

WESTFÄLISCHE WILHEMS UNIVERSITÄT



SEMINAR ZUR THEORIE DER ATOME, KERNE UND  
KONDENSIERTEN MATERIE

---

**Phasenübergänge in Flüssigkristallen**  
isotrop-nematischer Übergang in der Landau-de Gennes Theorie

---

*Autor:*  
Martin Wolff

*Betreuer:*  
Prof. Dr. Uwe Thiele  
Dr. Svetlana Gurevich

12. November 2014

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Grundbegriffe und Eigenschaften von Flüssigkristallen</b>	<b>2</b>
1.1 Motivation . . . . .	2
1.2 Die Phasen eines Flüssigkristalls . . . . .	2
1.3 Beschreibung der nematischen Phase . . . . .	2
1.4 Ordnungsparameter der nematischen Phase . . . . .	4
<b>2 Phasenübergang in der allgemeinen Landau-Theorie</b>	<b>6</b>
2.1 Begriffe des Phasenübergangs . . . . .	6
2.2 Landaus Ansatz . . . . .	7
<b>3 Anwendung der Landau-Theorie auf den isotrop-nematischen Phasenübergang durch de-Gennes</b>	<b>8</b>
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>10</b>
<b>5 Literaturverzeichnis</b>	<b>11</b>

# 1 Grundbegriffe und Eigenschaften von Flüssigkristallen

## 1.1 Motivation

Überall im Alltag begegnen uns Flüssigkristalle. Sei es der LCD(*liquid crystal display*) des Laptops, die Flüssigkristallanzeige der digitalen Armbanduhr oder das Flüssigkristallthermometer am Aquarium. Alle diese Geräte funktionieren aufgrund der besonderen Eigenschaften von Flüssigkristallen. Die Grundlage für die theoretische Beschreibung dieser Eigenschaften wird das Thema dieser Ausarbeitung sein.

## 1.2 Die Phasen eines Flüssigkristalls

Flüssigkristalle lassen sich dem Gebiet der »Soft Matter« zuordnen. Dieses Gebiet behandelt Materie die einen Zustand zwischen flüssig und fest besitzt. Dieser Zustand zwischen flüssig und fest kann in mehrere unterschiedliche Phasen aufgeteilt werden. In Abbildung 1 sind die verschiedenen Phasen eines Flüssigkristalls zu sehen. Die Moleküle eines Flüssigkristalls in einer solchen Phase besitzen eine Orientierungsordnung, welche beispielsweise durch äußere thermische Einflüsse (*thermotrope Flüssigkristalle*) oder durch Hinzufügen einer chemischen Lösung (*lyotrope Flüssigkristalle*) erzeugt, verändert oder zerstört werden kann. Neben den discotischen Flüssigkristallen, die durch Scheibchen beschrieben werden können, gibt es die kalamitischen Flüssigkristalle, deren lange Molekülketten durch Stäbchen beschrieben werden können. In einem vorgegebenen Volu-

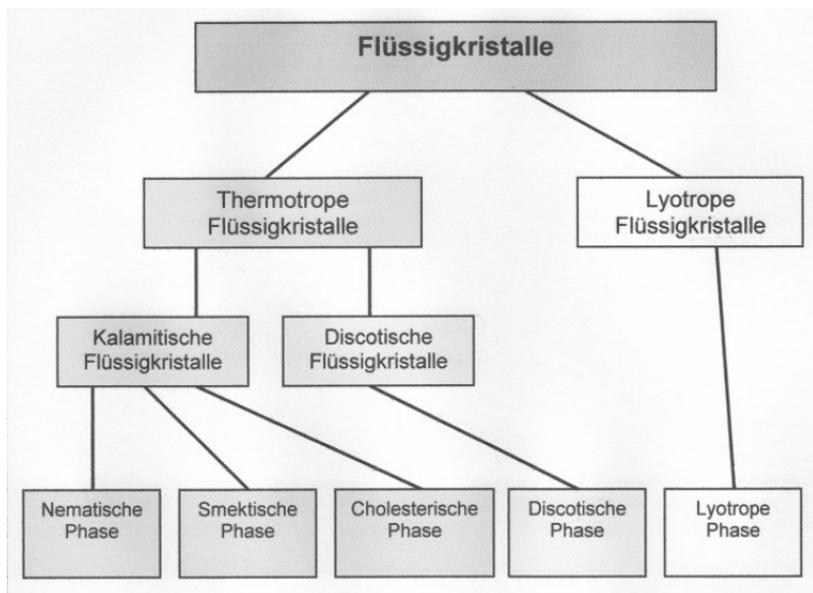


Abbildung 1: Phasen von Flüssigkristallen.[3]

men können sich die Stäbchen in der nematischen Phase, wie die Moleküle einer Flüssigkeit, frei bewegen, besitzen aber eine bevorzugte Orientierungsrichtung. Im Folgenden wird der Fokus auf die Beschreibung der nematischen Phase von Flüssigkristallen gelegt.

## 1.3 Beschreibung der nematischen Phase

Die Stab-Moleküle eines Flüssigkristalls besitzen bei hohen Temperaturen eine zufällige Orientierung. Diese ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. In diesem Zusammenhang spricht man von einer isotropen Flüssigkeit.

Bei niedrigeren Temperaturen vollziehen die Moleküle eine Ausrichtung in eine makroskopische Vorzugsrichtung. In diesem Zustand besitzt der Flüssigkristall die optischen und magnetischen Eigenschaften eines Kristalls und besitzt eine uniaxiale Rotationssymmetrie um eine bestimmte Achse. In Abbildung 3 kann dies nachvollzogen werden, wobei die Vorzugsrichtung makroskopisch durch den *Direktor n* beschrieben wird.

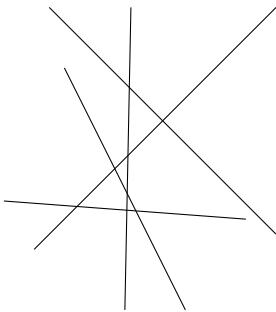


Abbildung 2: Schematische Darstellung der isotrop verteilten Stäbchen bei hohen Temperaturen.

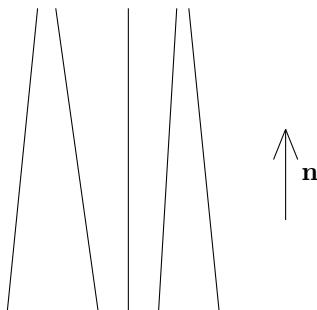


Abbildung 3: Schematische Darstellung der anisotrop verteilten Stäbchen bei niedrigen Temperaturen.

**Definition:** Der Direktor  $\mathbf{n}$  ist ein Vektor der in die (makroskopische) **Vorzugsrichtung** der Stab-Moleküle zeigt und somit parallel zur optischen Achse liegt. Für den Direktor gilt  $\|\mathbf{n}\| = 1$ .

Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dem Direktor nicht um einen Vektor im Drehsinn handelt, da für  $\mathbf{n}$  und  $-\mathbf{n}$  die gleichen Zustände beschrieben werden.

Der Direktor  $\mathbf{n}$  kann durch ein äußeres Feld gedreht werden. Dadurch wird die Transmission des Lichtes durch den Flüssigkristall beeinflusst, welches die Grundlage für die Funktionsweise eines LCD bildet. Diese veränderte Transmission ist in Abbildung 4 zu sehen. Als konkretes Beispiel für einen Flüssigkristall ist Methylxybenzylidenbutylanilin(MBBA) zu nennen, dessen Molekülkette als Stäbchen beschrieben werden können (siehe Abbildung 5).

Der Übergang von der isotropen Phase in die nematische Phase findet bei  $47^\circ\text{C}$  statt. Von der nematischen Phase in die kristalline Phase geht MBBA bei einer Temperatur von  $22^\circ\text{C}$  über. Diese Zustände für MBBA sind in Abbildung 6 illustriert.

Um den Phasenübergang genauer beschreiben zu können, betrachten wir neben dem makroskopischen Direktor  $\mathbf{n}$  nun auch einen mikroskopischen Einheitsvektor  $\mathbf{u}$ . Dabei beschreiben  $\mathbf{u}$  und  $-\mathbf{u}$  die gleichen Zustände eines Stäbchens. Betrachten wir alle Stäbchen  $\mathbf{u}$  auf einer Einheitskugel in der isotropen Phasen eines Flüssigkristalls, sind diese in alle Richtungen gleich verteilt. In der nematischen Phase jedoch sind diese ungleich verteilt. Dies kann durch eine Verteilungsfunktion beschrieben werden.

**Definition:** Die Verteilungsfunktion  $\psi(\mathbf{u})$  ist eine skalare Funktion, die die **Wahrscheinlichkeit** eines Moleküls angibt, sich in **Richtung** von  $\mathbf{u}$  zu orientieren.

Die Verteilungsfunktion muss die Normierungsbedingung

$$\int \psi(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 1 \quad d\mathbf{u} : \text{Flächenelement}$$

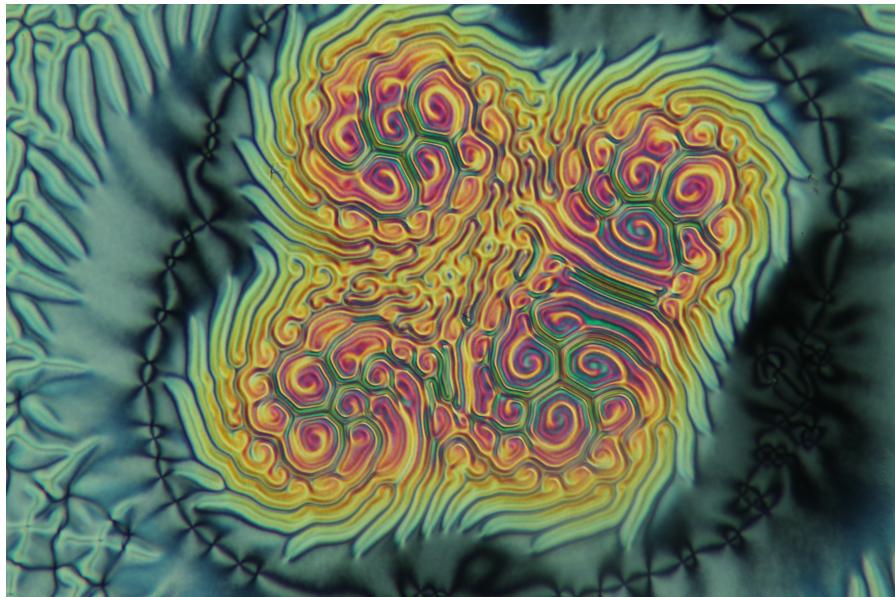


Abbildung 4: Aufnahme eines Flüssigkristalls unter einem Polarisationsmikroskop.[4]

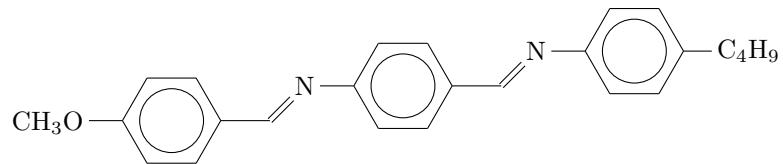


Abbildung 5: Strukturformel eines MBBA Stäbchens.

erfüllen. Aufgrund der Eigenschaft von  $\mathbf{u}$  ist die Verteilungsfunktion achsensymmetrisch, so dass gilt

$$\psi(\mathbf{u}) = \psi(-\mathbf{u}).$$

Für die isotrope Phase ist die Verteilungsfunktion eine Konstante mit

$$\psi(\mathbf{u}) = \psi_0 = \frac{1}{4\pi}$$

und somit unabhängig von  $\mathbf{u}$ . In der nematischen Phase richtet sich die Verteilungsfunktion nach dem Direktor  $\mathbf{n}$  und nähert sich einer Gaußverteilung. Im Folgenden soll nun ein Parameter motiviert werden, mit dem die Anisotropie der Verteilungsfunktion  $\psi(\mathbf{u})$  beschrieben wird.

## 1.4 Ordnungsparameter der nematischen Phase

Um ein Maß für die Ordnung und Unordnung einer nematischen Flüssigkeit zu bekommen, betrachten wir zunächst den Erwartungswert(first moment).

**Definition:** Der Erwartungswert ist definiert als

$$\langle \dots \rangle = \int \dots \psi(\mathbf{u}) d\mathbf{u}.$$

Betrachten wir dies nun für  $\mathbf{u}$  so ergibt sich

$$\langle u_i \rangle = 0 \quad i = 1, 2, 3$$

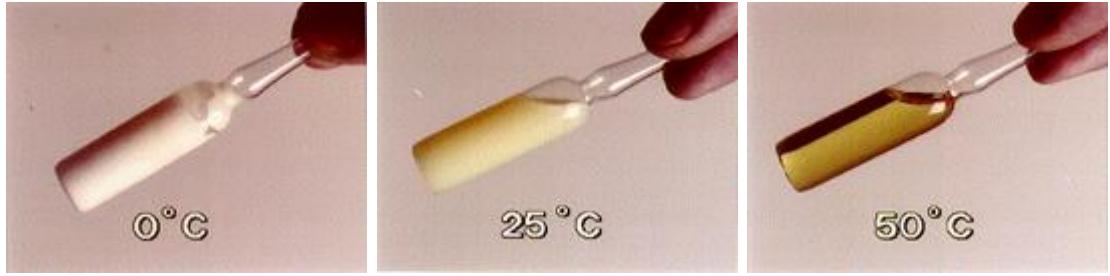


Abbildung 6: Phasenübergang von MBBA.[6]

und besitzt somit keine Aussagekraft. Betrachten wir stattdessen  $\langle u_i u_j \rangle$  (second moment) so ergeben sich für die isotrope und nematische Phase unterschiedliche Rechnungen. Für die isotrope Phase gilt  $\psi(\mathbf{u}) = \psi_0 = \frac{1}{4\pi}$ , sodass sich ergibt

$$\langle u_1 u_2 \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta \cos \varphi \sin \varphi \cdot \psi_0 d\vartheta d\varphi = 0.$$

Analog folgt  $\langle u_1 u_3 \rangle = \langle u_2 u_3 \rangle = 0$ . Für die restlichen Kombinationen ergibt sich

$$\langle u_1 u_1 \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin^3 \vartheta \cos^2 \varphi \cdot \psi_0 d\vartheta d\varphi = \frac{1}{3},$$

und damit analog  $\langle u_2 u_2 \rangle = \langle u_3 u_3 \rangle = \frac{1}{3}$ . Zusammenfassend lässt sich für die isotrope Phase schreiben

$$\langle u_i u_j \rangle = \frac{1}{3} \delta_{ij}.$$

Für die Verteilungsfunktion in der nematischen Phase gilt bei *totaler Orientierung* von  $\mathbf{u}$  in Richtung des Direktors  $\mathbf{n}$

$$\psi(\mathbf{u}) = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{2} (\delta_{\mathbf{u}\mathbf{n}} + \delta_{\mathbf{u}(-\mathbf{n})}) = \psi_0 \frac{1}{2} (\delta_{\mathbf{u}\mathbf{n}} + \delta_{\mathbf{u}(-\mathbf{n})}).$$

und somit

$$\Rightarrow \langle u_1 u_2 \rangle = \int \int u_1 u_2 \cdot \psi_0 \frac{1}{2} (\delta_{\mathbf{u}\mathbf{n}} + \delta_{\mathbf{u}(-\mathbf{n})}) d\mathbf{u} = n_1 n_2.$$

Die restlichen Komponenten folgen analog. Somit lässt sich für die nematische Phase bei totaler Orientierung von  $\mathbf{u}$  in Richtung von  $\mathbf{n}$  schreiben

$$\langle u_i u_j \rangle = n_i n_j.$$

Mit diesen Ergebnissen kann nun der *Tensor-Ordnungsparameter* definiert werden.

**Definition:** Der Tensor-Ordnungsparameter  $Q_{ij}$  für nematische Flüssigkristalle ist definiert als

$$Q_{ij} = \left\langle u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\rangle.$$

Er beschreibt die **Orientierungsordnung** der Stab-Moleküle.

Nach dieser Definition gilt für die isotrope Phase

$$Q_{ij} = 0$$

und für die nematische Phase

$$Q_{ij} \neq 0.$$

Aus der Definition folgen noch die Eigenschaften

$$\mathrm{Tr}(Q) = 0, \quad Q_{ij} = Q_{ji}, \quad Q_{ij} \geq -\frac{1}{3}.$$

Um nun eine skalare Größe aus dieser tensoriellen Schreibweise abzuleiten, machen wir eine Betrachtung einer uniaxialen, symmetrischen Verteilung von  $\mathbf{u}$  um den Direktor  $\mathbf{n}$ .

**Satz:** Jeder Tensor zweiter Stufe mit uniaxialer Symmetrie um einen Vektor  $\mathbf{n}$  kann geschrieben werden als

$$Q_{ij} = An_i n_j + B\delta_{ij}.$$

Da  $Q_{ii} = 0$  gilt, folgt

$$\begin{aligned} \Rightarrow Q_{ii} &= An_i n_i + B\delta_{ii} \\ &= A + 3B = 0 \\ \Leftrightarrow -\frac{A}{3} &= B \\ \Rightarrow Q_{ij} &= A \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \end{aligned}$$

Somit kann der skalare Ordnungsparameter definiert werden.

**Definition:** Der skalare Ordnungsparameter  $S$  ist ein Maß dafür, wie sehr die Richtung  $\mathbf{u}$  eines Moleküls mit der Richtung des Direktors  $\mathbf{n}$  übereinstimmt.

Aus der Definition des Tensor-Ordnungsparameter und der zuletzt durchgeföhrten Nebenrechnung ergibt sich

$$\begin{aligned} (I) \quad Q_{ij} &= \left\langle u_i u_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right\rangle & (II) \quad Q_{ij} &= S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \\ n_i n_j \cdot (I) \implies n_i n_j Q_{ij} &= \left\langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{3} \right\rangle \\ n_i n_j \cdot (II) \implies n_i n_j Q_{ij} &= \frac{2}{3} S \\ n_i n_j \cdot (I) = n_i n_j \cdot (II) \iff S &= \frac{3}{2} \left\langle (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{3} \right\rangle. \end{aligned}$$

Der skalare Ordnungsparameter nimmt die Werte  $S \in [-\frac{1}{2} : 1]$  an. Für die isotrope Phase mit  $\psi(\mathbf{u}) = \psi_0$  besitzt er den Wert 0. Für die nematische Phase mit  $\psi(\mathbf{u}) = \psi_0 \frac{1}{2} (\delta_{\mathbf{u}\mathbf{n}} + \delta_{\mathbf{u}(-\mathbf{n})})$  besitzt er den Wert 1. Den Wert  $-\frac{1}{2}$  nimmt er an, wenn  $\forall \mathbf{u} : \mathbf{u} \perp \mathbf{n}$  gilt.

## 2 Phasenübergang in der allgemeinen Landau-Theorie

### 2.1 Begriffe des Phasenübergangs

Um auf den Ansatz von Landau hin zuführen, müssen zunächst einige Begriffe des Phasenübergangs konkretisiert werden. Die Phase beschreibt die Zustandsform eines makroskopischen Systems und grenzt sich zum Beispiel durch ihre Dichte, Kristallstruktur oder Magnetisierung von anderen Phasen ab. Durch Änderung der Temperatur  $T$  eines Systems zu einer kritischen Temperatur  $T_c$  bei gleichzeitigem konstanten Druck findet der Übergang einer Phase in eine andere statt. Dies ist leicht in dem Phasendiagramm von Wasser zu erkennen (siehe Abbildung 7). Der im vorigen Abschnitt definierte Ordnungsparameter gilt auch allgemein für Phasenübergänge und bildet ein Maß für den Wechsel des Ordnungszustandes. Die vollständige Information über ein thermodynamisches System enthalten die thermodynamische Potentiale  $G(T, p)$ ,  $F(T, S)$ .

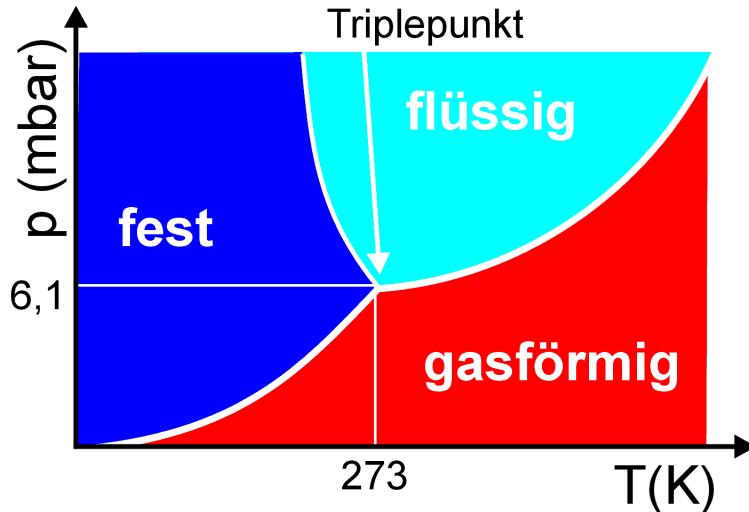


Abbildung 7: Phasendiagramm von Wasser.[8]

## 2.2 Landaus Ansatz

Mit den zuvor besprochenen Grundlagen, hat Lew D. Landau (1908-1968) seinen Ansatz zur Beschreibung einer Theorie eines Phasenübergangs im kritischen Bereich wie folgt formuliert:

"[...] for temperatures in the vicinity of the transition temperature the equilibrium properties of the system can be calculated from a single function, depending on the order parameter, which can be regarded as a generalization of the free energy to nonequilibrium situations."

Der Ansatz lautet, die Freie Energie  $F$  eines Systems nach dem Ordnungsparameter zu entwickeln.

Dafür betrachten wir einen skalaren und ortsunabhängigen Ordnungsparameter  $Q$ . Damit folgt für die Entwicklung der Freien Energie

$$F(p, T, Q) = F_0(p, T) - hQ + AQ^2 + BQ^3 + CQ^4 + \dots$$

Dabei bezeichnet  $h$  die zum Ordnungsparameter konjugierte Kraft. Die Koeffizienten sind vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  abhängig. Die Abhängigkeit der Koeffizienten von  $p$  wird im Folgenden unterdrückt.

Als erstes Beispiel betrachten wir eine *symmetrische* Freie Energie

$$F(T, Q) = A(T)Q^2 + C(T)Q^4.$$

Befinden wir uns oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ , so gilt

$$Q = 0 \quad \text{für} \quad T > T_c.$$

Mit einer ersten Diskussion folgt somit

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial Q} \stackrel{!}{=} 0 &\iff Q(2A + 4CQ^2) = 0 \\ \frac{\partial^2 F}{\partial Q^2}(Q = 0) &= 2A \stackrel{!}{>} 0, \end{aligned}$$

wobei letzteres die Minimumsforderung für den stabilen Zustand ist. Befinden wir uns unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ , so gilt

$$Q \neq 0 \quad \text{für} \quad T < T_c.$$

In der analogen Diskussion folgt

$$\begin{aligned} &\Rightarrow 2A + 4CQ^2 = 0 \quad (I) \\ &\iff Q_{01,2} = \pm \sqrt{-\frac{A}{2C}} \\ &\frac{\partial^2 F}{\partial Q^2}(Q = Q_0) = 2A + 12CQ_0^2 > 0 \quad (II) \\ (II) - (I) &\iff 8CQ^2 > 0 \quad \Rightarrow C > 0 \\ &\Rightarrow A < 0. \end{aligned}$$

Dies bedeutet, dass in der Umgebung von  $T = T_C$  ein Vorzeichenwechsel von  $A(T)$  stattfinden muss. Dieses Ergebnis ist auch in Abbildung 8 ersichtlich. Der Koeffizient muss demnach die Form

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

besitzen. Dieses Ergebnis wird im Folgenden für die Existenz stabiler Zustände übernommen. Bei

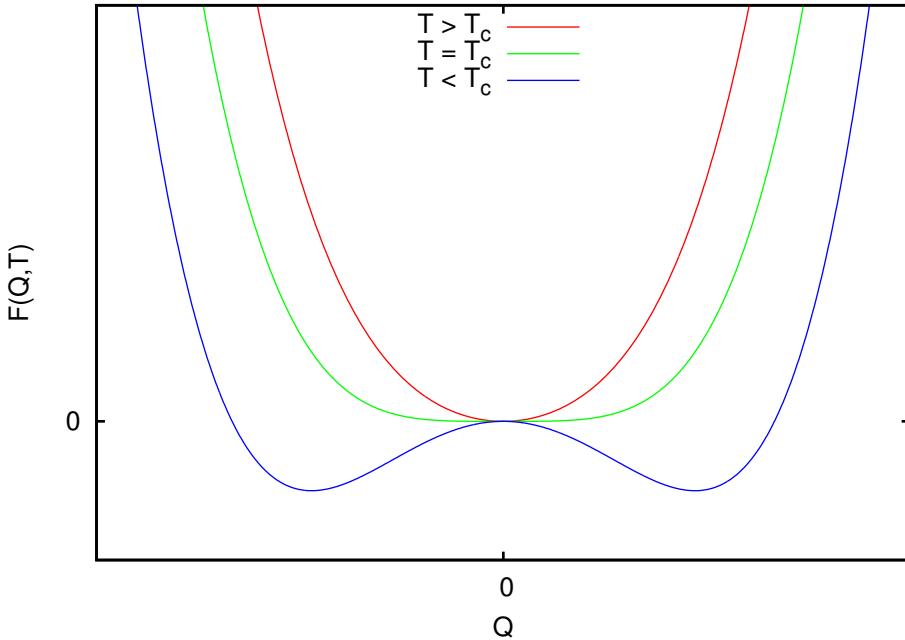


Abbildung 8: Phasenübergang der symmetrischen Freien Energie  $F(T, Q) = A(T)Q^2 + C(T)Q^4$ .

diesen Betrachtungen ist zu beachten, dass die Koeffizienten Singularitäten besitzen können. Da es sich um eine phänomenologische Theorie handelt, sind keine Informationen über die molekulare Interaktionen vorhanden. Dieser Ansatz findet jedoch in der statistischen Physik eine breite Anwendung auf viele Phasenübergänge. So auch auf den isotrop-nematischen Phasenübergang.

### 3 Anwendung der Landau-Theorie auf den isotrop-nematischen Phasenübergang durch de-Gennes

Pierre-Gilles de-Gennes (1932-2007) hat den Landau Ansatz auf den isotrop-nematischen Phasenübergang angewandt mit der Annahme, die Freie Energie als Skalar mit invarianten Elementen des tensoriellen Ordnungsparameters  $Q_{ij}$  darzustellen. Dafür benutzte er das folgende Theorem.

**Theorem:** Alle (skalaren) Invarianten von  $Q$  können als Kombinationen von  $\text{Tr}(Q^n)$   $n = 1, 2, \dots$  dargestellt werden.

Da wir uns im dreidimensionalen Raum befinden, ist folgender Satz hilfreich.

**Satz:** Für jede  $3 \times 3$  Matrix kann  $\text{Tr}(Q^n)$  als Polynom von  $\text{Tr}(Q)$ ,  $\text{Tr}(Q^2)$  und  $\text{Tr}(Q^3)$  ausgedrückt werden.

Somit folgt die Landau de-Gennes Freie Energie zu

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A\text{Tr}(Q^2) + \frac{1}{3}B\text{Tr}(Q^3) + \frac{1}{4}C[\text{Tr}(Q^2)]^2 + \\ + \frac{1}{5}D[\text{Tr}(Q^2)][\text{Tr}(Q^3)] + \frac{1}{6}E[\text{Tr}(Q^2)]^3 + E'[\text{Tr}(Q^3)]^2.$$

Mit dieser Formel gelingt die Beschreibung des nematisch-isotropen Phasenübergangs eines Flüssigkristalls.

Dafür betrachten wir den Tensor-Ordnungsparameter

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

Wir vernachlässigen die konstante Verschiebung von  $F_0$ , den linearen Term, Terme höherer Ordnung ( $D = E = E' = 0$ ) und legen den Direktor parallel zur z-Achse mit

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Diese Vereinfachungen liefern die Freie Energie

$$F = \frac{1}{3}AS^2 + \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4.$$

Dies ist grafisch für die Koeffizienten von MBBA[2, S. 212] in Abbildung 9 zu sehen. Es sind vier Temperaturbereiche zu erkennen.

1.  $T > T^t$ : Das (*stabile*) Minimum gehört zur isotropen Phase.
2.  $T_{NI} < T < T^t$ : Das Minimum gehört zur isotropen Phase. Ein lokales Minimum für einen möglichen (*instabilen*) heißen nematischen Zustand ist zu erkennen.
3.  $T^* < T < T_{NI}$ : Das Minimum gehört zur nematischen Phase. Ein lokales Minimum für einen möglichen kühlen isotropen Zustand ist zu erkennen.
4.  $T < T^*$ : Das Minimum gehört zur nematischen Phase.

Für Temperaturen  $T$  die kleiner sind als  $T^*$  ist die isotrope Phase vollständig instabil. Das Minimum bei  $S = 0$  verschwindet. Für Temperaturen  $T$  die größer sind als  $T^t$  ist die nematische Phase vollständig instabil. Das Minimum bei  $S \neq 0$  verschwindet.

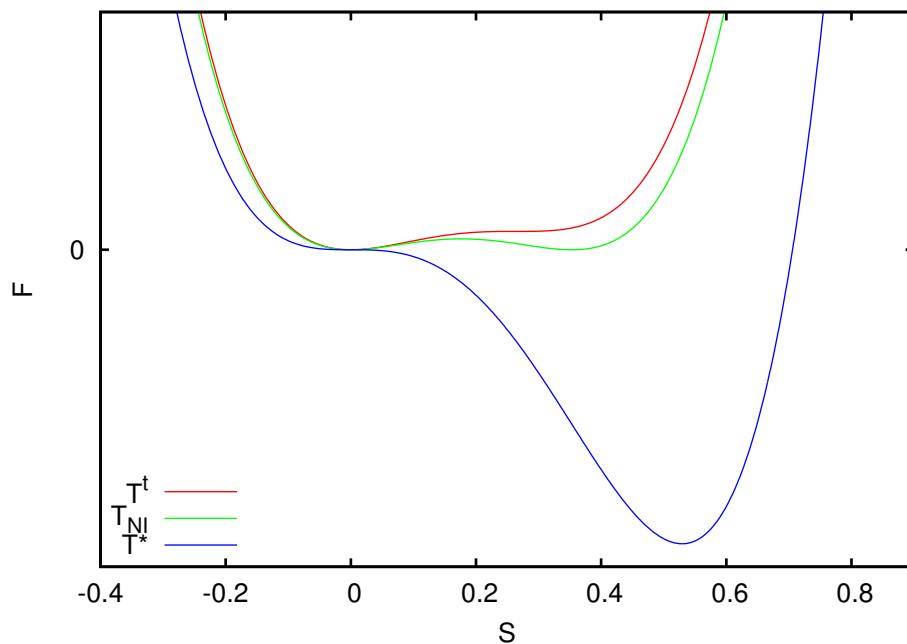


Abbildung 9: Darstellung des isotrop-nematischen Phasenübergangs eines Flüssigkristalls.

## 4 Zusammenfassung

In dieser Ausarbeitung wurde festgehalten, dass es sich bei Flüssigkristallen um anisotrope Flüssigkeiten handelt. Sie können durch Stäbchen beschrieben werden, die einen variablen Ort haben, jedoch in ihrer nematischen Phase eine durch den Direktor gegebene Vorzugsrichtung besitzen. Diese Ordnung kann durch einen tensoriellen Ordnungsparameter beschrieben werden. Nach der Landau-de-Gennes Theorie, wird die Freie Energie nach diesem Ordnungsparameter entwickelt und es kann eine phänomenologische Beschreibung des Phasenübergangs durchgeführt werden.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] Masao Doi. *Soft Matter Physics*. Oxford University Press, 2013.
- [2] Wim H. de Jeu Egbert F. Gramsbergen Lech Longa. *Landau Theory of the Nematic-Isotropic Phase Transition*. Groningen, The Netherlands: Physics Reports North-Holland-Amsterdam, October 1985.
- [3] Ulrich Finkenzeller. *Flüssigkristalle für optische Displays*. Spektrum der Wissenschaft, S. 54-62. 1990.
- [4] Advantage Business Media. *Liquid Crystal Emergence*. [http://www.scientificcomputing.com/sites/scientificcomputing.com/files/20925\\_Ken%20IshikwaChoNo4Fum.JPG](http://www.scientificcomputing.com/sites/scientificcomputing.com/files/20925_Ken%20IshikwaChoNo4Fum.JPG) (19.11.2014). 2014.
- [5] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Physik*. Springer, 2007.
- [6] Dr. Feodor Oestreicher. *Synthesevorschrift zur Herstellung des Raumtemperaturflüssigkristalles*. <http://fluessigkristalle.com/grundlagen.htm> (19.11.2014). 2008.
- [7] Shri Singh. *Phase transitions in liquid crystals*. Varanasi, India: Physics Reports North-Holland-Amsterdam, March 1999.
- [8] Ulrich Stroth. *Phasenübergang Fest-Flüssig*. <http://www.ipf.uni-stuttgart.de/lehre/online-skript/waerme/triplepunktth.gif> (19.11.2014). 2014.