline{\underline{Q}}]$.

Im Folgenden sollen starke Oberflächenkräfte (strong anchoring) angenommen werden, die $\underline{\underline{Q}}(\vec{r})$ auf ∂V feste Werte vorgeben.

Im gegenteiligen Fall schwacher Oberflächenkräfte (weak anchoring) wird zu Gl. (2) noch ein Oberflächenterm addiert.

§3. Der lokale Beitrag $f_{LdG}(\underline{\underline{Q}}(\vec{r}))$ in Gl. (2) beschreibt das Phasenverhalten des homogenen Flüssigkristalls ohne äußeres Magnetfeld.

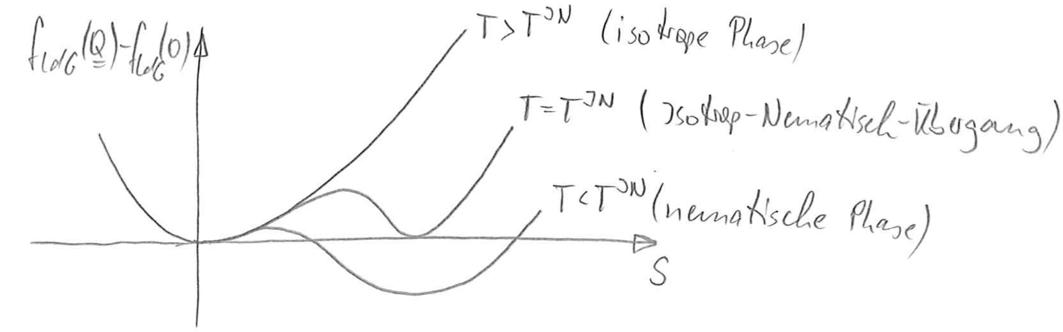
Wie in der Landauschen Theorie der Phasenübergänge wird $f_{LdG}(\underline{\underline{Q}})$ als ein Polynom vom Grad 4 im skalaren Ordnungsparameter S angesetzt.

Da $f_{LdG}(\underline{\underline{Q}})$ als freie Energiedichte ein Skalar, $\underline{\underline{Q}}$ aber ein Tensor 2. Stufe mit $\mathrm{Tr}\,\underline{\underline{Q}} = 0$ ist, hängt $f_{LdG}(\underline{\underline{Q}})$ nur über $\mathrm{Tr}(\underline{\underline{Q}}^2) \sim S^2$ und $\mathrm{Tr}(\underline{\underline{Q}}^3) \sim S^3$ von $\underline{\underline{Q}}$ ab (siehe Übungen).

Demnach lautet die allgemeine Form bis zu Termen $\sim S^4$

$$f_{LdG}(\underline{\underline{Q}}) = f_{LdG}(0) + \frac{a(T)}{2}\,\mathrm{Tr}(\underline{\underline{Q}}^2) + \frac{b(T)}{3}\,\mathrm{Tr}(\underline{\underline{Q}}^3) + \frac{c(T)}{4}\,\mathrm{Tr}(\underline{\underline{Q}}^2)^2$$

$$\overset{\text{Gl.}(1)}{=} f_{LdG}(0) + \frac{3a(T)}{4} S^2 + \frac{b(T)}{4} S^3 + \frac{9c(T)}{16} S^4. \qquad (3)$$



§4. Der elastische Beitrag $f_e(\nabla\underline{\underline{Q}}(\vec{r}))$ im Landau-de Gennes-Funktional Gl. (2) ist von der allgemeinen Form (modulo Divergenzen)

$$f_e(\nabla\underline{\underline{Q}}) = \frac{L_1}{2}(\partial_i Q_{jk})(\partial_i Q_{jk}) + \frac{L_2}{2}(\partial_i Q_{ik})(\partial_j Q_{jk}) + \frac{L_3}{2}(\partial_i Q_{jk})(\partial_j Q_{ik}) \qquad (4)$$

mit Termen $\sim S^2$ und quadratischen Ableitungen.

Beachtet man Gl. (1), die Normierung des Direktors $n_i n_i = 1$ sowie die daraus folgende Beziehung $n_i \partial_j n_i = 0$, so lässt sich $f_e(\nabla\underline{\underline{Q}})$ mit der Frank-Näherung

$$S(\vec{r}) = \text{konst} \qquad (5)$$

in der Form (modulo Divergenzen)

$$f_e(\nabla\underline{\underline{Q}}) = \frac{9S^2}{8}\Big((2L_1+L_2+L_3)(\mathrm{div}\,\vec{n})^2 + 2L_1(\vec{n}\cdot\mathrm{rot}\,\vec{n})^2 + (2L_1+L_2+L_3)(\vec{n}\times\mathrm{rot}\,\vec{n})^2\Big)$$

$$= \frac{1}{2}\Big(K_1(\mathrm{div}\,\vec{n})^2 + K_2(\vec{n}\cdot\mathrm{rot}\,\vec{n})^2 + K_3(\vec{n}\times\mathrm{rot}\,\vec{n})^2\Big) \qquad (6)$$

mit den Frank-Moduli

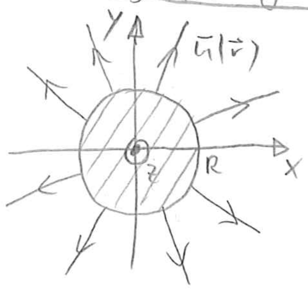
$$K_1 = K_3 = \frac{9S^2}{4}\left(2L_1 + L_2 + L_3\right), \quad K_2 = \frac{9S^2}{4} 2L_1 \qquad (7)$$

schreiben.

Den Ausdruck Gl. (6) nennt man die Franksche freie Energie.

§5. Den drei Termen in Gl. (6) entsprechen drei Grunddeformationen $\vec{n}(\vec{r})$, die mit dem jeweiligen Frank-Modul K_i zur gesamten elastischen freien Energie beitragen:

- Spreizung („splay"), $\sim K_1$, z.B.



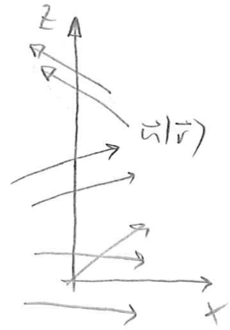
$$\vec{n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (8)$$

$$\Rightarrow \operatorname{div} \vec{n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}} \neq 0$$

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \operatorname{rot} \vec{n}(\vec{r}) = 0$$

$$\vec{n}(\vec{r}) \times \operatorname{rot} \vec{n}(\vec{r}) = 0 \qquad (9)$$

- Verdrillung („twist"), $\sim K_2$, z.B.



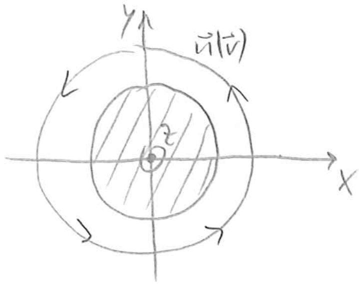
$$\vec{n}(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \cos(q_0 z) \\ \sin(q_0 z) \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (10)$$

$$\Rightarrow \operatorname{div} \vec{n}(\vec{r}) = 0$$

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \operatorname{rot} \vec{n}(\vec{r}) = -q_0 \neq 0$$

$$\vec{n}(\vec{r}) \times \operatorname{rot} \vec{n}(\vec{r}) = 0 \qquad (11)$$

• Biegung („bend"), $\sim K_3$, z. B.



$$\vec{n}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2}} \begin{pmatrix} -y \\ x \\ 0 \end{pmatrix} \qquad (11)$$

$$\Rightarrow \operatorname{div} \vec{n}(\vec{r}) = 0$$

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \operatorname{rot} \vec{n}(\vec{r}) = 0$$

$$\vec{n}(\vec{r}) \times \operatorname{rot} \vec{n}(\vec{r}) = \frac{2xy}{(x^2+y^2)^2} \begin{pmatrix} x \\ y \\ 0 \end{pmatrix} \neq 0 \qquad (12)$$

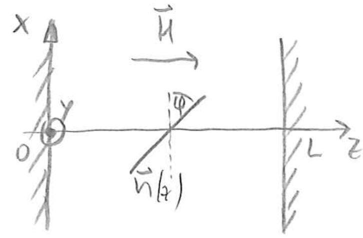
§6. Der Beitrag $f_H(\vec{r}, \underline{\underline{Q}}(\vec{r}))$ in Gl. (3) auf Grund eines externen magnetischen Felds $\vec{H}(\vec{r})$ ist durch

$$\begin{aligned} f_H(\vec{r}, \underline{\underline{Q}}(\vec{r})) &= -\frac{\mu_0}{2} H_i(\vec{r})\, \chi_{ij}(\vec{r})\, H_j(\vec{r}) \\ &\overset{\text{Gl. (10.2.24)}}{=} -\frac{\mu_0}{2}(\chi_\parallel - \chi_\perp)\, H_i(\vec{r}) n_i(\vec{r}) n_j(\vec{r}) H_j(\vec{r}) \\ &\quad + \text{konst} \\ &\overset{\text{Gln. (10.2.25), (11)}}{=} -\frac{\mu_0}{2} \cdot \frac{2}{3} \mu_0 \mathfrak{z} (\xi_\parallel - \xi_\perp)\, H_i(\vec{r}) Q_{ij}(\vec{r}) H_j(\vec{r}) \\ &\quad + \text{konst} \end{aligned} \qquad (13)$$

gegeben, wobei „konst" Terme bezeichnet, die nicht von von der Orientierungsordnung, d.h. $\vec{n}(\vec{r})$ oder $\underline{\underline{Q}}(\vec{r})$, abhängen. Da typischerweise $\chi_\parallel - \chi_\perp > 0$ gilt, wird das Direktorfeld $\vec{n}(\vec{r})$ in starken Magnetfeldern parallel zu $\vec{H}(\vec{r})$ orientiert sein.

§7. Als wichtige Anwendung der bisher besprochenen Landau-de Gennes-Theorie in der Frank-Näherung sollen drei Fälle eines Flüssigkristalls zwischen zwei Wänden mit starken Oberflächenkräften und äußerem Magnetfeld diskutiert werden:

1)



$$\vec{n}(z) = \begin{pmatrix} \cos\varphi(z) \\ 0 \\ \sin\varphi(z) \end{pmatrix} \overset{\varphi\to 0}{\simeq} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \varphi(z) \end{pmatrix}, \quad \varphi(0)=\varphi(L)=0$$

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ H \end{pmatrix} \tag{14}$$

$$\Rightarrow \operatorname{div} \vec{n}(z) \simeq \varphi'(z)$$

$$\operatorname{rot} \vec{n}(z) \simeq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{n}(z)\cdot\vec{H} \simeq H\varphi(z) \tag{15}$$

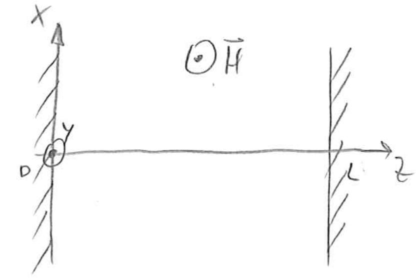
Gln. (6), (13)

$$\Rightarrow F_1 \simeq A\int_0^L dz \left(\frac{K_1}{2}\varphi'(z)^2 - \frac{\mu_0\Delta\chi}{2}H^2\varphi(z)^2\right), \quad \Delta\chi := \chi_\parallel - \chi_\perp$$

$$= \frac{AK_1}{2}\int_0^L dz\left(\varphi'(z)^2 - \frac{1}{\xi_1^2}\varphi(z)^2\right), \quad \xi_1 := \frac{1}{H}\sqrt{\frac{K_1}{\mu_0\Delta\chi}} \tag{16}$$

(magnetische Kohärenzlänge)

2)



$$\vec{n}(z) = \begin{pmatrix} \cos\varphi(z) \\ \sin\varphi(z) \\ 0 \end{pmatrix} \simeq \begin{pmatrix} 1 \\ \varphi(z) \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi(0)=\varphi(L)=0$$

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} 0 \\ H \\ 0 \end{pmatrix} \tag{17}$$

$$\Rightarrow \operatorname{div}\vec{n}(z) \simeq 0$$

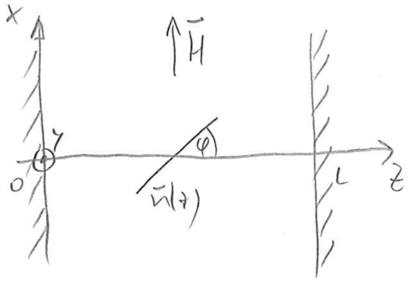
$$\operatorname{rot}\vec{n}(z) \simeq \begin{pmatrix} -\varphi'(z) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \vec{n}(z)\cdot\operatorname{rot}\vec{n}(z) \simeq -\varphi'(z)$$

$$\vec{n}(z)\times\operatorname{rot}\vec{n}(z) \simeq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{n}(z)\cdot\vec{H} \simeq H\varphi(z) \tag{18}$$

$$\Rightarrow F_2 \simeq A\int_0^L dz\left(\frac{K_2}{2}\varphi'(z)^2 - \frac{\mu_0\Delta\chi}{2}H^2\varphi(z)^2\right)$$

$$= \frac{AK_2}{2}\int_0^L dz\left(\varphi'(z)^2 - \frac{1}{\xi_2^2}\varphi(z)^2\right), \quad \xi_2 := \frac{1}{H}\sqrt{\frac{K_2}{\mu_0\Delta\chi}} \tag{19}$$

3) 

$$\vec{n}(z) = \begin{pmatrix} \sin\varphi(z) \\ 0 \\ \cos\varphi(z) \end{pmatrix} \simeq \begin{pmatrix} \varphi(z) \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \varphi(0) = \varphi(L) = 0$$

$$\vec{H} = \begin{pmatrix} H \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{20}$$

$$\Rightarrow \operatorname{div} \vec{n}(z) \simeq 0$$

$$\operatorname{rot} \vec{n}(z) \simeq \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi'(z) \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \vec{n}(z)\cdot \operatorname{rot}\vec{n}(z) \simeq 0$$

$$\vec{n}(z) \times \operatorname{rot}\vec{n}(z) \simeq \begin{pmatrix} -\varphi'(z) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{n}(z)\cdot\vec{H} \simeq H\varphi(z) \tag{21}$$

$$\Rightarrow F_3 \simeq A \int_0^L dz \left(\frac{K_3}{2}\varphi'(z)^2 - \frac{\mu_0 \Delta\chi}{2} H^2 \varphi(z)^2 \right)$$

$$= \frac{AK_3}{2} \int_0^L dz \left(\varphi'(z)^2 - \frac{1}{\xi_3^2}\varphi(z)^2 \right), \quad \xi_3 := \frac{1}{H}\sqrt{\frac{K_3}{\mu_0\Delta\chi}} \tag{22}$$

Diskussion:

- Für alle drei Fälle 1), 2) und 3) ist die freie Energie von der Form

$$F_i \simeq \frac{AK_i}{2} \int_0^L dz \left(\varphi'(z) - \frac{1}{\xi_i^2}\varphi(z)^2 \right), \quad i \in \{1,2,3\} \tag{23}$$

mit der H-abhängigen <u>magnetischen Kohärenzlänge</u>

$$\xi_i = \frac{1}{H}\sqrt{\frac{K_i}{\mu_0\Delta\chi}}. \tag{24}$$

- Mit dem <u>Variationsansatz</u>

$$\varphi(z) = \bar{\varphi}\sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)$$

ergibt sich

$$F_i \simeq \frac{AK_i}{2}\bar{\varphi}^2 \frac{\pi}{L} \int_0^L dz \frac{\pi}{L} \left(\cos\left(\frac{\pi z}{L}\right)^2 - \left(\frac{L}{\pi\xi_i}\right)^2 \sin\left(\frac{\pi z}{L}\right)^2 \right)$$

$$= \frac{\pi^2 AK_i}{4L} \left(1 - \left(\frac{L}{\pi\xi_i}\right)^2 \right) \bar{\varphi}^2. \tag{25}$$

- Für $J_i > \frac{L}{\pi}$ ist das Minimum von Gl. (25) durch $\bar{\varphi} = 0$ gegeben.

  Für schwache Magnetfelder

$$H < \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{K_i}{\mu_0 \Delta\chi}} \tag{26}$$

  wird also die durch die starken Oberflächenkräfte erzwungene Orientierungsordnung nicht gestört.

- Für $J_i < \frac{L}{\pi}$ ist der Vorfaktor von $\bar{\varphi}^2$ in Gl. (25) negativ, d.h. die homogene Orientierungsordnung $\varphi(t) = 0$ der Wände wird instabil für starke Magnetfelder

$$H > \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{K_i}{\mu_0 \Delta\chi}} =: H_{ci}. \tag{27}$$

  Dieses Phänomen nennt man Frederiks-Übergang.

- Durch Messung der kritischen Magnetfeldstärken H_{ci} des Frederiks-Übergangs für Anordnungen der Fälle $i \in \{1,2,3\}$ kann man bei Kenntnis der Anisotropie $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ die Frank-Moduli

$$K_i = \mu_0 \Delta\chi \left(\frac{H_{ci} L}{\pi} \right)^2 \tag{28}$$

  separat bestimmen.