

TESE DE DOUTORADO

Efeitos de superfície nas propriedades
térmicas e dinâmicas
de filmes de cristais líquidos esméticos

ÍTALO MARCOS NUNES DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

Efeitos de superfície nas propriedades
térmicas e dinâmicas
de filmes de cristais líquidos esméticos

ÍTALO MARCOS NUNES DE OLIVEIRA

Tese apresentada no Instituto de Física
da Universidade Federal de Alagoas como
parte dos créditos para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Marcelo Leite Lyra

Maceió - Alagoas - Brasil
Julho - 2007

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- O48i Oliveira, Ítalo Marcos Nunes de.
 Efeito de superfície nas propriedades térmicas e dinâmicas de filmes de cristais líquidos esméticos / Ítalo Marcos Nunes de Oliveira. – Maceió, 2007.
 v, 160 f. : il. tabs., graf.
- Orientador: Marcelo Leite Lyra.
 Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2007.
- Bibliografia: f. 152-160.
1. Espalhamento – (Física). 2. Cristais líquidos. 3. Força de longo alcance.
 3. Dinâmica de relaxação. 4. Cristais líquidos – Transição de fase. I. Título.

CDU: 539.22



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL. Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

*"Efeitos de superfície nas propriedades térmicas e dinâmicas
de filmes de cristais líquidos esméticos"*


por

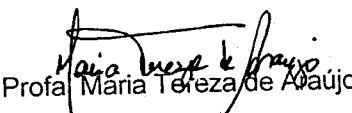
Ítalo Marcos Nunes de Oliveira

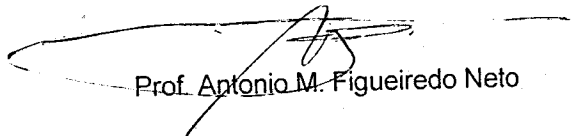
A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Tereza de Araújo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Antonio M. Figueiredo Neto, do Departamento de Física da Universidade de São Paulo e Fernando Moraes, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, consideram o candidato aprovado com grau **"A – Com louvor"**.

Maceió, 03 de agosto de 2007


Prof. Marcelo Leite Lyra


Prof. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura


Prof. Maria Tereza de Araújo


Prof. Antonio M. Figueiredo Neto


Prof. Fernando Moraes

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por este momento.

Agradeço especialmente a meus pais e familiares que me deram todo apoio para a realização de meus sonhos. Agradeço a todos os professores pelo conhecimento que me foi transmitido. Em particular, gostaria de agradecer aos professores Evandro Gouveia, Kléber Serra, Solange Bessa, Roberto Jorge Vasconcelos, Héber Cruz, José Carlos Cressoni e Jenner Bastos, que foram os responsáveis pela minha formação no Instituto de Física. Em especial, gostaria de agradecer à professora Maria Tereza de Araújo por ter me persuadido a ingressar na carreira de físico e ao professor Marcelo Leite Lyra pela orientação, paciência e amizade. Agradeço ao professor Samuel Sprunt e ao colega Sunil Sharma pelo suporte durante a minha estadia na Kent State University.

Agradeço a meus colegas do Instituto que me auxiliaram nesta caminhada. Em especial agradeço aos amigos Francisco Fidélis, Iram Gléria, Thiago Bento, Rafael Duarte, Taisa Bibiano, Samuel Albuquerque, Itamar Vidal, César Nascimento, Francisco Rêgo Filho, Marcelo Felisberto, Pasquale Fulvio, Joanna Jórka, Ana Paula Praxedes e Askery Canabarro. Agradeço a Rosa Carolina Carvalho pela alegria, companheirismo e carinho durante estes anos.

Agradeço à Capes, Fapeal e CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço ao programa PDEE pelo auxílio financeiro durante o meu estágio de doutoramento no exterior.

Resumo

As propriedades térmicas e dinâmicas de filmes de cristais líquidos na fase esmética são extremamente dependentes das condições de contorno e da presença de campos externos. Utilizando diferentes modelagens teóricas e a técnica de espectroscopia de fotocorrelação, estudamos como as condições de contorno e a presença de um campo externo afetam a dinâmica de relaxação, a energia de interação induzida por flutuações e as transições de fase envolvendo a fase esmética.

Utilizando uma extensão para o modelo de McMillan, estudamos como o ancoramento homeotrópico estabiliza a ordem esmética acima da temperatura de transição do sistema. Em particular, determinamos como a temperatura de transição depende da intensidade do ancoramento superficial e da espessura do filme. Identificamos um ancoramento característico para o qual a temperatura de transição independe da espessura. Para ancoramentos fortes, observamos que a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme segue aproximadamente uma lei de potência, em concordância com uma série de resultados experimentais existentes na literatura.

Baseado em uma teoria funcional Gaussiana para o funcional energia livre, investigamos também como a força induzida por flutuações esméticas depende do perfil dos parâmetros de ordem nemático e esmético. Nas proximidades da transição nemática-esmética, nossos resultados indicam que a força de Casimir térmica cresce significativamente, podendo ser mais relevante que a força de van der Waals usual. Em temperaturas onde a fase esmética é bem estabelecida, investigamos como a competição entre a ordem superficial e a ordem induzida por um campo externo se reflete nas características da força de Casimir. Obtivemos que, para filmes com ancoramentos superficiais assimétricos, a força de Casimir térmica obedece a uma lei de estados correspondentes e pode mudar sua natureza de atrativa para repulsiva através de variações de um campo externo. Discutimos como este comportamento pode influenciar as transições de umedecimento da fase esmética.

No que diz respeito às propriedades dinâmicas, investigamos como operadores de superfície modificam a dinâmica de relaxação de filmes na fase hexática-B. Em particular estudamos como um campo de ordenamento superficial modifica a taxa de amortecimento dos modos orientacionais do sistema. Num regime puramente difusivo, nós demonstramos que uma ordem superficial com o vetor diretor não paralelo à direção normal das camadas faz com que os modos de relaxação tornem-se não-hidrodinâmicos. No regime viscoso, sempre existirão modos hidrodinâmicos e a dinâmica de relaxação é sempre lenta. Entretanto, os modos normais podem apresentar um decaimento oscilatório.

Por fim, usamos a técnica de espectroscopia de fotocorrelação para investigar as propriedades dinâmicas de filmes livremente suspensos nas proximidades da transição esmética-A - cristal-B. Observamos que os dados experimentais indicam a existência de um modo não-hidrodinâmico e medimos a dependência da taxa de relaxação com a temperatura. Propusemos um modelo que incorpora a influência do gradiente do campo de velocidades que reproduz qualitativamente as observações experimentais.

Abstract

The thermal and dynamical properties of free-standing films are strongly dependent on the boundary conditions and the presence of an external field. Using distinct theoretical models and the dynamic light scattering experimental setup, we study the surface and external field effects on the relaxation dynamics, fluctuation-induced interaction energy, and phase transitions of smectic films.

Using an extended McMillan model, we study as a homeotropic anchoring stabilizes the smectic order above the bulk transition temperature of the system. In particular, we determine as the transition temperature depends on the surface ordering and film thickness. We identify a characteristic anchoring for which the transition temperature does not depend on the film thickness. For strong surface ordering, we observe that the transition temperature presents a power law scaling behavior with the film thickness, in agreement with a series of existing experimental results in the literature.

Within a Gaussian functional approximation, we also investigate how the fluctuation-induced interaction force depends on the nematic and smectic order parameter profiles. Close to nematic-smectic phase transition, our results indicate that the thermal Casimir force has a significant enhancement which reinforces the predominance of the fluctuation-induced interaction as compared to standard van der Waals interaction in thin smectic films. In temperatures where the smectic phase is well established, we investigate how the interplay of the surface order and the external field induced order affect the Casimir-like force. For asymmetrically anchored films, the fluctuation-induced interaction energy obeys a law of corresponding states and can change its nature from attractive to repulsive through variations of an external field. We discuss the possible relevance of this field effect in smectic wetting transitions.

With concern to the dynamical properties, we investigate how surface operators modify the relaxation dynamics of hexatic-B liquid crystal films. In particular, we study how a surface ordering field modifies the damping rate of the orientational modes in the system. In a purely diffusive regime, we demonstrate that a surface tilted order drives the slowest relaxation mode from hydrodynamical to non-hydrodynamical character. In the viscous regime, the hydrodynamical character of the slowest relaxation mode persists even for a surface tilted order. However, the normal modes develop an oscillatory-exponential relaxation.

Finally, we use the photon correlation spectroscopy technique to investigate the dynamic properties of free-standing films close to smectic-A - crystal-B transition. We observe that the experimental data indicate the existence of a non-hydrodynamic mode

and measure the temperature dependence of the damping rate. We considered a simplified model that incorporates the gradient velocity field effects which reproduces qualitatively the experimental measurements.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Folha de rosto | i |
| Agradecimentos | ii |
| Resumo | iii |
| Abstract | v |
| 1 Fenomenologia dos Cristais Líquidos | 4 |
| 1.1 Introdução | 4 |
| 1.2 Unidades Fundamentais | 6 |
| 1.2.1 Termotrópicos | 7 |
| 1.2.2 Liotrópicos | 11 |
| 1.2.3 Polímeros | 13 |
| 1.3 Fases Líquido-Cristalinas | 14 |
| 1.3.1 Nemáticos e Colestéricos | 14 |
| 1.3.2 Esméticos | 17 |
| 1.4 Transições de Fase Envolvendo a Fase Esmética | 26 |
| 1.4.1 Transição Nemática - Esmética-A | 26 |
| 1.4.2 Transição Isotrópica - Esmética-A | 27 |
| 1.4.3 Transição Esmética-A - Hexática-B | 30 |
| 1.5 Objetivos do Trabalho | 31 |
| 2 Teoria de Campo Médio para Filmes Esméticos Livremente Suspensos | 33 |
| 2.1 Introdução | 33 |
| 2.2 Transições de Fase e Fenômenos Críticos - Uma breve revisão | 34 |
| 2.2.1 Parâmetro de Ordem | 34 |
| 2.2.2 Teoria Fenomenológica de Ginzburg-Landau | 36 |
| 2.2.3 Expoentes Críticos | 40 |
| 2.2.4 Teoria de Landau-de Gennes | 42 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 2.3 | Modelo de McMillan | 43 |
| 2.4 | Efeitos de Superfície e Extensão do Modelo de McMillan | 47 |
| 2.4.1 | Modelo de McMillan - Mirantsev | 48 |
| 2.5 | Transição Esmética-A - Isotrópica: Resultados | 51 |
| 3 | Efeito Casimir em Filmes Livrementemente Suspensos na Fase Esmética-A | 61 |
| 3.1 | Introdução | 61 |
| 3.2 | Energia Livre na Fase Esmética-A | 63 |
| 3.2.1 | Termos de Superfície | 66 |
| 3.2.2 | Campos Externos | 68 |
| 3.3 | Efeito Casimir Térmico | 72 |
| 3.3.1 | Regime Discreto | 72 |
| 3.3.2 | Regime Contínuo | 75 |
| 3.4 | Força de Casimir - Resultados | 83 |
| 3.4.1 | Efeitos de Campos Externos | 84 |
| 3.4.2 | Transição Nemática - Esmética -A | 89 |
| 4 | Efeitos de Superfície na Dinâmica de Relaxação da ordem orientacional em filmes Hexáticos-B | 98 |
| 4.1 | Introdução | 98 |
| 4.2 | Energia Livre da Fase Hexática B | 100 |
| 4.2.1 | Efeitos de Superfície | 101 |
| 4.3 | Teoria Hidrodinâmica Linearizada | 104 |
| 4.3.1 | Modelo Proposto | 106 |
| 4.3.2 | Relaxação Difusiva | 107 |
| 4.3.3 | Relaxação Viscosa | 108 |
| 4.4 | Dinâmica de Relaxação - Resultados | 110 |
| 4.4.1 | Relaxação Difusiva | 110 |
| 4.4.2 | Relaxação Viscosa | 115 |
| 5 | Espectroscopia de Fotocorrelação em Filmes Livrementemente Suspensos na Fase Esmética | 121 |
| 5.1 | Introdução | 121 |
| 5.2 | Fundamentação Teórica | 122 |
| 5.2.1 | Experimento de Fotocorrelação | 124 |
| 5.3 | Dinâmica de Relaxação nas Fases Esmética-A e Cristalina-B | 126 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.3.1 | Fase Esmética-A - modelo contínuo | 127 |
| 5.3.2 | Fase Cristalina-B | 130 |
| 5.3.3 | Condições de Contorno | 131 |
| 5.3.4 | Fator de estrutura | 133 |
| 5.4 | Procedimento Experimental | 134 |
| 5.4.1 | Preparo da Amostra | 134 |
| 5.4.2 | Aparato Experimental | 135 |
| 5.5 | Resultados Experimentais | 136 |
| 5.5.1 | Modo Adicional | 142 |
| 6 | Conclusão | 147 |
| | Referências | 151 |

Capítulo 1

Fenomenologia dos Cristais Líquidos

1.1 Introdução

Durante o último século, diversas investigações foram desenvolvidas com o objetivo de compreender como o estado de agregação de átomos e moléculas determina as propriedades de diferentes sistemas físicos. Dentro deste contexto, áreas como a Mecânica Estatística e as Ópticas Linear e Não-Linear têm desempenhado um papel de destaque, uma vez que se dispõem a explicar como as propriedades mecânicas, eletrônicas, óticas e termodinâmicas da matéria dependem do comportamento coletivo de átomos e moléculas. Além de contribuir para o desenvolvimento da física em seu nível mais elementar, os resultados obtidos por estas áreas têm contribuído diretamente para o desenvolvimento de novas tecnologias.

É de senso comum que, em geral, a matéria apresenta três estados de agregação distintos: estado sólido, líquido e gasoso. Cada uma destas fases possui propriedades físicas que refletem a interação e a organização de suas partículas constituintes. Nos sólidos cristalinos, as partículas mantêm-se regularmente organizadas, com os centros de gravidade das moléculas ou átomos localizados em redes periódicas tridimensionais. Desta forma, a fase sólida caracteriza-se pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance, combinada a uma ordem translacional de longo alcance. Como resultado, as propriedades físicas destes sistemas são uma função espacial periódica, como por exemplo, a densidade de elétrons na amostra. Na fase líquida isotrópica, as moléculas não apresentam nenhum tipo de organização molecular e estão constantemente se difundindo através da amostra. Consequentemente, as propriedades físicas destes sistemas independem do ponto de

observação na ausência de condições de contorno.

Diferente da maioria dos materiais, alguns compostos orgânicos apresentam estados de agregação com propriedades físicas intermediárias entre as observadas na fase cristalina e na fase líquida isotrópica. Estes estados de agregação são chamados de cristais líquidos e têm como característica marcante a presença de algum grau de anisotropia em sua organização molecular. Tal anisotropia está associada à estrutura molecular dos compostos, de forma que os cristais líquidos possuem propriedades óticas e mecânicas características da fase sólida cristalina. Contudo, as moléculas podem se difundir ao longo da amostra em pelo menos uma dimensão espacial, fazendo com que cristais líquidos escoem de maneira similar aos líquidos isotrópicos. Formalmente, cristais líquidos são definidos como sistemas fluidos que apresentam propriedades anisotrópicas associadas a algum tipo de organização molecular. Desta maneira, cristais líquidos desempenham um papel fundamental na compreensão de como a dimensionalidade do sistema determina suas propriedades físicas.

Desde a descoberta das mesofases em certos compostos orgânicos, diferentes tipos de cristais líquidos têm sido observados. De forma geral, os cristais líquidos são classificados segundo o tipo de ordenamento apresentado por suas moléculas constituintes. Dentre a grande variedade de mesofases, podemos destacar duas grandes classes: nemáticos e esméticos. Os cristais líquidos nemáticos caracterizam-se pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance das moléculas, porém com uma ordem translacional de curto alcance. Os cristais líquidos esméticos são caracterizados pela existência de uma ordem translacional unidimensional de quase longo alcance. O termo “quase longo alcance” está associado à divergência logarítmica das flutuações na ordem esmética com a espessura da amostra. A fase esmética possui diferentes subclasses, que são divididas a partir das correlações na ordem orientacional e posicional das moléculas. As propriedades das fases nemática e esmética serão abordadas com maiores detalhes nas próximas seções.

Neste capítulo, faremos uma breve revisão da fenomenologia dos cristais líquidos. Nas primeiras seções, será abordado como a estrutura molecular determina as propriedades e sequência de fases apresentadas pelos compostos líquido-cristalinos. Além disso, serão descritas as principais propriedades das fases nemática e esmética, tais como ordenamento molecular, anisotropia dielétrica, viscosidade e propriedades óticas. Em particular, será discutida a capacidade de formação de filmes livremente suspensos na fase esmética. Abordaremos ainda as principais transições de fase envolvendo a fase esmética e sua relação com efeitos de superfície e efeitos de tamanho finito. Por fim, faremos um breve resumo dos problemas abordados nos próximos capítulos.

1.2 Unidades Fundamentais

As primeiras observações sobre o comportamento líquido cristalino foram feitas por volta de 1850 pelo químico alemão W. Heintz em gorduras de origem natural. Ele observou a aparente existência de dois pontos de fusão parciais nestes materiais, separados por um intervalo de 10°C [1]. No final do século XIX, Friedrich Reinitzer [2] e Otto Lehmann [3] obtiveram resultados semelhantes em compostos derivados do colesterol e propuseram que o fenômeno estaria associado a um novo estado de agregação da matéria. A partir de então, foram feitas observações sobre o comportamento líquido-cristalino em diversos compostos e sob diferentes condições físicas.

Os compostos capazes de formar mesofases apresentam estruturas moleculares bem diversificadas, tendo em comum apenas o fato de serem anisotrópicas [4]. Em geral, as propriedades anisotrópicas são definidas a partir de um eixo que representa a assimetria das moléculas. Esta assimetria nas moléculas pode conferir-lhes uma forma semelhante a de uma barra ou a de um disco. As moléculas em forma de barra são chamadas de calamíticas, enquanto aquelas em forma de disco são chamadas de discóides. Há ainda casos em que a observação de mesofases está associada a diferença de solubilidade apresentada por diferentes partes da molécula.

A transição de fase para o estado líquido cristalino pode ocorrer por meio de variações na temperatura da amostra e/ou por meio de variações na concentração de misturas formadas por compostos anfifílicos em solventes polares ou apolares. Os compostos que apresentam mesofases a partir de variações de temperatura são chamados de termotrópicos e são importantes em diversos dispositivos tecnológicos tais como mostradores digitais e lentes com foco ajustável [5]. Os materiais que apresentam o estado líquido-cristalino a partir de variações de concentração e temperatura são chamados de liotrópicos [6], sendo de grande relevância para a compreensão de diversos fenômenos biológicos. As fases líquido-cristalinas podem ainda ser observadas em sistemas formados por dispersões coloidais de macromoléculas ou em sistemas poliméricos dopados com compostos termotrópicos. Nestes casos, estes sistemas são chamados de cristais líquidos poliméricos. Nas próximas seções, serão discutidas as principais características dos compostos termotrópicos, liotrópicos e poliméricos.

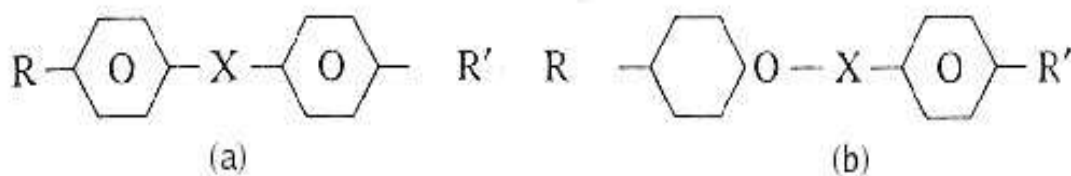


Figura 1.1: Estrutura molecular típica dos compostos termotrópicos calamíticos. a) Moléculas formadas por dois anéis benzênicos. b) Um dos anéis é substituído por um ciclohexano. Aqui R representa as cadeias alifáticas, R' representa o grupo terminal e X é a cadeia de ligação que une as duas estruturas cíclicas.

1.2.1 Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados segundo a forma de sua estrutura molecular. Em particular, um composto formado por moléculas calamíticas apresenta mesofases distintas das observadas em um composto formado por moléculas discóides. A seguir, discutiremos as principais propriedades destes dois tipos de moléculas.

Compostos Calamíticos

A maior parte dos cristais líquidos termotrópicos é constituída de moléculas que se assemelham a barras. Em geral, a estrutura química destes materiais pode ser representada como mostra a Fig. 1.1. Aqui **R** é chamado de cadeia lateral, **R'** é chamado de grupo terminal e **X** é chamado de cadeia de ligação. As moléculas possuem dois ou mais grupos cíclicos que podem ser aromáticos ou não. Cada uma destas partes desempenha um papel importante para as propriedades das fases líquido-cristalinas.

A cadeia lateral é uma cadeia orgânica aberta e alifática que pode ser polar ou apolar. Em geral, os radicais alquila (C_nH_{2n+1}), *alkoxy* ($C_nH_{2n+1}O$), alquenila (C_nH_{2n-1}) e *alkenyloxy* ($C_nH_{2n-1}O$) são usados como cadeia lateral [7]. A temperatura de transição e a variedade de mesofases apresentada por um dado composto estão diretamente relacionadas ao comprimento e a flexibilidade da cadeia lateral. Cadeias com poucos carbonos tendem a favorecer a fase nemática enquanto cadeias mais longas favorecem a fase esméctica [8]. Um exemplo disto é a série homóloga *nCB* (cianobifenil). Para $3 \leq n \leq 7$, os compostos apresentam apenas a fase nemática, com a temperatura de transição sólido-nemático

diminuindo a medida que n cresce. Para $n = 8$ e $n = 9$, duas mesofases (esmética e nemática) podem ser observadas, mas o intervalo de temperatura onde a fase nemática é observada diminui na medida que n cresce. Para $n \geq 10$, apenas a fase esmética passa a ser observada nestes compostos [9].

Os grupos cíclicos determinam as propriedades eletromagnéticas dos compostos. Em geral, os anéis podem ser saturados, aromáticos ou uma combinação dos dois. A principal diferença entre essas duas variedades de anéis é que grupos cíclicos saturados contêm apenas elétrons do tipo σ enquanto anéis aromáticos possuem 6 elétrons do tipo π . Desta forma, anéis saturados e aromáticos contribuem de formas distintas para propriedades como viscosidade, índices de refração e temperatura de transição. Além disso, a existência de elétrons do tipo π nas moléculas possibilita a observação de transporte eletrônico intrínseco na fase esmética [10].

A cadeia de ligação **X** desempenha um papel fundamental para a estrutura molecular de compostos líquido-cristalinos, uma vez que é responsável por manter a forma alongada da molécula. Diferentes grupos orgânicos podem ser usados como cadeia de ligação, tais como grupos saturados, ésteres e grupos insaturados contendo ligações duplas ou triplas. A tabela 1.1 mostra alguns dos grupos orgânicos utilizados como cadeia de ligação [11]. Cadeias de ligação contendo ligações duplas e triplas aumentam a superposição entre as funções de onda das nuvens eletrônicas dos anéis benzênicos. Como resultado, transições eletrônicas podem ocorrer para comprimentos de onda em torno de 300 nm.

O grupo terminal **R'** contribui para anisotropia dielétrica dos cristais líquidos. Vários grupos polares e apolares são utilizados, tais como os grupos alquila, alcenila, ciano, isocianato e haletos. Compostos com um grupo terminal apolar ou fracamente polar apresentam uma anisotropia dielétrica fraca ($\Delta\epsilon \sim 1$) enquanto compostos com um grupo terminal fortemente polar apresentam uma anisotropia dielétrica alta ($\Delta\epsilon \sim 20$) [7, 8]. Vale salientar que grupos terminais contendo elétrons do tipo π tendem a deslocar a banda de absorção dos compostos para maiores comprimentos de onda (red shift), uma vez que aumentam o comprimento de conjugação das funções de onda. Por outro lado, grupos terminais contendo halogênios tendem a deslocar a banda de absorção do composto para a região de pequenos comprimentos de onda (blue shift), devido à forte eletronegatividade desta família de átomos.

Como a principal banda de absorção de cristais líquidos termotrópicos está na região do ultravioleta, veremos no capítulo 5 que é possível utilizar radiação laser com comprimentos de onda na região do visível para investigar as propriedades ópticas e hidrodinâmicas das fases líquido-cristalinas. Em particular, utilizando técnicas como espec-

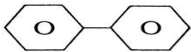

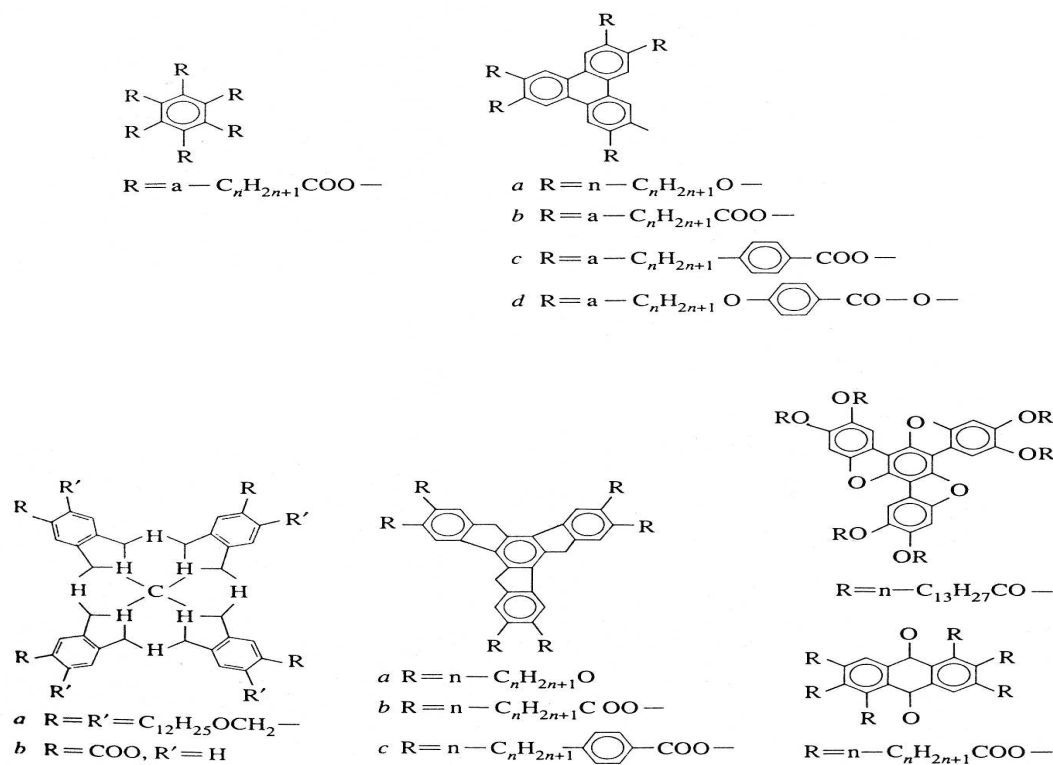
| $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}' \text{ or } \text{R} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{O} - \text{X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}'$ | | |
|---|--|-----------------------------|
| R | X | R' |
| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} -$ |  (biphenyl) | R |
| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{O} -$ | $-\text{CH}=\text{N}-$ | $-\text{C}\equiv\text{N}$ |
| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{COO} -$ | $-\text{COO} -$ | $-\text{Cl}$ |
| $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{O COO} -$ |  | $-\text{Br}$ $-\text{F}$ |
| | $-\text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} -$ | $-\text{NO}_2$ |
| | $-\text{CH}=\text{CX}-$ | |
| | $-\text{C}\equiv\text{C}-$ | |
| | $-\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} -$ | |
| | $-\text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OOC} -$ | |

Tabela 1.1: Tipos de radicais **R**, **R'** e **X** [11]

troscopia de fotocorrelação e técnica de varredura \mathcal{Z} , é possível determinar propriedades como viscosidade, tensão superficial e índice de refração não-linear [12, 13]

Tabela 1.2: Alguns tipos de núcleos e de radicais \mathbf{R} de cristais líquidos discóides [11].

Compostos Discóides

Descobertos apenas em 1977, cristais líquidos termotrópicos discóides formam dois tipos de fase líquido-cristalina : a fase nemática e a fase colunar. Basicamente, as moléculas discóides são constituídas por um núcleo plano e rígido. Em geral, o núcleo é formado por vários anéis aromáticos fortemente ligados de forma a manter a estrutura nuclear plana. Ligado ao núcleo, há um conjunto de cadeias alifáticas que desempenham um papel similar ao da cadeia lateral em compostos calamíticos. A tabela 1.2 mostra alguns tipos de núcleos e os tipos mais frequentes de radicais \mathbf{R} .

Nos compostos discóides, a fase nemática é obtida a partir do alinhamento médio do eixo perpendicular ao plano do núcleo molecular. A fase colunar consiste de moléculas discóides empilhadas umas sobre as outras, formando colunas que tendem a manter arranjos hexagonais, retangulares ou inclinados. Neste trabalho não abordaremos as propri-

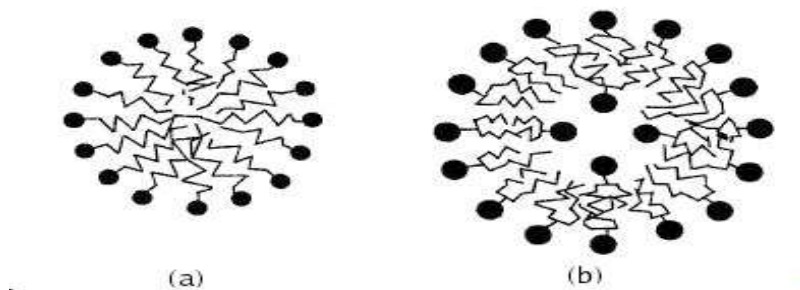


Figura 1.2: a) micelas. b) vesículas

edades macroscópicas de cristais líquidos colunares.

Devido a rica fenomenologia das fases líquido-cristalinas, cristais líquidos termotrópicos têm sido extensivamente estudados. Em particular, é possível observar uma série de fenômenos associados às transições de fase, tais como efeitos de baixa dimensionalidade, anomalias na capacidade calorífica e diferença entre as temperaturas de transição de fase no centro e na superfície da amostra [14, 15, 16, 17, 18, 19]. Alguns destes fenômenos serão discutidos na seção 1.4.

1.2.2 Liotrópicos

Diferentemente dos termotrópicos, cristais líquidos liotrópicos são formados por misturas constituídas por dois ou mais componentes. As fases líquido-cristalinas são obtidas a partir da variação da concentração de uma das substâncias na dispersão e por variações na temperatura da amostra [6]. Um exemplo é a observação de um estado líquido-cristalino a partir da diluição adequada de octanoato de potássio em água.

A característica básica dos cristais líquidos liotrópicos é o fato de que um de seus componentes é formado por moléculas anfifílicas. Estas moléculas possuem um grupo hidrofóbico em uma de suas extremidades e um grupo hidrofílico na extremidade oposta [4]. Mais especificamente, a molécula é composta de uma cabeça polar ligada a uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos. Bons exemplos de cristais líquidos liotrópicos são os surfactantes, os fosfolípídeos e os polipeptídeos sintéticos.

Quando estão em um ambiente polar, as caudas hidrofóbicas das moléculas tendem a se agrupar, expondo a cabeça polar para o solvente, como mostra a figura 1.2. Este tipo de estrutura é chamada de micela para os sabões e de vesícula para os fosfolípídeos.

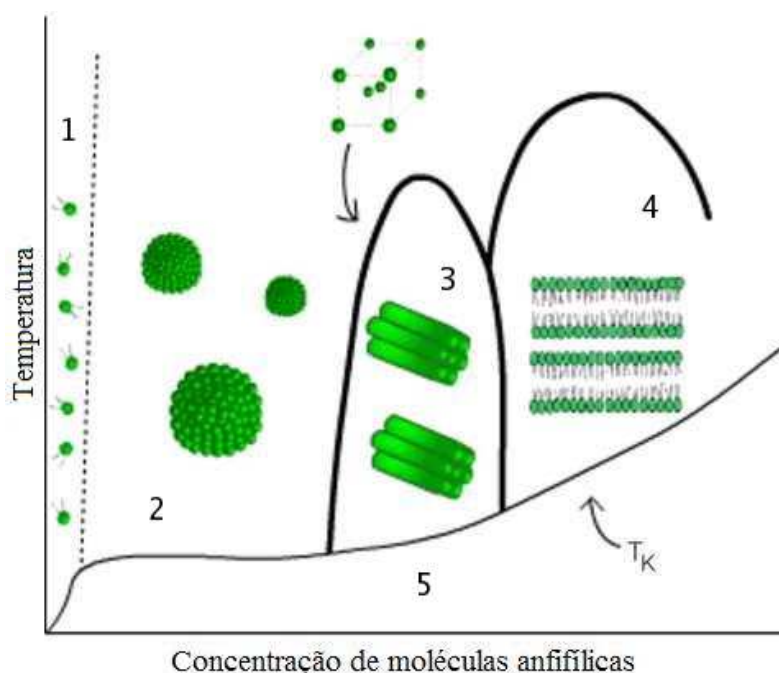


Figura 1.3: Diagrama de fases para o sistema água e sabão. (1) Para baixas concentrações é possível observar moléculas de sabão dispersas na água. (2) Quando a concentração aumenta, observa-se a formação de micelas esféricas. (3) Para grandes concentrações, observa-se a formação de micelas cilíndricas e (4) de estruturas lamelares. Contudo, cada uma destas estruturas é observada apenas para temperaturas acima da temperatura Kraft, T_K .

Variando a concentração do composto anfifílico, é possível obter outras estruturas mais complexas, como mostra a figura 1.3. Em condições específicas de temperatura e concentração, é possível obter três tipos de estruturas: estrutura micelar, agregados cilíndricos e estruturas bicontínuas ou lamelares. A partir destas estruturas é possível observar diferentes mesofases, tais como fases nemática calamíticas e discóides, fase nemática biaxial, fase colestérica, fase hexagonal e fase lamelar [20, 21].

Cristais líquidos liotrópicos são abundantes na natureza, uma vez que podem ser encontrados em diversos sistemas biológicos. Entretanto sua estrutura é extremamente complexa e ainda não foi completamente elucidada [6]. Nesta tese voltaremos nossa atenção para os cristais líquidos termotrópicos.

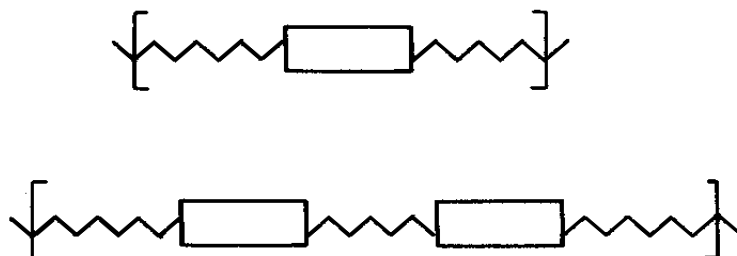


Figura 1.4: Polímeros de cadeia principal.

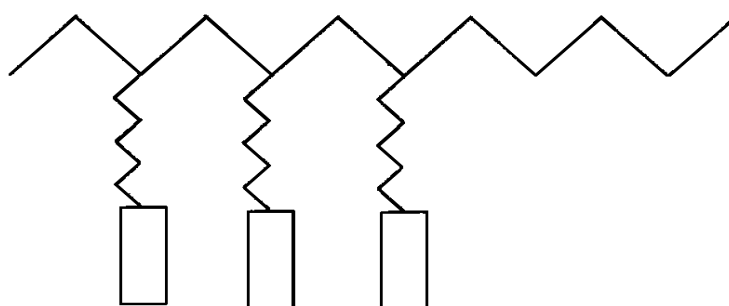


Figura 1.5: Polímeros de cadeia lateral.

1.2.3 Polímeros

Na última seção apresentamos o fato de que é possível observar mesofases em sistemas compostos de macromoléculas em solução. No entanto é possível obter mesofases em sistemas formados por macromoléculas poliméricas por meio de outros processos [22].

A flexibilidade de uma cadeia polimérica depende dos vínculos em sua estrutura, determinados pela constituição química dos monômeros. Com isso, é possível encontrar cadeias poliméricas bastante flexíveis e outras com estrutura rígida, semelhante a uma barra [23]. Diferentemente dos materiais termotrópicos, onde a forma e a rigidez das moléculas favorecem interações intermoleculares anisotrópicas, polímeros de cadeia rígida não originam mesofases. Devido a sua rigidez, a estrutura polimérica tende a sofrer rupturas a medida que temperatura aumenta, dificultando assim a formação de fases líquido-cristalinas. Entretanto, é possível reduzir a sensibilidade térmica destes materiais por

meio da inserção de partes flexíveis nas macromoléculas, conferindo-lhes assim o perfil de materiais termotrópicos [11]. Há dois tipos principais de cristais líquidos poliméricos. O primeiro é chamado de polímero de cadeia principal e consiste em moléculas mesogênicas com baixa densidade molar utilizadas como monômeros, tornando a cadeia mais flexível, como mostra a figura 1.4. Neste caso, o fator determinante para a formação de mesofases é a rigidez da estrutura polimérica como um todo. O segundo tipo é chamado de polímero de cadeia lateral e consiste em radicais mesogênicos inseridos lateralmente na cadeia principal polimérica, como mostra a figura 1.5. Para polímeros de cadeia lateral, o que determina a formação de mesofases é estrutura individual dos radicais, de forma a tornar a cadeia mais flexível [22, 23].

1.3 Fases Líquido-Cristalinas

Cristais líquidos termotrópicos apresentam diversas fases que podem ser classificadas a partir dos graus de liberdade translacional e orientacional das moléculas. Segundo a nomenclatura proposta por Friedel para compostos termotrópicos calamíticos [24], existem duas grandes classes de fases líquido-cristalinas: fase nemática e fase esméctica. Nesta seção serão apresentadas as propriedades macroscópicas destas classes de cristais líquidos.

1.3.1 Nemáticos e Colestéricos

A fase nemática uniaxial é o estado líquido-cristalino mais simples apresentado por compostos termotrópicos calamíticos. Nesta fase, as moléculas tendem a manter uma ordem orientacional de longo alcance, descrita por um vetor unitário \mathbf{n} , como mostra a figura 1.6. Como na fase líquida isotrópica, as moléculas estão constantemente se difundindo ao longo da amostra devido a ausência de qualquer ordem posicional nesta fase. Como resultado, compostos na fase nemática respondem a tensões de cisalhamento de forma similar aos fluidos convencionais [6]. Contudo, tais respostas são anisotrópicas, uma vez que dependem do ângulo entre a tensão de cisalhamento aplicada e o vetor diretor.

O alinhamento molecular é, em geral, arbitrário no espaço, sendo determinado pela presença de impurezas, campos externos ou efeitos de superfície [11, 6, 4, 25]. Na presença de substratos sólidos, amostras nemáticas podem apresentar dois tipos de ancoramentos: homeotrópico e planar homogêneo. No alinhamento homeotrópico, o vetor diretor \mathbf{n} é normal à superfície do substrato. Em geral, este tipo de alinhamento é obtido a partir

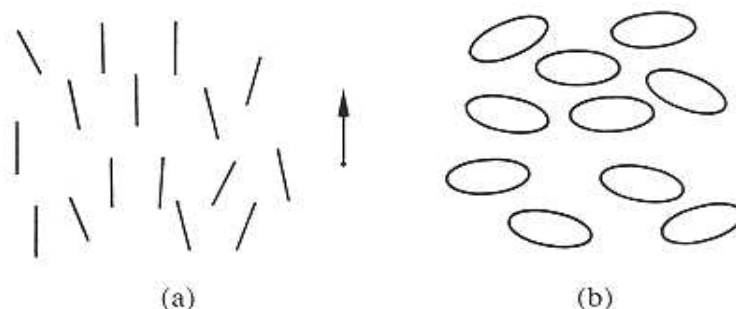


Figura 1.6: a) Nemáticos de moléculas calamíticas; b) nemáticos de moléculas discóides.

da deposição de surfactantes na superfície do substrato [6], de forma que as forças intermoleculares tendem a manter as moléculas nemáticas normais ao substrato [25]. No alinhamento planar homogêneo, o vetor diretor \mathbf{n} é paralelo à superfície do substrato. Este alinhamento pode ser obtido a partir de processos mecânicos, químicos ou fotoindutivos [8, 25, 26]. Longe de interfaces, a presença de um campo elétrico ou magnético externo pode induzir o alinhamento molecular na direção paralela ou perpendicular ao campo aplicado [27, 28], dependendo do sinal da anisotropia dielétrica ou diamagnética do material.

As propriedades físicas da fase nemática são descritas a partir do vetor diretor \mathbf{n} . As direções definidas por \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são indistinguíveis e as propriedades elásticas da fase nemática são descritas pelas deformações no diretor. No que diz respeito às propriedades óticas, a fase nemática é uniaxial óticamente, possuindo uma forte birrefringência. Na maioria dos compostos, a diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular a \mathbf{n} varia entre 0,2 – 0,3, dependendo da estrutura molecular do composto. Em particular, a principal contribuição para a birrefringência desta fase está associada às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [29]. Este tipo de transição exibe uma forte anisotropia, de forma que a molécula possui polarizabilidades diferentes na direção paralela e perpendicular a seu eixo molecular principal [7].

Outras propriedades eletromagnéticas são anisotrópicas na fase nemática, como a susceptibilidade diamagnética e a constante dielétrica. A magnitude e o sinal da anisotropia dielétrica dependem basicamente da estrutura molecular do composto. Em particular, o sinal da anisotropia dielétrica depende da anisotropia na polarizabilidade da molécula e do ângulo entre um possível momento de dipolo e o eixo molecular principal. Se este ângulo é próximo de 90° , a anisotropia dielétrica tende a ser negativa [8].

A anisotropia nas propriedades físicas é uma função da ordem orientacional das moléculas. Ela decresce à medida que a temperatura aumenta, indo a zero descontinuamente na transição nemática-isotrópica. Outras propriedades termodinâmicas como calor específico e compressibilidade isotérmica aumentam rapidamente quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição. A transição nemática-isotrópica é fracamente de primeira ordem, com um calor latente da ordem de 1 kJ/mol [11].

A fase nemática ocorre em materiais que não são opticamente ativos, ou seja, não deslocam o plano de polarização da luz. Porém, é possível observar a fase nemática em um sistema constituído por uma mistura racêmica. Substâncias opticamente ativas podem desviar o plano da luz polarizada para a direita ou para a esquerda em ângulos simétricos, sendo chamadas de antípodas dextróginas ou levóginas, respectivamente. Um sistema racêmico consiste numa mistura formada por partes iguais de antípodas dextróginas e levóginas.

Adicionando material opticamente ativo em um sistema na fase nemática, observa-se uma distorção helicoidal contínua no diretor, como mostra a figura 1.7. Uma distorção similar é encontrada em ésteres de colesterol. Por esta razão, a fase nemática formada por compostos opticamente ativos é chamada de fase colestérica.

Localmente, a fase colestérica possui propriedades muito similares às da fase nemática, com os centros de gravidade das moléculas exibindo ordem posicional de curto alcance, com as moléculas apresentando um alinhamento numa direção determinada por \mathbf{n} . Entretanto, \mathbf{n} não é constante no espaço, uma vez que varia ao longo do eixo da hélice z . A estrutura é periódica em torno do eixo z , com as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ sendo equivalentes. O passo da hélice é da ordem de 3000\AA , sendo muito maior que as dimensões moleculares. A energia da distorção helicoidal constitui uma diminuta parte da energia total associada com o alinhamento paralelo entre as moléculas, sendo da ordem de 0,001%. Isto explica porque a adição de pequenas quantidades de material opticamente ativo em sistemas nemáticos promove a distorção helicoidal no diretor. Como o passo da hélice é da ordem de 300 nm, é possível observar nestes sistemas reflexões de Bragg para comprimentos de onda da ordem de 600 nm [11, 6]. Recentemente, foram desenvolvidas técnicas experimentais que permitem variar a distorção helicoidal continuamente, de forma que o passo da hélice varia entre 320 nm e 380 nm. Desta maneira, observa-se uma banda de transmissão proibida na região do visível, que é de grande interesse no desenvolvimento de dispositivos fotônicos [30].

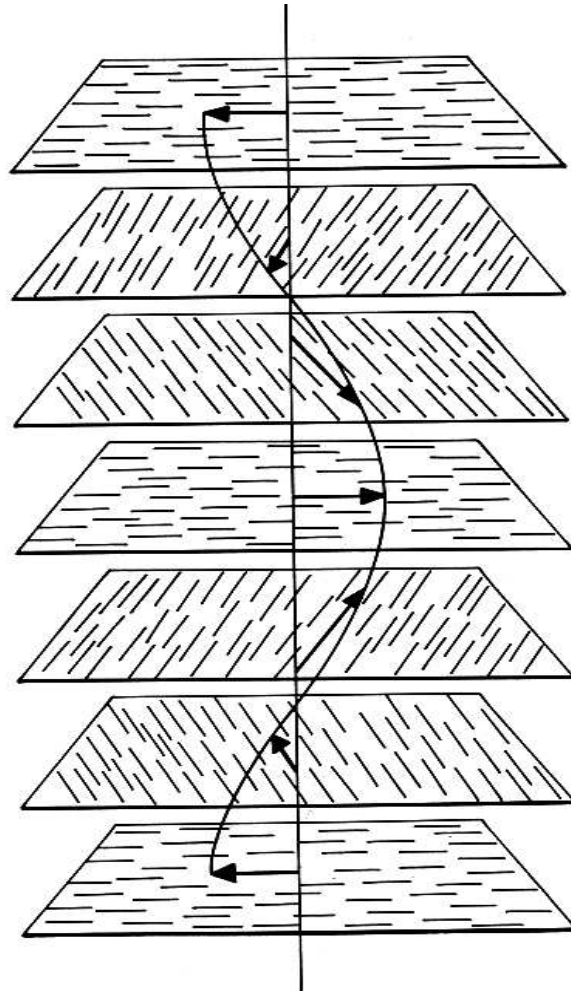


Figura 1.7: Representação da fase colestérica.

1.3.2 Esméticos

Cristais líquidos esméticos caracterizam-se por suas moléculas permanecerem dispostas em camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento d bem definido. A estratificação das moléculas em camadas determina a existência de uma ordem translacional unidimensional de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas. A palavra esmético (do grego $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$, que significa sabão) foi utilizada pela primeira vez por G. Friedel [24] em 1922 para batizar certos sistemas com propriedades

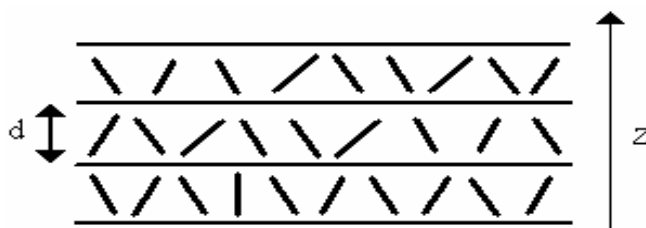


Figura 1.8: Estrutura da fase esmética-A

mecânicas típicas dos sabões.

As primeiras evidências da estrutura em camadas foram obtidas por E. Friedel [31] em 1925, através do uso de raios X. Entretanto, os primeiros trabalhos com o objetivo de classificar este tipo de cristais líquidos foram feitos por D. Vorlander [32], que identificou e classificou as diferentes fases esmélicas segundo a disposição molecular dentro das camadas. Existem diversos tipos de fases esmélicas, entretanto apenas três delas serão abordadas neste trabalho : fase esmética-A, fase hexática-B e fase esmética B.

Fase Esmética-A

A fase esmética-A foi a primeira mesofase esmética observada por G. Friedel e é aquela que apresenta a menor complexidade estrutural. A principal característica desta fase é que não existe nenhuma ordem posicional dentro das camadas esmélicas, de forma que cada camada constitui um líquido bidimensional. Na ausência de forças externas, o alinhamento molecular médio é perpendicular ao plano das camadas, como mostra a figura 1.8. Em geral, as moléculas podem se difundir através das camadas num processo chamado de permeação. Contudo, este é um processo lento comparado a qualquer outro modo hidrodinâmico, de forma que a densidade de moléculas em cada camada pode ser considerada constante [6, 11].

A espessura das camadas esmélicas depende da estrutura molecular do material. Como as moléculas mantêm-se em média perpendiculares ao plano das camadas, a espessura é determinada pelo comprimento da parte rígida da molécula (anéis + cadeia de ligação), da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal. Em geral, a espessura das camadas pode variar entre valores muito próximos ao comprimento molecular e até duas vezes este valor. Entretanto, cristais líquidos liotrópicos na fase esmética-A (fase lamelar) podem exibir uma periodicidade da ordem de milhares de angströms.

As propriedades elásticas da fase esmética são descritas por meio de uma função deslocamento $u(\mathbf{r})$, que mede o quanto as camadas se deslocam de suas posições de equilíbrio no ponto \mathbf{r} . Como cada camada constitui um líquido bidimensional, as camadas podem deslizar facilmente umas sobre as outras sem qualquer custo energético. A ausência de forças restauradoras ao movimento relativo entre as camadas está associada à inexistência de ordem posicional das moléculas. Desta maneira, ondulações na ordem esmética são desacopladas de qualquer movimento relativo (*shear*) entre camadas vizinhas [33]. Vale salientar, que a ausência de ordem posicional no plano das camadas faz com que as flutuações na ordem esmética apresentem uma divergência logarítmica com a espessura da amostra. Esta divergência é chamada de instabilidade de Landau-Peierls e caracteriza a ordem esmética como sendo de quase longo alcance [6, 11, 33].

No que diz respeito às propriedades ópticas, a fase esmética-A possui características similares às da fase nemática. Esta fase é opticamente uniaxial, com o eixo óptico sendo determinado pelo eixo normal ao plano das camadas z . Na ausência de efeitos de superfície, as direções z e $-z$ são equivalentes, apresentando uma invariância translacional contínua no plano das camadas. Esta simetria rotacional em torno do eixo z pode ser observada a partir do padrão de difração, como mostra a figura 1.9 [34]. A birefringência desta fase é similar à observada na fase nemática, com Δn variando em torno de $0,2 - 0,3$. Contudo, é possível observar grandes variações na birefringência associadas às flutuações no acoplamento entre a ordem orientacional e a ordem esmética, nas proximidades de transições de fase envolvendo a fase esmética-A [35, 36, 37].

A fase esmética pode ser obtida de duas formas distintas, que serão discutidas com detalhes na seção 1.4. Uma das formas consiste em destruir a ordem translacional no plano das camadas em sólidos cristalinos, num processo de fusão bidimensional (*melting*). A outra forma consiste em induzir termicamente a estratificação das moléculas em camadas, em fases menos organizadas, num processo de umedecimento (*wetting*) ou de congelamento (*freezing*). Uma rica fenomenologia é observada nestes processos, que podem exibir transições de fase com características bastante peculiares. Como a fase nemática, a fase esmética-A ocorre em materiais compostos de uma mistura racêmica ou em materiais que não são opticamente ativos. A presença de materiais opticamente ativos em sistemas na fase esmética-A induz a formação das chamadas fases esmélicas quirais, que não serão discutidas neste trabalho.



Figura 1.9: Padrão de difração da fase esmética-A [34]. O feixe incidente é perpendicular ao plano das camadas. O anel em torno da posição especular revela a invariância translacional no plano das camadas esmélicas.

Fase Hexática-B

Na segunda metade do século passado, o processo pelo qual a ordem cristalina desaparece durante a transição sólido-líquido ganhou grande destaque na comunidade acadêmica. Kosterlitz e Thouless propuseram que a destruição da ordem topológica em sólidos bidimensionais se daria por meio da dissociação de pares de defeitos ao longo da rede [38]. Este modelo havia sido utilizado com sucesso para descrever a superfluidade em sistemas bidimensionais, sendo chamado de teoria de derretimento induzido por defeitos (*theory of dislocation-mediated melting*). Contudo, Halperin e Nelson mostraram que, apesar da dissociação de defeitos topológicos de fato destruir a ordem posicional de longo alcance em redes cristalinas triangulares, tal dissociação não afetaria a ordem orientacional dos vínculos [39]. Desta maneira, uma fase líquido-cristalina emergiria nestes sistemas, sendo caracterizada pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance dos vínculos da rede e por uma ordem posicional de curto alcance. Devido à simetria hexagonal da rede, esta nova fase foi chamada de fase Hexática-B.

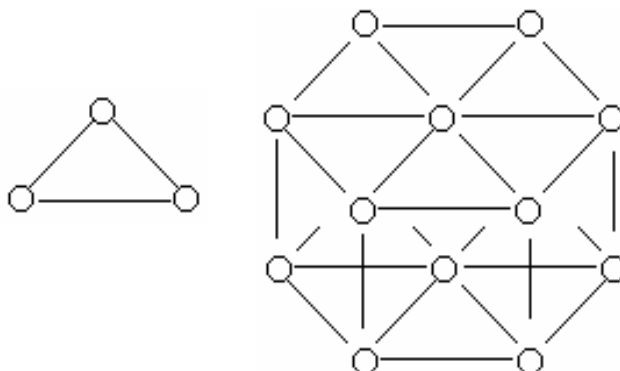


Figura 1.10: Estrutura da fase hexática-B

As primeiras evidências desta nova fase foram obtidas por Leadbetter e colaboradores em diversos compostos orgânicos que apresentavam outras mesofases[40]. Contudo, a existência da fase hexática só foi confirmada anos mais tarde por Pindak e colaboradores, a partir do padrão de difração de raios X do composto 65*OBC* [34, 41]. Desde então, a fase Hexática-B tem sido observada em diversos compostos e séries homólogas. A principal característica dos compostos que exibem esta fase é que eles apresentam um grupo terminal com uma estrutura alongada [14], com 3 ou mais carbonos.

Na fase hexática-B, as moléculas estão dispostas em camadas como na fase esmética-A, exibindo uma organização molecular bastante peculiar. Localmente, as moléculas estão distribuídas em malhas triangulares que formam uma rede hexagonal, como mostra a figura 1.10. Contudo, esta ordem posicional das moléculas dentro das camadas é de curto alcance, se estendendo sobre distâncias em torno de 100 Å. Isto pode ser observado a partir do padrão de difração, onde o anel com simetria azimutal característico da fase esmética-A é substituído por um padrão com seis faixas brilhantes, como mostra a figura 1.11 [34].

Há dois mecanismos de formação para a fase Hexática-B, que dependem se transição de fase ocorre no sentido de uma fase mais ordenada para uma menos ordenada, ou vice-versa. No primeiro caso, a fase hexática resulta da perda da ordem posicional de longo alcance por meio da dissociação dos defeitos, combinada à manutenção dos vínculos entre as camadas e da ordem orientacional de longo alcance da rede. No segundo caso, a fase hexática-B pode ser obtida a partir do resfriamento gradativo de filmes na fase esmética-A, de forma que o arranjo hexagonal de curto alcance e a ordem orientacional de longo alcance dos vínculos da rede possam emergir na amostra.

As propriedades óticas da fase hexática são similares as da fase esmética-A e



Figura 1.11: Padrão de difração da fase hexática-B [34]. A invariância translacional da fase esmética é trocada por um padrão com seis dobras.

nemática. Contudo, as propriedades mecânicas e termodinâmicas refletem a existência de uma ordem orientacional de longo alcance da rede no plano das camadas. Como exemplo, propriedades como calor específico e amortecimento do som apresentam características anômalas nas proximidades de transições de fase envolvendo a fase hexática-B [17, 42, 43, 44].

Fase Esmética-B: Cristal-B

A fase cristalina B é caracterizada pela existência de camadas regularmente organizadas, com as moléculas dispostas em redes hexagonais bidimensionais. Apesar da semelhança com a fase hexática-B, na fase cristalina-B as moléculas apresentam uma ordem posicional de longo alcance, em adição à ordem orientacional de longo alcance dos vínculos da rede.

Durante muito tempo, esta fase foi considerada como uma fase líquido-cristalina, sendo chamada de fase esmética-B por apresentar propriedades mecânicas similares às da fase esmética-A [6, 33]. Bigrneau e Litster propuseram que esta fase corresponderia ao



Figura 1.12: Padrão de difração da fase cristalina-B [44].

estado intermediário entre a fase cristalina e a fase líquida isotrópica previsto por Nelson e Halperin [45]. Contudo, Pindak e colaboradores observaram que esta fase apresentava uma ordem posicional de longo alcance, caracterizando assim uma estrutura cristalina tridimensional. O alinhamento molecular é normal ao plano das camadas, de forma que a fase é óticamente uniaxial.

O fato de apresentar propriedades mecânicas e óticas similares as da fase esméctica-A faz com que a fase cristalina B seja chamada de cristalina plástica B. Isto porque as deformações associadas ao movimento relativo entre as camadas possuem um baixo custo energético, sendo 3 ordens de magnitude menor do que o custo energético para deformações referentes à compressão ou dilatação das camadas [33]. Embora o custo energético associado ao movimento relativo entre as camadas seja baixo, deformações desta natureza (*shear*) não podem ser desacopladas de deformações associadas às ondulações nas camadas [46]. Isto faz com que as flutuações das camadas em torno de sua posição de equilíbrio sejam finitas para amostras com dimensões macroscópicas [11].

Filmes Livrementemente Suspensos

Cristais líquidos esmécticos possuem a propriedade característica de formar filmes semelhantes a bolhas de sabão. Estes filmes são chamados de filmes livremente suspensos (*free standing films*) pela ausência de substratos sólidos para estabilizar a amostra.

Originalmente, os filmes livremente suspensos foram observados por J. Perrin em cristais líquidos liotrópicos na fase lamelar, no início do século XX. A capacidade de cristais líquidos termotrópicos na fase esmética de formar filmes livremente suspensos foi descoberta por G. Friedel e utilizada como argumento para defender a estrutura em camadas desta fase [24]. Conceitualmente, os filmes esméticos livremente suspensos são descritos como camadas líquidas bidimensionais que tendem a manter um espaçamento bem definido, envoltas por um ambiente gasoso que ancora as superfícies dos filmes.

Existem diferentes técnicas para confeccionar filmes livremente suspensos. Em geral, a formação dos filmes consiste em depositar material na fase esmética em um plano que contém um orifício, que na maioria dos casos é circular. O material é então aquecido e espalhado sobre a região do orifício, como mostra a figura 1.13 [49]. O diâmetro do orifício varia entre 3 e 10 milímetros, dependendo da espessura do filme a ser produzido. Quanto maior a espessura do filme, menor deve ser o diâmetro do orifício. A espessura pode ter entre 2 (6 nm) e milhares de camadas moleculares (100 μm). Como as dimensões transversais do orifício são muito maiores que a espessura do filme, estes sistemas se tornam ideais para o estudo de efeitos de baixa dimensionalidade.

Um aspecto importante dos filmes é que, semelhantemente às bolhas de sabão, os efeitos gravitacionais são desprezíveis quando comparados às forças elásticas intrínsecas. A estabilidade dos filmes se deve à tensão superficial que age na interface gás/filme. Ela mantém o filme praticamente plano, uma vez que age de forma a minimizar a área superficial. O valor da tensão está diretamente relacionado às interações moleculares próximas à superfície [49]. Trabalhos recentes mostraram que a tensão superficial depende muito pouco da espessura do filme e da temperatura. Em filmes finos, a tensão superficial cresce de forma não linear com a espessura, enquanto que para filmes espessos, esta dependência com a espessura mostra-se linear [50, 51]. Entretanto, estas variações na tensão superficial são muito pequenas (da ordem de 1%) e seus efeitos não parecem ser relevantes nos fenômenos abordados neste trabalho. Na maioria dos casos, a tensão superficial induz uma maior organização nas proximidades da superfície do que no centro do filme. Contudo, dependendo da estrutura molecular dos compostos, é possível observar uma maior organização no centro do filme do que nas superfícies. Estas duas situações caracterizam dois regimes de ancoramento superficial. O primeiro caso é chamado de regime de tensão superficial forte, enquanto o segundo é chamado de regime de tensão superficial fraca. Em cada um destes regimes, as propriedades termodinâmicas dos filmes estão diretamente associadas ao tipo de ancoramento superficial. Desta forma, filmes livremente suspensos constituem um ambiente interessante para investigação de efeitos de superfície [52, 53].

A espessura dos filmes livremente suspensos é medida a partir da reflexibilidade do

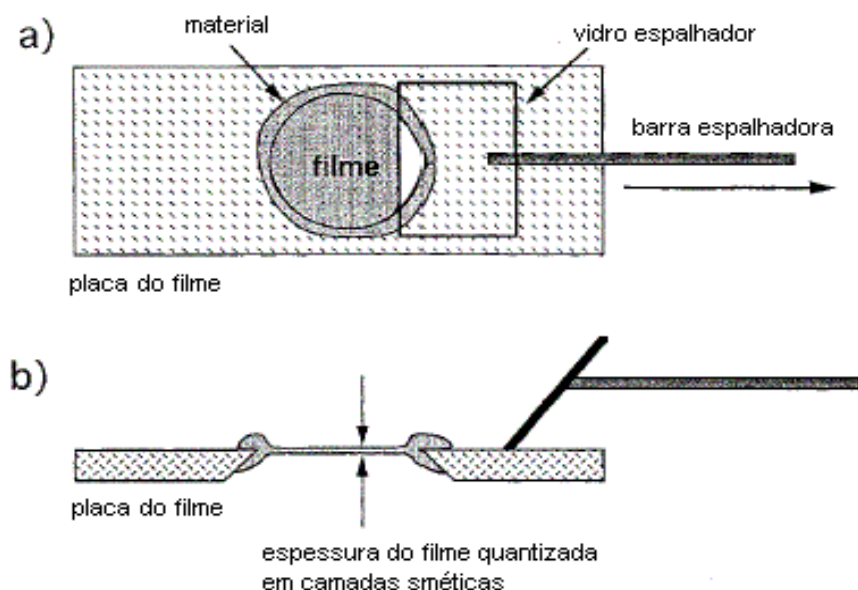


Figura 1.13: Filme livremente suspenso [49]. a) Vista superior do aparato enquanto o material é espalhado sobre o orifício. b) Vista superior do filme livremente suspenso.

material. A reflexibilidade destes sistemas é uma função da espessura, do índice de refração normal ao plano das camadas e do comprimento de onda da luz incidente [51]. A espessura dos filmes é controlada pelo aparato que mantém o material espalhado sobre o orifício. Este aparato determina qual a área transversal do filme. Nas bordas do orifício há material excedente formando um menisco, que serve como reservatório de material. Assim, quando a área do filme é aumentada ou diminuída por meio de trações ou relaxações exercidas pelo aparato, a espessura pode aumentar ou diminuir o quanto for necessário, permitindo obter filmes com diferentes espessuras [33].

Outra característica importante de filmes livremente suspensos é que a fase esméctica-A permanece estável a temperaturas acima da temperatura de transição da amostra. Este comportamento está associado aos efeitos de superfície e de flutuações nos filmes. Como veremos nas próximas seções, existe um conjunto de transições de fase observado apenas em filmes livremente suspensos.

1.4 Transições de Fase Envolvendo a Fase Esmética

Transições de fase envolvendo fases líquido-cristalinas têm sido extensivamente estudadas desde o seu descobrimento. As transições de fase nestes sistemas caracterizam-se por alguma mudança na simetria estrutural que corresponde a estágios intermediários da transição entre o estado sólido cristalino e o estado líquido isotrópico. Devido à rica fenomenologia apresentada por suas propriedades térmicas nas vizinhanças de uma transição de fase e pela diversidade de transições com características peculiares, sistemas líquido-cristalinos podem fornecer informações importantes para testar as teorias de transições de fase e fenômenos críticos. Nesta seção será feita uma abordagem qualitativa sobre algumas das transições de fase que envolvem a fase esmética-A. O objetivo é mostrar que o estudo de efeitos de flutuações e superfície em filmes livremente suspensos pode fornecer informações que ajudem a compreensão destes fenômenos.

1.4.1 Transição Nemática - Esmética-A

A transição de fase nemática - esmética-A tem sido um dos grandes desafios da mecânica estatística moderna. Basicamente, esta transição consiste na manutenção da ordem orientacional característica da fase nemática e na reorganização dos centros de gravidade das moléculas em planos igualmente espaçados que caracterizam a fase esmética-A [4, 11]. Desta forma, existem dois parâmetros de ordem que descrevem a transição, referentes à ordem orientacional de longo alcance e à ordem translacional unidimensional de quase longo alcance.

Durante as últimas décadas, foram desenvolvidas diversas técnicas experimentais a fim de caracterizar a transição nemática - esmética-A [4]. Um dos grandes desafios tem sido determinar a ordem da transição. Estudos teóricos têm previsto que a ordem da transição está relacionada com a diferença $T_{NI} - T_{NA}$, podendo ser de primeira ou de segunda ordem [11, 54]. Aqui T_{NA} é a temperatura da transição nemática-esmética-A e T_{NI} é a temperatura da transição nemática-líquida isotrópica. Em alguns compostos, resultados experimentais revelam que a transição é de primeira ordem com um calor latente da ordem de $1kJ/mol$. Contudo, medidas usando a técnica de calorimetria diferencial têm demonstrado a ausência de calor latente para esta transição em diversos compostos, caracterizando a transição como sendo de segunda ordem. Por outro lado, as medidas dos expoentes críticos ν_{\perp} e ν_{\parallel} , referentes às divergências do comprimento de correlação

paralelo e perpendicular ao diretor, revelam uma forte anisotropia, violando a hipótese de escala da teoria de fenômenos críticos [4, 55, 56]. Trabalhos experimentais mais recentes propõem que a transição seja fracamente de primeira ordem e que a discontinuidade nas propriedades termodinâmicas se deve à proximidade de um ponto tricrítico [57, 58]. Isto corrobora a previsão de Halperin *et al* [59] de que as flutuações num parâmetro de ordem adicional podem conduzir uma transição de segunda ordem a ser de primeira ordem. Logo, em transições de fase nemática-esmética-A, o estudo dos fenômenos associados a flutuações na ordem esmética é de extrema relevância.

Uma outra proposta importante para esta transição de fase nemática-esmética-A foi feita de Halperin, Lubenski e Ma (Teoria **HLM**), no qual a presença de um campo magnético externo modificaria a ordem da transição. Em particular, a presença de um campo externo reduziria a discontinuidade na transição a partir da supressão das flutuações na ordem esmética. Este efeito foi verificado experimentalmente, evidenciando existência do ponto tricrítico [58, 60, 61, 62].

1.4.2 Transição Isotrópica - Esmética-A

A transição de fase líquida isotrópica - esmética-A é de grande interesse para físicos teóricos e experimentais [63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]. Um dos motivos é que neste tipo de transição é possível investigar a ordem induzida por substratos e outros efeitos de superfície durante o fenômeno de umedecimento (*wetting*) [63, 64, 68, 69]. Este fenômeno consiste no surgimento da fase esmética-A na superfície livre do material, numa temperatura acima da temperatura de transição da amostra. O fenômeno de umedecimento será abordado com maiores detalhes na próxima seção.

A transição líquida isotrópica - esmética-A é de primeira ordem, com um calor latente da ordem de 6 kJ /mol. O baixo calor latente reflete a pequena mudança na ordem orientacional e posicional das moléculas [4]. Uma característica desta transição é que ela ocorre para compostos que possuem uma cadeia lateral longa, quando comparada à parte rígida da molécula.

Transição por Redução de Camadas - Layer Thinning Transitions

Alguns materiais possuem uma característica bastante peculiar durante a transição de fase esmética-A-líquida isotrópica ou esmética-A-nemática. Aquecendo filmes livre-

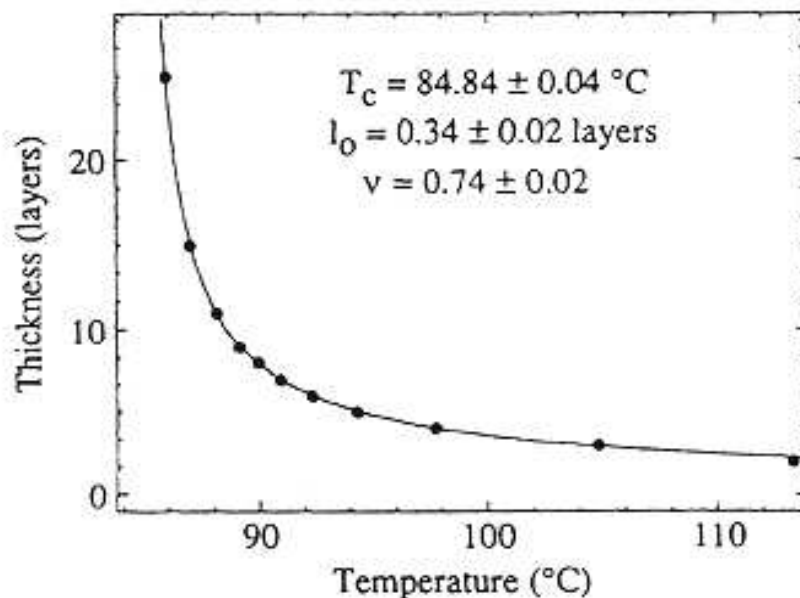


Figura 1.14: Transição por redução de camadas [71].

mente suspensos na fase esmética acima da temperatura de transição da amostra, observa-se uma redução gradativa na espessura do filme. Esta redução no número de camadas dos filmes ocorre por meio do derretimento das camadas centrais do filme [71]. Diversos experimentos têm confirmado este tipo incomum de transição e muitos estudos teóricos têm sido desenvolvidos com a finalidade de explicá-lo [72, 73, 74, 75].

Basicamente, a transição por redução de camadas consiste no derretimento das camadas centrais do filme, que são expelidas para o menisco enquanto um filme menos espesso se forma. A redução no número de camadas ocorre de forma discreta e parece obedecer uma lei de potência dada pela equação 1.1, como mostra a figura 1.14 [71].

$$l(t) = l_0 t^{-\nu} \quad (1.1)$$

Aqui l é a espessura do filme. l_0 e ν são parâmetros ajustáveis e t é a temperatura reduzida, dada por $t = [T_N(N) - T_0] / T_0$. $T(N)$ representa a temperatura onde N camadas existem e T_0 é a temperatura de transição esmética-A - líquida isotrópica da amostra (*bulk transition temperature*).

Diversos trabalhos experimentais têm caracterizado a transição por redução de camadas em compostos com diferentes estruturas [71, 74, 76, 77]. Os resultados obtidos nes-

ses trabalhos mostram que o expoente ν não é universal, variando entre $0.61 < \nu < 0.82$. Diferentes modelos têm sido usados para explicar a transição por redução de camadas e a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme [73, 75, 78]. Contudo, não há nenhum modelo que explique a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme e a variedade de expoentes ν . Recentemente, foi proposto que este tipo de transição de fase está associado à formação de regiões desordenadas circulares (*dislocation loops*) na superfície do filme [72]. Por outro lado, novos resultados experimentais mostraram que variações na tensão superficial e na reflexibilidade do filme estão relacionados com a formação de uma fase pré-esmética, de acordo com previsões da teoria de campo médio [75].

O fenômeno de transição por redução de camadas também foi observado durante a transição de esmética-A-nemática, com a redução no número de camadas apresentando uma extensão maior do que a observada na transição esmética-A-líquida isotrópica [76, 78, 79, 80].

Fenômeno de Umedecimento - Wetting Transitions

O fenômeno de umedecimento envolvendo a fase esmética-A foi observado pela primeira vez por meio de medidas de difração de raios X em amostras nemáticas [81]. Basicamente, amostras na fase nemática ou isotrópica são depositadas sobre um substrato sólido, de forma que o alinhamento molecular seja normal à superfície do substrato (alinhamento homeotrópico). A outra superfície da amostra está em contato com um ambiente gasoso. A medida que a temperatura da amostra é diminuída, observa-se a formação de camadas esméticas na interface gás/amostra. A formação das camadas esméticas ocorre a temperaturas acima da temperatura de transição nemática-esmética ou isotrópica-esmética [68, 69, 70, 81, 82].

Quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição da amostra, a espessura da fase esmética pode crescer, divergindo na transição, ou permanecer finita. Estes dois comportamentos definem os fenômenos de umedecimento completo e incompleto. O fenômeno de umedecimento completo é favorecido por uma interação efetiva repulsiva entre as superfícies esméticas [83, 84]. Este tipo de umedecimento foi observado em diferentes compostos, tanto na transição isotrópica-esmética-A quanto na transição nemática-esmética-A [81, 69]. Por outro lado, o umedecimento incompleto é favorecido por uma interação efetiva de natureza atrativa, sendo observado na transição isotrópica-esmética-A [69].

O fenômeno de umedecimento depende da interação efetiva entre as superfícies da fase esmética superficial. Contudo, não existe uma definição de qual o tipo de interação dominante nesta transição. Em particular, a interação entre as superfícies pode ser dominada pela força estrutural, pela força de van der Waals ou pela força induzida por flutuações na ordem esmética. Desta maneira, é importante determinar o tipo predominante de interação no fenômeno de umedecimento.

1.4.3 Transição Esmética-A - Hexática-B

A transição esmética-A-hexática-B foi prevista como um processo intermediário entre a transição esmética-A-cristal-B [39]. Basicamente, esta transição consiste no surgimento da ordem orientacional de longo alcance da rede no plano, com a manutenção dos vínculos entre as camadas [34, 41].

A transição é de segunda ordem e apresenta várias características interessantes [15, 85, 86]. A dependência da capacidade calorífica com a temperatura apresenta um comportamento anômalo em filmes finos. Nas proximidades da transição, o calor específico exibe dois picos em temperaturas distintas, resultando da competição entre efeitos de tamanho finito e ordem superficial [15, 17, 18, 88]. Um outro resultado da competição entre efeitos de tamanho finito e de ordem superficial é que a temperatura da transição esmética-A - hexática-B das camadas internas exibe uma dependência não-monotônica com a espessura do filme [16].

Transição por Resfriamento Camada a Camada - *Layer-by-Layer Freezing*

Uma outra peculiaridade da transição esmética-A - hexática-B é que ela pode ocorrer de forma discreta, camada a camada [44, 85, 86, 87]. O congelamento camada a camada é uma consequência das superfícies serem mais organizadas do que o centro do filme [88, 89, 90]. Especificamente, esta transição consiste na mudança de fase na superfície do filme para a fase hexática-B enquanto o centro do filme permanece na fase esmética-A [91].

Como no fenômeno de umedecimento incompleto, a transição camada a camada pode estar associada a uma interação efetiva entre as superfícies do filme. Neste caso, uma investigação sobre a natureza da interação efetiva entre as superfícies pode dar várias contribuições para a compreensão destes fenômenos.

1.5 Objetivos do Trabalho

Como foi visto na seção anterior, há diferentes problemas associados a efeitos de superfície em filmes livremente suspensos que permanecem em aberto. Em particular, podemos citar a variabilidade do expoente ν que caracteriza a transição por redução de camadas e a interação que governa o fenômeno de umedecimento esmético. Além disso, estudos experimentais revelaram que a dinâmica de relaxação da ordem orientacional em filmes apresenta um modo não-hidrodinâmico que não foi previsto teoricamente [157, 158]. Tal modo deve estar associado à orientação das moléculas superficiais, porém não existe uma teoria de primeiros princípios que caracterize sua existência [157]. Outro problema de grande interesse é a existência de um modo adicional na dinâmica de relaxação da ordem esmética em filmes livremente suspensos [12]. Este modo foi detectado por meio da técnica de espectroscopia de fotocorrelação em escalas de nanossegundos e sua origem ainda é desconhecida.

Dentre deste contexto, o objetivo deste trabalho é investigar o papel dos efeitos de superfície nas propriedades térmicas e dinâmicas de filmes de cristais líquidos esméticos. Em particular, nos próximos capítulos estudaremos vários problemas relacionados à estabilidade de filmes livremente suspensos durante as transições de fase que envolvem a fase esmética. Além disso, serão investigadas as propriedades dinâmicas de filmes livremente suspensos em diferentes fases esméticas.

No capítulo dois, investigaremos as transições de fase esmético-nemático e esmética-isotrópica. Utilizando uma extensão do modelo de McMillan, que permite calcular o perfil dos parâmetros de ordem orientacional (nemática) e translacional (esmética) ao longo do filme como uma função da temperatura. Investigaremos ainda como efeitos de superfície modificam o perfil dos parâmetros de ordem nas proximidades de uma transição de fase. Além disso, será mostrado que a dependência da temperatura de transição esmética-isotrópica com a espessura do filme (*layer thinning transition*) pode ser obtida a partir da teoria de campo médio. Mostraremos ainda que a variedade de expoentes obtidos experimentalmente para equação 1.1 está associada com a razão entre o comprimento da parte rígida da molécula e o espaçamento entre as camadas esméticas.

No capítulo três, trataremos da energia de interação induzida por flutuações na ordem esmética. Utilizando um modelo hidrodinâmico, mostraremos que a presença de um campo externo pode modificar a natureza da interação efetiva entre as superfícies de um filme livremente suspenso. Além disso, utilizaremos alguns resultados do capítulo dois para investigar a dependência da força de Casimir com a temperatura. Mostraremos

que, nas proximidade de uma transição esmética-A-nemática de primeira ou de segunda ordem, a amplitude da força de Casimir cresce várias ordens de magnitude, devido a variações no perfil das constantes elásticas ao longo do filme. Estes resultados são de grande importância para a determinação da interação efetiva dominante entre as superfícies de um filme esmético durante o fenômeno de umedecimento e durante a transição nemática - esmética-A.

No capítulo quatro, estudaremos como efeitos de superfície modificam as propriedades dinâmicas de filmes livremente suspensos na fase hexática-B. Utilizando um modelo hidrodinâmico linearizado, mostraremos a existência de dois regimes de relaxação para a ordem hexática, associados com o campo de velocidade das partículas no plano das camadas. Mostraremos que a existência de uma ordem hexática distorcida na superfície do filme introduz um modo não hidrodinâmico de relaxação da ordem hexática. Além disso, observaremos que pequenas deformações gaussianas na ordem hexática relaxam lentamente para o equilíbrio, com taxas de relaxação distintas para as camadas superficiais e internas do filme. Os resultados obtidos neste capítulo são importantes para a compreensão de experimentos utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrelação em filmes livremente suspensos.

No capítulo cinco, estudaremos as propriedades dinâmicas de filmes livremente suspensos na fase esmética-A durante a transição de congelamento camada por camada. Faremos uma breve revisão do formalismo utilizado no estudo da dinâmica de relaxação da ordem esmética. Utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrelação na escala de nanosegundos, mostraremos que a existência de um modo adicional na dinâmica de relaxação dos filmes está associado a gradientes no campo de velocidade no plano das camadas esméticas. Além disso, mostraremos como a tensão superficial e a viscosidade dos filmes dependem da temperatura e do vetor de onda das flutuações na ordem esmética.

No último capítulo, faremos uma breve revisão dos principais resultados obtidos neste trabalho, discutindo seu impacto na literatura especializada. Além disso, será discutida a perspectiva de novos trabalhos teóricos e experimentais em filmes livremente suspensos na fase esmética.

Capítulo 2

Teoria de Campo Médio para Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos

2.1 Introdução

No último capítulo, foram apresentadas as principais propriedades dos compostos líquido-cristalinos termotrópicos e das mesofases nemática e esmética. Em particular, as diferentes transições de fase envolvendo o estado esmético-A foram caracterizadas de forma qualitativa, onde foi possível observar uma rica fenomenologia associada a efeitos de tamanho finito e a efeitos de superfície. Contudo, nenhum modelo teórico que descreva quantitativamente as transições de fase nemática-esmética-A e isotrópica-esmética-A foi apresentado. Apesar de existirem diversas modelagens para estas transições [54, 66, 75, 78, 92, 93, 94], muitas questões permanecem em aberto, tais como o papel desempenhado pelas superfícies na estabilidade dos filmes livrementemente suspensos acima da temperatura de transição da amostra.

Neste capítulo, investigaremos como os efeitos de superfície induzem o surgimento de perfis nos parâmetros de ordem de filmes esméticos livrementemente suspensos. Para isto, utilizaremos uma extensão do modelo proposto por McMillan [54]. Nas primeiras seções, será feita uma breve revisão teórica sobre as transições de fase e fenômenos críticos. A seguir, apresentaremos o modelo microscópico proposto por McMillan para descrever as transições de fase nemática-esmética e isotrópica-esmética. Além disto, será discutido como a interação superficial gás/filme e a existência de parâmetros de ordem locais podem ser introduzidos no formalismo de McMillan. Por fim, mostraremos nossos principais re-

sultados, onde será possível verificar que efeitos de superfície são de grande importância na transição de fase esmético-isotrópico. Em particular, observaremos que a forma do perfil dos parâmetros de ordem e a estabilidade dos filmes livremente suspensos acima da temperatura de transição da amostra dependem do ancoramento superficial e do comprimento da cadeia lateral dos compostos que apresentam a fase esmética.

2.2 Transições de Fase e Fenômenos Críticos - Uma breve revisão

O fenômeno das transições de fase em sistemas físicos no equilíbrio é caracterizado pela existência de descontinuidades ou singularidades nas funções termodinâmicas no ponto de transição [95, 96, 97]. Formalmente, as transições de fase resultam das interações coletivas entre as partículas que constituem o sistema, de forma que suas propriedades físicas diferem significativamente nas regiões de temperatura acima e abaixo da temperatura de transição. Para entender a fenomenologia das transições de fase, faremos uma revisão sobre os conceitos básicos utilizados para caracterizar estes fenômenos.

2.2.1 Parâmetro de Ordem

Na maioria dos casos, as transições de fase refletem uma mudança na simetria de um sistema físico. Como exemplo, podemos citar a perda da simetria translacional contínua do estado líquido isotrópico durante a transição para o estado sólido cristalino. Como há uma diferença significativa na simetria exibida por cada fase, as funções termodinâmicas do sistema não podem ser continuamente analíticas ao longo da transição. Devido à quebra de simetria, é necessário introduzir uma ou mais variáveis termodinâmicas que permitam descrever as propriedades termodinâmicas do sistema na região de temperaturas menores que a temperatura de transição, T_c . Estas variáveis termodinâmicas adicionais são chamadas de parâmetros de ordem.

De maneira geral, o parâmetro de ordem é uma variável termodinâmica que pode ser medida experimentalmente, assumindo valores diferentes de zero para $T < T_c$, sendo nulo na região de $T > T_c$. Durante a transição de fase, a mudança no valor do parâmetro de ordem pode ocorrer de forma contínua ou descontínua, como mostra a Figura 2.1. Neste caso, os dois comportamentos do parâmetro de ordem estão associados ao tipo de transição

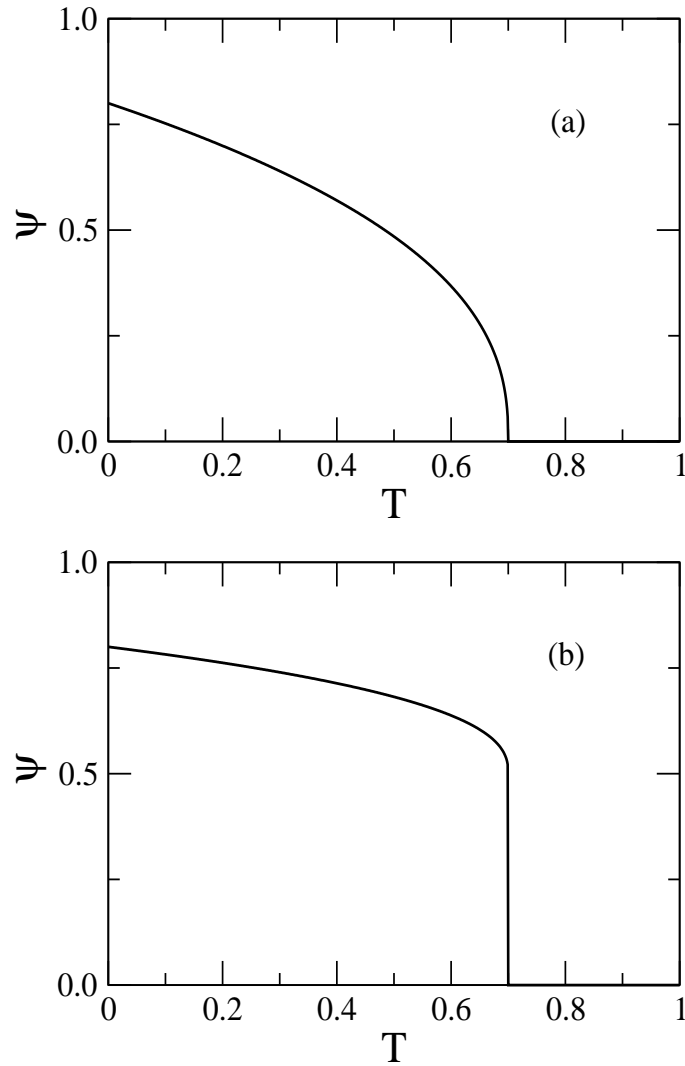


Figura 2.1: Representação da dependência do parâmetro de ordem, ψ , com a temperatura. O parâmetro de ordem se anula quando $T = T_c$ de forma (a) contínua ou (b) descontínua.

de fase que eles representam. Quando o parâmetro de ordem é descontínuo em $T = T_c$, a transição de fase é classificada como transição de fase de primeira ordem. Por outro lado, quando o parâmetro de ordem é contínuo em $T = T_c$, a transição de fase é classificada como transição de fase de segunda ordem ou contínua. Nas próximas seções discutiremos quais as principais características de cada uma destas transições de fases.

2.2.2 Teoria Fenomenológica de Ginzburg-Landau

Proposta em meados do século passado, a teoria de campo médio de Ginzburg-Landau permite descrever as transições de fase de forma bastante simplificada. Basicamente, considera-se que a energia livre pode ser desenvolvida em série de potências do parâmetro de ordem nas proximidades da transição fase, de maneira que a forma final da energia livre seja compatível com a simetria apresentada pela fase ordenada do sistema.

Definindo o parâmetro de ordem, ψ , que descreve a quebra de simetria do sistema durante a transição de fase, a energia livre nas proximidades da transição e na ausência de um campo ordenante é dada por

$$\mathcal{F}(\psi) = a(t)\psi^2 + b(t)\psi^3 + c(t)\psi^4 + \dots \quad (2.1)$$

Em geral, os coeficientes da série são funções da temperatura reduzida t , definida como $t = (T - T_c) / T_c$. Contudo, é usual definir b e c como constantes, de forma que a dependência com a temperatura é dada por

$$a(t) = a_0 t \quad (2.2)$$

onde a_0 é uma constante. Assim, minimizando a equação 2.1, é possível obter a dependência do parâmetro de ordem com a temperatura.

É importante ter em mente que a teoria de Ginzburg-Landau é puramente fenomenológica, tratando apenas com grandezas macroscópicas. De fato, qualquer mudança no estado microscópico do sistema nas proximidades da transição é representada por variações no valor do parâmetro de ordem [95].

Transições de Fase de Primeira Ordem

Como foi dito anteriormente, uma transição de fase é caracterizada pela existência de singularidades nas funções termodinâmicas, como a energia livre. Se a descontinuidade é observada em uma ou mais das primeiras derivadas da energia livre, dizemos que a transição de fase é de primeira ordem. Esta classificação foi introduzida por Ehrenfest, que agrupou as transições de fase segundo o grau de não-analiticidade da energia livre [95].

Em transições de fase de primeira ordem, quebras de simetria podem ou não estar envolvidas [98]. Contudo, sempre é possível associar um parâmetro de ordem a uma

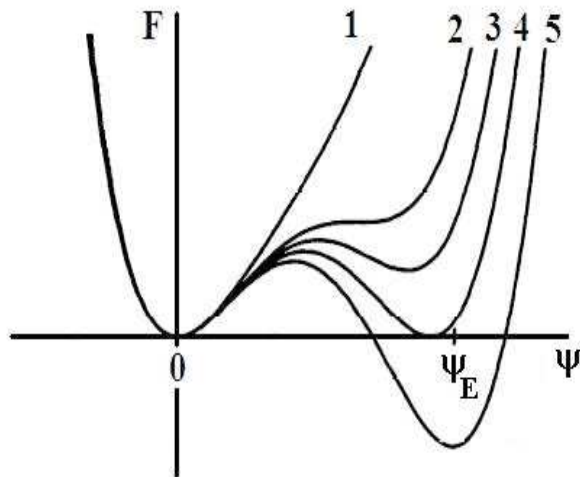


Figura 2.2: Energia livre como função do parâmetro de ordem para diferentes temperaturas. Para temperaturas bem acima de T_c , observa-se que a energia livre possui um mínimo em $\psi = 0$ (1). Nas proximidades da transição, observa-se o surgimento de um mínimo local em $\psi = \psi_E$ (2 e 3). Quando $T = T_c$, observa-se que os mínimos se equivalem, representando a coexistência de fases (4). Para $T < T_c$, $\psi = \psi_E$ minimiza a energia livre (5), representando a transição de fase de primeira ordem

transição de fase. Por exemplo, o parâmetro de ordem para a transição líquido - gás é definido em termos da diferença na densidade das duas fases, sem que haja qualquer quebra de simetria nesta transição. Outra característica da transição de primeira ordem é a existência de calor latente, resultado da descontinuidade na entropia.

Dentro da abordagem da teoria de Ginzburg-Landau, uma transição de fase de primeira ordem está associada à existência do termo cúbico na equação 2.1. Este termo sobrevive na série de potências quando o parâmetro de ordem do sistema é escalar ou um tensor de segunda ordem [98]. Para melhor entender o mecanismo das transições de fase de primeira ordem, é preciso analisar a energia livre F como uma função do parâmetro de ordem ψ para diferentes temperaturas, como mostra a Figura 2.2. Para temperaturas bem acima da temperatura de transição, podemos notar que a energia livre possui um mínimo em $\psi = 0$, correspondente a uma fase mais simétrica (menos organizada). A medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição, observa-se o surgimento de um mínimo local para $\psi = \psi_E$. Contudo, o estado de menor energia continua sendo em $\psi = 0$. Quando temperatura é igual à temperatura de transição, os dois mínimos se equivalem,

representando o fenômeno de coexistência de fases. Assim, quando a temperatura é menor que temperatura de transição, vemos que o mínimo da energia é deslocado descontinuamente para $\psi = \psi_E$. Desta forma, podemos concluir que as transições de fase de primeira ordem estão associadas a uma mudança descontínua no valor do parâmetro de ordem que minimiza a energia livre.

Transições de Fase de Segunda Ordem

Na seção 2.2.1, definimos que transições de fase de segunda ordem ou contínuas são aquelas onde o parâmetro de ordem decresce continuamente quando a temperatura se aproxima do ponto crítico $T = T_c$. Conceitualmente, este tipo de transição de fase está associada a descontinuidades nas derivadas de alta ordem da energia livre. Desta maneira, as funções termodinâmicas de estado são contínuas no ponto crítico, enquanto as funções resposta do sistema são descontínuas em $T = T_c$ [96]. Em particular, o calor específico, a susceptibilidade magnética e o coeficiente de expansão térmica podem divergir na transição.

Diferentemente das transições de fase de primeira ordem, as transições de fase contínuas estão sempre associadas a uma quebra espontânea de simetria do sistema [98]. Além disso, o sistema é fortemente correlacionado no ponto crítico, uma vez que as correlações espaciais do parâmetro de ordem decaem com uma lei de potência

$$\begin{aligned}\Gamma(r) &= \langle \psi(0)\psi(r) \rangle \\ &\sim \frac{1}{r^{d-2+\eta}}.\end{aligned}\tag{2.3}$$

Aqui, d é a dimensionalidade do sistema físico e η é o expoente crítico que caracteriza o decaimento da função de correlação. A partir da equação 2.3, observamos que o sistema não possui uma escala de comprimento característica no ponto crítico, uma vez que o comprimento de correlação diverge na transição, $\xi \rightarrow \infty$. Deste modo, podemos concluir que as propriedades termodinâmicas são invariantes por escala de comprimento em $T = T_c$. Apesar do comprimento de correlação divergir em $T = T_c$, nas proximidades do ponto crítico ele é grande, porém finito. Desta forma, podemos afirmar que ξ é o único comprimento característico do sistema nas vizinhas da transição, uma vez que ele é muito maior do que qualquer escala de comprimento microscópico [95, 97].

Na teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau, as transições de fase contínuas são

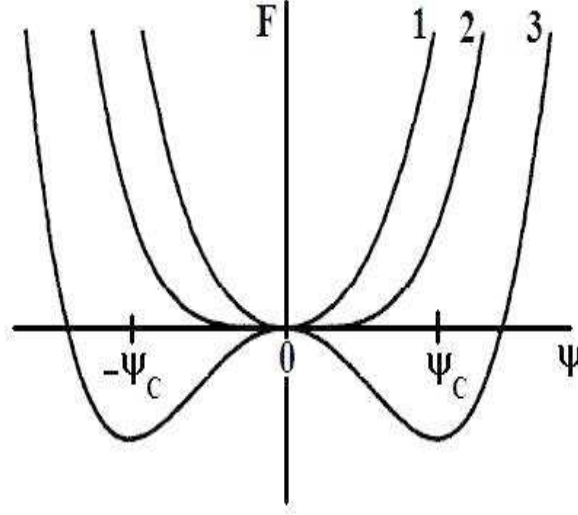


Figura 2.3: Energia livre como função do parâmetro de ordem para diferentes temperaturas numa transição de segunda ordem. Para temperaturas bem acima de T_c , observa-se que o estado de equilíbrio corresponde a $\psi = 0$ (1). No ponto crítico, a energia livre apresenta uma curvatura suave (2), com o estado de equilíbrio permanecendo em $\psi = 0$. Para $T < T_c$, o estado de $\psi = 0$ se torna instável e dois estados estáveis surgem em $\psi = \pm\psi_c$ (3).

observadas quando o termo cúbico não aparece na expressão da energia livre. Neste caso, teremos

$$\mathcal{F}(\psi) = a(t)\psi^2 + c(t)\psi^4 + \dots \quad (2.4)$$

Para um ponto crítico simples, basta que o termo de ordem mais alta na série de potências seja ψ^4 . Desta forma, a energia livre possui um mínimo em $\psi = 0$ para $T > T_c$, como mostra a Figura 2.3. No ponto crítico, a energia livre apresenta uma curvatura suave, com estado de equilíbrio do sistema permanecendo em $\psi = 0$. Quando $T < T_c$, vemos que $\psi = 0$ se torna um ponto de máximo local, correspondendo a um estado instável do sistema. Por outro lado, podemos notar o surgimento de dois pontos de mínimos para energia livre em $\psi = \pm\psi_c$, que correspondem aos estados estáveis do sistema. Desta maneira, podemos concluir que as transições de fase contínuas estão associadas a uma mudança contínua no valor do parâmetro de ordem que minimiza a energia livre.

2.2.3 Expoentes Críticos

Como foi discutido anteriormente, algumas funções resposta podem divergir ou se anular quando $T \rightarrow T_c$. Estas singularidades em diferentes quantidades físicas são descritas por meio de um conjunto de expoentes, chamados de expoentes críticos. Mais especificamente, os expoentes críticos definem como algumas quantidades físicas escalam com a temperatura reduzida $t = (T - T_c) / T_c$. Nas vizinhanças do ponto crítico, as funções termodinâmicas podem ser escritas como [99]

$$f(t) = At^\lambda (1 + Bt^y + \dots) \quad , y > 0. \quad (2.5)$$

Por definição, o expoente crítico para a função $f(t)$ é dado por

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \quad . \quad (2.6)$$

Para λ negativo, $f(t)$ diverge no ponto crítico. Se λ é positivo, vemos que $f(t)$ vai a zero na transição. Diversas situações podem ocorrer quando $\lambda = 0$, com a função apresentando uma divergência logarítmica, uma divergência do tipo cuspidal ou uma descontinuidade do tipo salto. Nestes casos, a equação (2.6) pode ser rescrita como

$$\lambda_s = j + \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln |f^j(t)|}{\ln t} \quad . \quad (2.7)$$

Aqui j é o menor inteiro no qual a derivada $\partial^j f(t) / \partial t^j \equiv f^j(t)$ diverge quando $t \rightarrow 0$ [98]. Por exemplo, no caso de uma divergência cuspidal do tipo $f(t) = A - t^{1/2}$, obtemos que $\lambda_s = 1/2$.

É importante salientar que na definição dos expoentes críticos, foi presumido que qualquer quantidade termodinâmica pode ser decomposta numa parte regular mais uma parte singular, no limite em que $t \rightarrow 0$. A parte regular permanece finita no ponto crítico, podendo ser contínua ou descontínua, enquanto a parte singular pode divergir ou possuir derivadas que divirjam no ponto crítico. A importância de considerar apenas o termo dominante na expressão da equação (2.5), se deve ao fato de que os expoentes críticos podem ser facilmente obtidos experimentalmente. Do ponto de vista teórico, é possível estimar tais expoentes a partir de expressões termodinâmicas ou calculá-los por meio das técnicas modernas da mecânica estatística. Existem seis expoentes críticos que são comumente observados: α , β , γ , δ , η e ν . Os quatro primeiros descrevem a parte singular das seguintes quantidades físicas

$$\text{Calor Específico} \quad - \quad C \sim |t|^{-\alpha} \quad (2.8)$$

$$\text{Parâmetro de ordem} \quad - \quad \psi \sim |t|^\beta \quad (2.9)$$

$$\text{Susceptibilidade} \quad - \quad \chi \sim |t|^{-\gamma} \quad (2.10)$$

$$\text{Equação de Estado (t = 0)} \quad - \quad \psi \sim h^{1/\delta} \quad (2.11)$$

Os outros dois expoentes críticos estão associados ao comportamento da função de correlação ao longo da transição. Neste caso, η está associado ao decaimento tipo lei de potência da função de correlação em $t = 0$, como mostra a equação (2.3), enquanto ν representa a divergência do comprimento de correlação, dada por

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \quad (2.12)$$

Utilizando a hipótese de escala, é possível mostrar que estes seis expoentes críticos obedecem a um conjunto de relações, chamadas de leis de escala, de forma que apenas dois deles são independentes.

Os expoentes críticos podem ser facilmente calculados utilizando o formalismo de Ginzburg-Landau ou qualquer outra teoria de campo médio. Contudo, os expoentes críticos obtidos por qualquer teoria de campo médio independem da dimensionalidade ou das propriedades do sistema em estudo, dependendo apenas do número de parâmetros de ordem envolvidos na transição [95, 98, 99]. No caso em que há apenas um único parâmetro de ordem envolvido na transição, os valores obtidos são: $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$, $\eta = 0$ e $\nu = 1/2$. Entretanto, estes expoentes não são compatíveis com os resultados obtidos experimentalmente para a maioria das transições de fase observadas. A principal razão desta incompatibilidade se deve ao fato de que as flutuações espaciais do parâmetro de ordem são desprezadas na teoria de campo médio. Para considerar as flutuações no parâmetro de ordem é necessário o uso de técnicas analíticas mais poderosas, como a teoria de grupo de renormalização, que não abordaremos neste trabalho. Vale salientar que as técnicas modernas para o estudo de fenômenos críticos e a teoria de campo médio obtêm os mesmos resultados para sistemas com dimensão espacial acima de 4 quando a expressão da energia livre contém o termo ψ^4 . Este resultado é chamado de critério de Ginzburg e estabelece que as flutuações no parâmetro de ordem são desprezíveis para sistemas com $d > 4$ [95, 99].

2.2.4 Teoria de Landau-de Gennes

Nas últimas seções, mostramos que a teoria de Ginzburg-Landau permite descrever qualitativamente as transições de fase de forma simples, porém poderosa. Dentro desta perspectiva, diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de caracterizar a transição de fase nemática - esmética-A [6, 11, 51]. Nas próximas linhas apresentaremos o formalismo proposto por P. G. de Gennes para a transição nemático - esmético-A, onde é possível fazer uma analogia entre a ordem esmética e o estado supercondutor em metais.

A ordem esmética se caracteriza por uma modulação na densidade da amostra na direção z . Desprezando as componentes de Fourier de ordem mais alta, podemos escrever a densidade de massa (ou de elétrons) como

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1(\mathbf{r})\cos(2\pi z/d - u(\mathbf{r})) \quad . \quad (2.13)$$

Aqui ρ é a densidade média do meio, d é o espaçamento entre as camadas e $u(\mathbf{r})$ é a função deslocamento, que mede o quanto as camadas esméticas se deslocam da posição de equilíbrio. Nas proximidades da transição para a fase nemática, as flutuações na ordem esmética são determinadas por $\rho_1(\mathbf{r})$ e $u(\mathbf{r})$, de forma que o parâmetro de ordem esmético deve depender destas duas quantidades. Uma forma elegante de introduzir esta dependência é utilizar um parâmetro de ordem complexo, definido por [11]

$$\psi(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r})e^{iu(\mathbf{r})} \quad . \quad (2.14)$$

Aqui, $\rho_1(\mathbf{r})$ representa a amplitude do parâmetro de ordem, enquanto $u(\mathbf{r})$ representa o ângulo de fase. Como a energia livre deve ser invariante sob translações, apenas os termos proporcionais a $|\psi|^2$ devem entrar na expressão da energia livre de Landau. Considerando ainda as flutuações na ordem nemática, a densidade de energia livre pode ser escrita como [11, 51]

$$\begin{aligned} F_{NS} = & a(t)|\psi|^2 + b|\psi|^4 + C|(\nabla - iq_0\delta\mathbf{n}_\perp)\psi|^2 + \frac{1}{2}K_1(\nabla \cdot \delta\mathbf{n}_\perp)^2 \\ & + \frac{1}{2}K_2(\delta\mathbf{n} \cdot \nabla \times \delta\mathbf{n}_\perp)^2 + \frac{1}{2}K_3(\delta\mathbf{n}_\perp \times \nabla \times \delta\mathbf{n}_\perp)^2 \quad . \end{aligned} \quad (2.15)$$

Aqui $\delta\mathbf{n}_\perp$ representa as flutuações do diretor no plano das camadas e $q_0 = 2\pi/d$. K_i são as constantes de Frank-Oseen, que representam o custo energético associado às deformações no diretor [11]. A equação 2.15 é idêntica à equação utilizada por Ginzburg-

Landau para descrever a transição entre os estados normal e supercondutor em metais. Além disto, podemos observar que a natureza da transição nemática-esmética depende da importância das flutuações na ordem nemática. Devido ao acoplamento entre as flutuações na ordem nemática e esmética-A, Halperin, Lubensky e Ma argumentaram que a transição deve ser de primeira ordem [59]. Contudo, a grande maioria dos experimentos têm indicado que transição é de segunda ordem, com uma anisotropia no expoente crítico ν [6]. Em particular, observa-se a existência de dois comprimentos de correlação: $\xi_{\parallel} \sim |t|^{-\nu_{\parallel}}$ (paralelo ao diretor \mathbf{n}) e $\xi_{\perp} \sim |t|^{-\nu_{\perp}}$ (perpendicular à \mathbf{n}). Todos os resultados experimentais mostram que estes expoentes obedecem uma relação de hiper-escala anisotrópica

$$\nu_{\parallel} + 2\nu_{\perp} + \alpha = 2 \quad . \quad (2.16)$$

Desprezando as flutuações na ordem orientacional, a teoria de Landau-de Gennes prevê que $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp} = 1/2$. Fazendo uma analogia com os superfluidos, de Gennes previu que $\nu_{\parallel} = \nu_{\perp} = 2/3$. De toda forma, a existência de uma anisotropia nos expoentes críticos experimentais está longe de ser uma questão resolvida do ponto de vista teórico, uma vez que tal anisotropia violaria a hipótese de escala. Outro ponto importante é que diferentes compostos apresentam transições de fase nemática-esmética-A com ordens distintas. Todas estas características fazem com que a transição nemática-esmética-A seja um dos grandes problemas da mecânica estatística moderna.

2.3 Modelo de McMillan

Como vimos na seção anterior, é possível descrever a transição nemática - esmética-A utilizando o modelo proposto por de Gennes. Um dos sucessos deste modelo é mostrar que as deformações no diretor (torção e curvatura) são suprimidas na fase esmética-A. Contudo, esta teoria não explica a possível existência das transições nemática - esmética-A de primeira e de segunda ordem em diferentes compostos [6, 11]. De fato, a teoria de Landau não oferece nenhuma informação sobre as interações que ocorrem no sistema numa escala microscópica.

Nas últimas décadas, diferentes modelos foram usados para estudar como a interação entre as moléculas calamíticas induz a formação das camadas esméticas [54, 100, 101, 102]. Em particular, estes modelos mostram que interações de curto alcance entre as moléculas podem favorecer a modulação na densidade da amostra, característica da fase esmética. Dentro deste contexto, o modelo de McMillan tem um papel de destaque

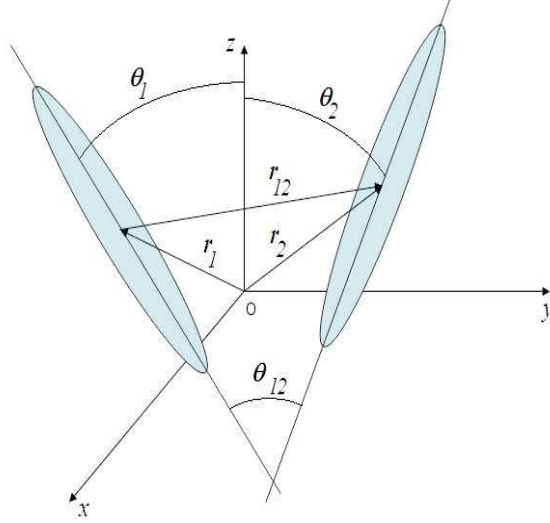


Figura 2.4: Geometria utilizada no modelo de McMillan para representar a interação entre moléculas calamíticas.

pela simplicidade e elegância. Basicamente, ele consiste numa extensão do bem sucedido modelo de Maier-Saupe que descreve a transição nemática-isotrópica [103]. Segundo Mc-Millan, um par de moléculas interagem via um potencial de curto alcance que depende da posição e da orientação relativa das moléculas, como mostra a Figura 2.4.

A parte anisotrópica do potencial de interação entre um par de moléculas pode ser convenientemente escrita como

$$V_{12} = - \left(\frac{V_0}{N r_0^3 \pi^{\frac{3}{2}}} \right) \exp \left[- \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 \right] P_2(\cos \theta_{12}) \quad , \quad (2.17)$$

onde r_0 representa o comprimento da parte rígida da molécula, r_{12} é a distância entre os centros moleculares e θ_{12} é o ângulo entre os eixos moleculares principais, como mostra a Figura 2.4. $P_2(\cos \theta_{12})$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem, V_0 é a amplitude da interação e N é o número de moléculas presentes na amostra. O termo gaussiano na expressão de potencial caracteriza a interação como sendo de curto alcance.

Como foi visto no capítulo 1, a fase esméctica se caracteriza pela existência de camadas moleculares líquidas que tendem a manter um espaçamento d bem definido. Considerando que o alinhamento molecular é na direção z , normal às camadas, podemos desenvolver o termo gaussiano em série de Fourier. Mantendo apenas o primeiro termo da

série e usando o teorema da adição para os polinômios de Legendre, é possível escrever o potencial efetivo para uma partícula dentro da aproximação de campo médio, como

$$V_1(z, \cos\theta) = -V_0 [s + \sigma \alpha \cos(2\pi z/d)] P_2(\cos\theta) \quad , \quad (2.18)$$

onde

$$\alpha = 2 \exp[-(\pi r_0/d)] \quad . \quad (2.19)$$

Aqui, s e σ são os parâmetros de ordem nemático e esmético, respectivamente, sendo definidos como

$$s = \langle P_2(\cos\theta) \rangle \quad (2.20)$$

e

$$\sigma = \langle P_2(\cos\theta) \cos(2\pi z/d) \rangle \quad . \quad (2.21)$$

A notação $\langle A \rangle$ representa a média termodinâmica da quantidade A , que é calculada usando a função de distribuição de uma partícula

$$f_1(z, \cos\theta) = \exp[-V_1/k_B T] \quad , \quad (2.22)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é temperatura. A partir das equações 2.18 e 2.22, vemos que as equações 2.20 e 2.21 são autoconsistentes, uma vez que o potencial efetivo depende de s e σ . As possíveis soluções para s e σ são

- $s = 0$ e $\sigma = 0$, que corresponde à fase isotrópica;
- $s \neq 0$ e $\sigma = 0$, que corresponde à fase nemática;
- $s \neq 0$ e $\sigma \neq 0$, que corresponde à fase esmética.

Estas soluções são obtidas regulando os dois parâmetros livres do modelo: V_0 e α . Em particular, V_0 determina a temperatura de transição nemática - isotrópica, fixando uma escala de temperatura para o modelo. O parâmetro adimensional α estabelece a intensidade da interação que induz a formação de camadas, uma vez que depende da razão entre a parte rígida da molécula e a distância entre as camadas d .

As relações de autoconsistência podem ser obtidas minimizando a energia livre de Helmholtz, de forma que suas soluções numéricas determinam os estados de equilíbrio do sistema. A energia livre de Helmholtz é dada por

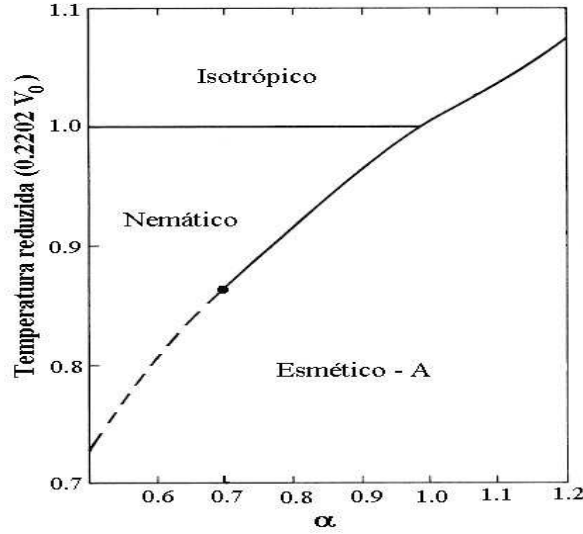


Figura 2.5: Digrama de fases obtido pelo modelo de McMillan. Para $\alpha < 0.7$, a transição nemática - esmética-A é de segunda ordem (linha tracejada). Quando $0.7 < \alpha < 0.98$, a transição nemática - esmética é de primeira ordem (linha sólida). Para $\alpha > 0.98$, a fase nemática é suprimida e a transição isotrópica - esmética-A passa a ocorrer.

$$F = U - TS \quad , \quad (2.23)$$

onde

$$U = -\frac{1}{2}NV_0 (s^2 + \alpha\sigma^2) \quad \text{Energia Interna,} \quad (2.24)$$

e

$$\begin{aligned} -TS &= NV_0 (s^2 + \sigma^2) \\ &- Nk_B T \ln \left[d^{-1} \int_0^d dz \int_0^1 d(\cos\theta) f_1(z, \cos\theta) \right] \quad \text{Contribuição Entrópica} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Diferentes transições de fase podem ser observadas quando o valor do parâmetro α é modificado. O diagrama de fases obtido pelo modelo de McMillan é mostrado na Figura 2.5. Como podemos verificar, a fase esmética é favorecida quando α cresce, enquanto a fase nemática é suprimida. Comparando este resultado com o digrama de fase apresentado

pela série homóloga *n*-cianobifenil (*nCB*) por exemplo [7], vemos que α está associado ao comprimento da cadeia lateral. Desprezando o fato de que a anisotropia molecular depende da paridade do número de carbonos da cadeia lateral [6], podemos afirmar que α cresce com o tamanho da cadeia lateral. Para $\alpha > 0.98$, observa-se que a fase esmética muda diretamente para a fase isotrópica, com a transição esmética-A - isotrópica sendo de primeira ordem. Na região de $0.7 < \alpha < 0.98$, o modelo mostra uma transição esmética - nemática de primeira ordem. Quando $\alpha < 0.7$, a transição nemática - esmética-A passa a ser de segunda ordem, com a fase esmética ocorrendo numa faixa muito estreita de temperatura. O valor de $\alpha = 0.7$ corresponde a um ponto tricrítico, no qual a linha de transição de primeira ordem se encontra com a linha de transição de segunda ordem.

Como foi possível notar, o modelo de McMillan reproduz diferentes aspectos observados para as transições de fase de compostos que apresentam a fase esmética. Contudo, a simplicidade do modelo não permite distinguir as diferentes fases esméticas. Uma das razões é que a dependência espacial (termo radial) do potencial na equação 2.17 é esfericamente simétrica, impossibilitando que a direção preferencial das moléculas seja naturalmente obtida pelo modelo. Outra limitação do modelo é o fato de que o potencial efetivo entre as partículas é sempre atrativo. Outro aspecto importante do modelo de McMillan é que ele não considera a existência de superfícies, de forma que seus resultados não podem ser diretamente comparados àqueles obtidos experimentalmente em filmes finos sobre substratos sólidos ou livremente suspensos.

2.4 Efeitos de Superfície e Extensão do Modelo de McMillan

Nos últimos 30 anos, várias investigações foram feitas a fim de determinar como as condições de contorno afetam as transições de fase em sistemas líquido-cristalinos. O desenvolvimento de novas técnicas experimentais permitiu concluir que efeitos de superfície são responsáveis por diferentes fenômenos em amostras líquido-cristalinas. Em particular, fenômenos como a transição por redução de camadas em filmes livremente suspensos (*layer thinning transitions*) e o surgimento de fases ordenadas superficiais acima da temperatura de transição das amostras (*wetting transitions*) são exemplos claros da importância dos efeitos de superfície.

Os primeiros trabalhos teóricos sobre o papel das superfícies nas transições de fase líquido-cristalinas foram feitos por P. Sheng [104]. Usando a Teoria de Landau -

de Gennes para estudar a transição nemática - isotrópica, ele inseriu um potencial de superfície na expansão da energia livre, que representa a interação entre um substrato sólido e moléculas líquido-cristalinas superficiais. Como resultado, o parâmetro de ordem nemático na superfície é maior do que no centro da amostra, de forma que a camada nemática superficial apresenta uma temperatura de transição para o estado isotrópico mais elevada. A existência de um parâmetro de ordem local para a fase nemática foi prevista por diferentes modelos [105, 106, 107, 108], sendo responsável pelo umedecimento nemático em substratos sólidos [109] e por variações na tensão superficial de compostos nas proximidades da temperatura de transição nemática - isotrópica [110].

A existência de um perfil no parâmetro de ordem esmético foi inicialmente proposta por Pawlowska e colaboradores [64], com o objetivo de explicar o fenômeno de umedecimento esmético na superfície livre de amostras na fase isotrópica e nemática [68, 81]. Usando um modelo de rede cúbica semi-infinita, eles conseguiram resultados parcialmente similares ao experimento, uma vez que não foi possível distinguir os fenômenos de umedecimento parcial e completo. Subsequentemente, Selinger e Nelson propuseram uma extensão para o modelo de McMillan, de forma que ambos os parâmetros de ordem nemático e esmético seriam não uniformes nas proximidades de superfícies [94]. Introduzindo um potencial de superfície de curto alcance e usando a teoria do funcional densidade, eles obtiveram perfis para os parâmetros de ordem nemático e esmético, de maneira que estes variavam continuamente com a distância à superfície do filme. Apesar deste modelo obter resultados qualitativamente compatíveis com os experimentais, ele não descreve satisfatoriamente o comportamento de filmes com espessuras da ordem de algumas camadas esméticas. Nestes casos, o espaçamento entre as camadas é comparável a espessura do filme, de forma que as variações nos parâmetros de ordem nas proximidades da superfície podem ser bastante significativas. Deste modo, modelos que considerem os parâmetros de ordem como discretos oferecem resultados melhores do que aqueles onde parâmetros de ordem são considerados contínuos.

2.4.1 Modelo de McMillan - Mirantsev

Com o objetivo de estudar transições de fase em filmes finos, Mirantsev propôs uma extensão para o modelo de McMillan, onde cada camada esmética possui um pseudo-potencial [75]. Mais especificamente, cada camada possui um par de parâmetros de ordem (um nemático e outro esmético) que está acoplado aos parâmetros de ordem das camadas vizinhas. Para filmes livremente suspensos, o modelo considera a interação entre as

moléculas e as superfícies do filme, onde a energia associada a estas interações é dada por

$$W_i(\theta_i) = -W_0 P_2(\cos\theta_i) \quad , \quad i = 1, N \quad (2.26)$$

onde θ_1 e θ_N são os ângulos entre o eixo principal das moléculas e a direção z , normal ao plano das camadas. W_0 representa a amplitude da interação e N é o número de camadas do filme. Pela equação 2.26, vemos que este termo favorece o alinhamento molecular homeotrópico, característico nos filmes livremente suspensos.

De forma análoga ao modelo de McMillan original, o pseudo-potencial para uma partícula na i -ésima camada de um filme, com espessura $l = Nd$, pode ser escrito como

$$V_1(z_1, \theta_1) = -\frac{V_0}{3} [s_1 + s_2 + 3W_0/V_0 + \alpha \cos(2\pi z_1/d) (\sigma_1 + \sigma_2)] P_2(\cos\theta_1) \quad (2.27)$$

$$V_i(z_i, \theta_i) = -\frac{V_0}{3} \left[\sum_{i=1}^{i+1} s_i + \alpha \cos(2\pi z_i/d) \left(\sum_{i=1}^{i+1} \sigma_i \right) \right] P_2(\cos\theta_i) \quad , \quad (2.28)$$

$$i = 2, \dots, N-1$$

$$V_N(z_N, \theta_N) = -\frac{V_0}{3} [s_N + s_{N-1} + 3W_0/V_0 + \alpha \cos(2\pi z_N/d) (\sigma_N + \sigma_{N-1})] P_2(\cos\theta_N) \quad . \quad (2.29)$$

Aqui s_i e σ_i são os parâmetros de ordem locais nemático e esmético, respectivamente. O parâmetro α é escrito da mesma forma que na equação 2.19. Tanto α como V_0 têm o mesmo significado do modelo de McMillan. As relações de autoconsistência para os parâmetros de ordem nemático e esmético são definidas como

$$s_i = \langle P_2(\cos\theta_i) \rangle_i \quad (2.30)$$

e

$$\sigma_i = \langle P_2(\cos\theta_i) \cos(2\pi z_i/d) \rangle_i \quad . \quad (2.31)$$

Neste caso, o valor médio de uma quantidade física A na i -ésima camada é dado por

$$\langle A \rangle_i = \frac{\int_{(i-1)d}^{id} \int_{-1}^1 A_i(z_i, \theta_i) f_i(z_i, \theta_i) dz d(\cos\theta_i)}{\int_{(i-1)d}^{id} \int_{-1}^1 f_i(z_i, \theta_i) dz d(\cos\theta_i)} \quad (2.32)$$

Aqui, $f_i(z_i, \theta_i)$ é a função de distribuição para uma partícula na i -ésima camada

$$f_i(z_i, \theta_i) = \exp[-V_i/k_B T] \quad . \quad (2.33)$$

A partir da definição das relações de autoconsistência, é comum levantar a seguinte questão: É correto fazer médias estatísticas em grandezas físicas em um sistema formado por uma única camada molecular? A resposta é sim. Apesar de d ser uma grandeza microscópica da ordem do comprimento molecular, a área do filme é macroscópica (da ordem de 1 cm^2). Desta forma, cada camada pode ser considerada como um ensemble estatístico, uma vez que possui um número de moléculas da ordem de 10^{15} . Da mesma maneira, é possível definir variáveis hidrodinâmicas que descrevam cada camada individualmente, como veremos no capítulo 3.

A energia livre de Helmholtz para um filme com camadas discretas é dada por

$$F = \sum_{i=1}^N F_i \quad , \quad (2.34)$$

onde

$$\begin{aligned} F_1 = & N_0 V_0 \left[\frac{1}{6} s_1 (s_1 + s_2) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \right. \\ & \left. - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_0^1 d(\cos\theta) f_1(z, \cos\theta) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} F_i = & N_0 V_0 \left[\frac{1}{6} s_i \left(\sum_{i-1}^{i+1} s_i \right) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_i \left(\sum_{i-1}^{i+1} \sigma_i \right) \right. \\ & \left. - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_{(i-1)d}^{id} dz \int_0^1 d(\cos\theta) f_i(z, \cos\theta) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} F_N = & N_0 V_0 \left[\frac{1}{6} s_N (s_{N-1} + s_N) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_N (\sigma_{N-1} + \sigma_N) \right. \\ & \left. - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_{(N-1)d}^{Nd} d(\cos\theta) f_N(z, \cos\theta) \right) \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$. \quad (2.38)$$

O modelo de McMillan-Mirantsev foi proposto para explicar a transição por redução de camadas em filmes livremente suspensos. Pela proposta de Mirantsev, a redução do

número de camadas esméticas ocorre pelo surgimento de uma fase quasi-esmética (Q-SmA) no centro do filme. Na fase quasi-esmética, a energia livre de Helmholtz seria uma função não monotônica do índice de camada i , de forma que uma força efetiva expulsaria as camadas centrais do filme. Considerando os casos em que $\alpha > 0.98$ (transição isotrópica - esmética), ele obteve um comportamento similar ao experimental para a dependência da temperatura de transição com a espessura em filmes muito finos ($N < 10$). Quando $N > 10$, os resultados obtidos por Mirantsev para a temperatura de transição são muito maiores do que o observado experimentalmente. A principal razão para esta diferença na temperatura de transição pode ser o mecanismo pelo qual a transição de fase de primeira ordem ocorre.

Como vimos na equação 2.34, a energia livre de Helmholtz é uma função de $2N$ variáveis, uma vez que temos $2N$ parâmetros de ordem no sistema. Assim, o conjunto de parâmetros de ordem que representa o estado de equilíbrio é aquele que minimiza a energia livre. Nos casos em que $\alpha < 0.7$, a energia livre de Helmholtz possui um único mínimo, de forma que o conjunto de parâmetros de ordem obtido pelas equações de autoconsistência correspondem ao estado de equilíbrio. Isto independente da escolha inicial dos parâmetros de ordem na solução numérica das equações 2.30 e 2.31. Para $\alpha > 0.7$, a energia livre de Helmholtz deve possuir um mínimo local e um mínimo absoluto que dependem da temperatura do sistema. Desta forma, o conjunto dos parâmetros de ordem obtido a partir da solução numérica das equações de autoconsistência podem não corresponder ao estado de equilíbrio (mínimo global), isto porque tais soluções dependem da escolha inicial dos parâmetros de ordem. Considerando estes argumentos, na próxima seção analisaremos a transição isotrópica-esmética-A utilizando o modelo de McMillan-Mirantsev. Em particular, iremos investigar o papel dos efeitos de superfície na transição isotrópica-esmética-A em filmes com diferentes espessuras.

2.5 Transição Esmética-A - Isotrópica: Resultados

Nesta seção, analisaremos a transição esmética-A - isotrópica usando os resultados obtidos numericamente a partir do modelo de McMillan-Mirantsev. Segundo a proposta de Mirantsev, o perfil dos parâmetros de ordem a uma temperatura T é obtido a partir da solução recursiva das equações de autoconsistência. Neste caso, estado de equilíbrio do sistema deve ser um atrator das equações de autoconsistência. Utilizando um perfil inicial dos parâmetros de ordem próximo do ponto de saturação ($s_i = \sigma_i \sim 1$), ele obteve que

uma temperatura de transição esmética-isotrópica bem superior à obtida pelo modelo de McMillan. Contudo, acreditamos que o perfil obtido por Mirantsev corresponde a uma fase esmética superaquecida. Para investigar este problema, utilizaremos o mínimo da energia livre de Helmholtz para determinar o conjunto dos parâmetros de ordem nemático e esmético que corresponde ao estado de equilíbrio. Em particular, utilizaremos dois perfis de parâmetros de ordem iniciais:

- $s_i \sim 0.1$ e $\sigma_i \sim 0.1$ - este perfil tende a convergir para o ponto fixo $s_i = 0$ e $\sigma_i = 0$;
- $s_i \sim 1$ e $\sigma_i \sim 1$ - este perfil tende a convergir para uma solução não nula dos parâmetros de ordem.

O estado de equilíbrio do sistema é determinado a partir da comparação da energia livre de Helmholtz das soluções obtidas para as relações de autoconsistência. Isto evita que a solução obtida corresponda a uma fase esmética superaquecida.

Na figura 2.6, apresentamos os perfis dos parâmetros de ordem nemático e esmético para diferentes temperaturas. Foram utilizados os seguintes parâmetros: $\alpha = 1.05$, $W_0/V_0 = 3$ e $N = 25$. Para $\alpha = 1.05$, a temperatura de transição obtida por McMillan na ausência de superfícies é $T_B = 0.22482V_0/k_B$. De forma similar ao obtido por Mirantsev, podemos observar que o ancoramento superficial faz com que o filme permaneça estável para temperaturas bem acima de T_B . Para $T < 0.2270V_0/k_B$, vemos que os parâmetros de ordem possuem valores maiores nas superfícies do que no centro, de forma que os perfis apresentam concavidades positivas. Para $T = 0.2270V_0/k_B$, vemos que os parâmetros de ordem nemático e esmético se anulam no centro do filme, caracterizando a transição esmética - isotrópica. Definindo $T_c(N)$ como a temperatura de transição para um filme com N camadas, temos que $T_c(N = 25) = 0.2270V_0/k_B$ para $\alpha = 1.05$. Este resultado é bem menor do que o obtido por Mirantsev ($T_c(N) = 0.2298V_0/k_B$) e deve estar associado à regra utilizada para determinar a solução das equações de autoconsistência. Para $T > 0.2270V_0/k_B$, podemos concluir que as soluções para s_i e σ_i obtidas por Mirantsev correspondem a uma fase esmética superaquecida.

Na figura 2.7, temos novamente os perfis dos parâmetros de ordem nemático e esmético para diferentes temperaturas. Foram utilizados os seguintes parâmetros: $\alpha = 1.25$, $W_0/V_0 = 3$ e $N = 25$. Para $\alpha = 1.05$, a temperatura de transição obtida por McMillan é $T_B = 0.24085V_0/k_B$. Os resultados apresentados na figura 2.7 são similares aos da figura 2.6, com $T_c(N = 25) = 0.2438V_0/k_B$. Contudo, vale salientar que as discontinuidades dos parâmetros de ordem na transição são bem mais acentuadas para $\alpha = 1.25$ do que em $\alpha = 1.05$. Isto sugere que efeitos de superfície podem modificar significativamente o diagrama

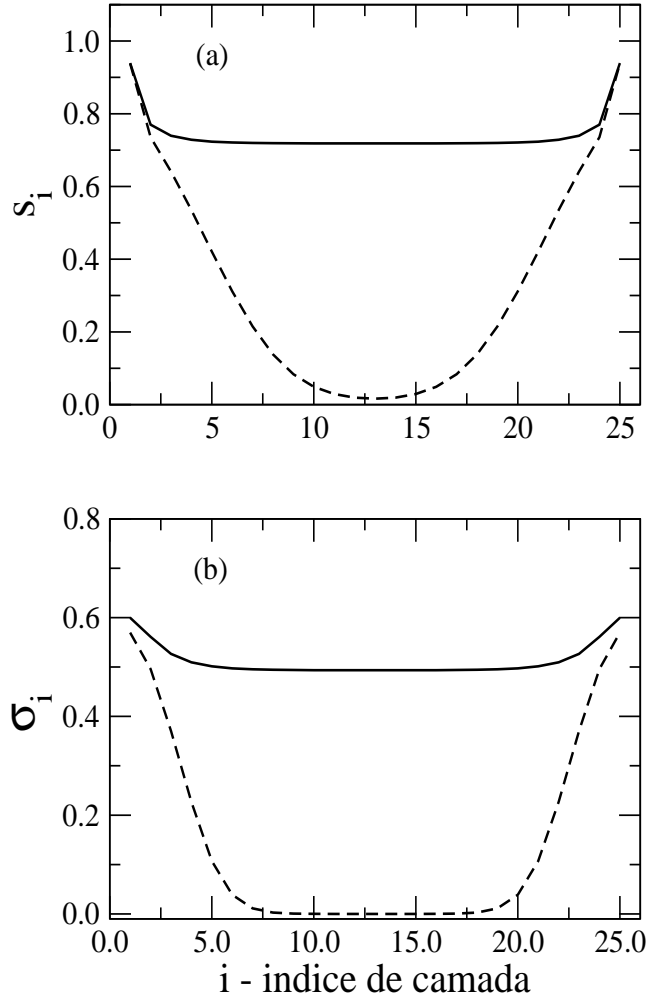


Figura 2.6: Perfil dos parâmetros de ordem em diferentes temperaturas. Aqui $\alpha = 1.05$, $W_0/V_0 = 3$ e $N = 25$. (a) Perfil do parâmetro de ordem nemático em $T = 0.2269V_0/k_B$ (linha sólida) e em $T = 0.2270V_0/k_B$ (linha tracejada). (b) Perfil do parâmetro de ordem esmétrico em $T = 0.2269V_0/k_B$ (linha sólida) e em $T = 0.2270V_0/k_B$ (linha tracejada). Para $T = 0.2270V_0/k_B$, vemos que os parâmetros de ordem nemático e esmétrico se anulam no centro do filme.

de fase da Figura 2.5, especialmente em filmes finos. Em particular, a transição esmétrica - isotrópica pode dar lugar a transição esmétrica - nemática em filmes finos fortemente ancorados ($W_0/V_0 \gg 1$).

Na Figura 2.8, temos novamente os perfis dos parâmetros de ordem nemático e

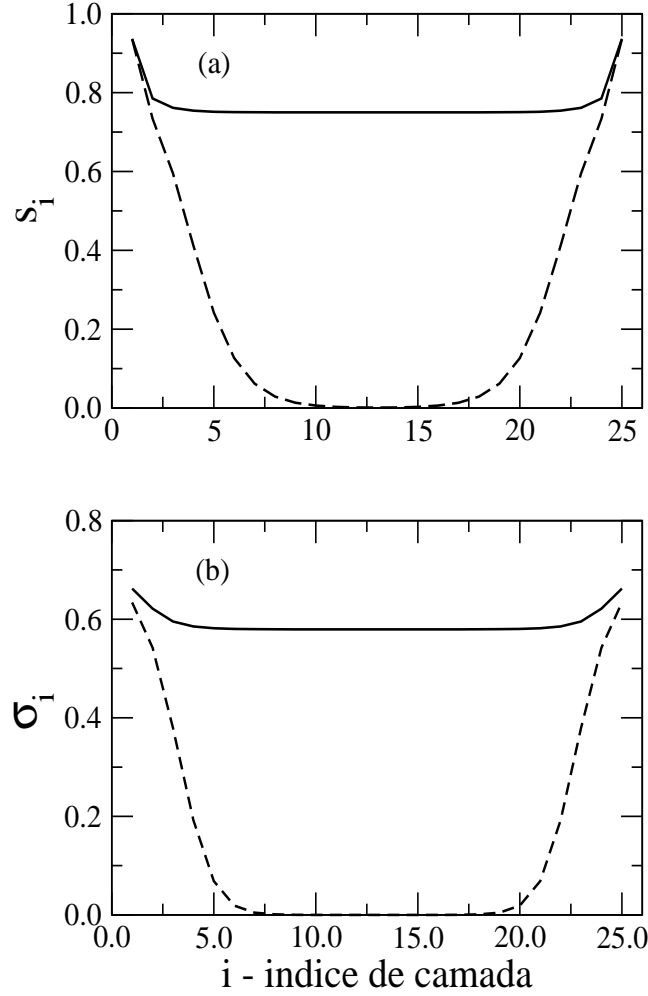


Figura 2.7: Perfil dos parâmetros de ordem em diferentes temperaturas. Aqui $\alpha = 1.25$, $W_0/V_0 = 3$ e $N = 25$. (a) Perfil do parâmetro de ordem nemático em $T = 0.2437V_0/k_B$ (linha sólida) e em $T = 0.2438V_0/k_B$ (linha tracejada). (b) Perfil do parâmetro de ordem nemático em $T = 0.2437V_0/k_B$ (linha sólida) e em $T = 0.2438V_0/k_B$ (linha tracejada). Para $\alpha = 1.25$ a discontinuidade nos parâmetros de ordem na transição é mais acentuada.

esmétrico para diferentes temperaturas. Foram utilizados os seguintes parâmetros: $\alpha = 1.05$, $W_0/V_0 = 0.25$ e $N = 25$. Aqui, observamos que $T_c(N = 25) = 0.2248V_0/k_B$, valor bem próximo do obtido por McMillan, $T_B = 0.22482V_0/k_B$. Para $T < T_c(N = 25)$, observamos que os parâmetros de ordem possuem valores menores nas superfícies do que no centro do filme, com os perfis apresentado concavidades negativas. Na figura 2.8(b),

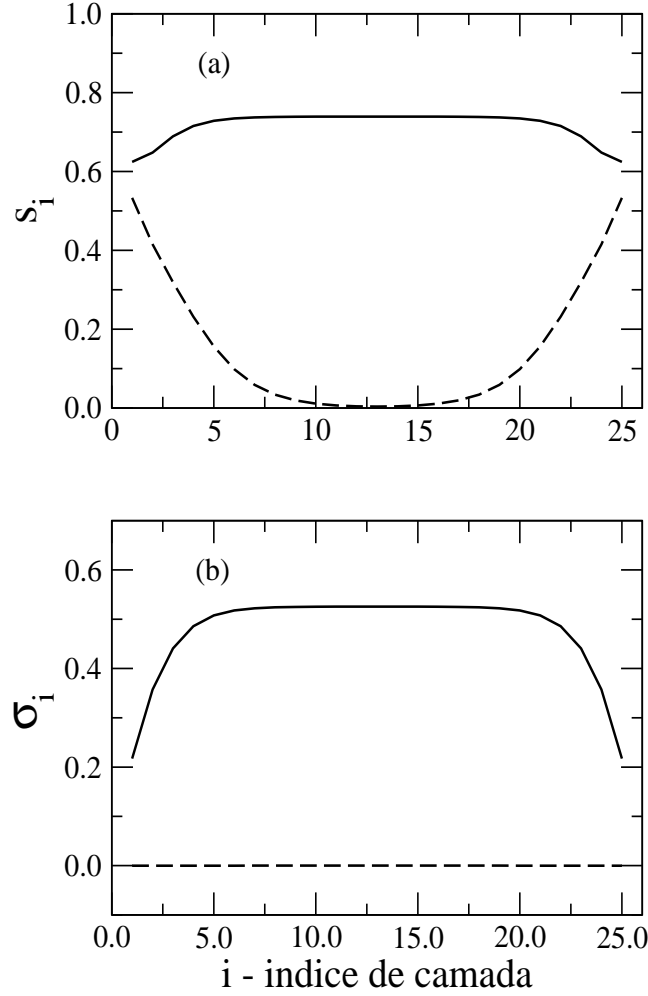


Figura 2.8: Perfil dos parâmetros de ordem em diferentes temperaturas. Aqui $\alpha = 1.05$, $W_0/V_0 = 0.25$ e $N = 25$. (a) Perfil do parâmetro de ordem nemático em $T = 0.2247V_0/k_B$ (linha sólida) e em $T = 0.2248V_0/k_B$ (linha tracejada). (b) Perfil do parâmetro de ordem nemático em $T = 0.2247V_0/k_B$ (linha sólida) e em $T = 0.2248V_0/k_B$ (linha tracejada). Para $T = 0.2248V_0/k_B$, vemos que o parâmetro de esméctico é nulo em todas as camadas do filme.

podemos notar que o parâmetro de ordem esméctico se anula em todas as camadas quando $T = T_c(N = 25)$. Neste caso, o ancoramento superficial não é forte o suficiente para que seja não nulo nas camadas superficiais. Para $\alpha = 1.25$, também foi possível observar que $T_c(N = 25)$ se aproxima da temperatura de transição da amostra T_B , quando $W_0/V_0 \rightarrow$

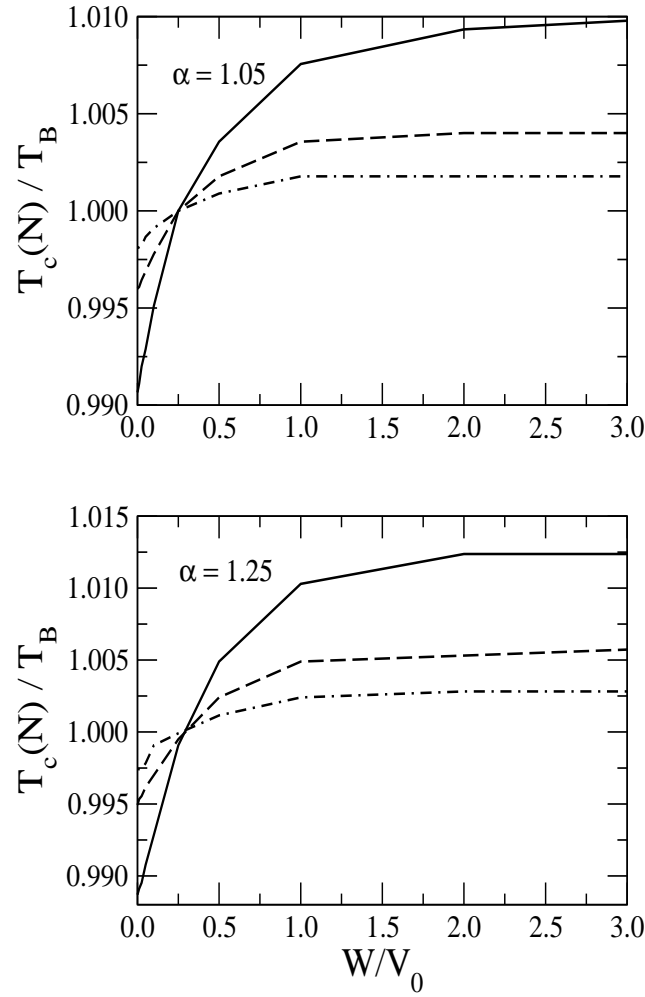


Figura 2.9: Temperatura de transição em função do ancoramento superficial em filmes com diferentes espessuras: $N = 25$ (linha sólida), $N = 50$ (linha tracejada) e $N = 100$ (linha pontilhada-tracejada). No regime de ancoramento forte ($W_0/V_0 > 0.25$), $T_c(N)$ diminui a medida que a espessura aumenta. No regime de ancoramento superficial fraco ($W_0/V_0 < 0.25$), $T_c(N)$ cresce a medida que a espessura aumenta.

0.25.

Como vimos, $T_c(N)$ depende do parâmetro α e do ancoramento superficial W_0 . Para investigar esta dependência, a Figura 2.9 mostra $T_c(N)$ como função do ancoramento superficial W_0 para filmes com diferentes espessuras. Como podemos ver, $T_c(N)$ cresce à medida que a razão W_0/V_0 aumenta, indo para uma constante no limite em que $W_0/V_0 \rightarrow$

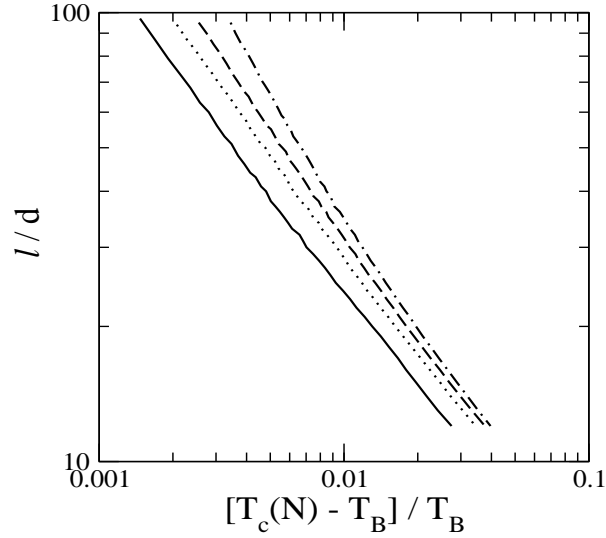


Figura 2.10: Representação gráfica da transição por redução de camadas para diferentes valores do parâmetro α : $\alpha = 1.05$ (linha sólida), $\alpha = 1.25$ (linha pontilhada), $\alpha = 1.5$ (linha tracejada) e $\alpha = 2$ (linha tracejada-pontilhada). O valor do expoente não é uniforme em cada curva, dependendo significativamente de α .

∞ . Este comportamento se deve ao fato do ancoramento superficial não ser transmitido de forma eficiente para as camadas centrais do filme, fazendo com que $T_c(N)$ permaneça finita quando $W_0/V_0 \rightarrow \infty$. No regime de forte ancoramento superficial, vemos que a $T_c(N)$ diminui à medida que a espessura do filme aumenta, de forma que o centro do filme sofre uma transição para a fase isotrópica a uma temperatura bem inferior àquela da superfície. Desta forma, um ancoramento superficial forte favorece a transição por redução de camadas e a observação do fenômeno de umecimento nas superfícies. No regime de ancoramento superficial fraco, notamos que $T_c(N)$ cresce à medida que a espessura aumenta. Neste caso, a transição para a fase isotrópica ocorre a partir das superfícies, impossibilitando a observação da transição por redução de camadas e do fenômeno de umedecimento. Quando $W_0/V_0 \sim 0.25$, observamos que $T_c(N)$ é o mesmo para todas as espessuras e parece não depender de α , caracterizando a existência de um ancoramento superficial característico no modelo.

Transição por Redução de Camadas

Como foi discutido no capítulo 1, a transição por redução de camadas em filmes livremente suspensos caracteriza-se pela redução gradativa no número de camadas do filme a medida que a temperatura aumenta. Experimentalmente, foi observado que a dependência do número de camadas com a temperatura é dada pela expressão

$$l(t) \propto t^{-\nu} \quad , \quad (2.39)$$

onde $t = [T_c(N) - T_B] / T_B$. Resultados experimentais mostram que ν varia de composto para composto, num intervalo $0.61 < \nu < 0.82$ [71, 74, 76, 77]. Até o presente momento, não existe uma teoria bem estabelecida que justifique esta variação no expoente e nem seus valores típicos.

Baseados nos resultados da seção anterior, mostraremos que a variabilidade experimental do expoente ν que governa a transição por redução de camadas pode ser diretamente obtidos a partir da teoria de campo médio de McMillan-Mirantsev [75]. Quando um filme de espessura $l = Nd$ apresenta $s_i = \sigma_i = 0$ nas camadas centrais em $T_c(N)$, diminuímos gradativamente a espessura do filme até que $s_i \neq 0$ e $\sigma_i \neq 0$. Além disto, a espessura deve ser reduzida até que a energia livre de Helmholtz do novo filme seja menor do que a do filme original, de maneira a representar o novo estado de equilíbrio do sistema. Na figura 2.10, temos a espessura dos filmes livremente suspensos como função de $t = (T_c(N) - T_B) / T_B$, para diferentes valores do parâmetro α . Como vemos, o expoente ν apresenta uma suave dependência com o parâmetro α . Além disso, ν não é constante ao longo de cada curva, variando continuamente entre ν_- (filmes finos) e ν_+ (filmes espessos).

Na tabela 2.1, temos os valores obtidos para ν_+ e ν_- . Como vemos, os valores obtidos para ν são compatíveis com os valores medidos experimentalmente, listados na tabela 2.2. A variabilidade do expoente está associada a dois fatores: geometria do composto (representado pelo parâmetro α) e faixa de espessuras na qual o fenômeno é observado. Desta forma, podemos concluir que a dependência da temperatura de transição por redução de camadas com a espessura é um fenômeno que pode ser bem compreendido dentro do escopo de uma teoria de campo médio. Este resultado está de acordo com o fato de que, sendo esta uma transição de primeira ordem, as flutuações nos parâmetros de ordem permanecem finitas na transição. Portanto, correções que incorporem correlações não devem alterar significativamente as previsões da teoria de campo médio.

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que os efeitos de superfície são de grande importância para a transição de fase esmética - isotrópica. Em particular, espera-se que o diagrama de fases obtido por McMillan sofra modificações, especialmente para filmes finos. Vale salientar que os resultados apresentados neste capítulo foram ob-

| α | ν_- | ν_+ |
|-------------|-------------|-------------|
| 1.05 | 0.68 | 0.76 |
| 1.25 | 0.70 | 0.78 |
| 1.50 | 0.74 | 0.82 |
| 2.00 | 0.80 | 0.92 |

Tabela 2.1: Dependência dos expoentes ν_+ e ν_- com o parâmetro α

| Composto - [referência] | ν |
|-------------------------|-----------------|
| F3MOC PF6H5OB – [77] | 0.61 ± 0.04 |
| 7AB – [79] | 0.68 ± 0.03 |
| H8F(4,2,1)MOPP – [74] | 0.70 ± 0.04 |
| H(10)F5MOPP – [71] | 0.74 ± 0.02 |
| 5O.6 – [76] | $0.82 \pm x.xx$ |

Tabela 2.2: Expoentes ν medidos experimentalmente.

tidos utilizando um termo de superfície de curto alcance, dado pela equação 2.26. Desta forma, efeitos de superfície mais realísticos podem induzir comportamentos mais distantes daqueles obtidos pelo modelo de McMillan. Mais especificamente, foi demonstrado que interações superficiais de longo alcance desempenham um papel importante na transição nemática-isotrópica [107, 108]. Resultados da mesma ordem podem ser observados nas transições de fase nemática - esmética e isotrópica - esmética, quando este tipo de interação superficial for introduzida no modelo McMillan-Mirantsev. Apesar de novos resul-

tados para a transição nemática - esmética não terem sido apresentados neste capítulo, os efeitos de superfície são de grande importância para esta transição de fase. No capítulo 3, veremos que as constantes elásticas que caracterizam a fase esmética sofrem modificações significativas nas vizinhanças das transições nemática - esmética de primeira e segunda ordem.

Capítulo 3

Efeito Casimir em Filmes Livrementemente Suspensos na Fase Esmética-A

3.1 Introdução

Um dos maiores interesses da Física é determinar como as condições de contorno afetam as propriedades globais da matéria. Em particular, interações efetivas tendem a surgir quando as flutuações em um sistema são modificadas por imposição das condições de contorno. Esta interação induzida por flutuações ocorre em diferentes sistemas físicos, tendo um alcance que reflete a extensão das correlações nestes sistemas. Exemplos deste tipo de fenômeno são as interações de van der Waals entre partículas e a força de Casimir entre placas condutoras [111], ambas decorrentes de flutuações quânticas dos campos eletromagnéticos.

Previsto em 1948, o efeito Casimir foi o primeiro fenômeno macroscópico associado às flutuações do ponto zero, sendo um dos resultados menos intuitivos da eletrodinâmica quântica. Basicamente, a força de Casimir é obtida a partir de considerações sobre a estrutura dos modos eletromagnéticos entre duas placas condutoras infinitas e descarregadas. Quando a estrutura destes modos é comparada à estrutura dos modos no espaço livre, verifica-se que há uma variação na densidade de energia em função da separação entre as placas, d . Associando uma energia de $\frac{1}{2}\hbar\omega$ a cada modo eletromagnético do ponto zero, obtém-se uma força atrativa entre as placas condutoras proporcional a d^{-4} [111, 112].

Para partículas imersas em fluidos clássicos, o efeito de Casimir origina-se a partir das flutuações térmicas do sistema. Como as correlações nos fluidos convencionais são de

curto alcance, a força de Casimir cai exponencialmente com a distância entre as partículas e seus efeitos não são significativos. Contudo, este tipo de interação pode ser de grande importância em sistemas fortemente correlacionados, como misturas binárias próximas ao ponto crítico, superfluidos e cristais líquidos [113, 114, 115, 116, 117]. Nestes casos, as interações induzidas por flutuações térmicas são de longo alcance, sendo este efeito chamado de efeito Casimir térmico ou efeito Pseudo-Casimir. Há sistemas onde é possível observar forças associadas a modificações nos modos acústicos e a alterações nos modos vibracionais por imposição das condições de contorno [118, 119, 120]. Estes fenômenos são chamados de efeito Casimir acústico e efeito Casimir mecânico, respectivamente.

Em cristais líquidos, o efeito Casimir está associado às modificações nas flutuações térmicas na ordem característica de cada fase. Para cristais líquidos nemáticos mantidos entre placas rígidas, planas e paralelas, foi demonstrado que as flutuações no diretor induzem uma interação de longo alcance entre as placas [117, 121, 122]. Utilizando diferentes técnicas de regularização para obter a energia de interação induzida por flutuações, foi previsto que a natureza (atrativa ou repulsiva) e a amplitude da interação dependem do tipo de condição de contorno imposta à ordem nemática [116, 117, 123]. Estes resultados são de grande importância para compreensão do fenômeno de umedecimento nemático em amostras isotrópicas em contato com substratos sólidos [124, 125].

Nos últimos anos, diversos trabalhos foram dedicados ao estudo do efeito Casimir em filmes esméticos livremente suspensos [117, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132]. Neste caso, as flutuações na ordem esmética induzem uma interação efetiva entre as superfícies do filme, com a amplitude e a natureza da interação dependendo significativamente das condições de contorno na interface gás/filme [126, 127, 129]. Em particular, a dependência funcional da energia de Casimir com a espessura do filme pode mudar drasticamente, dependendo do regime do ancoramento superficial [129]. A força de Casimir pode decair mais lentamente com a espessura do filme do que a força de van der Waals. Isto faz com que esta interação desempenhe um papel importante em diversos fenômenos, como o umedecimento esmético em amostras nemáticas e isotrópicas [126, 129]. Apesar de existirem diversos trabalhos teóricos sobre a interação induzida por flutuações em filmes livremente suspensos, há poucos trabalhos experimentais sobre o tema [51, 128, 132]. Uma das razões é a dificuldade de encontrar um arranjo experimental que favoreça a medida do efeito Casimir térmico.

Este capítulo será dedicado ao estudo do efeito Casimir em filmes livremente suspensos em cristais líquidos na fase esmética-A. Utilizando uma aproximação funcional Gaussiana, investigaremos como a presença de um campo externo afeta a energia de interação induzida por flutuações em filmes sob diferentes ancoramentos superficiais. Além

disso, investigaremos a dependência desta interação com a temperatura nas proximidades da transição esmética-A - nemática. Nas primeiras seções, deduziremos a expressão para o Hamiltoniano que descreve o custo energético de pequenas deformações na ordem esmética. A seguir será apresentado o formalismo utilizado para o cálculo da força de Casimir usando duas abordagens distintas do problema: uma no regime discreto e outra no regime contínuo. Por fim, apresentaremos os principais resultados obtidos, discutindo a relevância dos mesmos em possíveis experimentos.

3.2 Energia Livre na Fase Esmética-A

Para o estudo das propriedades termodinâmicas de um sistema físico é necessário determinar que deformações alteram sua energia livre. Nesta seção, deduziremos uma expressão para o Hamiltoniano de filmes livremente suspensos na fase esmética-A. Num primeiro instante, abordaremos o custo energético associado às deformações na estrutura interna dos filmes. A seguir, discutiremos como a existência de superfícies e a presença de campos externos modificam a ordem esmética.

Como foi dito nos capítulos anteriores, as deformações na ordem esmética são descritas a partir de uma função deslocamento $u(\mathbf{r})$, que descreve as variações na distância média, d , entre as camadas esméticas no ponto \mathbf{r} . Considerando que o eixo z é perpendicular ao plano das camadas, o alinhamento molecular (representado por \mathbf{n}) dentro das camadas tende a ser paralelo ao eixo z . Aqui consideraremos que qualquer distorção na ordem orientacional deforma a ordem esmética. Ou seja, as flutuações no diretor são fortemente acopladas às flutuações na ordem esmética, com $\delta\mathbf{n} = -\nabla_{\perp}u$.

Para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio, o desenvolvimento em série de Taylor para $u(\mathbf{r})$ nas vizinhanças do ponto \mathbf{r} é dada por

$$\delta u = \nabla u \cdot \delta\mathbf{r} + \frac{1}{2} (\delta\mathbf{r} \cdot \nabla \nabla u) \cdot \delta\mathbf{r} + O(\delta r^3) \quad . \quad (3.1)$$

Escrevendo a série de uma forma mais conveniente, é possível identificar quais os termos que contribuem para o funcional energia livre da fase esmética-A

$$\begin{aligned}
\delta u = & \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \delta z - \nabla_{\perp} u \cdot \delta \mathbf{x}_{\perp} + \frac{1}{4} (\delta x, \delta y) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} \\
& + \frac{1}{4} (\delta x, \delta y) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} \\
& + \delta z \delta \mathbf{x}_{\perp} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + \delta z^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} \quad .
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Aqui é possível identificar o significado físico de cada termo na expressão 3.2:

- O primeiro termo consiste numa variação na distância média d , associada à compressão ou dilatação das camadas esméticas.
- O segundo termo consiste numa rotação uniforme das camadas em torno do eixo z . Devido à invariância translacional no plano das camadas, este não representa nenhum custo energético.
- O terceiro termo corresponde a deformações que tornam o plano das camadas oblíquos (ondulações nas camadas esméticas).
- O quarto termo representa uma deformação idêntica à do item anterior, que pode ser visualizada escolhendo eixos x_0 e y_0 que diagonalizam a matriz.
- O quinto termo corresponde a uma torção uniforme das camadas.
- O último termo descreve a proporção na qual a distância média entre as camadas varia.

A densidade de energia livre é composta por termos que satisfazem as condições de simetria apresentadas pela fase esmética-A. Basicamente, estas condições dizem respeito à invariância translacional no plano das camadas esméticas e ao fato das direções z e $-z$ serem equivalentes. Analizando a expressão 3.2, vemos que apenas o primeiro, o terceiro e o sexto termo elevados ao quadrado isoladamente, bem como o produto do terceiro pelo sexto termo, satisfazem tais condições. Logo, a energia por unidade de volume pode ser escrita como

$$F = \frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{K_1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{K_2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{K_3}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad . \tag{3.3}$$

O termo que representa a taxa com que as camadas são comprimidas ou dilatadas é dominado por $\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2$, que é de mais baixa ordem no espaço das variações. Desta forma, os dois últimos termos na equação 3.3 podem ser desprezados. Dentro de uma aproximação harmônica, o Hamiltoniano que descreve as deformações na ordem esmética é dado por

$$\mathcal{H}_B = \int_{a_0}^L d^3r \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} (\Delta_{\perp} u(\mathbf{r}))^2 \right] \quad (3.4)$$

onde

$$\Delta_{\perp} u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad . \quad (3.5)$$

O limite de integração superior L corresponde ao tamanho transversal do filme, variando entre 3mm e 8mm. O limite inferior a_0 é um comprimento de corte, da ordem do diâmetro molecular dos compostos calamíticos (4 Å). Na ausência de termos de superfície e de agentes externos, vemos na equação 3.4 que as propriedades elásticas de filmes na fase esmética-A são descritas pelas constantes elásticas B e K . A constante B descreve o custo energético associado à compressão ou dilatação das camadas esméticas. Desta forma, esta constante representa o vínculo entre as camadas e possui dimensão de energia por unidade de volume, sendo medida em dyn/cm^2 . A constante K é a constante efetiva de Frank e representa o custo energético para ondular as camadas esméticas. Assim, K representa uma deformação similar às ondulações que ocorrem numa cama elástica. A dimensão da constante efetiva de Frank é energia por unidade de comprimento, sendo medida convenientemente em dyn .

A partir das definições de K e B , é possível relacionar estas constantes com os parâmetros de ordem s e σ , definidos no capítulo anterior. Em particular, as ondulações nas camadas esméticas correspondem a uma mudança no alinhamento molecular. Desta forma, quanto maior o parâmetro de ordem nemático, maior deve ser o custo energético associado a ondulações. De maneira semelhante, a compressão das camadas está associada com a amplitude das modulações na densidade da amostra. Logo, B deve crescer com o parâmetro de ordem esmético. Assim, podemos escrever que [6].

$$K \propto s^2 \quad (3.6)$$

e

$$B \propto \sigma^2 \quad (3.7)$$

É possível definir um comprimento característico na fase esmética-A, a partir de K e B ,

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{K}{B}} \quad . \quad (3.8)$$

Usualmente, λ_c é chamado de comprimento de coerência da fase esmética. Longe da transição nemática-esmética-A de segunda ordem, o comprimento característico λ_c é da ordem da distância d entre as camadas. Entretanto, λ_c diverge nas proximidades da transição esmética-A-nemática de segunda ordem, uma vez que σ vai a zero continuamente na transição. Como veremos posteriormente, esta divergência de λ_c é de grande importância para a dependência da força de Casimir com a espessura do filme.

3.2.1 Termos de Superfície

Até aqui não foi discutido como as condições de contorno afetam a energia livre de filmes na fase esmética-A. No caso específico de filmes livremente suspensos, a tensão superficial é a principal contribuição superficial, sendo responsável pela estabilidade dos filmes. Na maioria dos casos, ela restringe as flutuações na ordem esmética nas superfícies do filme, de forma que é possível confeccionar filmes livremente suspensos com até 3000 camadas moleculares. Resultado das interações intermoleculares próximas às superfícies [49], o mecanismo de ação da tensão superficial é igual ao observado em bolhas de sabão, uma vez que penaliza qualquer variação na área do filme [90, 133].

Desta forma, o custo energético associado a deformações na superfície do filme é dado por

$$\mathcal{H}_S = \int_a^L d^2r \left[\gamma_1 |\nabla_\perp u(\mathbf{r}_\perp, z=0)|^2 + \gamma_N |\nabla_\perp u(\mathbf{r}_\perp, z=Nd)|^2 \right] \quad . \quad (3.9)$$

Aqui N é o numero de camadas esméticas, enquanto γ_1 e γ_N são as tensões superficiais que agem na primeira e última camada do filme. É importante observar que a integral na equação 3.9 é feita no plano, pois a tensão superficial atua apenas nas interfaces gás/filme, determinadas pelas posições $z=0$ e $z=Nd$. Considerando o fato do número de camadas esméticas ser discreto, é possível identificar as camadas segundo a posição que elas ocupam no eixo z . Logo, podemos fazer $u(\mathbf{r}_\perp, z=Nd) = u_N(\mathbf{r}_\perp)$. Como as camadas tendem a manter-se igualmente espaçadas por um fator d , podemos reescrever as derivadas de $u(\mathbf{r})$ na direção z como

$$\left[\frac{\partial u}{\partial z} \right]^2 = \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{u_{i+1}(\mathbf{r}_\perp) - u_i(\mathbf{r}_\perp)}{d} \right]^2, \quad (3.10)$$

onde i é o índice de camada. O termo referente ao custo energético para ondular as camadas do filme pode ser reescrito da mesma forma, de maneira que o Hamiltoniano do sistema é dado por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \int_{a_0}^L d^2r \left[\sum_{i=1}^N \frac{dK_i}{2} [\Delta u_i(\mathbf{r}_\perp)]^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{B_i}{2d} [u_{i+1}(\mathbf{r}_\perp) - u_i(\mathbf{r}_\perp)]^2 \right. \\ & \left. + \frac{\gamma_1}{2} |\nabla u_1(\mathbf{r}_\perp)|^2 + \frac{\gamma_N}{2} |\nabla u_N(\mathbf{r}_\perp)|^2 \right]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Na equação 3.11, as constantes K e B variam com o índice de camada. Estudos prevêm que esta variação é uma função da temperatura do filme [134, 135, 136]. Entretanto, a dependência das constantes K_i e B_i é relevante apenas quando a temperatura está nas vizinhanças de T_{AN} ou de T_{AI} , que correspondem às temperaturas de transição esmética-A - nemática e esmética-A - isotrópica, respectivamente. Em particular, utilizando o formalismo de McMillan-Mirantsev temos

$$K_i = K_0 \left[\frac{s_i(T)}{s_0} \right]^2 \quad (3.12)$$

e

$$B_i = B_0 \left[\frac{\sigma_i(T)}{\sigma_0} \right]^2. \quad (3.13)$$

Aqui, K_0 e B_0 são as constantes elásticas medidas numa temperatura de referência T_0 , onde a ordem esmética é bem estabelecida. s_i e σ_i são os parâmetros de ordem definidos pelas equações 2.30 e 2.31, enquanto s_0 e σ_0 são os parâmetros de ordem nemático e esmético em T_0 . Longe da temperatura de transição, as constantes elásticas podem ser consideradas uniformes ao longo do filme, com $K_i = K$ e $B_i = B$.

A partir das constantes K e B , podemos definir também uma tensão superficial característica para filmes livremente suspensos na fase esmética-A, dada por :

$$\gamma_c = \sqrt{KB}. \quad (3.14)$$

Nas próximas seções, mostraremos que γ_c determina a intensidade da ordem imposta pela tensão superficial. A razão γ_i/γ_c ($i=1,N$) caracteriza os regimes de ancoramento superficial forte ($\gamma_i/\gamma_c > 1$) e fraco ($\gamma_i/\gamma_c < 1$). Como veremos adiante, a relação entre as tensões superficiais nas camadas opostas do filme determina a natureza atrativa ou repulsiva da força de Casimir em filmes esméticos livremente suspensos.

3.2.2 Campos Externos

Vários estudos têm sido feitos para elucidar como a presença de um campo magnético ou elétrico modifica as propriedades de cristais líquidos, principalmente durante a transição de fase nemática - esmética-A [58, 59, 60, 61, 62, 137, 138, 139]. Nesta seção, veremos como um campo externo se acopla com a ordem esmética e introduz um termo adicional no Hamiltoniano da fase esmética-A.

Como já foi argumentado, a fase esmética-A é formada por moléculas orgânicas alongadas, constituídas por anéis aromáticos ligados a diferentes grupos orgânicos. Devido a esta diversidade na estrutura molecular, as diferentes partes da molécula respondem de formas distintas à presença de um campo externo [7, 8], fazendo com que as propriedades eletromagnéticas destes sistemas sejam altamente anisotrópicas.

Campo Magnético

Vamos considerar que um campo magnético externo é aplicado perpendicularmente ao plano das camadas esméticas de um filme livremente suspenso. Considerando que a resposta do sistema é linear, podemos dizer que a magnetização do sistema é dada por [11] :

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \mathbf{n}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \quad . \quad (3.15)$$

Aqui \mathbf{M} é a magnetização e \mathbf{H} é o campo magnético externo perpendicular ao plano das camadas esméticas. χ_{\perp} e χ_{\parallel} são as susceptibilidades magnéticas paralela e perpendicular ao diretor \mathbf{n} . Vale lembrar que \mathbf{n} é um vetor unitário que representa o alinhamento médio das moléculas, que tende a ser paralelo ao eixo z . A anisotropia nas propriedades magnéticas do sistema é representada pela anisotropia diamagnética, χ_a , definida como

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad . \quad (3.16)$$

Apesar das susceptibilidades χ_{\perp} e χ_{\parallel} serem negativas, χ_a é em geral positiva, sendo da ordem de 10^{-7} [11]. O fato da anisotropia diamagnética ser positiva se deve ao forte diamagnetismo dos anéis aromáticos, quando comparada à resposta diamagnética dos outros grupos orgânicos que constituem as moléculas calamíticas. A partir da equação 3.15, o custo energético associado às flutuações no alinhamento molecular pode ser escrito como

$$\mathcal{H}_M = \int_a^L d^2r \left[\sum_{i=1}^N \frac{d\chi_a H^2}{2} |\nabla_{\perp} u_i(\mathbf{r}_{\perp})|^2 \right] \quad . \quad (3.17)$$

Aqui podemos notar que o campo magnético acopla uniformemente com todas as camadas do filme. Para $\chi_a > 0$, o campo magnético tende a aumentar a ordem esmética, fazendo com que o alinhamento molecular mantenha-se na direção do eixo preferencial z . Para $\chi_a < 0$, a presença do campo magnético externo diminui a ordem no sistema, induzindo um alinhamento molecular normal ao eixo z .

Campo Elétrico

Como vimos na seção 1.2.1, a resposta das moléculas calamíticas a um campo elétrico é fortemente anisotrópica [7, 8]. Desta maneira, o vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} , para um campo elétrico aplicado perpendicularmente ao plano das camadas, é dado por [11]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \mathbf{n}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) \quad . \quad (3.18)$$

Aqui ϵ_{\perp} e ϵ_{\parallel} são as constantes dielétricas paralela e perpendicular ao diretor \mathbf{n} . Como no caso magnético, a anisotropia dielétrica ϵ_a do sistema é representada pela diferença

$$\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad . \quad (3.19)$$

A anisotropia dielétrica pode assumir valores positivos ou negativos, dependendo da presença de dipolos elétricos na estrutura molecular. Utilizando a equação 3.18, o adicional na energia livre associado à presença de um campo elétrico externo é dado por

$$\mathcal{H}_E = \int_a^L d^2r \left[\sum_{i=1}^N \frac{d\epsilon_a E^2}{8\pi} |\nabla_{\perp} u_i(\mathbf{r}_{\perp})|^2 \right] \quad (3.20)$$

Como podemos ver, o campo elétrico externo se acopla uniformemente com todas as camadas do filme. Dependendo do sinal da anisotropia dielétrica, um campo elétrico externo pode aumentar ($\epsilon_a > 0$) ou diminuir ($\epsilon_a < 0$) a ordem esmética.

Como vimos até aqui, os efeitos de um campo elétrico e magnético sobre a ordem esmética são equivalentes. De fato, podemos notar que as expressões 3.17 e 3.20 são idênticas, trocando apenas

$$\frac{d\chi_a H^2}{2} \longrightarrow \frac{d\epsilon_a E^2}{8\pi}$$

Neste caso, utilizaremos apenas a equação 3.17 para representar a presença de um campo externo perpendicular ao plano das camadas esméticas. Desta forma, o Hamiltoniano que descreve as deformações na ordem esmética é

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H} + \mathcal{H}_M \quad . \quad (3.21)$$

É possível obter uma expressão mais compacta para o Hamiltoniano da equação 3.21, utilizando a transformada de Fourier contínua com respeito a \mathbf{r} :

$$u_i(\mathbf{r}) = L^2 \int_{\frac{2\pi}{a_0}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} u_i(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{r}_{\perp} \cdot \mathbf{q}} \quad . \quad (3.22)$$

Isto permite diagonalizar parcialmente o Hamiltoniano do sistema, de forma que podemos obter a seguinte expressão

$$\mathcal{H}_T = \frac{L^4}{2} \int_{\frac{2\pi}{a_0}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{k,n} u_n(-q) \quad . \quad (3.23)$$

Aqui M é a matriz de interação do sistema e q é o vetor de onda no plano das camadas. M é uma matriz tridiagonal, com a dimensão determinada pelo número de camadas do filme. Para um filme com N camadas, sua dimensão é $N \times N$:

$$M = \begin{pmatrix} M_{1,1} & M_{1,2} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ M_{2,1} & M_{2,2} & M_{2,3} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_{3,2} & M_{3,3} & M_{3,4} & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & M_{N-1,N-2} & M_{N-1,N-1} & M_{N-1,N} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & M_{N,N-1} & M_{N,N} \end{pmatrix}. \quad (3.24)$$

Os elementos da matriz de interação são dados por

$$M_{1,1} = \gamma_1 q^2 + d\chi_a H^2 q^2 + dK_1 q^4 + \frac{B_1 + B_2}{2d} \quad (3.25)$$

$$M_{N,N} = \gamma_N q^2 + d\chi_a H^2 q^2 + dK_N q^4 + \frac{B_N + B_{N-1}}{2d} \quad (3.26)$$

$$M_{i,i} = d\chi_a H^2 q^2 + dK_i q^4 + \frac{B_{i+1} + 2B_i + B_{i-1}}{2d}, \quad i \neq 1, 2, N-1, N \quad (3.27)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i+1,i} = -\frac{B_i + B_{i+1}}{2d}, \quad i = 1, \dots, N-1 \quad (3.28)$$

Os limites de integração na equação 3.23, dados por $\frac{2\pi}{L} < q < \frac{2\pi}{a_0}$, correspondem aos possíveis comprimentos de onda que podem ser excitados no espaço de Fourier. Ou seja, modos transversais com comprimentos de onda menores que o diâmetro molecular a_0 e maiores que o tamanho transversal do filme L não podem ser excitados. O Hamiltoniano da equação 3.23 representa o custo energético para pequenas deformações na ordem esmética, dentro de uma aproximação funcional Gaussiana. Na próxima seção, apresentaremos o formalismo utilizado para determinar a força induzida por flutuações em filmes livremente suspensos na fase esmética-A.

3.3 Efeito Casimir Térmico

O formalismo utilizado para obter a força de Casimir consiste na regularização da energia livre de Helmholtz do sistema. Devido à existência de camadas, é possível abordar o problema em dois regimes distintos: discreto e contínuo. Nesta seção, serão apresentadas as técnicas utilizadas para determinar a energia induzida por flutuações em filmes livremente suspensos na fase esmética-A.

3.3.1 Regime Discreto

O regime discreto é adequado para o estudo de filmes finos, pois considera que o espaçamento entre as camadas d é finito. Neste caso, o filme é formado por N camadas esméticas, com a espessura do filme dada por $l = Nd$.

Função de Partição

Como vimos no capítulo 1, a densidade de partículas nas camadas esméticas pode ser considerada constante, uma vez que o modo de permeação é lento comparado a qualquer outro modo hidrodinâmico. Como o número de partículas do sistema é fixo, utilizaremos o ensemble canônico para determinar a energia livre de Helmholtz da fase esmética-A .

A função de partição para a fase esmética-A é definida como

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^N} \int \mathcal{D}u_m(\mathbf{q}) e^{-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T}} . \quad (3.29)$$

Aqui \mathcal{H}_T é o Hamiltoniano definido pela equação 3.23, enquanto $\mathcal{D}u_m$ determina que a integração é feita sobre os possíveis deslocamentos coletivos da camada m , com todos os vetores de onda \mathbf{q} . Utilizando a definição de integral como o limite de uma soma de Riemann, o fator exponencial na equação 3.29 pode ser reescrito como

$$e^{-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T}} = \exp \left[\frac{L^4}{2k_B T} \int_{\frac{2\pi}{a_0}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{k,n} u_n(-q) \right] \quad (3.30)$$

$$= \prod_q \exp \left[-\frac{L^4}{2k_B T a_0^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{k,n} u_n(-q) \right] . \quad (3.31)$$

Aqui o produtório é feito sobre todo q no intervalo entre $\frac{2\pi}{L}$ e $\frac{2\pi}{a_0}$. Com isso temos que a função de partição é dada por

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^N} \prod_q \prod_m \int du_m(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{L^4}{2k_B T a_0^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(\mathbf{q}) M_{k,n} u_n(-\mathbf{q}) \right] . \quad (3.32)$$

A partir de transformações lineares unitárias, é possível escrever a matriz de interação na base de seus autovetores, de forma que

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^N} \prod_q \prod_m \int du_m(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{L^4}{2k_B T a_0^2} \sum_{\alpha=1}^N u_\alpha(\mathbf{q}) \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_\alpha(-\mathbf{q}) \right] . \quad (3.33)$$

Aqui $\tilde{M}_{\alpha,\alpha}$ é o elemento da matriz de interação escrita na nova base. Devido à invariância translacional no plano, $u(\mathbf{q})$ depende apenas do módulo de \mathbf{q} , de maneira que podemos escrever $u_i(\mathbf{q}') u_i(-\mathbf{q}') = u_i^2(q')$. Utilizando este resultado, vemos que a integral na equação 3.33 é Gaussiana. Assim, temos que

$$\prod_\alpha \int du_\alpha(q) \exp \left[-\frac{L^4}{2k_B T a_0^2} \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_\alpha^2(q) \right] = \left(\frac{2k_B T a_0^2}{L^4} \right)^{\frac{N}{2}} (\det M)^{-\frac{1}{2}} . \quad (3.34)$$

Desta forma, a função de partição para um filme livremente suspenso na fase esmética-A é

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{h^N} \prod_q \left(\frac{2k_B T a_0^2}{L^4} \right)^{\frac{N}{2}} (\det M)^{-\frac{1}{2}} . \quad (3.35)$$

Na expressão 3.35, vemos explicitamente que as propriedades termodinâmicas do filme são determinadas pela matriz de interação M .

Energia Livre de Helmholtz

Por definição, a energia livre de Helmholtz é dada por

$$f = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad . \quad (3.36)$$

Inserindo o resultado da expressão 3.35, temos que energia livre de Helmholtz é dada por

$$\frac{f}{k_B T L^2} = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \ln \det \left[\left(\frac{L^4}{k_B T a_0^2} \right) \mathbf{M} \right] \quad . \quad (3.37)$$

A expressão para a energia livre de Helmholtz pode ser reescrita em termos dos autovalores da matriz de interação

$$\frac{f}{k_B T L^2} = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \sum_m \ln \left[\left(\frac{L^4}{k_B T a_0^2} \right) \lambda_m \right] \quad . \quad (3.38)$$

Aqui λ_m são os autovalores da matriz de interação e são medidos em unidades de $k_B T a_0^2 / L^4$. Consideraremos que a energia livre de Helmholtz apresenta uma dependência funcional com a espessura l do filme da forma

$$f = l f_B + f_S + \Delta f(l) \quad . \quad (3.39)$$

O primeiro termo corresponde a parte extensiva da energia livre de Helmholtz, que diverge quando a espessura l do filme é infinita (limite termodinâmico). O segundo termo representa a contribuição de superfície. O último termo é a correção na energia livre de Helmholtz que corresponde a energia de interação induzida por flutuações entre as superfícies do filme. Em filmes livremente suspensos, é previsto que a força de Casimir deve cair com a espessura do filme seguindo uma lei de potência [126, 127]. Deste modo, esta contribuição vai a zero quando a espessura do filme cresce indefinidamente.

A partir da dependência funcional da energia livre de Helmholtz, é possível obter a energia de interação induzida por flutuações calculando numericamente o determinante da matriz de interação \mathbf{M} . O cálculo do determinante independe da base escolhida para representar o sub-espço de dimensão N , onde a matriz de interação está definida. Desta

forma, a energia de interação induzida por flutuações pode ser extraída da equação 3.38, utilizando a representação tridiagonal de \mathbf{M} , definida na equação 3.24. No caso em que as constantes elásticas são uniformes ao longo filme ($K_i = K$ e $B_i = B$), o determinante da matriz de interação é dado por [90, 133]

$$\det M = M_{1,1}M_{N,N}T_{j-1} - (M_{1,1} + M_{N,N})M_{1,2}^2T_{j-2} + M_{1,2}^4T_{j-3} \quad , j > 2 \quad (3.40)$$

onde

$$T_j = M_{i,i}^j \frac{\eta_+^{j+1} - \eta_-^{j+1}}{\eta_+ - \eta_-} \quad (3.41)$$

e

$$\eta_{\pm} = \frac{1 \pm [1 - 4(M_{i,i+1}/M_{i,i})^2]^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (3.42)$$

Aqui $M_{i,i}$, $M_{1,1}$ e $M_{1,2}$ são os elementos da matriz, definidos pelas equações 3.25 - 3.28. Utilizando este algoritmo, a energia de interação induzida por flutuações pode ser obtida diretamente [127]. Na seção 3.3, serão apresentados os resultados para a energia de Casimir no regime discreto, obtidos a partir da integração numérica da equação 3.38 e da subtração dos termos de superfície e volume da equação 3.40.

3.3.2 Regime Contínuo

No regime contínuo, considera-se que o espaçamento entre as camadas é uma quantidade infinitesimal. Como consequência, este regime é adequado para o estudo de filmes bastante espessos ($l \gg d$). Outra característica deste regime é que as constantes elásticas são consideradas uniformes ao longo do filme. Logo, esta abordagem é adequada para descrever o comportamento de filmes longe de transições de fase. Como no regime discreto, supomos que a energia livre de Helmholtz possui uma dependência funcional adequada com a espessura do filme l . Desta maneira, é possível utilizar a equação 3.40 para obter a energia de interação induzida por flutuações na ordem esmética. Na seção 3.3.1, vimos que a energia livre de Helmholtz pode ser obtida a partir dos autovalores da matriz de interação \mathbf{M} do sistema. No regime contínuo, o cálculo do efeito Casimir consiste em obter os autovalores da matriz de interação e regularizar a expressão da energia livre de

Helmholtz.

Considere a equação de autovalores para a matriz de interação de um filme de espessura l

$$M\mathbf{u}(z) = \lambda\mathbf{u}(z) \quad , \quad (3.43)$$

onde $\mathbf{u}(z)$ é um vetor coluna dado por

$$\mathbf{u}(z) = \begin{pmatrix} u(0) \\ u(d) \\ u(2d) \\ \vdots \\ u((N-1)d) \end{pmatrix} . \quad (3.44)$$

Utilizando as equações 3.25 - 3.28 para os elementos da matriz de interação, com $K_i = K$, $B_i = B$ e $H = 0$, a equação de autovalores pode ser escrita como

$$dKq^4u(z) - dB\frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} = \lambda u(z) \quad . \quad (3.45)$$

A equação 3.45 determina os modos normais de um filme na fase esmética -A. Aqui a variável z está definida no intervalo de 0 a l . Para filmes livremente suspensos, os modos normais devem satisfazer as seguintes condições de contorno

$$(dK_S^1 q^4 + \gamma_1 q^2)u(0) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=d/2} = \lambda u(0) \quad , \quad (3.46)$$

$$(dK_S^N q^4 + \gamma_N q^2)u(l) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l-d/2} = \lambda u(l) \quad . \quad (3.47)$$

Aqui, consideramos que as camadas superficiais apresentam uma resistência maior a ondulações, de forma que $K_1 = K_S^1$ e $K_N = K_S^N$. A solução da equação de autovalores é dada por

$$u(z) = Ae^{i\omega \frac{z}{d}} + Ce^{-i\omega \frac{z}{d}} \quad . \quad (3.48)$$

ω/d representa os vetores de onda na direção z . Após alguma álgebra, é possível escrever a expressão dos autovalores da matriz de interação como

$$\lambda_m = dKq^4 + \frac{B}{d}\omega(m)^2 \quad . \quad (3.49)$$

Aqui $\omega(m)$ é solução da equação

$$\omega(m)(l/d) + \arctan \phi_1 + \arctan \phi_N = m\pi \quad (m = 0, 1, \dots), \quad (3.50)$$

com

$$\phi_i = \frac{(B/d)\omega(m)^2 - \gamma_i q^2 - d(K_S^i - K)q^4}{(B/d)\omega(m)} - \frac{\omega(m)}{2} \quad (i = 1, N), \quad (3.51)$$

de onde os termos de ordem superior em $\omega(m)$ foram negligenciados. Na equação 3.50 vemos que $m = m(\omega, q)$. Isto permite reescrever o integrando da equação 3.38, como

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(m - n) \right] \left(\frac{\partial m}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad . \quad (3.52)$$

Neste caso, a soma em m é substituída por uma integral sobre todo ω , com a somatória em n de funções delta de Dirac garantindo a igualdade da mudança. A energia livre de Helmholtz na equação 3.39 é formalmente divergente no limite do contínuo ($l \rightarrow \infty$). Esta divergência é determinada pela distribuição assintótica dos autovalores λ_m [140] e aparece nas contribuições de volume e de superfície. Desta forma, a energia de interação induzida por flutuações pode ser obtida a partir da regularização da equação 3.52. Neste trabalho, utilizaremos a fórmula de soma de Poisson [141] para o cálculo da força de Casimir

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} f(2\pi k) = \frac{1}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{-ik\tau} d\tau \quad . \quad (3.53)$$

Aplicando a fórmula de Poisson, podemos substituir o somatório em n de funções delta por uma soma de onda planas, como definido a seguir

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(m - n) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i p m} \quad . \quad (3.54)$$

Onde $p = 2\pi n$. Inserindo este resultado obtido na equação 3.52, temos que

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda \left[\sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i p m} \right] \left(\frac{\partial m}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.55)$$

ou ainda

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda \left[1 + \sum_{p=1}^{\infty} (e^{2\pi i p m} + e^{-2\pi i p m}) \right] \left(\frac{\partial m}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.56)$$

Após alguma álgebra, o integrando da equação 3.38 torna-se

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda dRe \left[m + \sum_{p=1}^{\infty} (\pi i p)^{-1} e^{2\pi i p m} \right] \quad (3.57)$$

Escolhendo um contorno C que intercepte o eixo imaginário de forma que todos os polos de $\frac{\partial m}{\partial \omega}$ estejam incluídos [142], temos que

$$\sum_m \ln \lambda_m = \frac{1}{2} \int_C \ln \lambda dRe(m) + \int_C \ln \lambda dRe \left[\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi i p)^{-1} e^{2\pi i p m} \right] \quad (3.58)$$

A primeira integral do lado direito da equação 3.58 diverge para qualquer contorno C , correspondendo às contribuições de volume e superfície. A segunda integral permanece finita e representa a energia de interação entre as superfícies do filme. Desta forma, a energia de interação induzida por flutuações na ordem esmética é dada por

$$\frac{\Delta f}{L^2} = \frac{k_B T}{2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \int_C \ln \lambda dRe \left[\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi i p)^{-1} e^{2\pi i p m} \right] \quad (3.59)$$

Ao empregar a fórmula da soma de Poisson na equação 3.52, vemos que as contribuições divergentes para a energia livre de Helmholtz foram naturalmente removidas. Integrando por partes a equação 3.59 sobre um contorno fechado, temos que a energia de Casimir é

$$\frac{\Delta f}{L^2} = -\frac{k_B T}{2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi i p)^{-1} e^{2\pi i p m} \right] \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.60)$$

Na equação 3.60, a série em p corresponde ao desenvolvimento da função logarítmica em série de potências, dada por

$$-\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi ip)^{-1} e^{2\pi imp} = \frac{1}{2\pi i} \ln(1 - e^{2\pi im}) \quad (3.61)$$

Inserindo este resultado na equação 3.60, temos que

$$\frac{\Delta f(l)}{L^2} = \frac{k_B T}{2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln(1 - e^{2\pi im})}{2\pi i} \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.62)$$

A integral em ω pode ser calculada utilizando o método de integração por resíduos. Os pólos do integrando são obtidos a partir da derivada parcial de $\ln \lambda$ com respeito a ω , de forma que

$$\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} = \frac{2\omega}{d^2 \frac{K}{B} q^4 + \omega^2} \quad (3.63)$$

Com isso, obtemos os seguintes pólos simples

$$\omega_0 = id\sqrt{\frac{K}{B}}q^2 \quad e \quad \omega_0 = -id\sqrt{\frac{K}{B}}q^2 \quad (3.64)$$

A integral da equação 3.62 deve ser calculada apenas no semi-plano superior, caso contrário a parte imaginária de m diverge. Com isso, a integração por resíduos resulta em

$$\int \frac{d\omega}{2\pi i} \ln(1 - e^{2\pi im(\omega)}) \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} = \ln(1 - e^{2\pi im(\omega_0)}) \quad (3.65)$$

Logo, obtemos que a energia de interação induzida por flutuações é dada por

$$\frac{\Delta f(l)}{L^2} = \frac{k_B T}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \ln \left[1 - e^{-2l\sqrt{K/B}q^2} G_1 G_N \right] \quad (3.66)$$

onde

$$G_i = \exp(2i \arctan \phi_i) \quad i = 1, N \quad (3.67)$$

Utilizando a fórmula de Euler, as funções G_1 e G_N podem ser reescritas de uma forma mais conveniente

$$G_i = \frac{(\gamma_c - \gamma_i)q^2 - d(K_S^i - \frac{K}{2})q^4}{(\gamma_c + \gamma_i)q^2 + d(K_S^i - \frac{K}{2})q^4} \quad i = 1, N \quad (3.68)$$

A equação 3.66 é a expressão final para a energia de interação induzida por flu-

tuações na ordem esmética. A integral não possui solução analítica, mas pode ser calculada numericamente para obter o valor da força de Casimir como função da espessura e da tensão superficial. Contudo, é possível obter uma expressão para o comportamento assintótico da energia como função da espessura do filme

$$\frac{\Delta f(l)}{L^2} = \Delta \frac{k_B T}{\lambda d} \left(\frac{d}{l} \right) \quad , \quad (3.69)$$

onde Δ é a amplitude da interação definida por

$$\Delta = -\frac{1}{16\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\gamma_c - \gamma_1}{\gamma_c + \gamma_1} \right) \left(\frac{\gamma_c - \gamma_N}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \right]^n \frac{1}{n^2} \quad . \quad (3.70)$$

Como vemos pela equação 3.69, a expressão assintótica para a energia de Casimir é proporcional a l^{-1} . Este decaimento é mais lento do que o apresentado pela interação de van der Waals, que decai com l^{-2} . Desta maneira, podemos argumentar que a força de Casimir é a interação predominante entre as superfícies de um filme livremente suspenso. Na expressão para a amplitude da interação, podemos notar que a natureza atrativa ou repulsiva da interação depende das tensões superficiais. Se as tensões são simétricas com respeito à tensão característica, a natureza da interação será atrativa. Ou seja, se ambas as tensões superficiais são maiores ou menores que a tensão característica do sistema, existirá uma força atrativa entre as superfícies do filme. Nos casos em que as tensões forem assimétricas com respeito a tensão característica do sistema, a natureza da interação será repulsiva.

Nos casos em que as tensões superficiais são iguais à tensão característica, a expressão assintótica da força de Casimir muda [129], caindo com l^{-3} . Esta mudança na dependência da força de Casimir com a espessura está associada à forma do perfil das flutuações na ordem esmética. Quando $\gamma_1 = \gamma_N = \gamma_c$, o perfil das flutuações é uniforme ao longo do filme, fazendo com que a energia de interação induzida por flutuações na ordem esmética decaia mais rapidamente com a espessura [129]. Nesta situação, a interação predominante entre as superfícies do filme será a interação de van der Waals. Além disso, a natureza atrativa ou repulsiva da interação é determinada pelas constantes elásticas K_S^1 e K_S^N .

Interação Efetiva em Filmes Livremente Suspensos

No fim do século passado, muito questionou-se sobre qual deveria ser a interação

dominante entre as superfícies de filmes livremente suspensos na fase esmética-A. Com o objetivo de esclarecer esta questão, Swanson e Sorensen propuseram que a interação dominante poderia ser determinada a partir de medidas na reflexibilidade dos filmes durante a transição por congelamento camada a camada [128]. Neste caso, o potencial efetivo entre as superfícies do filme seria obtido a partir da dependência do número de camadas congeladas l com a temperatura t . Em particular,

$$l \propto t^{-1/n} \quad . \quad (3.71)$$

Pela hipótese de Swanson e Sorensen, a força efetiva entre as superfícies do filme deve obedecer a seguinte lei de potência

$$F \propto l^{-n} \quad . \quad (3.72)$$

Deste modo, seria possível determinar a interação efetiva entre as superfícies do filme medindo o expoente n na equação 3.72. Para a maioria dos compostos, o resultado obtido foi $n = 3$, resultado consistente com a força de van der Waals. Contudo, experimentos recentes demonstraram que este tipo de transição de fase não constitui um ambiente propício para detectar a força de Casimir.

Usando espalhamento de raios X, Fera e colaboradores mediram as flutuações na ordem esmética durante a transição por congelamento camada a camada no composto 4O.8 [89, 143]. Os resultados obtidos mostram que o perfil das flutuações é uniforme ao longo do filme, mesmo em filmes finos. Nestas circunstâncias, a força de Casimir é proporcional a l^{-4} , apresentando um decaimento mais rápido do que a força de van der Waals. Apesar dos resultados de Swanson e Sorensen estarem corretos, estas medidas caracterizam a interação efetiva entre as superfícies em um caso muito particular. Desta forma, a questão sobre qual é a interação dominante em filmes livremente suspensos permanece em aberto.

Campo Externo

Na presença de um campo externo, a equação diferencial que determina os modos normais do sistema é dada por

$$dKq^4u(z) + d\chi_a H^2 q^2 u(z) - dB \frac{d^2 u}{dz^2} = \lambda u(z) \quad . \quad (3.73)$$

Neste caso, as condições de contorno apropriadas para o sistema são

$$(dK_S^1 q^4 + \gamma_1 q^2 + d\chi_a H^2 q^2)u(0) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=d/2} = \lambda u(0) \quad , \quad (3.74)$$

$$(dK_S^N q^4 + \gamma_N q^2 + d\chi_a H^2 q^2)u(l) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l-d/2} = \lambda u(l) \quad . \quad (3.75)$$

Utilizando o mesmo formalismo empregado na seção anterior, a expressão para a energia de interação induzida por flutuações é dada por

$$\frac{2\Delta f(l)}{k_B T L^2} = \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a_0}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \ln \left[1 - e^{-2l\lambda_c q^2 \kappa(q)} G_1 G_N \right], \quad (3.76)$$

onde $\kappa(q) = \sqrt{1 + \frac{1}{a\lambda_c q^2} (H/H_c)^2}$ e

$$G_i = \frac{2(\kappa(q) - \gamma_i/\gamma_c) - d\lambda_c q^2 - (d/a)(H/H_c)^2}{2(\kappa(q) + \gamma_i/\gamma_c) + d\lambda_c q^2 + (d/a)(H/H_c)^2}, \quad (3.77)$$

Aqui $H_c = \sqrt{\frac{\gamma_c}{a\chi_a}}$ é um campo característico do sistema. Novamente, a expressão para a energia de Casimir é escrita em termos de uma integral que não possui uma solução analítica. Deste modo, é necessário integrar a equação 3.76 numericamente para obter a força de Casimir em função da espessura e do campo externo. Por outro lado, é possível obter uma expressão assintótica para a dependência da energia de interação com a espessura do filme. Neste caso,

$$\frac{\Delta f(l)}{L^2} = -\frac{k_B T}{d^2} \frac{\zeta(3)}{16\pi} \frac{B}{\chi_a H^2} \left(\frac{d}{l} \right)^2 \quad (3.78)$$

Aqui $\zeta(i)$ é a função zeta de Riemman. Na presença de um campo externo perpendicular ao plano das camadas esméticas, vemos que a expressão assintótica da energia de Casimir é proporcional a l^{-2} . Este decaimento é mais rápido do que o previsto pela equação 3.69, de forma que a força de Casimir apresenta a mesma dependência com a espessura que a interação de van der Waals. Pela equação 3.78, vemos que a natureza da interação é sempre atrativa no limite de filmes espessos e independe do valor das tensões superficiais. Na próxima seção, compararemos os resultados obtidos para a força de Casimir no regime discreto com as expressões assintóticas obtidas no regime contínuo.

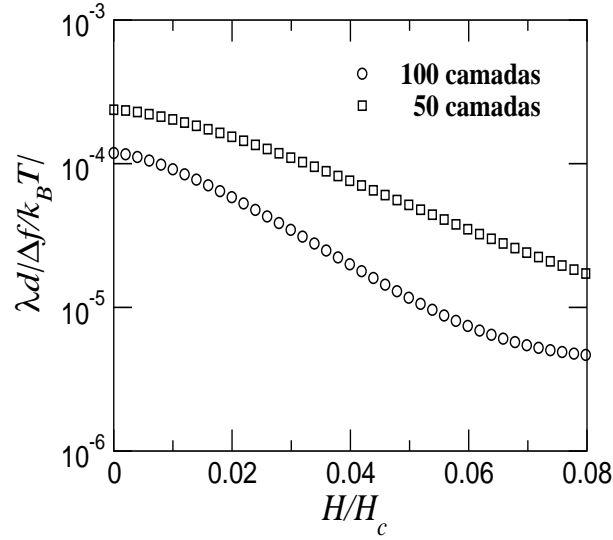


Figura 3.1: A energia de interação induzida por flutuações em função do campo externo normalizado. Note que a redução na energia de interação devido ao campo externo é maior em filme espessos.

3.4 Força de Casimir - Resultados

Nesta seção, apresentaremos os principais resultados obtidos para a força de Casimir utilizando o regime discreto. Em particular, dois problemas serão abordados: o efeito de campos externos e a dependência com a temperatura nas proximidades das transições esmética-A - nemática de primeira e segunda ordem. Utilizando a dependência funcional da equação 3.39, todos os resultados foram obtidos a partir da integração numérica da equação 3.37. Como veremos, nossos resultados demonstram que o fenômeno de umedecimento corresponde ao ambiente mais adequado para se observar a possível relevância da força de Casimir térmica em amostras esméticas.

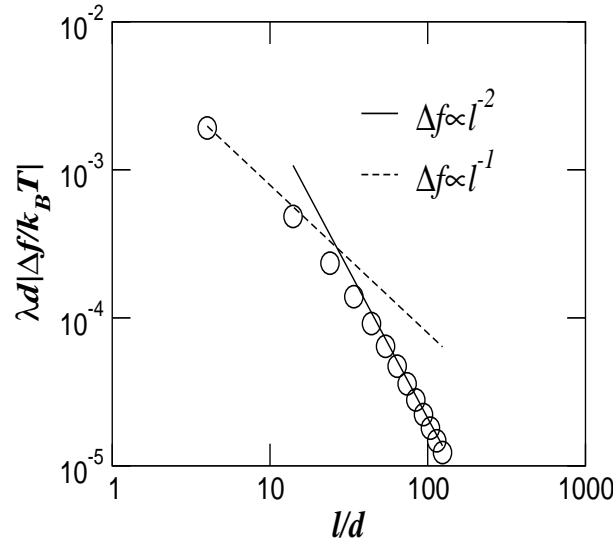


Figura 3.2: A energia de interação induzida por flutuações em função da espessura. As linhas sólidas e tracejada representam a mudança no decaimento da força de Casimir.

3.4.1 Efeitos de Campos Externos

Para o estudo dos efeitos de um campo externo sobre a força de Casimir, consideramos que as constantes elásticas são uniformes ao longo do filme ($K_i = K$ e $B_i = B$). Na Figura 3.1, apresentamos a energia de interação induzida por flutuações como função do campo externo aplicado em filmes com diferentes espessuras. Os parâmetros usados foram $K = 10^{-6}$ dyn, $B = 2.5 \times 10^7$ dyn/cm², $\chi = 10^{-7}$, $k_B T = 4 \times 10^{-14}$ erg, $a_0 = 4\text{\AA}$, $L = 1\text{cm}$ e $d = 30\text{\AA}$. As condições de contorno dos filmes são simétricas, com $\gamma_1 = \gamma_N = 6\gamma_c$. Como podemos ver, a energia de interação decresce suavemente à medida que o campo externo aumenta. Este comportamento está associado com o fato de que o campo externo suprime as flutuações na ordem esmética, reduzindo a interação entre as superfícies do filme [144].

Na Figura 3.2, temos a energia de interação induzida por flutuações em função da espessura do filme. Os parâmetros utilizados são os mesmos da Figura 3.1. O valor do campo externo é $H = 0.04H_c$. Como podemos ver, a presença de um campo externo modifica a dependência da energia de Casimir com a espessura do filme, onde o decaimento típico com l^{-1} muda para l^{-2} , em filmes suficientemente espessos. Esta mudança na dependência da energia de interação com a espessura pode ser compreendida considerando a competição entre a ordem superficial induzida pela tensão superficial e a ordem no centro

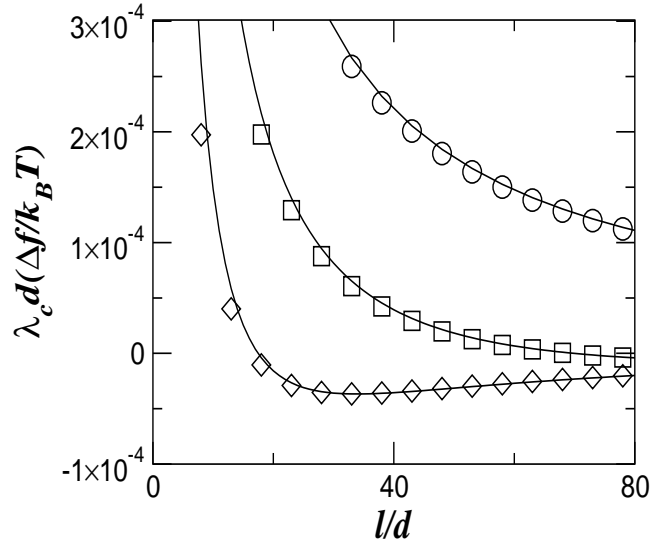


Figura 3.3: A energia de interação induzida por flutuações em função da espessura para filmes sob condições de contorno mistas. Os campos externos são: $H = 0$ (círculos) ; $H = 0.05H_c$ (quadrados) e $H = 0.1H_c$ (diamantes). Em todos os casos, as tensões superficiais são $\gamma_1 = 0$ e $\gamma_N = 3\gamma_c$. As linhas sólidas foram obtidas utilizando o modelo contínuo.

do filme imposta pelo campo externo. Recentemente, foi demonstrada a existência de uma escala de comprimento característico $\xi_H \propto (\gamma/H)^2$, que delimita a região de predominância da ordem superficial imposta pela tensão superficial γ e da ordem induzida pelo campo externo aplicado [144]. Em filmes finos ($l < \xi_H$), a ordem superficial domina e a energia de interação entre as superfícies apresenta o decaimento típico com l^{-1} . Em filmes suficientemente espessos ($l > \xi_H$), a ordem induzida pelo campo externo predomina sobre a ordem superficial, com a energia de interação entre as superfícies decaindo com l^{-2} . Neste regime, as flutuações na ordem esméctica tendem a ser mais uniformes no centro do filme [144], fazendo com que a força de Casimir decaia mais rapidamente com a espessura.

No caso de filmes sob condições de contorno assimétricas ($\gamma_1 < \gamma_c$ e $\gamma_N > \gamma_c$), a natureza atrativa da interação depende da espessura e do campo externo aplicado, como mostra a Figura 3.3. Aqui os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 3.1, com $\gamma_1 = 0$ e $\gamma_N = 3\gamma_c$. Aqui os dados foram obtidos usando as equações 3.37 (regime discreto), 3.66 e 3.76 (regime contínuo). Na ausência de um campo externo, a energia de interação induzida por flutuações possui uma natureza atrativa, caindo de forma monotônica com a espessura do filme. Na presença de um campo externo, a energia de Casimir passa

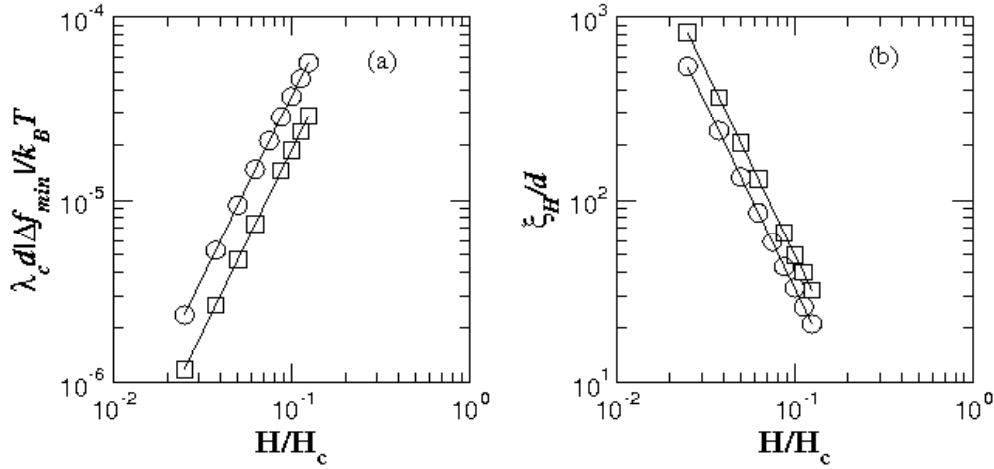


Figura 3.4: (a) Mínimo da energia de interação e (b) comprimento característico em função do campo externo. As tensões superficiais são: $\gamma_1 = 0$ and $\gamma_N = 3\gamma_c$ (círculos); $\gamma_1 = 0$ and $\gamma_N = 4\gamma_c$ (quadrados). Em ambos os casos, observamos que estes parâmetros obedecem a leis de escala simples, com $\xi_H \propto 1/H^2$ and $\Delta f_{min} \propto H^2$

a apresentar um mínimo Δf_{min} , que depende do valor do campo aplicado. Para filmes finos, observamos que a interação ainda apresenta uma natureza repulsiva. Contudo, a natureza da interação passa a ser atrativa à medida que a espessura aumenta. Aqui, o comportamento atrativo ou repulsivo da energia de Casimir é delimitado pela escala de comprimento característico ξ_H . Quando $l < \xi_H$, a natureza da interação é repulsiva, com a ordem superficial predominando sobre a ordem induzida pelo campo. Para $l > \xi_H$, a ordem induzida pelo campo externo domina e a natureza da interação passa a ser atrativa.

Na Figura 3.4, mostramos a dependência do mínimo da energia de interação e do comprimento característico ξ_H com o campo externo aplicado. Como vemos, estes dois parâmetros apresentam leis de escala bem definidas, com $|\Delta f_{min}| \propto H^2$ e $\xi_H \propto 1/H^2$. Vale salientar que Δf_{min} e ξ_H apresentam uma forte dependência com o ancoramento superficial. Os resultados da figura 3.4, indicam que a natureza da interação será puramente atrativa quando $H \sim H_c$, como previsto pela expressão assintótica 3.78. Para caracterizar esta dependência, calculamos a força de Casimir em função do campo externo, como mostra a Figura 3.5. Os parâmetros utilizados são os mesmo da figura 3.3, com $N = 40$ camadas. Como podemos ver, a mudança na natureza da interação ocorre para um campo externo muito inferior a H_c . Além disso, a intensidade da força atrativa passa por um máximo antes de exibir o comportamento assintótico definido pela equação 3.78.

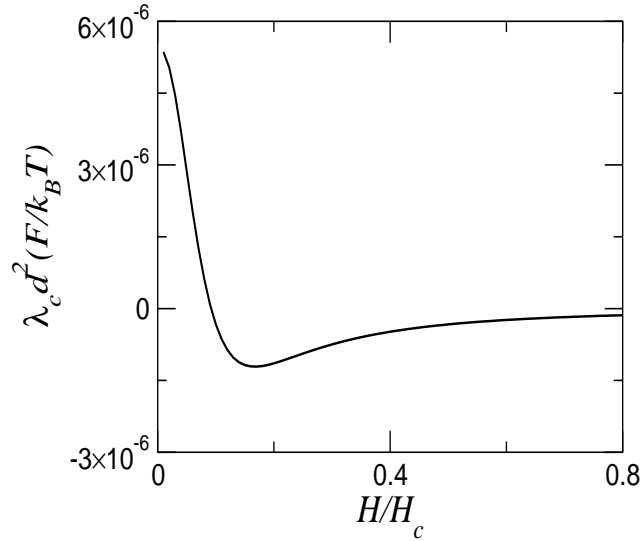


Figura 3.5: Força de Casimir normalizada em função do campo externo normalizado para um filme com 40 camadas. As tensões superficiais são as mesmas da figura 3.3. Note que a natureza da interação muda de repulsiva para atrativa a medida que o campo externo aumenta.

As leis de escala apresentadas por Δf_{min} e ξ_H sugerem que a energia de interação segue uma lei de estados correspondentes, quando introduzimos escalas de energia e espessura apropriadas. A Figura 3.6 mostra a energia de Casimir normalizada em função da espessura medida em termos de ξ_H , para diferentes valores do campo externo aplicado. Os parâmetros utilizados foram os mesmos da figura 3.3. Como podemos observar, o colapso dos dados indica que a energia de interação induzida por flutuações é uma função homogênea da espessura e do campo externo aplicado. Desta forma, a energia de Casimir pode ser escrita como

$$\Delta f(l, H) = H^2 g(lH^2) \quad , \quad (3.79)$$

com $g(x) \propto 1/x$, para $x \rightarrow 0$ e $g(x) \propto (-1/x^2)$ para $x \rightarrow \infty$, que são as dependências assintóticas para energia de interação induzida por flutuações.

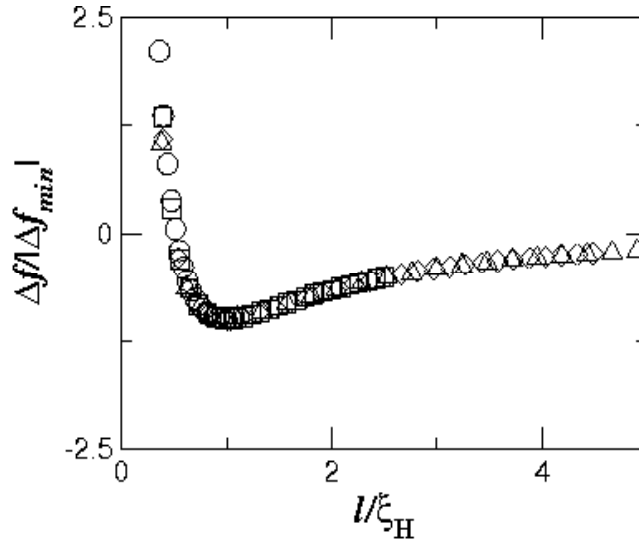


Figura 3.6: A energia de Casimir normalizada em função da espessura normalizada, para diferentes valores do campo externo. Os campos externos utilizados são: $H = 0.050H_c$ (círculos); $H = 0.075H_c$ (quadrados); $H = 0.1H_c$ (diamantes); and $H = 0.125H_c$ (triângulos). Note que a energia de interação apresenta um comportamento universal quando a espessura do filme é medida em unidades do comprimento característico ξ_H .

Fenômeno de Umedecimento

Como foi discutido no capítulo 1, o fenômeno de umedecimento consiste no surgimento da fase esmética na superfície de amostras nemáticas e isotrópicas depositadas sob um substrato sólido, em temperaturas acima de T_{AN} e T_{AI} . Dependendo do composto, observa-se que a espessura do filme esmético pode divergir ou permanecer finita na temperatura de transição, caracterizando os fenômenos de umedecimento completo e incompleto, respectivamente.

Diferentes trabalhos argumentam que o tipo de umedecimento depende da natureza da interação efetiva entre as superfícies do filme esmético [84, 117, 126, 129]. Em particular, o umedecimento completo é favorecido por uma interação de natureza repulsiva entre as superfícies do filme, enquanto o umedecimento incompleto é favorecido por uma interação atrativa. Dentro deste contexto, o fenômeno de umedecimento completo em amostras nemáticas apresenta-se como ambiente adequado para investigar a influência do efeito Casimir em filmes esméticos [81]. Isto porque, a tensão superficial na interface nemática-

esmética é usualmente menor do que a tensão característica da fase esmética [90, 133], enquanto a tensão superficial na interface gás/filme é maior que γ_c .

Segundo os resultados apresentados aqui, a aplicação de um campo externo deve modificar a natureza da interação efetiva entre as superfícies do filme esmético durante o fenômeno de umedecimento. Desta forma, um campo externo induziria um fenômeno de umedecimento parcial nas amostras nemáticas, assinalando assim a presença da força de Casimir térmica neste sistema. Para um composto com uma anisotropia diamagnética de 10^{-7} , o campo magnético necessário para observar este fenômeno é da ordem de 10^6 Gauss e excede os limites experimentais atuais. Por outro lado, há compostos que apresentam uma forte anisotropia dielétrica, com $\epsilon_a \sim 30$. Neste caso, o campo elétrico necessário para a observação do fenômeno é da ordem de 10^5 V/cm e está dentro dos limites experimentais. É importante lembrar que a interação molecular que dá origem à tensão superficial depende do campo elétrico aplicado. Desta forma, pode ser que outros efeitos de superfície possam vir a competir com a força de Casimir térmica [137].

3.4.2 Transição Nemática - Esmética -A

Nesta seção investigaremos o efeito Casimir térmico em filmes livremente suspensos nas proximidades da transições de fase esmética-A - nemática de primeira e segunda ordem. Para isso, integraremos numericamente a equação 3.38, utilizando os elementos da matriz de interação definidos pela equações 3.25 - 3.28. Subtraindo numericamente os termos de superfície e volume da equação 3.40, é possível obter a força induzida por flutuações como função da temperatura e da espessura do filme.

A dependência da força de Casimir com a temperatura é dada pelas constantes elásticas presentes na matriz de interação do sistema, com $K_i = K_i(T)$ e $B_i = B_i(T)$, como definido pelas equações 3.12 e 3.13. Utilizando o modelo de McMillan-Mirantsev apresentado no capítulo anterior, determinamos o conjunto de parâmetros de ordem que correspondem ao estado de equilíbrio do sistema na temperatura T .

Transição de Primeira Ordem

Inicialmente, vamos investigar a força de Casimir nas proximidades da transição de fase esmética-A - nemática de primeira ordem. Segundo o modelo de McMillan, este tipo de transição ocorre para valores do parâmetro α entre 0.7 e 0.98. No nosso caso, utilizaremos

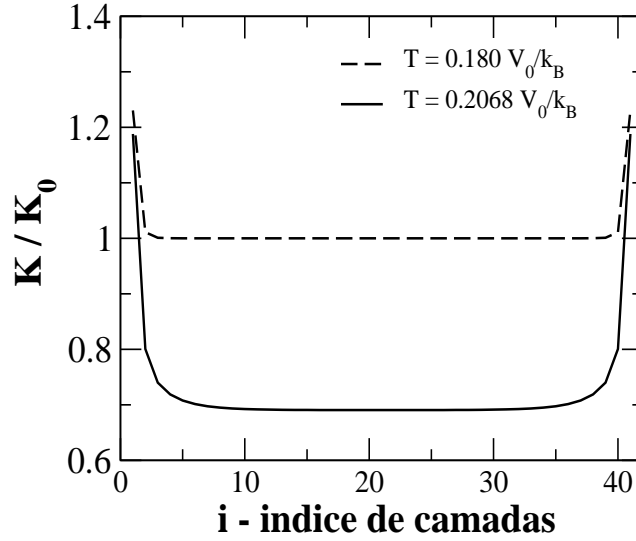


Figura 3.7: Constante efetiva de Frank normalizada em função do índice de camadas para um filme com 41 camadas, sob diferentes temperaturas. A temperatura de transição da amostra é $T_{AN} = 0.206988V_0/k_B$. Os parâmetros do modelo de McMillan-Mirantsev são $W_0 = 1.8V_0$ e $\alpha = 0.85$.

$\alpha = 0.85$, para o qual a temperatura de transição da amostra é $T_{AN} = 0.206988V_0/k_B$.

Na Figura 3.7, temos a constante elástica K_i em função do índice de camadas i , para diferentes temperaturas. Aqui foram utilizados $W_0 = 1.8V_0$, $N = 41$ camadas e $T_0 = 0.180V_0/k_B$ (temperatura de referência, bem abaixo da T_{AN}). Para temperaturas bem abaixo de T_{AN} , o perfil da constante elástica é uniforme ao longo do filme, exceto nas camadas superficiais. À medida que a temperatura se aproxima de T_{AN} , vemos que a não-uniformidade se propaga para as camadas adjacentes à superfície, com o perfil permanecendo uniforme no centro do filme. Além disso, é possível notar uma redução significativa no valor de K_i .

Na figura 3.8, apresentamos a constante elástica B_i como função do índice de camadas i , para diferentes temperaturas. Os parâmetros utilizados são os mesmos da Figura 3.7. Na temperatura de referência T_0 , o perfil é uniforme ao longo do filme, exceto nas extremidades. Em particular, vemos que o valor de B_i nas camadas superficiais é menor do que no resto do filme. Pela equação 2.26, vemos que o ancoramento superficial não acopla diretamente com o parâmetro de ordem esmético no modelo de McMillan-Mirantsev. Isto faz com que o parâmetro de ordem esmético seja menor nas superfícies do que no

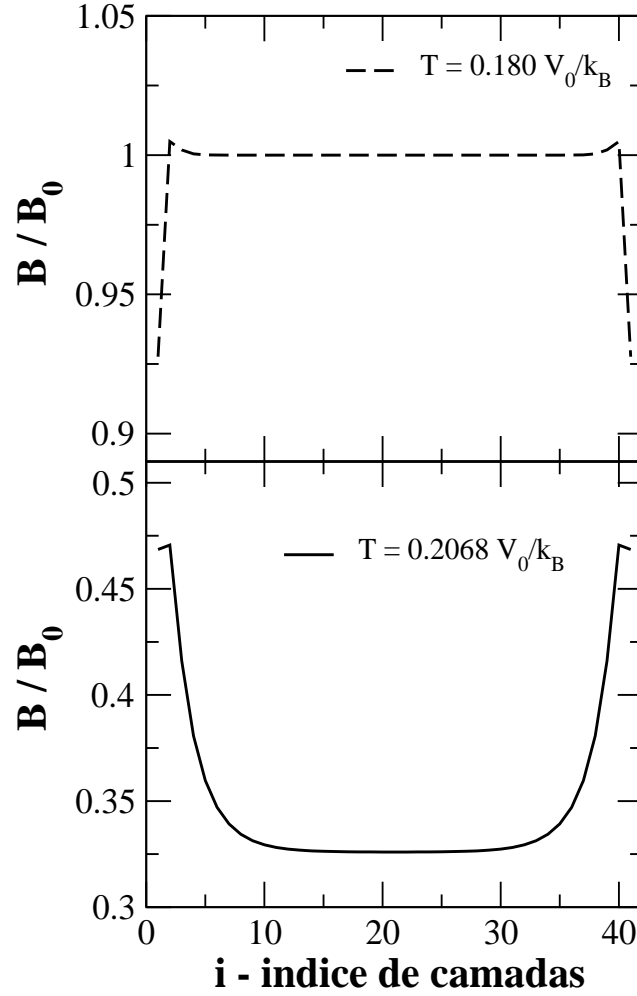


Figura 3.8: Constante elástica de compressão normalizada em função do índice de camadas para um filme com 41 camadas esméticas, sob diferentes temperaturas. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 3.7 .

resto do filme. Nas proximidades da transição, observamos uma redução significativa no valores de B_i , com a não-uniformidade do perfil se estendendo sobre as camadas mais internas do filme. Como os efeitos de superfícies são mais significativos em filmes finos, a não-uniformidade no perfil dos parâmetros de ordem nas vizinhanças da transição deve ser mais acentuada.

Agora vamos investigar como a existência de um perfil para as constants elásticas afeta a força de Casimir em filmes livremente suspensos. Na figura 3.9, exibimos a

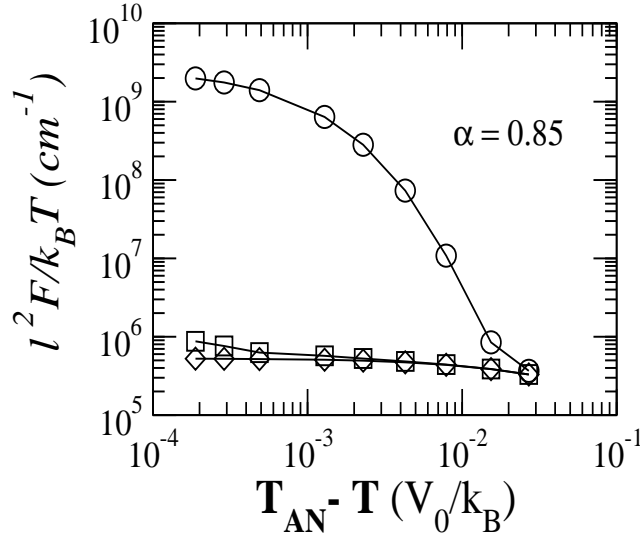


Figura 3.9: $\ell^2(F/k_B T)$ em função da temperatura reduzida para filmes com diferentes espessuras. Aqui, a tensão superficial é $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$. A temperatura de referência utilizada foi $T_0 = 0.180 V_0/k_B$. Os círculos correspondem a um filme com 11 camadas, enquanto os quadrados representam um filme com 41 camadas. Os diamantes correspondem aos valores previstos pela equação 3.70.

força de Casimir como função da temperatura, para filmes com diferentes espessuras. Os parâmetros utilizados foram $\gamma_1 = \gamma_N = 30 \text{ dyn/cm}$, $d = 30 \text{ Å}$, $a_0 = 4 \text{ Å}$ e $L = 1 \text{ cm}$. Para filmes espessos, observamos que a força de Casimir apresenta apenas um leve desvio do resultado previsto pela equação 3.70, quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição da amostra T_{AN} . Contudo, a amplitude da força de Casimir cresce significativamente em filmes finos, quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição T_{AN} . Este aumento na força de Casimir se deve à não-uniformidade do perfil das constantes elásticas em filmes finos, quando $T \rightarrow T_{AN}$.

Devido ao comportamento distinto apresentado pela força de Casimir em filmes com diferentes espessuras, a dependência funcional da força com a espessura deve ser influenciada pelo perfil dos parâmetros de ordem $T \rightarrow T_{AN}$. Na figura 3.10, calculamos a força de Casimir em função da espessura dos filmes, para diferentes temperaturas. Em todos os casos, observamos que há um desvio na dependência funcional da força de Casimir em relação àquela prevista pela equação 3.70. À medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição T_{AN} , vemos que o desvio aumenta, refletindo a não-uniformidade nos perfis dos parâmetros de ordem.

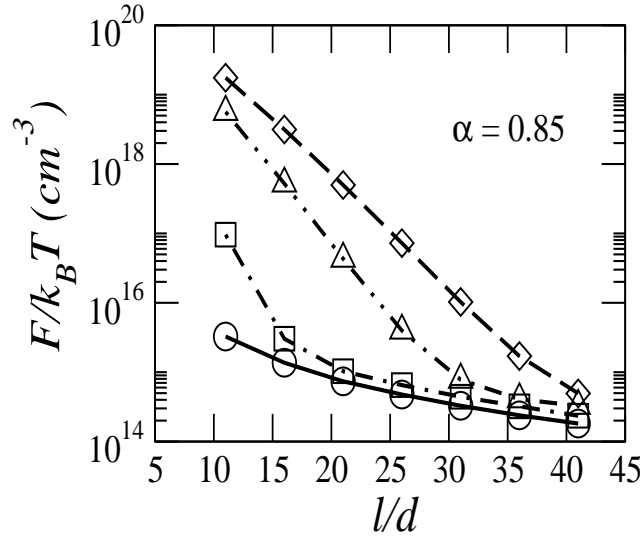


Figura 3.10: Força de Casimir térmica em função da espessura, para filmes em diferentes temperaturas. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 3.7. A tensão superficial é $\gamma = 30\text{dyn/cm}$ e as temperaturas são: $T = 0.180V_0/k_B$ (círculos), $T = 0.1991V_0/k_B$ (quadrados), $T = 0.2057V_0/k_B$ (triângulos) and $T = 0.2068V_0/k_B$ (diamantes)

Transição de Segunda Ordem

Nesta seção investigaremos a dependência da força de Casimir com a temperatura, nas proximidade de uma transição de fase esmética-A - nemática de segunda ordem. Segundo o modelo de McMillan, este tipo de transição ocorre para $\alpha < 0.7$. Aqui, utilizaremos $\alpha = 0.6$, para o qual a temperatura de transição da amostra é $T_{AN} = 0.177261V_0/k_B$.

Na figura 3.11, apresentamos a constante elástica K_i em função do índice de camadas i , em duas temperaturas distintas. Os parâmetros utilizados foram $W_0 = 1.8V_0$, $N = 41$ camadas e $T_0 = 0.150V_0/k_B$. Como podemos observar, a constante elástica K_i exibe um comportamento similar ao observado na transição esmética-A - nemática de primeira ordem. Novamente, a não-uniformidade do perfil se restringe às camadas mais externas do filme.

Diferentemente da constante efetiva de Frank, o perfil da constante elástica B_i sofre profundas modificações nas vizinhanças da transição esmética-A - nemática de segunda ordem, com vemos na figura 3.12. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 3.10. Longe da transição, o perfil apresenta uma concavidade negativa, com a não uniformidade

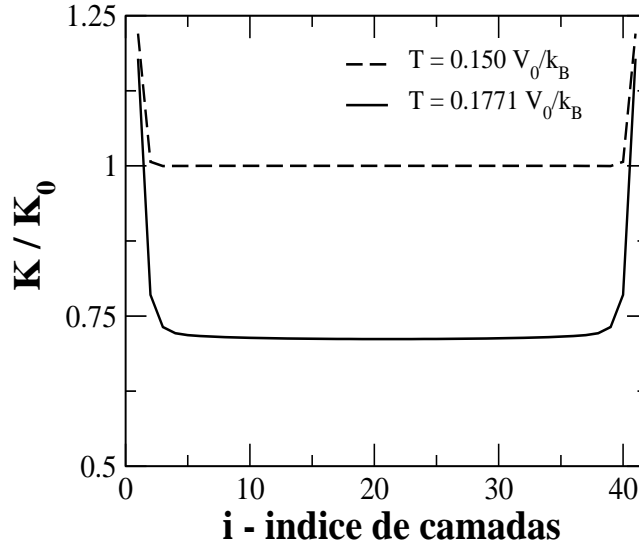


Figura 3.11: Constante efetiva de Frank normalizada em função do índice de camadas para um filme com 41 camadas, sob diferentes temperaturas. A temperatura de transição da amostra é $T_{AN} = 0.177261V_0/k_B$. Os parâmetros do modelo de McMillan-Mirantsev são $W_0 = 1.8V_0$ e $\alpha = 0.6$.

restrita às camadas superficiais do filme. Próximo à transição, vemos que o perfil apresenta uma concavidade positiva, sendo não uniforme ao longo de todo filme. Além disso, há uma redução significativa no valor de B_i , que reflete a redução contínua no valor do parâmetro de ordem esmético durante a transição esmética-A - nemática de segunda ordem.

A forma do perfil dos parâmetros de ordem deve influenciar significativamente a força de Casimir nas proximidades da transição. Na figura 3.13, exibimos a força de Casimir como função da temperatura, em filmes com espessuras distintas. Como podemos notar, a força de Casimir cresce várias ordens de magnitude quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição, tanto para filmes finos como para filmes espessos. Para filmes finos, observamos que a força de Casimir passa por um mínimo, que reflete a competição entre a não-uniformidade do perfil e a redução no valor do parâmetro de ordem esmético. Como o parâmetro de ordem esmético vai a zero gradativamente quando $T \rightarrow T_{AN}$, há uma redução no valor da força de Casimir enquanto o perfil deste parâmetro permanece uniforme no centro do filme. À medida que o perfil se torna menos uniforme, a força de Casimir tende a crescer mesmo que haja uma redução no valor da constante elástica B_i .

A dependência funcional da força de Casimir é analisada na figura 3.14. Longe

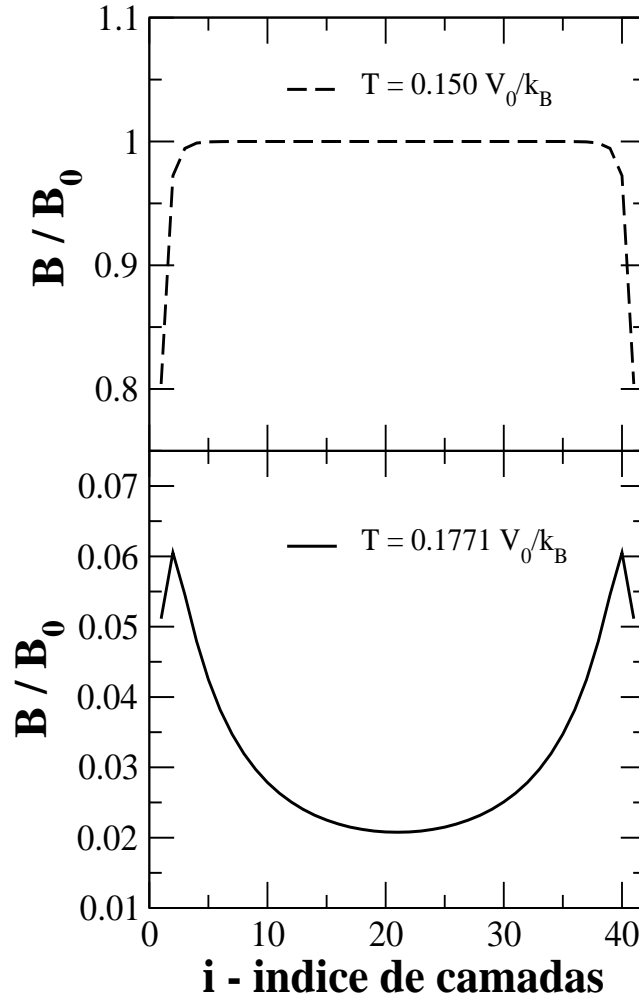


Figura 3.12: Constante elástica de compressão normalizada em função do índice de camada para um filme com 41 camadas esmécticas, sob diferentes temperaturas. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 3.11. Note que a concavidade do perfil muda nas proximidades da transição.

da transição, observamos que a modificação na dependência funcional é idêntica à obtida na transição esméctica-A-nemática de primeira ordem, como mostra a figura 3.14(a). Nas proximidades da transição, vemos que a energia induzida por flutuações escala com $l^{-1/2}$, como mostra a figura 3.14(b). Segundo a equação 3.69, a parte singular da energia de interação é dada por

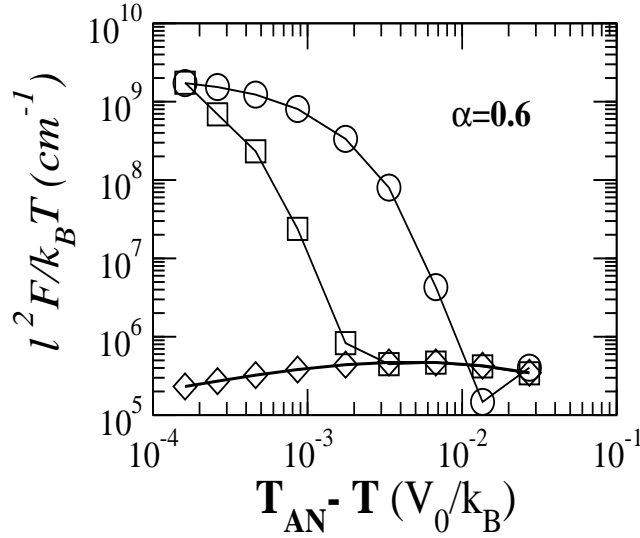


Figura 3.13: $\ell^2(F/k_B T)$ em função da temperatura reduzida para filmes com diferentes espessuras. Aqui, a tensão superficial é $\gamma = 30 \text{ dyn/cm}$. A temperatura de referência utilizada foi $T_0 = 0.150 V_0/k_B$. Os círculos correspondem a um filme com 11 camadas, enquanto os quadrados representam um filme com 41 camadas. Os diamantes correspondem aos valores previstos pela equação 3.70.

$$\Delta f \propto 1/\lambda_c \propto B^{1/2} \quad (3.80)$$

Segundo os argumentos de escala, a constante elástica de compressão é inversamente proporcional ao comprimento de correlação, $B \propto \xi^{-1}$, de forma que $\Delta f \propto \xi^{1/2}$. Em filmes finos, o comprimento de correlação é limitado pela espessura l do filme e, portanto, a força de Casimir deve obedecer $F \propto l^{-3/2}$.

Os resultados obtidos nesta seção demonstram que a força de Casimir predomina sobre a interação de van der Waals, em filmes livremente suspensos. Em particular, observamos que amplitude da força induzida por flutuações cresce várias ordens de magnitude nas vizinhanças da transição esmética-A - nemática, especialmente quando esta transição é de segunda ordem e em filmes finos. Estes resultados estão de acordo com observações experimentais que relacionam as medidas do ângulo de contato entre o filme e o menisco, com a interação efetiva entre as superfícies do filme. [51].

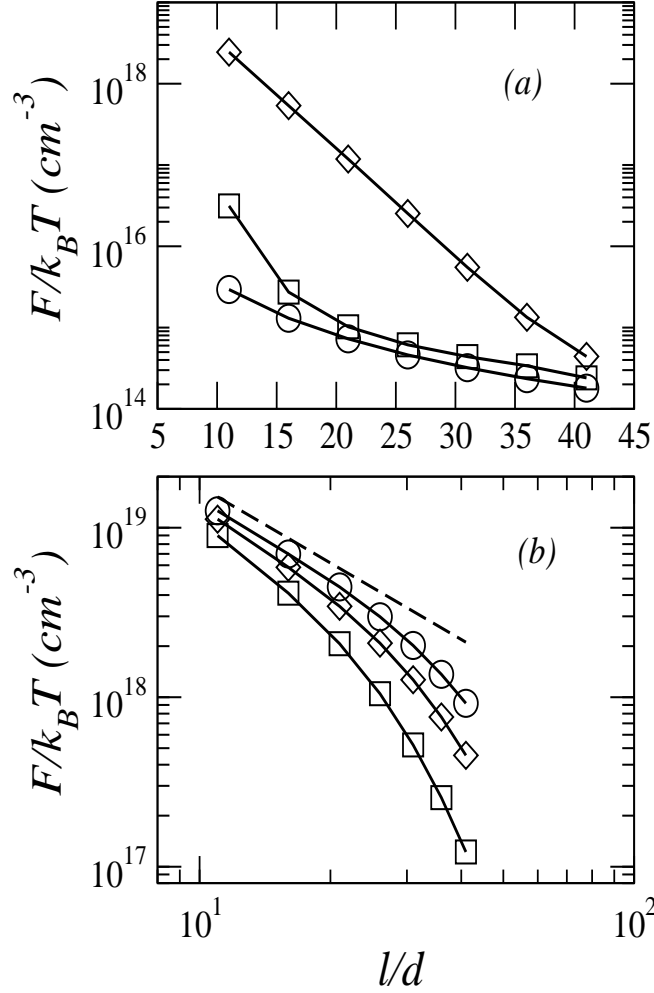


Figura 3.14: Força de Casimir em função da espessura, para filmes em diferentes temperaturas. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 3.7. A tensão superficial é $\gamma = 30\text{dyn/cm}$. As temperaturas são: (a) $T = 0.150V_0/k_B$ (círculos), $T = 0.1705V_0/k_B$ (quadrados) e $T = 0.1755V_0/k_B$ (triângulos);(b) $T = 0.1768V_0/k_B$ (quadrados), $T = 0.1770V_0/k_B$ (diamantes), e $T = 0.1771V_0/k_B$ (círculos). A linha tracejada representa o decaimento com $l^{-3/2}$

Capítulo 4

Efeitos de Superfície na Dinâmica de Relaxação da ordem orientacional em filmes Hexáticos-B

4.1 Introdução

Nos últimos capítulos, vimos que as propriedades estáticas de filmes livremente suspensos na fase esméctica-A são fortemente influenciadas pelas condições de contorno. Em particular, diversos fenômenos relacionados às transições de fase podem ser compreendidos a partir da competição entre efeitos de superfície e efeitos de tamanho finito [14, 15, 71, 75, 81, 88, 129, 144]. Apesar da grande diversidade de trabalhos sobre as propriedades de filmes livremente suspensos no equilíbrio, há um número reduzido de trabalhos direcionados ao estudo das propriedades dinâmicas destes sistemas.

Motivado pelo desenvolvimento de novas técnicas experimentais, o interesse na caracterização das propriedades dinâmicas de filmes livremente suspensos tem crescido substancialmente nos últimos anos [46, 146, 147, 148, 149]. Em particular, o uso de técnicas como a espectroscopia de fotocorrelação e de eco de spin [149, 150, 12], possibilitou a investigação da dinâmica de relaxação dos filmes numa escala temporal inferior a $1\mu s$. Isto permitiu identificar a existência de diferentes regimes de relaxação nestes sistemas, que estão associados à predominância dos termos elásticos e de superfície presentes na energia livre do sistema [151, 152].

Desde a identificação da fase hexática-B em filmes livremente suspensos [41], poucos

estudos foram realizados para caracterizar as propriedades dinâmicas da ordem orientacional característica desta fase. Nas vizinhanças da transição esmética-A - hexática-B, foi observado que a velocidade e o amortecimento de ondas ultrasônicas apresentam comportamentos críticos anisotrópicos, resultantes do acoplamento entre as flutuações na ordem hexática e o gradiente no espaçamento médio entre camadas esméticas [153, 154]. Além disso, foi previsto que as deformações na ordem orientacional tendem a modificar a dependência com a temperatura dos coeficientes de transporte nas proximidades da transição esmética-A - hexática [155, 156].

Nas últimas décadas, a dinâmica da ordem orientacional hexática foi investigada em amostras cujo alinhamento molecular médio não é normal ao plano das camadas (fases esmética-I e esmética-F) [157, 158, 159]. Utilizando a técnica de espectrometria de fotorelação com radiação laser, foi observada a existência de dois modos de relaxação distintos, relacionados com as flutuações no diretor e com as flutuações na ordem orientacional dos vínculos da rede hexagonal. O modo associado às flutuações no diretor apresenta um comportamento acústico e hidrodinâmico, com a taxa de amortecimento do modo indo a zero no limite de pequenos vetores de onda. Por outro lado, o modo associado às flutuações na ordem hexática possui um caráter óptico e não-hidrodinâmico, uma vez que a taxa de amortecimento deste modo independe do comprimento de onda das flutuações na ordem orientacional [159].

Este capítulo será dedicado ao estudo das propriedades dinâmicas de filmes finos na fase hexática-B. Utilizando uma teoria hidrodinâmica linearizada, investigaremos como as condições de contorno afetam a dinâmica de relaxação da ordem hexática. A partir do campo de velocidade das moléculas nas camadas esméticas, analisaremos o problema de duas formas distintas. Inicialmente, consideraremos que o campo de velocidades das partículas é desprezível, com a ordem orientacional dos vínculos relaxando de forma puramente difusiva. A seguir, vamos considerar o caso em que a dinâmica da ordem orientacional acopla com o campo de velocidades das partículas, de forma que há uma viscosidade translacional e outra orientacional no sistema. Nas primeiras seções apresentaremos a energia livre associada a pequenas deformações na ordem hexática. Depois, apresentaremos o formalismo utilizado para descrever a dinâmica do sistema. Por fim, mostraremos os principais resultados obtidos e discutiremos sua relevância em possíveis experimentos.

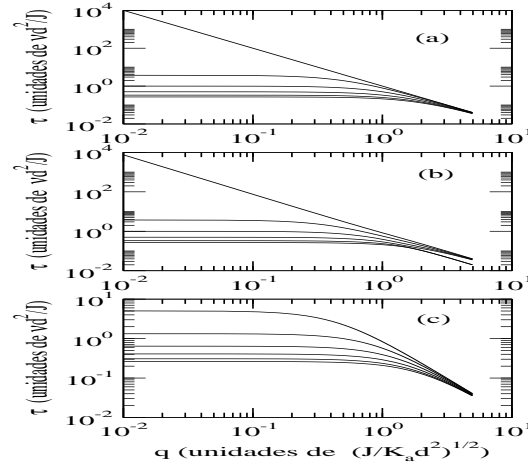


Figura 4.1: Representação da ordem orientacional dos vínculos da rede hexagonal [156].

4.2 Energia Livre da Fase Hexática B

Nesta seção, apresentaremos o Hamiltoniano que representa o custo energético associado a pequenas deformações na ordem orientacional da fase hexática-B. Como foi dito no capítulo 1, esta fase é caracterizada pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance, que representa os vínculos da rede hexagonal dentro das camadas esmélicas. Vale lembrar que as moléculas não apresentam nenhuma ordem posicional de longo alcance no interior das camadas.

Para descrever a ordem orientacional de longo alcance da rede, vamos utilizar um parâmetro de ordem complexo $\psi_6(\mathbf{r})$, definido como [39, 156]

$$\psi_6(\mathbf{r}) = \psi_0 e^{6i\theta(\mathbf{r})} . \quad (4.1)$$

Aqui $\theta(\mathbf{r})$ é o ângulo entre a linha que une duas moléculas vizinhas e um eixo de referência [156], como mostra a figura 4.1. O vetor \mathbf{r} determina a posição do ponto médio da linha que une as moléculas. ψ_0 é a amplitude do parâmetro de ordem, sendo considerado constante quando a fase hexática-B já está bem estabelecida. Experimentalmente, $\psi_6(\mathbf{r})$ está associado ao coeficiente C_{6n} da $6n$ -ésima componente do desenvolvimento de Fourier para o fator de estrutura angular [160].

Considerando que a fase hexática-B está bem estabelecida, as deformações na ordem orientacional são representadas por variações no ângulo de fase do parâmetro de ordem

$\theta(\mathbf{r})$. Mais uma vez, vamos considerar que o eixo z é perpendicular ao plano das camadas e que o alinhamento molecular é paralelo a z . Com isso, o desenvolvimento em série de Taylor para pequenas deformações na ordem orientacional é dada por

$$\delta\theta = \left(\frac{\partial\theta}{\partial z}\right) \delta z + \delta\mathbf{r} \cdot \nabla_{\perp}\theta + O(\delta r^2). \quad (4.2)$$

O primeiro termo da equação 4.2 representa as distorções relativas da ordem orientacional em camadas vizinhas, enquanto o segundo termo representa as deformações da rede hexagonal no plano das camadas.

Utilizando uma aproximação Gaussiana, o Hamiltoniano que descreve as deformações na ordem hexática é dado por

$$\mathcal{H}_B = \int_{a_0}^L d^3r \left[\frac{K_a}{2} |\nabla_{\perp}\theta(\mathbf{r})|^2 + \frac{J}{2} \left(\frac{\partial\theta(\mathbf{r})}{\partial z} \right)^2 \right]. \quad (4.3)$$

Aqui L é o tamanho transversal do filme e a_0 é um comprimento de corte da ordem do diâmetro molecular. J é a constante elástica associada às deformações na ordem orientacional entre camadas adjacentes. K_a é a constante efetiva de Frank e representa o custo energético para deformar a ordem hexática no plano das camadas. As constantes J e K_a possuem dimensão de energia por unidade de comprimento, sendo medidas convenientemente em *dyn*.

Utilizando o mesmo formalismo da equação 3.10, o Hamiltoniano pode ser reescrito na abordagem discreta como

$$\mathcal{H}_B = \int_{a_0}^L d^2r \left[\frac{dK_a}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla\theta_i(\mathbf{r})|^2 + \frac{J}{2d} \sum_{i=1}^{N-1} [\theta_{i+1}(\mathbf{r}) - \theta_i(\mathbf{r})]^2 \right]. \quad (4.4)$$

Aqui i é o índice de camadas esmélicas, d é o espaçamento entre as camadas e N o número de camadas esmélicas. As constantes elásticas J e K_a podem variar de uma camada para outra, principalmente nas camadas próximas às superfícies. A seguir, veremos como efeitos de superfície podem ser incorporados na energia livre da fase hexática-B.

4.2.1 Efeitos de Superfície

Na fase hexática-B, há pelos menos três diferentes contribuições superficiais relevantes para a energia livre do sistema [145]. Duas deles estão associados ao aumento no

custo energético das deformações na ordem hexática superficial. Em particular, as constantes elásticas K_a e J podem ser ligeiramente diferentes nas camadas superficiais. Outro termo de superfície importante é a modificação na direção preferencial das moléculas nas camadas superficiais, de forma que \mathbf{n} e \mathbf{z} não são mais paralelos nestas camadas. Como veremos, estas contribuições podem ser facilmente incorporadas na energia livre do sistema, a partir do uso de operadores de superfície.

Constantes Elásticas Superficiais

A importância dos efeitos de superfície na fase hexática-B foi comprovada em diferentes experimentos [14]. Nas proximidades da transição esmética-A - hexática-B, foram observadas anomalias no calor específico em diferentes amostras [15, 17, 86], associadas a um aumento nas constantes elásticas superficiais [88]. Além disso, a temperatura de transição esmética-A - hexática-B apresenta um comportamento não monotônico com a espessura do filme [16], resultante da competição entre efeitos de superfície e efeitos de tamanho finito [88].

Considerando que as constantes elásticas são modificadas apenas nas superfícies do filme, podemos definir o seguinte adicional na energia livre [127, 145]

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{H}_S = & \int_{a_0}^L d^2r \left\{ \frac{d\Delta K_S^1}{2} |\nabla\theta_1(\mathbf{r}_\perp)|^2 + \frac{d\Delta K_S^N}{2} |\nabla\theta_N(\mathbf{r}_\perp)|^2 \right. \\ & \left. + \frac{\Delta J_1}{2d} [\theta_2(\mathbf{r}_\perp) - \theta_1(\mathbf{r}_\perp)]^2 + \frac{\Delta J_N}{2d} [\theta_N(\mathbf{r}_\perp) - \theta_{N-1}(\mathbf{r}_\perp)]^2 \right\} . \end{aligned} \quad (4.5)$$

Aqui ΔK_S^i e ΔJ_i representam as variações nas constantes elásticas das camadas superficiais ($i = 1, N$). Estas variações nas constantes elásticas são decorrentes da interação das moléculas superficiais com o ambiente gasoso (filmes livremente suspensos) ou com um substrato sólido. Para examinar como as condições de contorno afetam as propriedades dinâmicas de filmes finos na fase hexática-B, vamos considerar que $\Delta K_S^1 = \Delta K_S^N = \Delta K_S$ e $\Delta J_1 + \Delta J_N = \Delta J_S$

Campo de Ordenamento Superficial

Em diferentes compostos, a interação entre as moléculas líquido-cristalinas e um

substrato (sólido ou gasoso) induz uma mudança na orientação molecular na camadas superficiais do filme [11]. Esta mudança no alinhamento molecular acopla com a ordem orientacional hexática, permitindo investigar as flutuações na ordem hexática por meio das correlações na intensidade da luz espalhada pela amostra [157, 158].

Considerando que as flutuações no diretor são pequenas quando comparadas às flutuações na ordem hexática, podemos escrever o custo energético associado à mudança na direção preferencial como

$$\Delta\mathcal{H}_f = \frac{h}{2} \int_{a_0}^L d^2r [\theta_1^2(\mathbf{r}_\perp) + \theta_N^2(\mathbf{r}_\perp)] \quad , \quad (4.6)$$

onde h representa o campo de superfície resultante da interação entre a ordem nemática e a inclinação do vetor diretor.

Desta forma, o Hamiltoniano que descreve as deformações na ordem orientacional hexática-B é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_B + \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_f \quad (4.7)$$

Como no capítulo 3, é possível reescrever o Hamiltoniano em uma forma mais compacta. Utilizando a transformada de Fourier

$$\theta_i(\mathbf{r}) = L^2 \int_{\frac{2\pi}{a_0}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \theta_i(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{r}_\perp \cdot \mathbf{q}} \quad , \quad (4.8)$$

temos que

$$\mathcal{H}_{HexB} = \frac{L^4}{2} \int_{\frac{2\pi}{a_0}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \sum_{k,n=1}^N \theta_k(q) M_{k,n} \theta_n(-q) \quad . \quad (4.9)$$

M é a matriz de interação da fase hexática-B, cujos elementos são definidos como

$$M_{1,1} = M_{N,N} = dK_S q^2 + \frac{J_S}{d} + h \quad (4.10)$$

$$M_{2,2} = M_{N-1,N-1} = dK_a q^2 + \frac{J_S + J}{d} \quad (4.11)$$

$$M_{i,i} = dK_a q^2 + \frac{2J}{d}, i \neq 1, 2, N-1, N \quad (4.12)$$

$$M_{1,2} = M_{2,1} = M_{N,N-1} = M_{N-1,N} = -\frac{J_S}{d} \quad (4.13)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i+1,i} = -\frac{J}{d}, i = 2, \dots, N-3 \quad (4.14)$$

onde $K_S = K + \Delta K_S$ e $J_S = J + \Delta J_S$. A equação 4.9 descreve o custo energético para pequenas deformações na ordem orientacional de um filme com N camadas hexáticas. Na próxima seção, apresentaremos o formalismo utilizado para estudar a dinâmica de relaxação destes filmes.

4.3 Teoria Hidrodinâmica Linearizada

A teoria hidrodinâmica descreve como os modos coletivos de um sistema relaxam para o estado de equilíbrio após serem perturbados. Em particular, ela se aplica aos modos que apresentam um tempo de relaxação maior do que qualquer processo microscópico. De modo geral, os modos coletivos de um sistema são determinados pelas leis de conservação e por variáveis que representem alguma quebra de simetria no sistema. Desta forma, a quantidade de modos que podem ser observados é equivalente ao número de variáveis independentes do sistema [161].

Na fase hexática-B, há sete variáveis hidrodinâmicas independentes. Cinco delas estão associadas às leis de conservação: densidade de massa, momento linear (3 componentes) e energia. As outras duas variáveis estão associadas às quebras de simetria do sistema e são classificadas como modos de Goldstone [95, 161]. Um dos modos representa a quebra de simetria translacional (ordem esmética) enquanto o outro representa a quebra de simetria orientacional da rede (ordem hexática)[11].

Considerando um filme em equilíbrio térmico, as equações que descrevem a dinâmica na fase hexática são dadas por [11, 148, 161, 156]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \nabla \cdot \vec{v} \quad (4.15)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\left(\frac{\varepsilon + P}{\rho}\right) \frac{\partial \rho}{\partial t} - \mu \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\delta H_{SB}}{\delta u}\right) \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = v_z + \lambda_P \left(\frac{\delta H_{SB}}{\delta u}\right) \quad (4.17)$$

$$\rho \frac{\partial v_n}{\partial t} = -\partial_n P - \partial_j \sigma_{nj} + \delta_{nz} \left(\frac{\delta H_{SB}}{\delta u}\right) - \frac{K_a}{2} (\hat{z} \times \nabla)_n \nabla^2 \theta \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\nu}{2} (\nabla \times \vec{v})_z - \frac{1}{d} \left(\frac{\delta H_{SB}}{\delta \theta}\right) \quad , \quad (4.19)$$

onde

$$\partial_n = \frac{\partial}{\partial n} \quad , \quad (n = x, y \text{ ou } z) \quad .$$

Aqui ρ é a densidade de massa da amostra, v_n é a componente do vetor velocidade na direção n ($n = x, y$ ou z), ε é a energia do sistema e P é a pressão. H_{SB} é o Hamiltoniano que descreve o custo energético de pequenas deformações na ordem esmética e na ordem hexática, sendo a soma das equações 3.4 e 4.3. μ é uma constante associada ao transporte de energia através das camadas esméticas, λ_P é a constante de permeação e representa o transporte de partículas ao longo das camadas, enquanto ν é a viscosidade angular. O termo σ_{nj} representa o tensor de cisalhamento do sistema, definido como [161]

$$\begin{aligned} \sigma_{nj} = & 2\eta_2 V_{nj} + 2(\eta_3 - \eta_2)(V_{nz}\delta_{jz} - V_{jz}\delta_{nz}) + (\eta_4 - \eta_2)V_{nn}\delta_{nj} \\ & + (\eta_1 + \eta_2 - 4\eta_3 - 2\eta_5 + \eta_4)\delta_{jz}\delta_{nz}V_{zz} + (\eta_5 - \eta_4 + \eta_2)(\delta_{jn}V_{zz} + \delta_{jz}\delta_{nz}V_{zz}) \end{aligned} \quad (4.20)$$

onde

$$V_{nj} = \frac{1}{2}(\partial_n v_j + \partial_j v_n) \quad . \quad (4.21)$$

η_i representa cada uma das cinco viscosidades características de qualquer sistema uniaxial, como a fase hexática-B. A existência de cinco viscosidades para um sistema uniaxial está associada com as possíveis direções do campo de velocidade das partículas em relação ao alinhamento molecular [6, 11, 161].

4.3.1 Modelo Proposto

Como foi dito anteriormente, estamos interessados em investigar como as condições de contorno afetam a dinâmica de relaxação da ordem hexática. Como podemos ver, apenas as componentes transversais do campo de velocidade acoplam com o ordem hexática. Considerando que o filme é incompressível e que as flutuações na ordem esmética são negligíveis, as equações que regem a dinâmica na ordem hexática podem ser escritas de uma forma simplificada [156]

$$\frac{\partial v_n}{\partial t} = -\frac{K_a}{2\rho}(\hat{z} \times \nabla)_n \nabla^2 \theta + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 v_n \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{2}(\nabla \times \vec{v})_z - \frac{1}{d\nu} \left(\frac{\delta H_B}{\delta \theta} \right) \quad , \quad (4.23)$$

Aqui v_n representa a componente n ($n = x, y$) do campo de velocidade no plano das camadas esméticas e η é a viscosidade efetiva. O primeiro termo da equação 4.22, representa a resposta do campo de velocidade às deformações na ordem hexática. De forma similar, o primeiro termo na equação 4.23 representa a resposta da ordem orientacional à existência de vórtices no campo de velocidades. O termo $\delta H_B / \delta \theta$ representa a contribuição elástica e de superfície, com H_B sendo dado pela equação 4.3.

Regime discreto

Para filmes finos na fase hexática-B, podemos escrever as equações de movimento 4.22 e 4.23 como

$$\frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} = -\frac{K}{2\rho_0}(\hat{z} \times \nabla) \nabla^2 \theta_i + \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \vec{v}_i \quad (4.24)$$

$$\nu \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \frac{1}{2}(\nabla \times \vec{v}_i)_z - \frac{1}{d\nu} \frac{\delta H_B}{\delta \theta_i} \quad . \quad (4.25)$$

Aqui θ_i e v_i representam a ordem orientacional e o campo de velocidades na i -ésima camada do filme, respectivamente. H é o Hamiltoniano que representa o custo energético para pequenas deformações na ordem orientacional, definido na equação 4.7. Na fase esmética-A, é bem conhecido o fato de que quatro das cinco viscosidades divergem

no limite de baixas frequências devido ao acoplamento não linear entre o campo de velocidade e os modos ondulacionais termicamente excitados [162]. Resultados da teoria de grupo de renormalização prevêm que a viscosidade angular ν apresenta uma divergência logarítmica no limite de grandes comprimentos de onda [155]. Contudo, o intervalo no qual a contribuição singular domina as propriedades dinâmicas do sistema parece ser inacessível experimentalmente. Desta forma, vamos considerar que as viscosidades ν e η independem do comprimento de onda das flutuações na ordem hexática.

4.3.2 Relaxação Difusiva

No caso em que o campo de velocidades é desprezível, a equação que rege a dinâmica de relaxação para a ordem orientacional é dada por

$$\nu \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = -\frac{1}{d} \frac{\delta H}{\delta \theta_i} \quad (4.26)$$

Utilizando as equações 4.8 e 4.9, podemos escrever a equação 4.26 no espaço de Fourier como

$$\frac{\partial \tilde{\theta}(Q, t)}{\partial t} = -M(Q) \tilde{\theta}(Q, t) \quad (4.27)$$

Aqui Q e t são duas variáveis adimensionais definidas a partir da seguinte mudança de variáveis: $(J/\nu d^2) t \mapsto t$ e $(d\sqrt{K_a/J}) q \mapsto Q$. Da mesma forma que a equação 3.44, $\tilde{\theta}(Q, t)$ é uma matriz de ordem $N \times 1$, com as componentes dadas por $\theta_i(Q, t)$. $M(Q)$ é a matriz de interação do sistema escrita de forma adimensional:

$$M_{1,1} = M_{N,N} = \frac{K_s}{K_a} Q^2 + \frac{J_s + dh}{J} \quad (4.28)$$

$$M_{i,i} = Q^2 + (J_s + J)/J, \quad i = 2, N-1 \quad (4.29)$$

$$M_{i,i} = Q^2 + 2, \quad i = 3, \dots, N-2 \quad (4.30)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i+1,i} = -1, \quad i = 2, N-3 \quad (4.31)$$

$$M_{1,2} = M_{2,1} = M_{N,N-1} = M_{N-1,N} = -J_s/J \quad (4.32)$$

A solução formal da equação 4.27 pode ser obtida a partir do cálculo dos autovalores $\lambda^m(Q)$ e dos autovetores $\phi^m(Q)$ da matriz de interação, de forma que

$$\tilde{\theta}(Q, t) = \sum_{m=1}^N \theta^m(Q, t) \phi^m(Q) \quad , \quad (4.33)$$

com

$$\theta^m(Q, t) = \theta^m(Q, 0) \exp \left[-\frac{t}{\tau^m(Q)} \right] \quad . \quad (4.34)$$

Aqui, $\tau^m(Q)$ representa o tempo de relaxação associado ao m -ésimo modo normal do sistema, definido como

$$\tau^m(Q) = \frac{1}{\lambda^m(Q)} \quad . \quad (4.35)$$

Como podemos ver pela equação 4.34, as componentes normais do sistema relaxam exponencialmente com o tempo, caracterizando a dinâmica do sistema como difusiva. As amplitudes $\theta^m(Q, 0)$ são obtidas a partir das condições iniciais do sistema em $t = 0$. Utilizando as equações 4.8 e 4.33, podemos escrever $\tilde{\theta}(R, t)$ como

$$\tilde{\theta}(R, t) = \frac{L^2 K}{d^2 J} \int_{\frac{2\pi d}{a_0} \sqrt{qt} \frac{K}{J}}^{\frac{2\pi d}{L} \sqrt{qt} \frac{K}{J}} \frac{Q dQ}{2\pi} \tilde{\theta}(Q, t) J_0(QR) \quad , \quad (4.36)$$

onde $R = (r/d)(K_a/J)^{-1/2}$ e $J_0(x)$ é a função de Bessel de ordem zero. A partir dos autovalores e autovetores da matriz de interação, podemos caracterizar toda a dinâmica de relaxação da fase hexática no regime difusivo determinado pela equação 4.27. Em particular, a equação 4.27 se aplica ao caso de filmes finos na fase hexática em contato com um substrato sólido, onde o campo de velocidade das moléculas é suprimido pela interação filme/substrato [163]. A seguir discutiremos o caso mais geral, onde o campo de velocidade das partículas é considerado.

4.3.3 Relaxação Viscosa

Quando o campo de velocidade das moléculas é considerado, a dinâmica de relaxação da ordem hexática é governada pelas equações 4.24 e 4.25. Neste caso, o problema apresenta um conjunto de $2N$ equações diferenciais acopladas, que podem ser escritas de uma forma compacta após alguma manipulação matemática. Derivando a equação 4.25 com respeito a t , temos

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial t^2} = \frac{1}{2} \left(\nabla \times \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} \right)_z - \frac{1}{d\nu} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\delta H}{\delta \theta_i} \right) \quad (4.37)$$

Inserindo a equação 4.24 e utilizando algumas identidades para o operador ∇ , é possível escrever

$$\frac{\partial^2 \theta_i}{\partial t^2} + \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\eta}{\rho} \nabla^2 \theta_i - \frac{1}{d\nu} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\delta H}{\delta \theta_i} \right) \right] + \nabla^2 \left[\left(\frac{\eta}{\nu \rho d} \right) \left(\frac{\delta H}{\delta \theta_i} \right) - \left(\frac{K_a}{4\rho} \nabla^2 \theta_i \right) \right] = 0 \quad (4.38)$$

Utilizando as expressões 4.8 e 4.9, podemos reescrever a equação 4.38 na forma matricial

$$\frac{\partial^2 \tilde{\theta}}{\partial t^2} = - \left[(M + c_1 c_2 Q^2 I) \frac{\partial \tilde{\theta}}{\partial t} + \left(c_1 c_2 Q^2 M + \frac{c_1 c_2^2 Q^4}{4} I \right) \tilde{\theta} \right] . \quad (4.39)$$

Aqui I é a matriz identidade e M é a matriz de interação do sistema, com os elementos sendo definidos pelas equações 4.28 - 4.32. As quantidades adimensionais Q e t são as mesmas definidas para o caso da relaxação difusiva. As quantidades $c_1 = \eta^2 / K\rho$ e $c_2 = \nu / \eta$ são parâmetros adimensionais medidos experimentalmente e assumem valores maiores que 1 [11, 163].

A solução formal para equação 4.39 pode ser obtida decompondo $\tilde{\theta}$ em termos dos autovetores da matriz de interação, definida pela equação 4.33. Neste caso, os coeficientes da decomposição são dados por

$$\theta^m(Q, t) = A_m(Q) e^{-\alpha_+^m t} + B_m(Q) e^{-\alpha_-^m t} , \quad (4.40)$$

onde $A_m(Q)$ e $B_m(Q)$ são as amplitudes definidas pelas condições iniciais e o parâmetro α é dado por

$$\alpha_{\pm}^m = \frac{1}{2} \left(\lambda_m + c_1 c_2 Q^2 \mp \sqrt{\Delta_m} \right) \quad (4.41)$$

com

$$\Delta_m = (\lambda_m + c_1 c_2 Q^2)^2 - (4c_1 c_2 Q^2 \lambda_m + c_1 c_2^2 Q^4) . \quad (4.42)$$

Aqui podemos identificar dois processos de relaxação para os coeficientes da equação 4.33. Para $\Delta_m > 0$ os coeficientes decaem exponencialmente com o tempo, com os tempos de relaxação dos modos definidos por $\tau_{\pm}^m = 1/\alpha_{\pm}^m$. Para $\Delta_m < 0$, os modos relaxam

por meio de um processo exponencial-oscilatório. Neste caso, os tempos de relaxação dos modos são dados por $\tau^m = 2/(\lambda_m + c_1 c_2 Q^2)$, enquanto as frequências de oscilação são dadas por $\omega_m = \sqrt{\Delta_m}/2$. Como no caso difusivo, $\tilde{\theta}(R, t)$ pode ser obtido por meio da equação 4.36.

Na próxima seção apresentaremos os resultados para a dinâmica de relaxação da ordem hexática. Estes resultados foram obtidos por meio da diagonalização numérica da matriz interação do sistema. Como veremos, as condições de contorno desempenham um papel importante para a dinâmica de relaxação da ordem orientacional hexática.

4.4 Dinâmica de Relaxação - Resultados

Como vimos, a dinâmica de relaxação da ordem orientacional que caracteriza a fase hexática pode ser tratada de duas formas distintas. Quando o campo de velocidade das partículas é desprezível, a ordem orientacional relaxa para o estado de equilíbrio por meio de um processo puramente difusivo. Neste caso, a viscosidade angular apenas define uma escala de tempo para o processo. Quando o campo de velocidade das moléculas é considerado, a dinâmica de relaxação da ordem orientacional depende explicitamente das viscosidades η e ν , que definem os parâmetros adimensionais c_1 e c_2 . Em ambos os casos, a dinâmica de relaxação da ordem hexática é descrita em termos dos autovalores e autovetores da matriz de interação do sistema.

Nesta seção apresentaremos os principais resultados para a dinâmica de relaxação da fase hexática-B. Os resultados foram obtidos a partir da diagonalização numérica da matriz de interação, definida pelas equações 4.28 - 4.32. Nosso objetivo é determinar como as condições de contorno influenciam as propriedades dinâmicas da fase hexática-B.

4.4.1 Relaxação Difusiva

Na figura 4.2, apresentamos os tempos de relaxação em função do vetor de onda q para flutuações no plano das camadas. Consideramos um filme com 6 camadas e sob diferentes condições de contorno. Para um filme homogêneo ($K_S = K_a$, $J_S = J$ e $h = 0$), vemos que o tempo de relaxação de um dos modos diverge no limite que $q \rightarrow 0$, com $\tau \propto q^{-2}$ como mostra a figura 4.2(a). A divergência do tempo de relaxação é compatível com o modo acústico observado nos experimentos de espectroscopia de fotocorrelação da radiação laser espalhada por um filme na fase esmética-I [157, 158, 159]. No limite de grandes vetores

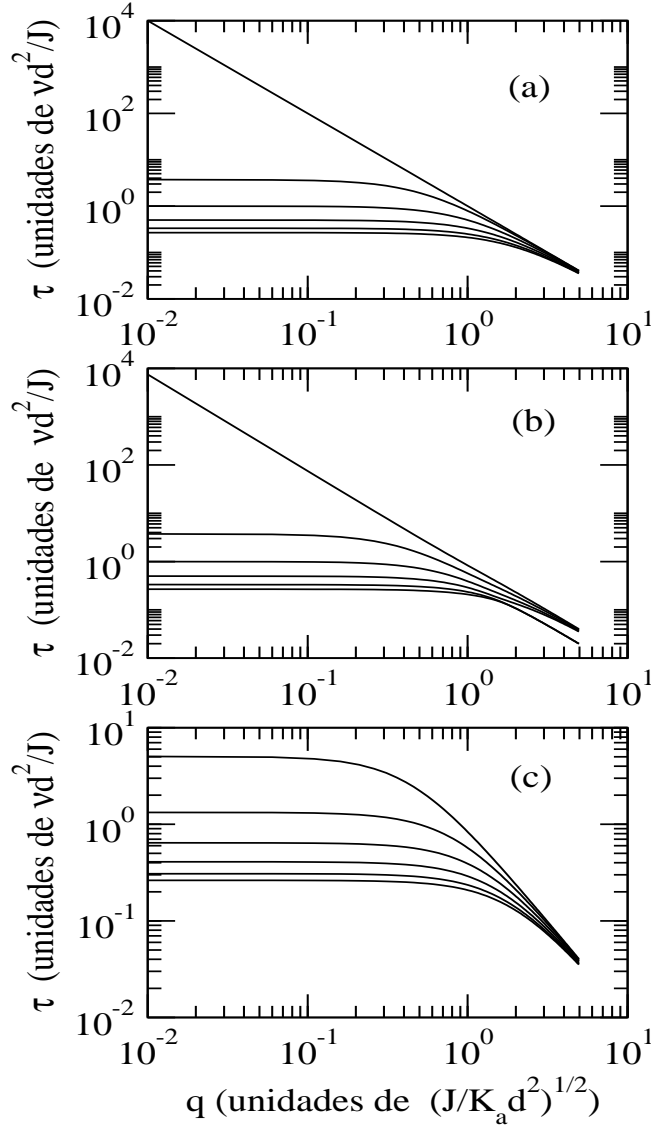


Figura 4.2: Tempo de relaxação como função do vetor de onda para filmes sob diferentes condições de contorno. Tanto τ como q são quantidades adimensionais. (a) Para um filme homogêneo ($K_s = K_a$, $J_s = J$ e $h = 0$), vemos que um dos modos exibe um tempo de relaxação que diverge no limite de pequenos vetores de onda. (b) Para $K_s/K_a = 2$, os modos de superfície apresentam os menores tempo de relaxação no limite de grandes vetores de onda. (c) Para $dh/J = 1$, os tempos de relaxação permanecem finitos no limite que $q \rightarrow 0$.

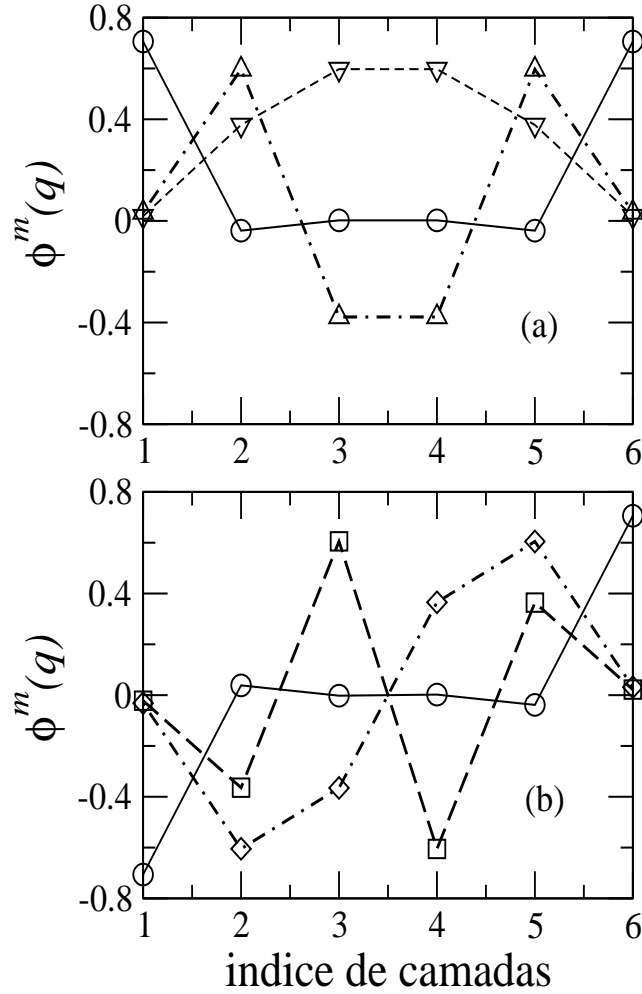


Figura 4.3: Modos normais (a) simétricos e (b) anti-simétricos para um filme de seis camadas com superfícies rígidas ($K_s/K_a = 2$), no limite de grandes vetores de onda. Os pontos representam as componentes dos modos normais em cada camada. Note que dois modos (um simétrico e outro anti-simétrico) são compostos por contribuições de superfície e correspondem aos modos com relaxação rápida da figura 1(b).

de onda, os tempos de relaxação de todos os modos são proporcionais a q^{-2} . Na figura 4.2(b), consideramos o caso de um filme com superfícies mais rígidas, representado por $K_S = 2K_a$. No limite de pequenos vetores de onda, os tempos de relaxação apresentam o mesmo comportamento observado na figura 4.2(a). Contudo, vemos que dois modos relaxam mais rapidamente para o equilíbrio no limite grandes vetores.

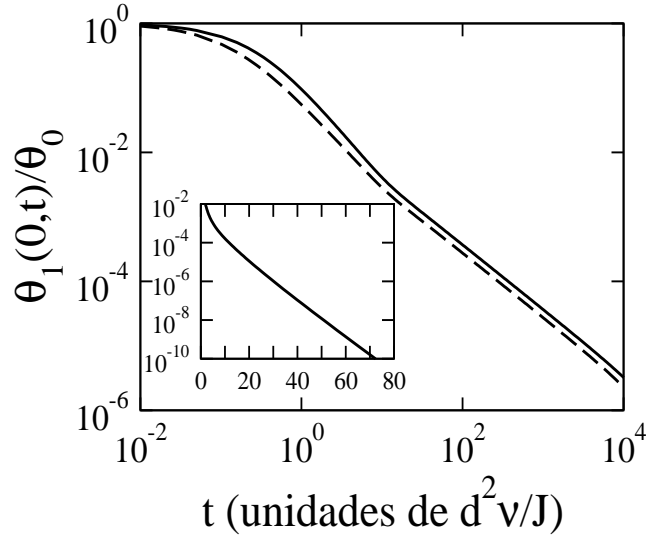


Figura 4.4: Amplitude da deformação normalizada na camada superficial como função do tempo, para filmes sob diferentes condições de contorno. Tanto para um filme homogêneo (linha sólida) como para um filme com superfícies rígidas (linha tracejada), podemos notar que a amplitude da deformação apresenta um decaimento tipo lei de potência com $\theta_1(0, t) \propto t^{-1}$. No detalhe, vemos que a amplitude da deformação decai exponencialmente com o tempo para filme sob a ação de um campo de ordenamento superficial.

Na figura 4.2(c), consideramos o caso em que alinhamento molecular nas camadas superficiais não é normal ao eixo z , representado pelo campo de superfície h . Como podemos notar, o campo de superfície faz com que a ordem orientacional relaxe mais rapidamente para o equilíbrio, uma vez que todos os tempos de relaxação permanecem finitos no limite de pequenos vetores de onda. Em particular, o modo com relaxação mais lenta apresenta um comportamento óptico, uma vez que possui um tempo de relaxação que independe do vetor de onda, no limite em que $q \rightarrow 0$. A existência de um modo óptico na dinâmica de relaxação da ordem orientacional foi observada experimentalmente em filmes espessos na fase esmética-I [158]. Entretanto, nossos resultados mostram que o modo óptico emerge mesmo em filmes onde o alinhamento molecular não é normal ao eixo z apenas nas camadas superficiais. No limite de grandes vetores de onda, observamos que o campo de superfície h torna-se irrelevante, com todos os tempos de relaxação sendo proporcionais a q^{-2} . O caso em que $J_S > J$ foi omitido, pois não modifica significativamente os tempos de relaxação da figura 4.2(a).

Com o objetivo de identificar a razão de dois modos relaxarem mais rapidamente

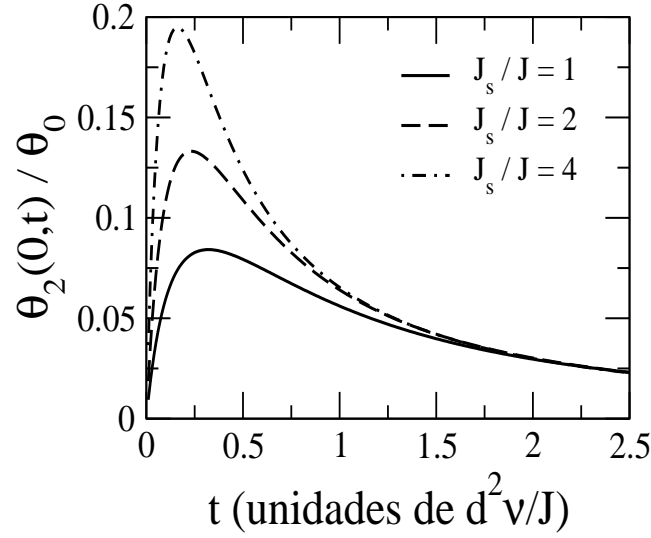


Figura 4.5: Amplitude da deformação na segunda camada como função do tempo, para filmes com diferentes acoplamentos superficiais J_s/J . Como podemos notar, a amplitude da deformação aumenta e o tempo de resposta diminui quando a razão J_s/J aumenta.

para o equilíbrio quando as superfícies do filme são mais rígidas, plotamos os modos normais do sistema na figura 4.3. Como podemos ver, estes modos de relaxação rápida correspondem a modos de superfície, que emergem quando $K_s > K_a$. Por outro lado, os outros modos não apresentam nenhuma contribuição das camadas superficiais, neste regime.

A partir dos resultados obtidos, decidimos estudar a evolução temporal de uma deformação Gaussiana na superfície do filme. Neste caso, consideramos uma deformação na ordem orientacional de uma das superfícies do filme em $t = 0$, dada por

$$\tilde{\theta}(R, t = 0) = \begin{pmatrix} \theta_1(R, t = 0) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.43)$$

onde

$$\theta_1(R, t = 0) = \theta_0 e^{-\left(\frac{R}{R_0}\right)^2} \quad (4.44)$$

Na figura 4.4, apresentamos $\theta_1(r = 0, t)$ como função de t para filmes sob diferentes condições de contorno. Aqui, assumimos que $R_0 = (10a_0/d)(K_a/J)^{-1/2}$ como caso representativo. Para um filme uniforme, observamos que $\theta_1(r = 0, t)$ decai assintoticamente com t^{-1} , resultado da divergência do tempo de relaxação de um dos modos no limite em que $q \rightarrow 0$. No caso de um filme com superfícies rígidas ($K_S > K_a$), um decaimento assintótico similar é observado, com $\theta_1(r = 0, t)$ apresentando valores um pouco menores do que no caso anterior. Na presença de um campo de superfície, observamos que a amplitude da deformação na ordem hexática decai exponencialmente com o tempo. Isto se deve ao fato dos tempos de relaxação permanecerem finitos no limite de pequenos vetores de onda.

O aumento no acoplamento entre as camadas superficiais ($J_S > J$) não modifica a evolução temporal de $\theta_1(r = 0, t)$. Contudo, o acoplamento superficial deve desempenhar um papel importante na transmissão da deformação para as camadas mais internas do filme. Na figura 4.5, exibimos $\theta_2(r = 0, t)$ como função de t para diferentes valores da constante de acoplamento J_S . Como podemos notar, a amplitude máxima da deformação cresce a medida que a razão J_S/J aumenta, enquanto o tempo de resposta da camada diminui.

4.4.2 Relaxação Viscosa

Como vimos na seção anterior, as condições de contorno exercem um papel importante na dinâmica de relaxação da ordem orientacional quando o campo de velocidade das moléculas é desprezível. Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos considerando o campo de velocidade das moléculas. Em todos os casos, usamos $c_1 = 10$ e $c_2 = 2$ para representar os efeitos das viscosidades no sistema.

Na figura 4.6, apresentamos os tempos de relaxação τ_- como função do vetor de onda q , para filmes sob diferentes condições de contorno. Como podemos ver, τ_- exibe um comportamento similar ao observado no caso difusivo, com o campo de superfície h fazendo com que os tempos de relaxação permaneçam finitos no limite que $q \rightarrow 0$. Contudo, observamos que um comportamento exponencial-oscilatório emerge numa pequena faixa de vetores de onda.

Na figura 4.7, mostramos os tempos de relaxação τ_+ como função do vetor de onda q . Aqui vemos que o tempo de relaxação de todos os modos normais diverge com q^{-2} no limite de pequenos vetores de onda. Este comportamento também é observado para filmes sob a ação do campo de ordem superficial h . Neste caso, espera-se que a dinâmica de relaxação para distorções na ordem orientacional seja lenta, para filmes sob diferentes

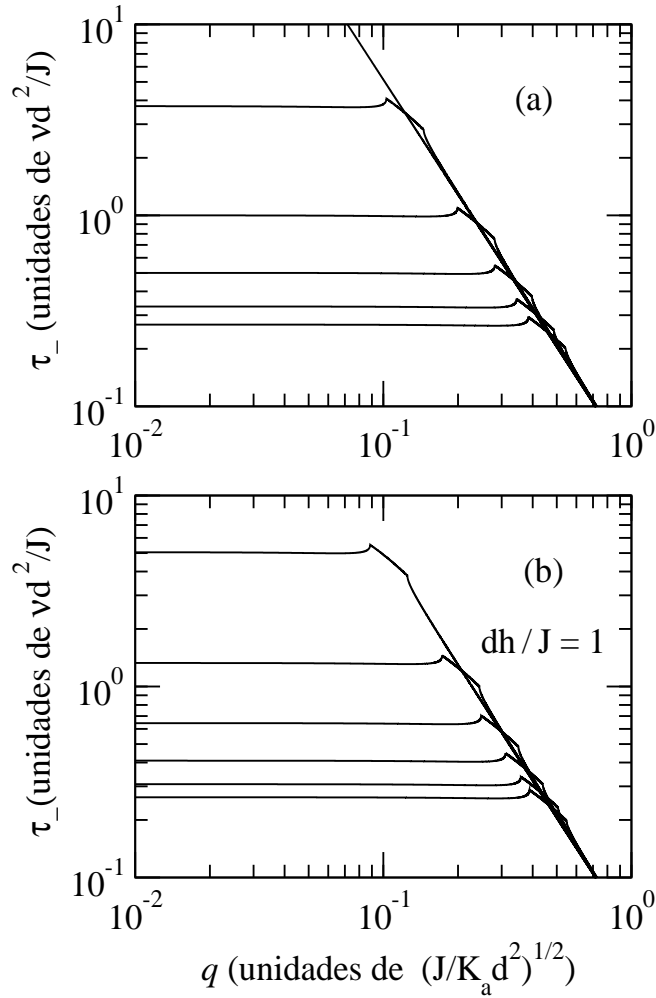


Figura 4.6: Tempo de relaxação como função do vetor de onda, para filmes sob condições de contorno distintas: (a) Filme homogêneo e (b) $dh/J = 1$. Em ambos os casos, notamos que τ_- apresenta um comportamento similar ao observado no caso da relaxação difusiva. Além disso, vemos que uma dinâmica de relaxação oscilatório-amortecida emerge numa região limitada de vetores de onda.

condições de contorno.

Como pudemos observar, uma dinâmica exponencial-oscilatória para a ordem hexática emerge numa pequena faixa de vetores de onda. Na figura 4.8, apresentamos a frequência de oscilação de cada modo como função do vetor de onda q . Para um filme homogêneo, vemos que os modos de relaxação oscilam em diferentes regiões de comprimento de onda,

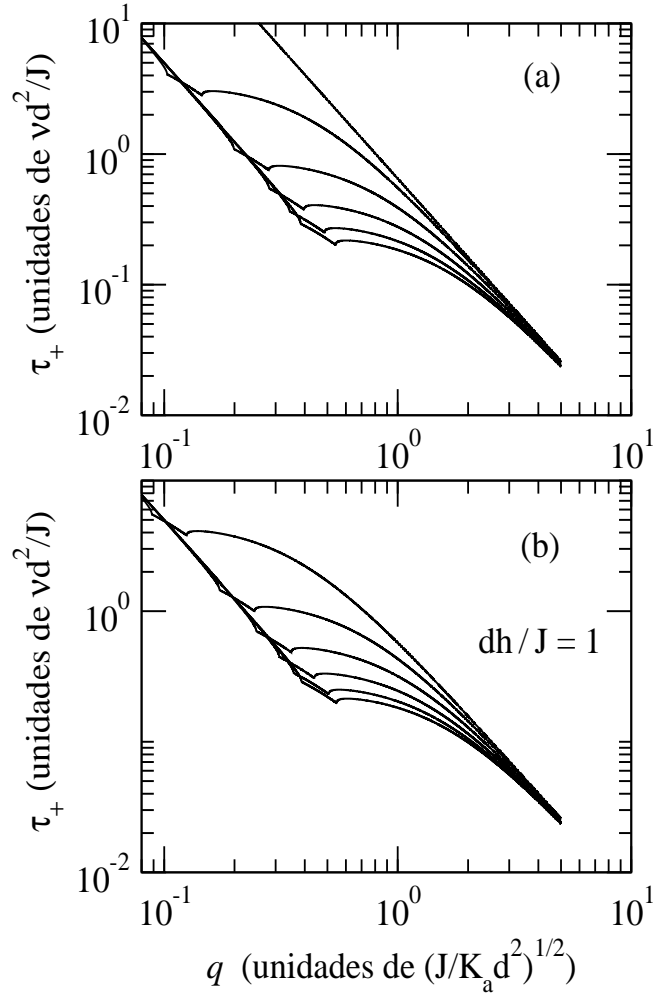


Figura 4.7: Tempo de relaxação τ_+ como função do vetor de onda q para um filme de 6 camadas sob condições de contorno distintas: (a) Filme homogêneo e (b) $dh/J = 1$. Em ambos os casos, podemos notar que τ_+ diverge no limite que $q \rightarrow 0$, para todos os modos.

com um dos modos apresentando uma dinâmica de relaxação puramente exponencial, como mostra a figura 4.8(a). Para filmes sob a ação de um campo de ordenamento superficial, observamos que todos os modos apresentam uma dinâmica de relaxação exponencial-oscilatória, como mostra a figura 4.8(b). Utilizando a técnica de espectroscopia de foto-correlação com raios X, é possível que medidas do fator de estrutura possam detectar este comportamento exponencial-oscilatório da ordem orientacional. Neste caso, esperamos que $\omega \approx 0.1\text{GHz}$ e $\tau_+ \approx 100\text{ ns}$ para compostos típicos, como *8OSI* e *75OBC*.

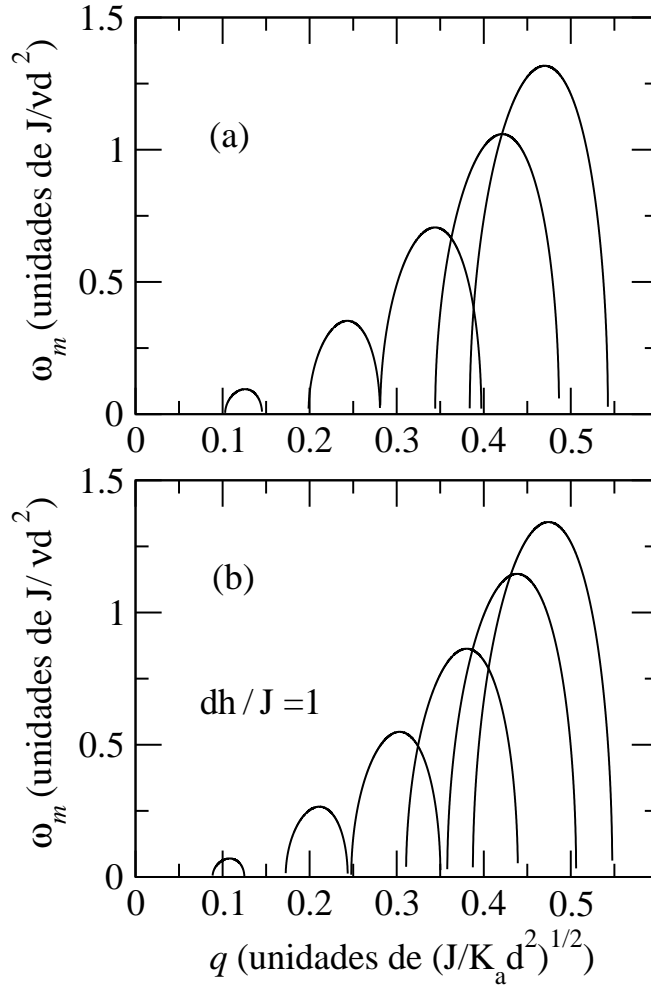


Figura 4.8: Frequência de oscilação ω como função do vetor de onda q para um filme com seis camadas e sob as mesmas condições da figura 4.5. (a) Para um filme homogêneo, vemos que um dos modos relaxa exponencialmente. (b) Para $dh/J = 1$, vemos que todos os modos apresentam uma dinâmica de relaxação oscilatório-amortecida.

Devido à divergência dos tempos de relaxação no limite de pequenos vetores de onda, esperamos que a ordem orientacional relaxe lentamente para o estado de equilíbrio. Na figura 4.9, apresentamos a amplitude da deformação superficial como função do tempo, para filmes sob condições de contorno distintas. Em todos os casos, vemos que $\theta_1(r = 0, t)$ apresenta uma relaxação lenta, decaindo assintoticamente com t^{-1} . Apesar das condições de contorno não influenciarem a dinâmica de relaxação de distorções na ordem hexática,

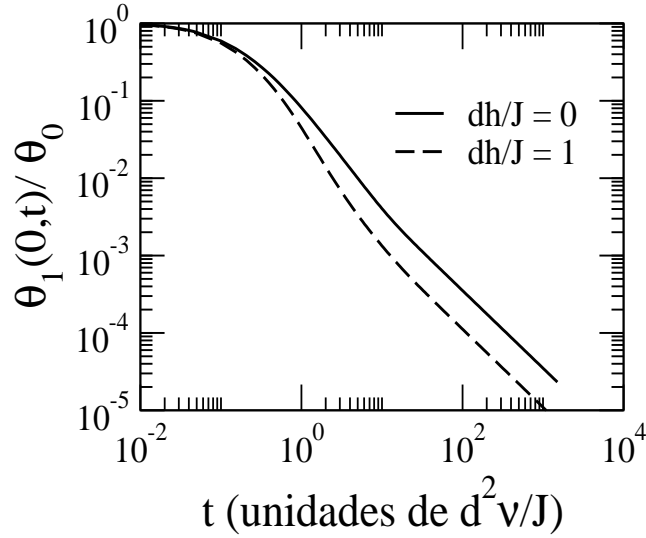


Figura 4.9: Amplitude normalizada da deformação na primeira camada como função do tempo t para filmes sob diferentes valores do campo de ordenamento superficial h . Em todos os casos, a amplitude assintótica da deformação apresenta um decaimento tipo lei de potência, com $\theta_1(0, t) \propto t^{-1}$.

a evolução temporal nas camadas mais internas do filme depende do campo superficial, como mostra a figura 4.10. Como podemos observar, $\theta_2(r=0, t)$ relaxa mais rapidamente em filmes sob a ação do campo de ordenamento superficial h . Neste caso, o decaimento assintótico da amplitude da deformação é dado por $\theta_2(r=0, t) \propto t^{-2}$. A sensibilidade de $\theta_2(r=0, t)$ com as condições de contorno resulta da dependência com o vetor de onda que cada coeficiente da decomposição espectral em modos normais apresenta [164, 165].

Os resultados obtidos neste capítulo mostram que a dinâmica de relaxação da ordem hexática apresenta uma forte dependência com as condições de contorno, tanto no caso da dinâmica de relaxação puramente difusiva ($v_i = 0$) como no caso da dinâmica de relaxação viscosa ($v_i = 0$). Em particular, vimos que a existência de um modo óptico se deve à presença de um campo de ordenamento superficial que representa o fato do alinhamento molecular na superfície do filme não ser normal ao plano das camadas. Este resultado está de acordo com o observado experimentalmente em filmes espessos na fase esmética-I [158].

O desenvolvimento da espectroscopia de fotocorrelação numa escala temporal da ordem de 1ns pode permitir a medida do comportamento oscilatório-amortecido de filmes

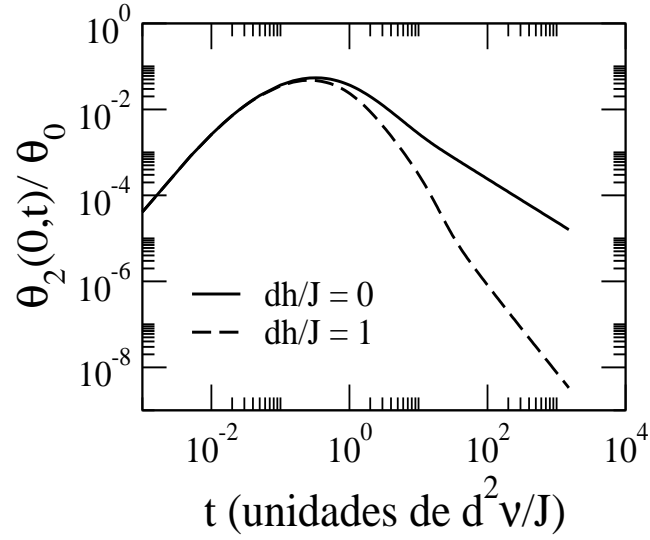


Figura 4.10: Amplitude normalizada da deformação na segunda camada como função do tempo t , para diferentes valores do campo de superfície h . Como podemos observar, o decaimento assintótico com $\theta_2(t) \propto t^{-1}$ do filme homogêneo (linha sólida) muda para $\theta_2(t) \propto t^{-2}$ em filmes sob a ação do campo de ordenamento superficial (linha tracejada).

sob a ação do campo de ordenamento superficial. Para vetores de onda da ordem de 10^4 cm^{-1} , estimamos que a frequência das oscilações na ordem orientacional hexática é da ordem de 1 GHz , enquanto o tempo de relaxação do modo oscilatório seria da ordem de 1 ns .

Capítulo 5

Espectroscopia de Fotocorrelação em Filmes Livrementemente Suspensos na Fase Esmética

5.1 Introdução

A grande variedade de fenômenos associados à competição entre efeitos de tamanho finito e efeitos de superfícies tem aumentado o interesse nas propriedades estáticas e dinâmicas de filmes livremente suspensos de cristais líquidos na fase esmética. Em particular, a tensão superficial reduz as flutuações na ordem esmética nas proximidades da superfície do filme, estabilizando a ordem de quase-longo alcance que caracteriza esta fase [11, 90]. Como resultado, diversos fenômenos são atribuídos ao ordenamento superficial, como a transição por redução de camadas [71, 74, 76, 77] e a transição por congelamento camada a camada [44, 85, 86, 87].

Da mesma forma que as propriedades estáticas, as propriedades dinâmicas de filmes livremente suspensos na fase esmética-A demonstram ser extremamente dependentes das condições de contorno [150, 147, 146, 151, 12]. Experimentos usando o espalhamento dinâmico coerente de raios X de baixa [150] e alta energia [146, 151], mostraram que a dinâmica de relaxação da fase esmética pode ocorrer por meio de um processo super-amortecido (difusivo) ou sobre-amortecido (exponencial-oscilatório), dependendo da predominância dos termos de superfície ou dos termos elásticos. Em particular, foi demonstrado que o comportamento da função de correlação dinâmica densidade-densidade de-

pende do comprimento de onda das flutuações no plano das camadas [146, 149, 151, 152]. Em todos estes casos, as propriedades dinâmicas da fase esmética foram caracterizadas em escalas temporais que variam entre $10ns$ e $10\mu s$, com uma excelente concordância entre os resultados experimentais com as previsões teóricas [46, 147, 148, 149]

Recentemente, a técnica de espectroscopia de fotocorrelação foi estendida para uma escala temporal inferior a $1ns$ [12]. A partir das correlações na intensidade da radiação laser espalhada por filmes livremente suspensos na fase esmética-A, foi observado que a dinâmica de relaxação da ordem esmética apresenta um comportamento anômalo, resultado da combinação de um modo sobre-amortecido com um modo adicional super-amortecido. A existência do modo adicional não é prevista por nenhum dos atuais modelos teóricos para a dinâmica de relaxação da ordem esmética e sua origem ainda permanece em aberto.

Utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrelação na escala de nanossegundos, neste capítulo investigaremos as propriedades dinâmicas da ordem esmética durante a transição por congelamento camada a camada. Nas primeiras seções faremos uma breve revisão do formalismo utilizado para o estudo das propriedades dinâmicas de filmes por meio da espectroscopia de fotocorrelação. A seguir, apresentaremos o aparato e o procedimento experimental utilizado. Por fim, apresentaremos os principais resultados obtidos e discutiremos sua relevância no contexto científico atual.

5.2 Fundamentação Teórica

A técnica de espectroscopia de fotocorrelação tem sido largamente utilizada para o estudo das propriedades dinâmicas de sistemas fluidos [166]. Em particular, ela foi empregada com sucesso no estudo de dispersões coloidais, da cinética de reações químicas e no estudo de formação de aglomerados protéicos em solução aquosa, com aplicações em diversas áreas, como a Química, Biologia e Medicina [167, 168]. Nesta seção, apresentaremos o formalismo básico da teoria de espalhamento clássico utilizado pela técnica de espectroscopia de fotocorrelação. Muitos dos passos matemáticos serão omitidos, uma vez que consistem na manipulação das equações de Maxwell e podem ser encontrados na maioria dos livros textos dedicados ao estudo da eletrodinâmica clássica.

Quando uma onda eletromagnética incide num meio material, ela induz a formação de dipolos elétricos oscilantes nos átomos ou moléculas que constituem a amostra, que então irradiam luz [169]. Se o volume da região iluminada é muito maior que o comprimento de onda do campo elétrico incidente, o campo elétrico emitido resultante será dado

pela superposição do campo elétrico irradiado pelos diferentes dipolos induzidos. Se todas as subregiões do volume iluminado possuírem a mesma constante dielétrica, o campo elétrico espalhado será nulo, uma vez que o campo elétrico emitido por cada subregião terá a mesma amplitude, diferindo apenas por um fator de fase. Contudo, quando há flutuações na constante dielétrica ao longo da amostra, a amplitude do campo elétrico irradiado diferirá de uma região para outra, de forma que o campo elétrico espalhado será não nulo. Desta forma, a luz espalhada reflete as flutuações na constante dielétrica da amostra.

Dentro deste contexto, considere um meio material, cujo tensor dielétrico local é dado por

$$\varepsilon(\mathbf{r}', t) = \varepsilon_0 I + \delta\varepsilon(\mathbf{r}', t) \quad , \quad (5.1)$$

onde ε_0 é a constante dielétrica média da amostra, I é tensor de segunda ordem unitário e $\delta\varepsilon(\mathbf{r}', t)$ representa as flutuações do tensor dielétrico no ponto \mathbf{r}' e no instante t .

Vamos considerar que o campo elétrico que incide sobre a amostra é representado pela onda plana

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}', t) = \hat{i} E_0 e^{i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}' - \omega_i t)} \quad . \quad (5.2)$$

Aqui o \hat{i} é o vetor unitário que representa a direção de polarização do campo elétrico incidente, \mathbf{k}_i é o vetor de onda e ω_i é a frequência angular.

Na aproximação de campo distante, a amplitude do campo elétrico espalhado no ponto \mathbf{r} é dado por [166, 169]

$$E_s(\mathbf{r}, t) = -\frac{k_f^2 E_0}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{i(\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)} \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \quad , \quad (5.3)$$

onde

$$\delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) = \hat{f}_i \cdot \delta\varepsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \hat{i} \quad (5.4)$$

Aqui \hat{f} é a direção de polarização do campo elétrico espalhado e \mathbf{k}_f é o vetor de onda do campo espalhado. \mathbf{q} é o vetor de espalhamento, definido por

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f \quad (5.5)$$

Na equação 5.3, $\delta\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ é a transformada de Fourier das flutuações no tensor dielétrico. Como podemos ver, a amplitude do campo espalhado depende das flutuações

no tensor dielétrico da amostra. Nas próximas seções discutiremos qual a natureza das flutuações do tensor em amostras líquido-cristalinas.

A partir da equação 5.3, podemos escrever a função de correlação para o campo elétrico espalhado como

$$\langle \mathbf{E}_s^*(\mathbf{r}, 0) \mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) \rangle = \left(\frac{k_f^2 E_0}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 e^{-i\omega_i t} \langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle \quad . \quad (5.6)$$

Desta forma, podemos definir a função de autocorrelação temporal do sistema, como

$$I_{if}(q, t) = \langle \delta\epsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle \quad . \quad (5.7)$$

Na próxima seção, utilizaremos a expressão 5.7 para relacionar a função de autocorrelação com o sinal medido em experimentos usando a espectroscopia de fotocorrelação.

5.2.1 Experimento de Fotocorrelação

A partir da equação 5.7, podemos relacionar variações na intensidade de um feixe espalhado com os modos de relaxação em um sistema físico. No caso de amostras líquido-cristalinas, as flutuações no tensor dielétrico podem ser decorrentes de flutuações no diretor, flutuações na densidade da amostra, flutuações na anisotropia dielétrica ou da quebra local na uniaxialidade do sistema [11, 51, 158, 166, 170]. Para cada um destes casos, existe uma geometria apropriada que permite associar a função de autocorrelação com os modos de relaxação do sistema [166, 170].

Como estamos interessados em estudar a dinâmica de relaxação da ordem esmética, devemos nos concentrar nas flutuações no traço do tensor dielétrico, associadas às flutuações na densidade da amostra. Neste caso, a geometria mais indicada é a geometria vertical-vertical, como mostra a figura 5.1

Na geometria vertical-vertical as direções de polarização são definidas por $\hat{i} = \hat{f} = \hat{y}$, de forma que as direções de polarização dos campos incidente e espalhado são normais ao alinhamento molecular. Desta maneira, a função de autocorrelação é dada por

$$I_{yy}(q, t) = \langle \delta\epsilon_{yy}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{yy}(\mathbf{q}, t) \rangle \quad . \quad (5.8)$$

Além da geometria do experimento, outro aspecto importante na espectroscopia de fotocorrelação é o método utilizado para detectar a luz espalhada pela amostra. Existem

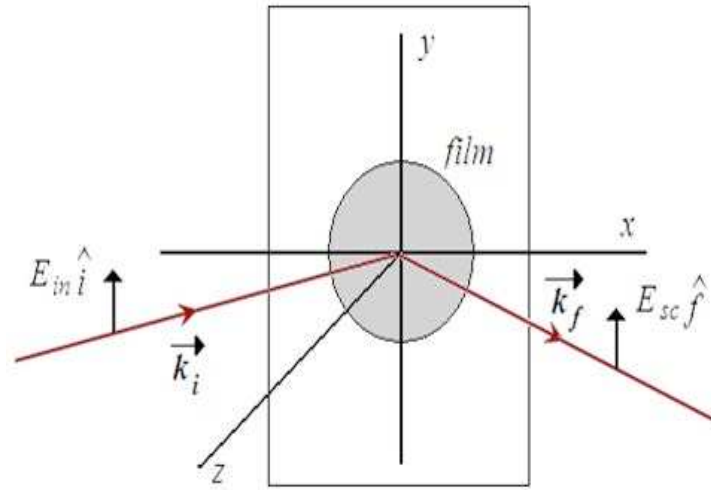


Figura 5.1: Geometria vertical-vertical para experimentos utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrelação em filmes livremente suspensos.

basicamente dois métodos de detecção:

- Método Homodinâmico - onde apenas a luz espalhada é detectada no experimento.
- Método Heterodinâmico - onde uma porção da luz não espalhada é detectada junto com a luz espalhada da amostra.

A escolha de um método depende da fonte de radiação utilizada e da amostra a ser estudada. Como foi dito anteriormente, o campo elétrico espalhado resultante é dado pela superposição dos campos irradiados por cada subregião da amostra. Se o campo elétrico emitido por uma subregião independe das outras subregiões, podemos considerá-lo como uma variável aleatória independente. Se o número de partículas na região iluminada é grande o suficiente, o campo elétrico obedece a uma distribuição Gaussiana. Neste caso, o método de detecção adequado é o método homodinâmico [166]. Nos casos em que o campo elétrico não obedece a uma distribuição Gaussiana, o método de detecção heterodinâmico é o mais indicado. Neste trabalho, vamos considerar que a luz espalhada por um filme livremente suspenso obedece a uma distribuição Gaussiana.

A importância do método de detecção da luz espalhada está relacionada com o aparato típico utilizado na espectroscopia de fotocorrelação. Na maioria dos casos, é

utilizado um tubo fotomultiplicador para detectar a luz espalhada pela amostra. Neste caso, a corrente instantânea gerada pela fotomultiplicadora é levada a um correlacionador digital que mede as correlações temporais na intensidade da luz espalhada, definida como [166]

$$g^{(2)}(q, t) = \frac{\langle I(q, 0)I(q, t) \rangle}{\langle |I(q, 0)|^2 \rangle} \quad (5.9)$$

Aqui $I(q, t)$ é a intensidade da luz que incide sobre a área do tubo fotomultiplicador, que depende do tempo e do vetor de onda de espalhamento. No regime de detecção homodinâmica, a relação entre a função de correlação temporal intensidade - intensidade e a função de autocorrelação normalizada é dada por

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta [g^{(1)}(q, t)]^2 \quad (\text{Relação de Siegert}) \quad , \quad (5.10)$$

onde

$$g^{(1)}(q, t) = \frac{\langle \delta \varepsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle}{\langle |\delta \varepsilon_{if}(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle} \quad . \quad (5.11)$$

Aqui β é o fator de coerência e está associado com a razão entre a área total do detector e a área iluminada com luz coerente. Quando a área do detector é iluminada apenas com luz coerente espalhada, o fator de coerência tende a 1. Note que a equação 5.11 é válida para qualquer geometria experimental utilizada na espectroscopia de fotocorrelação. Na próxima seção mostraremos como as correlações na ordem esmética podem ser introduzidas na equação que mede a correlação temporal na intensidade da luz espalhada.

5.3 Dinâmica de Relaxação nas Fases Esmética-A e Cristalina-B

Nesta seção apresentaremos o formalismo utilizado para o estudo das propriedades dinâmicas das fases esmética-A e cristalina-B no regime contínuo. Em particular, deduziremos a expressão para a função de correlação temporal na ordem esmética, relacionando-a com a correlação temporal nas flutuações do tensor dielétrico.

5.3.1 Fase Esmética-A - modelo contínuo

Como foi argumentado no capítulo anterior, a teoria hidrodinâmica descreve os modos coletivos de relaxação de um sistema, derivados a partir das leis de conservação da massa, energia e momento linear. Além disso, modos coletivos adicionais surgem quando o sistema apresenta algum tipo de quebra de simetria, de forma que o número total de modos de relaxação depende da organização molecular no meio. Devido à ordem unidimensional de quase-longo alcance que caracteriza a ordem esmética, há apenas um modo hidrodinâmico adicional na fase esmética-A.

Para um filme livremente suspenso em equilíbrio térmico e incompressível, a dinâmica de relaxação da ordem esmética é dada por [11, 148, 161]

$$\frac{\partial u}{\partial t} = v_z + \lambda_P \left(\frac{\delta H_B}{\delta u} \right) \quad (5.12)$$

$$\rho \frac{\partial v_n}{\partial t} = -\partial_n P - \partial_j \sigma_{nj} + \delta_{nz} \left(\frac{\delta H_B}{\delta u} \right) \quad (5.13)$$

Aqui ρ é a densidade de massa da amostra, v_n é a componente do vetor velocidade na direção n ($n = x, y$ ou z), ε é a energia do sistema e P é a pressão. H_B é o Hamiltoniano dado pela equação 3.4, λ_P é a constante de permeação e σ_{nj} representa o tensor de cisalhamento do sistema, definido pelas equações 4.20 e 4.21.

Equação de Movimento

Considerando que o modo de permeação é desprezível e utilizando o fato de que a pressão P é um multiplicador de Lagrange para a expressão 5.13, a equação que governa as propriedades dinâmicas da fase esmética-A pode ser escrita como

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \eta_3 \nabla_{\perp}^2 \frac{\partial u}{\partial t} + \left(\frac{\delta H_B}{\delta u} \right) = 0 \quad (5.14)$$

Aqui η_3 é a viscosidade associada com o movimento relativo entre as camadas (*shear*). Calculando o termo variacional associado as deformações elásticas, podemos escrever a equação 5.14 como

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \eta_3 \nabla_{\perp}^2 \frac{\partial u}{\partial t} - \left(B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - K \Delta_{\perp}^2 u \right) = 0 \quad (5.15)$$

onde

$$\Delta_{\perp}^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad . \quad (5.16)$$

O primeiro termo da equação 5.14 corresponde ao termo inercial e sua relevância depende da espessura e do vetor de onda das flutuações na plano das camadas. No regime em que este termo é desprezível, as correlações espaciais na ordem esmética são governadas por um expoente que depende do tempo [150]. O segundo e terceiro termos representam a força viscosa e a força elástica. No espaço de Fourier, a equação 5.15 pode ser escrita como

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \eta_3 q_{\perp}^2 + \frac{\partial u}{\partial t} + (B q_z^2 + K q_{\perp}^4) u = 0 \quad , \quad (5.17)$$

onde utilizamos

$$u(\mathbf{r}) = V \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{l}} \frac{dq_z}{2\pi} \int_{\frac{2\pi}{a_0}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2 q_{\perp}}{(2\pi)^2} u(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} \quad . \quad (5.18)$$

Aqui q_{\perp} é a componente do vetor de onda no plano das camadas, enquanto q_z é a componente do vetor de onda perpendicular ao plano das camadas. A solução da equação 5.17, é dada por

$$u(q_{\perp}, q_z, t) = A_+(q_{\perp}) e^{i\alpha_+ t} + A_-(q_{\perp}) e^{i\alpha_- t} \quad (5.19)$$

onde

$$i\alpha_{\pm} = -\frac{\eta_3 q_{\perp}^2}{2\rho} \left[1 \mp \sqrt{1 - 4\rho \left(\frac{B q_z^2 + K q_{\perp}^4}{\eta_3^2 q_{\perp}^4} \right)} \right] \quad (5.20)$$

Se $i\alpha_{\pm}$ são quantidades reais, elas representarão as taxas de amortecimento dos modos que descrevem o comportamento superamortecido da dinâmica da ordem esmética. Neste caso, haverá um modo de relaxação lenta, cuja taxa de amortecimento será dada por $\Gamma_- = i\alpha_-$, e um modo de relaxação rápida, com taxa de amortecimento $\Gamma_+ = i\alpha_+$. Se $i\alpha_{\pm}$ são complexos, a dinâmica de relaxação da ordem esmética é descrita por um único modo oscilatório-amortecido. Neste caso, a taxa de amortecimento e a frequência são dadas por

$$\Gamma_1 = \frac{\eta_3 q_\perp^2}{2\rho} \quad (\text{Taxa de Amortecimento}) \quad (5.21)$$

$$\omega = \sqrt{\Gamma_1^2 - \frac{Bq_z^2 + Kq_\perp^4}{\rho}} \quad (\text{Frequência}) \quad (5.22)$$

Como podemos ver, a dinâmica de relaxação da fase esmética pode ocorrer por meio de um processo super-amortecido ou sobre-amortecido, dependendo da relação entre a força viscosa e a força elástica.

Condições Iniciais

As amplitudes A_+ e A_- da equação 5.19 podem ser obtidas a partir das condições iniciais do sistema, definidas por

$$\langle |u(q, 0)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{Bq_z^2 + Kq_\perp^4} \quad (5.23)$$

$$\langle u(q, 0) \left(\frac{\partial u(q, t)}{\partial t} \right)_{t=0} \rangle = 0 \quad (5.24)$$

A equação 5.23 é a função de correlação estática da ordem esmética, obtida a partir do teorema da equipartição da energia. A equação 5.24 determina que $u(q, 0)$ e $\left(\frac{\partial u(q, t)}{\partial t} \right)_{t=0}$ são variáveis estatísticas independentes.

A partir das condições iniciais do sistema e da solução da equação 5.17, podemos obter a função de correlação temporal do sistema, dada por [147]

$$\langle u(q, 0)u(q, t) \rangle = \left(\frac{k_B T}{Bq_z^2 + Kq_\perp^4} \right) \left[\frac{i\alpha_- e^{i\alpha_+ t} - i\alpha_+ e^{i\alpha_- t}}{i\alpha_- - i\alpha_+} \right] . \quad (5.25)$$

No caso em que $i\alpha_\pm$ forem complexos, podemos rescrever a equação 5.25 de uma forma mais conveniente

$$\langle u(q, 0)u(q, t) \rangle = \left(\frac{k_B T}{Bq_z^2 + Kq_\perp^4} \right) e^{-\Gamma_1 t} \left[\frac{\cos(\omega t - \phi)}{\cos \phi} \right] \quad (5.26)$$

onde

$$\phi = \tan^{-1}(\omega/\Gamma_1) \quad (5.27)$$

Nas próximas seções utilizaremos a expressão 5.25 para a função de correlação temporal da ordem esmética para analisar os resultados obtidos experimentalmente para a função de correlação temporal intensidade-intensidade, definida pela relação de Siegert. A seguir, apresentaremos as equações que regem a dinâmica de relaxação em filmes na fase cristalina-B.

5.3.2 Fase Cristalina-B

As propriedades dinâmicas da fase cristalina-B foram muito pouco estudadas em compostos líquido-cristalinos [46, 171]. Uma das razões é que esta fase apresenta propriedades muito similares às da fase esmética-A, apesar da estrutura hexagonal da rede cristalina no plano das camadas.

No modelo contínuo, o Hamiltoniano que descreve o custo energético associado a deformações na rede cristalina é definido

$$H_c = \frac{1}{2} \int d^3r K_{ijlm} u_{ij} u_{lm} \quad (5.28)$$

onde

$$u_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_j u_i + \nabla_i u_j) \quad . \quad (5.29)$$

Aqui \mathbf{u} é o vetor deslocamento e K_{ijlm} tensor das constantes elásticas, que depende da simetria do sistema [172]. A partir da definição do Hamiltoniano H_c , podemos determinar as equações que governam as propriedades dinâmicas do sistema

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \left[K_{ijlm} + \eta_{ijlm} \frac{\partial}{\partial t} \right] \nabla_j u_{lm} \quad (5.30)$$

Aqui η_{ijlm} é o tensor viscosidade, que também depende da simetria apresentada pelo sistema. Como vemos, a dinâmica de relaxação em sólidos cristalinos é bastante complexa. Contudo, é possível simplificar estas equações em alguns sistemas com propriedades mecânicas bastante incomuns. Um exemplo deste tipo de sistema é a fase cristalina-B.

Aproximação de Cisalhamento Facilitado

Como vimos no capítulo 1, a fase cristalina-B se caracteriza pela existência de um baixo custo energético associado ao movimento relativo entre as camadas do sistema. Desta forma, as ondulações na rede cristalina são acompanhadas por um movimento de cisalhamento [51]. Considerando que qualquer outra deformação no plano das camadas é desprezível, o Hamiltoniano associado às deformações na fase cristalina-B é dado por [46]

$$H_c = \int_{a_0}^L d^3r \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z} \right)^2 + \frac{C_{44}}{4} |\nabla_{\perp} u(\mathbf{r})|^2 + \frac{K}{2} (\Delta_{\perp} u(\mathbf{r}))^2 \right] \quad (5.31)$$

Aqui B é a constante elástica de compressão do sistema e pode assumir valores bem diferentes dos observados para a fase esmética-A. C_{44} é a constante elástica associada com o movimento de cisalhamento entre as camadas e K é a constante elástica de ondulação. O termo com gradiente de $u(\mathbf{r})$ no Hamiltoniano mantém as flutuações finitas na ordem esmética da fase cristalina, eliminando a instabilidade de Peierls-Landau [51, 90]

A partir da equação 5.31, podemos escrever a equação da dinâmica para a fase cristalina-B de uma forma simplificada [46, 171]

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \eta_3 \nabla_{\perp}^2 \frac{\partial u}{\partial t} - \left(B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{1}{4} C_{44} \nabla_{\perp}^2 u - K \Delta_{\perp}^2 u \right) = 0 \quad (5.32)$$

A solução geral da equação 5.32 é idêntica à da fase esmética. A única diferença está no valor da frequência de oscilação

$$\omega = \sqrt{\Gamma_1^2 - \frac{Bq_z^2 + C_{44}q_{\perp}^2/4Kq_{\perp}^4}{\rho}} \quad (5.33)$$

A aproximação usada para escrever as equações 5.31 e 5.32 é chamada de aproximação de cisalhamento fácil e é válida apenas na região próxima da transição cristal-B - esmética-A. Na próxima seção discutiremos o papel das condições de contorno na dinâmica de relaxação das fases esmética-A e cristalina-B.

5.3.3 Condições de Contorno

Em filmes livremente suspensos, as equações que governam a dinâmica de relaxação do sistema devem obedecer às condições de contorno características de cada fase. Em

particular, as condições de contorno induzem a uma discretização da componente z dos vetores de onda. Isto permite que o modelo contínuo obtenha resultados bastante similares aos do modelo discreto [46].

Na fase esmética-A, as condições de contorno do sistema são dadas por [148]

$$\gamma \nabla_{\perp}^2 u(z=0) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (5.34)$$

$$\gamma \nabla_{\perp}^2 u(z=l) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l} = 0 \quad (5.35)$$

Aqui γ é a tensão superficial que age na interface gás/filme e l é a espessura do filme.

Considerando que os modos normais da fase esmética-A satisfazem à equação

$$\frac{\partial^2 u(q_{\perp}, z)}{\partial z^2} = -q_z^2 u(q_{\perp}, z) \quad , \quad (5.36)$$

é possível obter uma relação de autoconsistência para a componente q_z do vetor de onda, a partir das condições de contorno. Mais especificamente [148]

$$q_z = \pm \left(\frac{\gamma q_{\perp}^2 l}{B} \right) \left[\cot \left(\frac{q_z l}{2} \right) \right]^{\pm 1} . \quad (5.37)$$

As soluções $q_z^{(n)}$ da equação 5.37 permitem escrever a função de correlação do sistema como

$$C(q_{\perp}, t) = \sum_{i=0}^{\infty} C(q_{\perp}, n, t) \quad , \quad (5.38)$$

onde

$$C(q_{\perp}, n, t) = \left(\frac{k_B T}{B(q_z^{(n)})^2 + K q_{\perp}^4} \right) \left[\frac{i\alpha_- e^{i\alpha_+ t} - i\alpha_+ e^{i\alpha_- t}}{i\alpha_- - i\alpha_+} \right] . \quad (5.39)$$

No caso em que $i\alpha_{\pm}$ são complexos, a função de correlação $C(q_{\perp}, n, t)$ assume a forma da equação 5.26. Para filmes finos, a função de correlação é dominada pelo modo $n = 0$, chamado de modo de superfície, com [148, 147]

$$q_z^{(0)} \simeq \sqrt{\frac{\gamma}{lB}} q_{\perp} \quad . \quad (5.40)$$

Nas próximas seções compararemos o resultado obtido experimentalmente para a função de correlação dinâmica intensidade - intensidade com o previsto pelas equações 5.26 e 5.40. No caso de filmes livremente suspensos na fase cristalina-B, as condições de contorno são as mesmas apresentadas nas equações 5.34 e 5.35, mudando apenas $\gamma \rightarrow \gamma + C_{44}l/4$. Para filmes finos ($l \sim 10^{-7}$), vemos que a contribuição da constante C_{44} é pequena e pode ser desprezada.

5.3.4 Fator de estrutura

Como vimos na seção 5.2.1, o experimento de espectroscopia de fotocorrelação relaciona as flutuações na intensidade da luz pela amostra com as flutuações no tensor do dielétrico, como mostram as equações 5.10 e 5.11. Contudo, é necessário associar estas expressões aos modos hidrodinâmicos do sistema.

Na fase esmética, a relação entre a função de correlação nas flutuações do tensor dielétrico e a função de correlação temporal da ordem esmética é obtida a partir do fator de estrutura do material $S(\mathbf{q}, t)$, definido como

$$S(\mathbf{q}, t) = \langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad . \quad (5.41)$$

Para as flutuações no traço do tensor dielétrico, temos que

$$\langle \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, t) \varepsilon_{ij}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \propto S(\mathbf{q}, t) \delta_{ij} \quad . \quad (5.42)$$

Aqui, δ_{ij} é a função delta de Kronecker. Como vimos no capítulo 2, a modulação na densidade da fase esmética é escrita como

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \rho_1(\mathbf{r}, t) \{ e^{i[2\pi z/d - u(\mathbf{r}, t)]} + e^{-i[2\pi z/d - u(\mathbf{r}, t)]} \} \quad . \quad (5.43)$$

Considerando que a distribuição de probabilidade de $u(\mathbf{r}, t)$ é Gaussiana, podemos mostrar, após alguma álgebra, que [46, 148, 147]

$$\langle \rho(\mathbf{q}, t) \rho(-\mathbf{q}, 0) \rangle \propto \sum_n C(q_{\perp}, n, t) \quad . \quad (5.44)$$

Assim, chegamos à seguinte expressão

$$\langle \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, t) \varepsilon_{ij}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \propto \sum_n C(q_\perp, n, t) \delta_{ij} \quad . \quad (5.45)$$

Desta maneira, podemos relacionar as medidas realizadas utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrelação com a função de correlação da equação 5.38. Vale salientar, que a expressão 5.45 é válida apenas para as flutuações nas componentes diagonais do tensor dielétrico. Por esta razão, é necessário utilizar a geometria experimental adequada, que no caso corresponde a geometria vertical-vertical discutida na seção 5.2.1. Na próxima seção, apresentaremos o aparato experimental utilizado na medida de espectroscopia.

5.4 Procedimento Experimental

Nesta seção apresentaremos o aparato experimental utilizado para medir a função de correlação intensidade-intensidade na luz espalhada por um filme livremente suspenso na fase esmética. As medidas foram feitas no Departamento de Física da *Kent State University* nos Estados Unidos.

5.4.1 Preparo da Amostra

O composto utilizado no experimento foi o *64COOBC* (n-hexyl-4'-n-pentanoyloxy-bipheyl-4-carboxylate), que exibe a seguinte sequência de fase: isotrópica (68.5°C) \rightarrow esmética-A (56.7°C) \rightarrow hexática-B (49°C) cristal-B. Medidas calorimétricas revelaram um sequência de transições de fase esmética-A-hexática-B nas camadas superficiais, características de transição por resfriamento camada a camada [18].

Os filmes livremente suspensos foram confeccionados sobre um orifício de 7 mm de diâmetro, numa placa de aço inoxidável polido, mantida num forno de microscópio especialmente modificado. A amostra foi depositada sobre a placa de aço inoxidável a uma temperatura de 67°C e então espalhada mecanicamente sobre a região do orifício. A espessura do filme foi constantemente monitorada por meio da reflexibilidade da amostra. Todos os filmes formados foram bastante estáveis, rompendo-se após uma semana de sua fabricação. O forno utilizado no experimento era vedado, para evitar qualquer tipo de contaminação da amostra. O forno era montado sobre um goniômetro de dois círculos, com precisão angular da ordem $0,002^\circ$

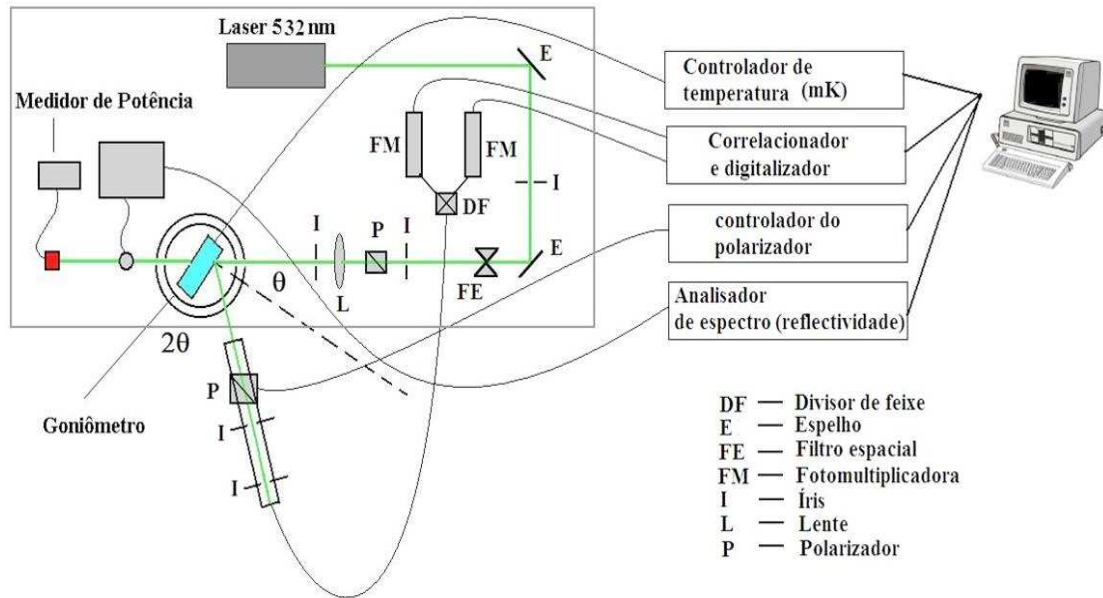


Figura 5.2: Aparato experimental usado na espectroscopia de fotocorrelação em filmes livremente suspensos.

5.4.2 Aparato Experimental

Na figura 5.2, exibimos o aparato utilizado no experimento. O filme foi iluminado por um feixe de radiação laser contínuo, com comprimento de onda em 532 nm. O feixe possuía polarização vertical e foi focalizado sobre a amostra, com uma potência média entre 1,2 e 130 mW. O ângulo de incidência do feixe foi de $29,87^\circ$, medido com respeito à normal do filme sobre o plano horizontal. O feixe espalhado pela amostra com polarização vertical (geometria vertical-vertical) foi coletado por uma fibra ótica situada no braço móvel do goniômetro. O feixe espalhado passa então por um divisor de feixes (50 %) e é detectado por duas fotomultiplicadoras (A e B), com tempo de resposta inferior a 0,2 nanosegundos. O sinal coletado pelas fotomultiplicadoras foi então gravado por um correlacionador digital de múltiplos atrasos desenvolvido no próprio laboratório. Os atrasos gerados pelo correlacionador vão de 128 picosegundos a 10 segundos, distribuídos em 33 792 canais: 32 768 canais para atrasos inferiores a $1 \mu\text{s}$ e 8 conjuntos de 128 canais para intervalos entre 1, 10 e 100 μs , 1, 10 e 100 ms, e 1 e 10 s.

Com o objetivo de diminuir os efeitos de ruídos decorrentes da luz espalhada pelas

janelas do forno e pelo ambiente (luz espalhada estática), o correlacionador calcula a correlação temporal cruzada entre os sinais das fotomultiplicadoras A e B:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I_A(0)I_B(\tau) \rangle + \langle I_A(\tau)I_B(0) \rangle}{2} . \quad (5.46)$$

As medidas da correlação digital são realizadas num intervalo que varia entre 45 e 90 min, de forma a melhorar a relação sinal/ruído. Após este intervalo de tempo, o correlograma (função de correlação em função dos atrasos) é então gravado num computador para que os dados sejam devidamente tratados e analisados.

Todas as medidas foram realizadas no regime homodinâmico, de forma que dois tipos de investigação pudessem ser realizadas:

- Varredura no vetor de onda - variando o ângulo de detecção da luz espalhada.
- Varredura na temperatura - realizada variando a temperatura da amostra, para um vetor de onda fixo das flutuações do filme.

A variação no ângulo de detecção pelo braço móvel do goniômetro foi de 18° , que corresponde à faixa de vetores de onda entre $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ e $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Neste caso, o vetor de onda das ondulações das camadas é dado por

$$q_\perp = \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sqrt{\left(\frac{y_s}{L} \right)^2 + [\sin(\theta_s - \theta_i - \theta) - \sin(\theta_i)]^2} \quad (5.47)$$

Aqui θ_i é o ângulo de incidência, θ_s é ângulo da posição especular do feixe em relação à normal do filme e θ é o ângulo de varredura medido pelo goniômetro. y_s é a altura da posição especular do feixe e L é a distância entre a amostra e a detecção da posição especular.

A variação na temperatura da amostra foi realizada em intervalos fixos de $1,0^\circ\text{C}$, numa taxa de $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura da amostra foi medida usando dois sistemas diferentes e independentes, permitindo uma precisão considerável. Após a temperatura alvo ser atingida, foi dado um intervalo de 15 min para que o filme atingisse o equilíbrio térmico. Este procedimento reduz significativamente a mosaicidade e evita a formação de ilhas no filme [51].

5.5 Resultados Experimentais

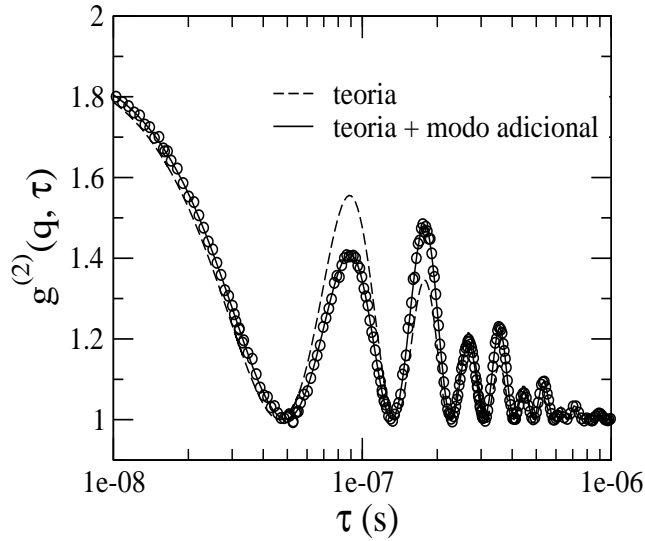


Figura 5.3: Função de correlação temporal medida num filme de 55 nm de espessura. A temperatura da amostra é 64 °C e o vetor de onda é 10658 cm⁻¹. Note que a teoria atual (linha tracejada) não se ajusta aos dados experimentais (círculos), sendo necessário introduzir um modo puramente amortecido ao modelo. Neste caso, a curva obtida a partir da equação 5.48 ajusta-se perfeitamente aos dados experimentais.

Nesta seção, apresentaremos os resultados obtidos experimentalmente para a dinâmica de relaxação de filmes livremente suspensos nas vizinhanças da transição esmético-A - hexática-B - cristal-B. O nosso objetivo é investigar a origem do modo adicional observado em experimentos anteriores [12], um vez que não há nenhum modelo teórico que preveja sua existência.

Para ilustrar a divergência entre os modelos atuais e o resultado experimental, na figura 5.3 apresentamos o correlograma de um filme com 55 nm de espessura (em torno de 18 camadas esméticas). Neste caso, o vetor de onda das flutuações no plano das camadas é 10658 cm⁻¹ e a temperatura é 64 °C. Como podemos observar, a curva obtida a partir da equação 5.39 não se ajusta aos dados experimentais. Por outro lado, observamos que o ajuste pode ser obtido se introduzirmos um modo adicional no modelo, de forma que

$$g^{(2)}(q, t) = 1 + \beta \left[A_1(q_{\perp}) e^{-\Gamma_1 t} \cos(\omega t - \phi) + A_2(q_{\perp}) e^{-\Gamma_2 t} \right]^2 \quad (5.48)$$

Aqui A_1 e A_2 são as amplitudes dos modos e Γ_2 é a taxa de amortecimento do modo adicional. Na figura 5.3, podemos ver que o modo adicional introduz um batimento

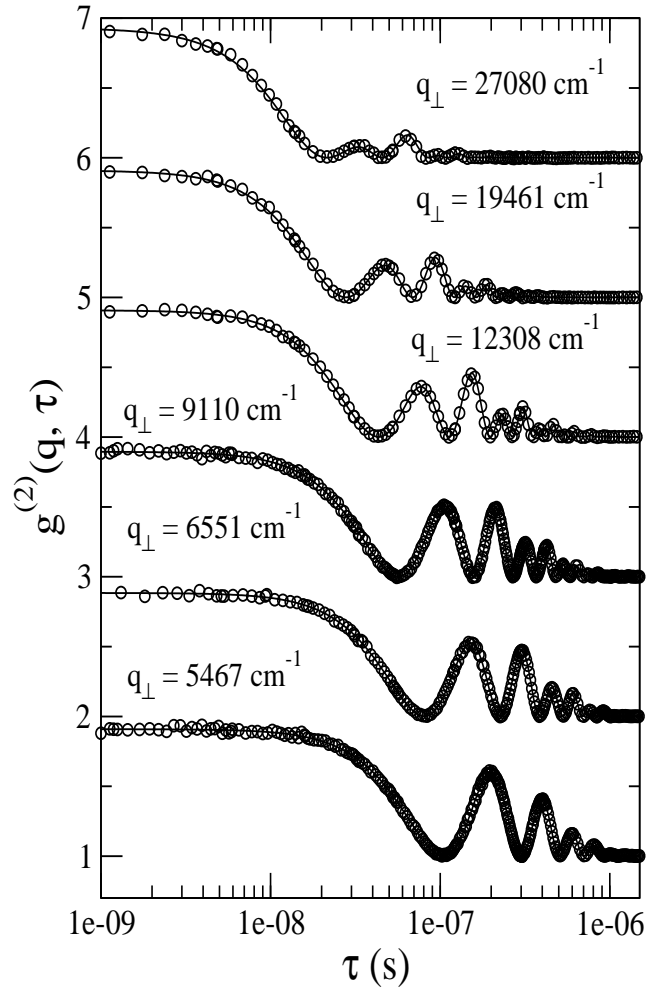


Figura 5.4: Função de correlação temporal medida num filme de 55 nm de espessura. Os parâmetros utilizados são os mesmos da figura 5.3. Os círculos são os dados experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste teórico obtido pela equação 5.48. Note que o modo adicional se torna mais relevante à medida que o vetor de onda aumenta.

no correlograma, que caracteriza sua existência.

Na figura 5.4, exibimos a função de correlação temporal para diferentes valores da componente do vetor de onda q_{\perp} . A espessura e a temperatura são as mesmas da figura 5.3. Para pequenos vetores de onda, observamos que a função de correlação pode ser descrita por um único modo, dado pela equação 5.26. Contudo, vemos que o modo adicional emerge no sistema à medida que a magnitude do vetor de onda aumenta. Este

resultado indica que a existência do modo adicional está associada a variações na ordem local das moléculas (pequenos comprimentos de onda) no interior das camadas. Além disso, podemos ver que há uma mudança no regime de relaxação, de sobre-amortecido para super-amortecido. A partir dos dados da figura 5.4, podemos estimar o valor da tensão superficial e da viscosidade η_3 : $\gamma = 27,71 \text{ dyn/cm}$ e $\eta_3 = 0,02693 \text{ g/cms}$. O baixo valor da viscosidade obtido em relação ao obtido por medidas mecânicas $\eta_3 = 0,1 \text{ g/cms}$, sugere que existe uma viscosidade superficial no sistema que é muito menor do que o valor no centro do filme.

Na figura 5.5, exibimos a função de correlação temporal para um filme com espessura de 55nm. A temperatura da amostra é $T = 55^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, acreditamos que as camadas superficiais do filme estão na fase cristalina-B, como foi relatado por medidas calorimétricas [18]. Para um filme com 17 camadas moleculares (52 nm de espessura), a temperatura de transição na superfície é da ordem de $T = 57^\circ\text{C}$. Como podemos notar, a contribuição do modo adicional para a função de correlação se torna significativa para valores do vetor de onda menores do que em $T = 64^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, obtivemos $\gamma = 27,14 \text{ dyn/cm}$ e $\eta_3 = 0,02618 \text{ g/cms}$. A redução no valor da tensão superficial se deve à existência da ordem cristalina na superfície do filme.

À medida que a temperatura diminui, a contribuição do modo adicional torna-se mais expressiva, como mostra a figura 5.6. Aqui exibimos a função de correlação dinâmica para diferentes valores do vetor de onda das flutuações no plano das camadas. A temperatura do filme é $T = 47^\circ\text{C}$ e corresponde à fase cristalina-B [18]. Novamente, observamos uma supressão significativa nas oscilações da função de correlação. Para todas as temperaturas investigadas, vemos que a dinâmica de relaxação da ordem esmética muda de um regime sobre-amortecido para um regime super-amortecido, no limite de grandes vetores de onda. Nesta temperatura, obtivemos $\gamma = 25,49 \text{ dyn/cm}$ e $\eta_3 = 0,02133 \text{ g/cms}$.

Na figura 5.7, apresentamos as relações de dispersão para a frequência das oscilações ω e para as taxas de amortecimento Γ_1 e Γ_2 , para filmes em diferentes temperaturas. Como podemos ver, a temperatura exerce pouca influência sobre a dependência da frequência com o vetor de onda q_\perp , como mostra a figura 5.7(a). Por outro lado, podemos observar que a taxa de amortecimento é fortemente influenciada pela temperatura, como mostra a figura 5.7(b). Em particular podemos ver que os valores de Γ_1 são maiores em $T = 55^\circ\text{C}$ do que em $T = 47^\circ\text{C}$. Esta aparente inconsistência pode estar associada às flutuações na ordem esmética nas vizinhanças da transição esmética-A - hexática-B, que ocorre a 57°C . Na figura 5.7(c), vemos que a taxa de amortecimento do modo adicional diminui drasticamente à medida que a temperatura diminui.

A dependência destas quantidades com a temperatura pode ser vista mais clara-

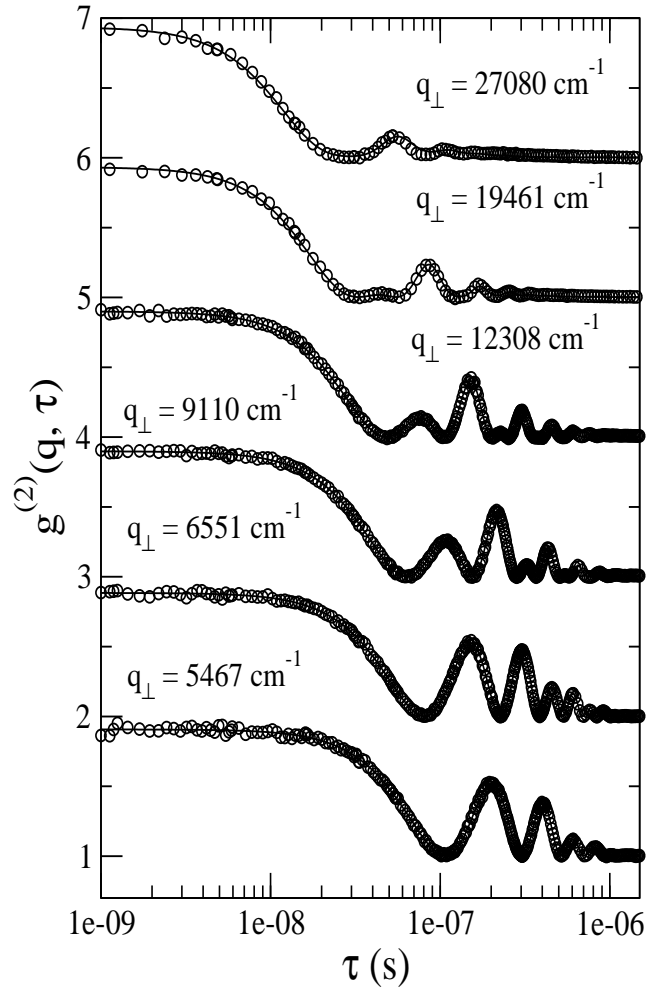


Figura 5.5: Função de correlação temporal medida num filme de 55 nm de espessura. A temperatura do filme é $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os círculos são os dados experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste teórico obtido pela equação 5.48. Note que as oscilações diminuem no limite de grandes vetores de onda, refletindo a mudança na dinâmica de relaxação, de sobre-amortecida para super-amortecida.

mente na figura 5.8. Como podemos observar, a taxa de amortecimento do modo adicional apresenta duas descontinuidades em $T = 58\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T = 54\text{ }^{\circ}\text{C}$, como mostra a figura 5.8(a). Neste caso, estas devem ser as temperaturas de transição esmética-A - hexática-B e hexática-B - cristal-B para este filme ($l = 55\text{ nm}$). Uma descontinuidade similar é observada para a taxa de amortecimento Γ_1 , como mostra figura 5.8(b). Como foi argumentado,

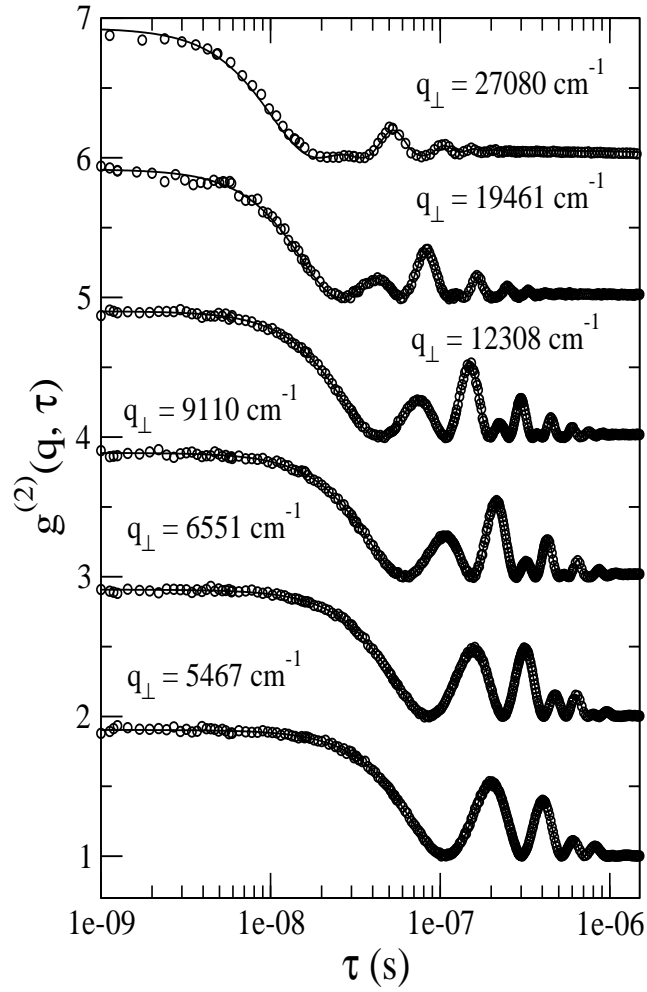


Figura 5.6: Função de correlação temporal medida num filme de 55 nm de espessura. A temperatura do filme é $T = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$. Novamente, os círculos são os dados experimentais e as linhas sólidas representam o ajuste teórico obtido pela equação 5.48. Neste caso, todas as camadas do filme estão na fase cristalina-B.

a frequência das oscilações varia muito pouco com a temperatura do filme como mostra a figura 5.8(c).

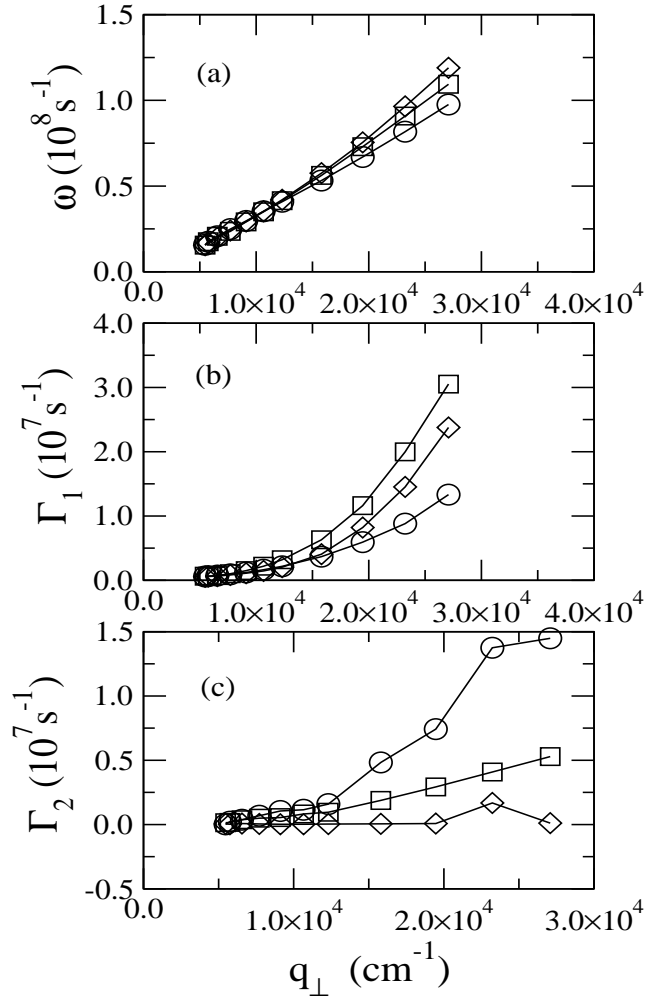


Figura 5.7: Dependência da frequência de oscilação e das taxas de amortecimento com o vetor de onda q_{\perp} . Em todos os casos: $T = 64 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (círculos), $T = 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (quadrados) e $T = 47 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (diamantes).

5.5.1 Modo Adicional

Os resultados mostrados nas figuras 5.7 e 5.8 mostram que a taxa de amortecimento do modo adicional é muito sensível às transições de fase esmética-A - hexática-B e hexática-B - cristal-B. Desta forma, podemos concluir que este modo está associado com a estrutura local no interior das camadas esméticas, uma vez que sua contribuição para a função de correlação temporal intensidade - intensidade se torna relevante no limite de grandes

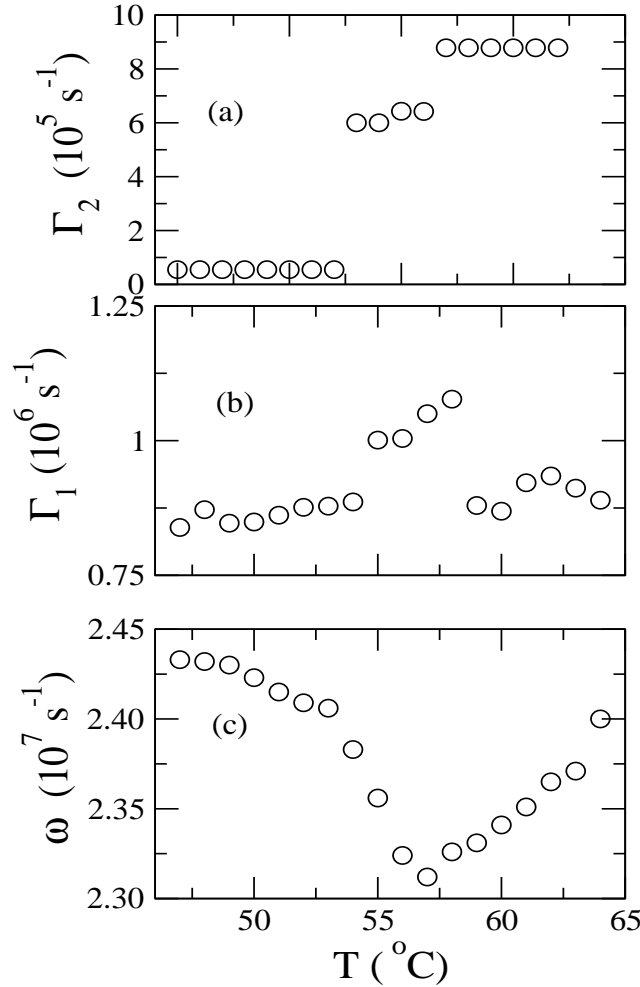


Figura 5.8: Dependência térmica da taxa de amortecimento do modo adicional (a), e da taxa de amortecimento (b) e da frequência de oscilação (c) da ordem esmética. Aqui $q_{\perp} = 7712 \text{ cm}^{-1}$. Como podemos ver, as taxas de amortecimento são descontínuas nas transições de fase esmético-A - hexático-B e hexático-B - cristal-B

vetores de onda das flutuações no plano.

Como vimos no capítulo 4, as variáveis hidrodinâmicas que acoplam com a ordem orientacional da rede nas fases hexática-B e cristalina-B são as componentes transversais do campo de velocidade das partículas. Contudo, tais componentes são totalmente desacopladas da dinâmica de relaxação da ordem esmética [148]. Desta forma, qualquer contribuição destas variáveis deve estar associada às flutuações de ordem mais alta no ten-

sor dielétrico. Em sistemas anisotrópicos, estas contribuições estão associadas ao gradiente no campo local de velocidade das partículas [173],

$$\delta\varepsilon_{ij}^{(1)}(\mathbf{q}, t) = X(\rho, T) \nabla_i v_j \delta_{ij} \quad . \quad (5.49)$$

Desta forma, a função de autocorrelação pode ser escrita como

$$I_{if}(q, t) = \langle \delta\varepsilon_{if}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle + \langle \delta\varepsilon_{ij}^{(1)}(\mathbf{q}, t) \delta\varepsilon_{ij}^{(1)}(-\mathbf{q}, 0) \rangle \quad . \quad (5.50)$$

Utilizando o modelo proposto do capítulo 4, podemos propor que a dinâmica do campo de velocidades seja dada por

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\eta_{ef}}{\rho} \nabla_{\perp}^2 v \quad . \quad (5.51)$$

Aqui v é a componente do campo de velocidade no plano das camadas e η_{ef} representa a viscosidade efetiva no plano. A solução da equação 5.51 é puramente difusiva

$$v(q_{\perp}, t) = C(q_{\perp}) e^{-i\Gamma_2 t} \quad . \quad (5.52)$$

onde

$$\Gamma_2 = \frac{\eta_{ef} q_{\perp}^2}{\rho} \quad (5.53)$$

Na figura 5.9, exibimos a taxa de amortecimento do modo adicional como função do vetor de onda das flutuações no plano das camadas, para filmes em diferentes temperaturas. Como podemos ver, a equação 5.53 se ajusta de forma bastante satisfatória aos dados experimentais. Desta forma, podemos concluir que o modo adicional está diretamente relacionado com o gradiente de velocidade das partículas dentro das camadas esméticas. Contudo, os resultados obtidos para a viscosidade efetiva não estão de acordo com o esperado, como mostra a tabela 5.1. Como vemos, a viscosidade efetiva cresce à medida em que a temperatura aumenta, o que parece ser contra-intuitivo, uma vez que a força viscosa deve aumentar quando a temperatura diminui [98]. Uma das razões para este resultado pode estar associada com a descontinuidade da viscosidade durante a transição esmética-A - hexática-B, que é de segunda ordem [14]. Por outro lado, o modelo utilizado para descrever a dinâmica das componentes do campo de velocidade é muito simplificado. Apesar deste determinar qualitativamente a dependência da taxa de amortecimento com o vetor de onda q_{\perp} , modelos mais realísticos são necessários para uma melhor descrição quantitativa da dinâmica do campo de velocidades.

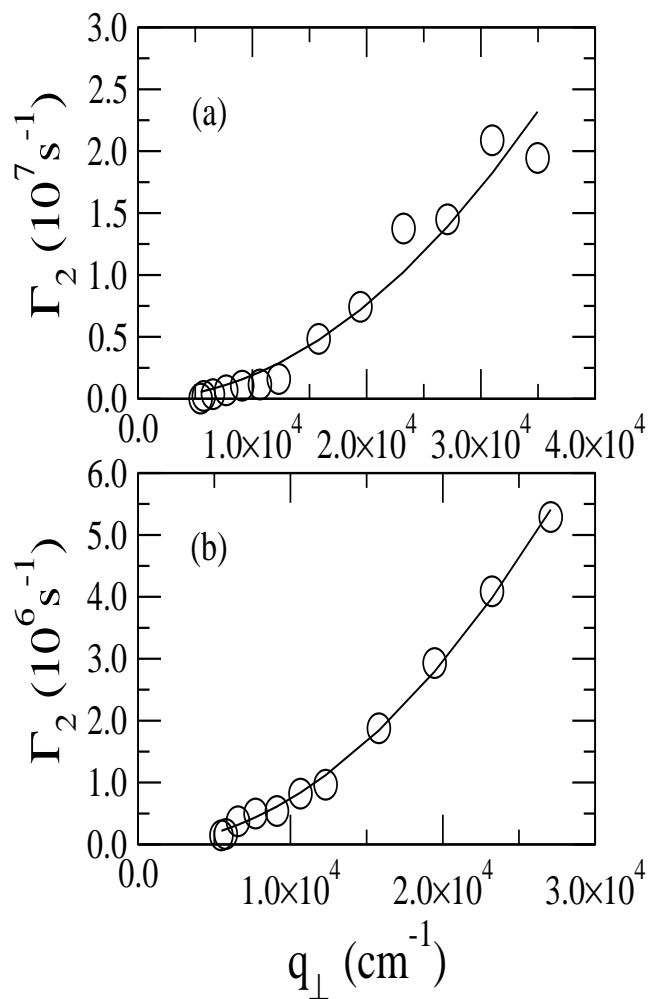


Figura 5.9: Taxa de amortecimento do modo adicional em função do vetor de onda q_{\perp} . A espessura do do filme é 55 nm e as temperaturas são : (a) $T = 64^{\circ}\text{C}$ e (b) $T = 55^{\circ}\text{C}$. Os círculos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste teórico usando a equação 5.53.

| T (°C) | γ (dyn/cm) | η_3 (g/cm s) | η_{ef} (g/cm s) |
|--------|-------------------|-------------------|----------------------|
| 47 | 25.49 | 0.02133 | - |
| 55 | 27.14 | 0.02618 | 0.0074 |
| 64 | 27.61 | 0.02693 | 0.0189 |

Tabela 5.1: Dependência da tensão superficial γ e das viscosidades η_3 e η_{ef} com a temperatura.

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho foram investigadas as propriedades térmicas, ópticas e dinâmicas de filmes de cristais líquidos na fase esmética. Utilizando diferentes modelos teóricos e a técnica de espectroscopia de fotocorrelação, foi possível caracterizar como a dinâmica de relaxação, a interação induzida por flutuações e as transições de fase que envolvem a fase esmética dependem das condições de contorno e da presença de campos externos.

Utilizando uma extensão do modelo de McMillan, estudamos o papel das condições de contorno durante a transição esmética-A - isotrópica. Nas proximidades da transição, os resultados obtidos mostraram que os parâmetros de ordem nemático e esmético não são uniformes ao longo do filme. No regime de forte ancoramento superficial, os parâmetros de ordem das camadas superficiais assumem valores maiores do que no centro do filme. Isto faz com que a temperatura de transição de filmes livremente suspensos possua uma forte dependência com o ancoramento superficial e a espessura destes filmes. Em filmes finos, um forte ancoramento superficial estabiliza a ordem esmética, elevando a temperatura de transição no centro do filme. Contudo, este efeito é menos significativo em filmes espessos, com as camadas centrais do filme derretendo numa temperatura muito próxima da temperatura de transição T_{SI} .

A partir da dependência da temperatura de transição com a espessura dos filmes, foi possível relacionar nossos resultados com o fenômeno de transição por redução de camadas. Neste caso, vimos que o expoente que determina a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme pode ser obtido a partir da teoria de campo médio de McMillan-Mirantsev. Além disso, vimos que a variabilidade dos expoentes medidos experimentalmente está associada à geometria do composto, que no modelo é representada pelo parâmetro α , bem como a uma suave dependência deste expoente com a espessura do filme.

No estudo da interação induzida por flutuações na ordem esmética vimos que a presença de um campo externo induz uma mudança na natureza e na dependência da interação com a espessura do filme. Para filmes sob condições simétricas de contorno, vimos que o típico decaimento da energia de Casimir muda continuamente de l^{-1} para l^{-2} , onde l é a espessura do filme. Esta mudança está associada com as regiões de predominância da ordem superficial e da ordem induzida pelo campo externo, delimitadas por um comprimento característico ξ_H . Para $l < \xi_H$, verificamos que a tensão superficial desempenha um papel predominante no ordenamento esmético, de forma que a energia de Casimir escala com l^{-1} . Para $l > \xi_H$, observamos que o ordenamento induzido pelo campo externo predomina, com a força de Casimir decaindo com l^{-2} [174].

No caso de filmes com condições assimétricas de contorno, os resultados obtidos mostraram que a natureza da interação induzida por flutuações depende da espessura e do campo externo aplicado. Em particular, vimos que a natureza repulsiva da interação em filmes finos muda para atrativa em filmes espessos. Novamente, este comportamento está associado com as regiões de predominância da ordem superficial e da ordem induzida pelo campo, determinadas por ξ_H . Além disso, observamos que a energia de Casimir passa por um mínimo Δf_{min} , que depende da tensão superficial e do valor do campo externo. Tanto Δf_{min} como ξ_H apresentam leis de escala simples com o campo externo e a tensão superficial, de forma que a dependência da força de Casimir com a espessura possui um comportamento universal. Estes resultados são de grande importância para o estudo dos fenômenos de umedecimento completo e incompleto da fase esmética, uma vez que estes são favorecidos por interações superficiais efetivas de natureza repulsiva e atrativa, respectivamente. De acordo com nossos resultados, é possível controlar a natureza da transição de umedecimento através da aplicação de um campo externo [175].

Nas proximidades da transição de fase nemática - esmética-A de primeira ordem e segunda ordem, verificamos que a força de Casimir depende do perfil dos parâmetros nemático e esmético. No caso da transição de primeira ordem, observamos que esta dependência é mais significativa em filmes finos, com força de Casimir aumentando cerca de 3 ordens de magnitude à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição. Este comportamento está associado com a não uniformidade dos parâmetros de ordem ao longo do filme, que é mais pronunciada em filmes finos. Além disso, vimos que a não uniformidade dos parâmetros de ordem modifica a dependência funcional da força de Casimir nas vizinhanças da transição.

Nas vizinhanças da transição de fase nemática - esmética-A de segunda ordem, vimos que a amplitude da força de Casimir cresce significativamente, mesmo para filmes espessos. Neste caso, a não uniformidade dos parâmetros de ordem se estende ao longo

de todas as camadas do filme, resultante da divergência do comprimento de correlação. Novamente, foi observada uma mudança na dependência funcional da interação com a espessura do filme. Em particular, vimos que o decaimento típico da força com l^{-2} muda para $l^{-3/2}$. Este decaimento é justificado pela divergência do comprimento de coerência da fase esmética λ_c , nas proximidades da transição nemática - esmética-A de segunda ordem. Estes resultados indicam que a força de Casimir deve predominar sobre a força de van der Waals, que cai com l^{-3} [176].

No que diz respeito às propriedades dinâmicas, vimos que as condições de contorno desempenham um papel importante na dinâmica de relaxação da ordem orientacional de filmes na fase hexática-B. Desprezando o campo de velocidades das partículas, vimos que o tempo de relaxação de um dos modos orientacionais diverge no limite de pequenos vetores de onda, para filmes uniformes. Neste caso, vimos que a amplitude das deformações na ordem orientacional decai lentamente com o tempo, com t^{-1} . Por outro lado, a presença de um campo de superfície faz com que os tempos de relaxação dos modos normais permaneçam finitos no limite de pequenos vetores de onda. Devido a esse fato, observamos que a amplitude das deformações na ordem orientacional decai exponencialmente com o tempo.

Considerando o campo de velocidade das partículas, vimos que a dinâmica de relaxação da ordem orientacional depende da razão entre as viscosidades de cisalhamento e orientacional, de forma que regimes de relaxação exponencial e exponencial-oscilatório podem emergir. No caso do regime de relaxação exponencial, observamos que o tempo de relaxação τ_+ de um dos modos diverge no limite de pequenos vetores de onda, independente das condições de contorno. Como resultado, vimos que a amplitude das deformações na ordem orientacional decai sempre lentamente com o tempo, independentemente dos termos de superfície. Por outro lado, vimos que o tempo de relaxação τ_- depende das condições de contorno. Mais especificamente, vimos que τ_- permanece finito no regime de pequenos vetores de onda, em filme sob a ação de um campo de ordenamento superficial. Estes resultados são compatíveis com medidas experimentais na fase esmética-I [12], que observaram a existência de um modo acústico (proporcional à q_{\perp}^2) e de um modo óptico (independente de q_{\perp}^2) para a dinâmica de relaxação da ordem hexática [177].

Utilizando a técnica de espectroscopia de fotocorrelação, estudamos a dinâmica de relaxação em filmes livremente suspensos na fase esmética-A, nas proximidades da transição esmética-A - cristal-B. Os resultados obtidos mostram que o modo adicional, o qual permite descrever adequadamente a função de correlação temporal da ordem esmética, é extremamente sensível à transição de fase. Desta forma, propomos que este modo pode estar associado ao gradiente no campo local de velocidades das partículas no plano das ca-

mas esméticas. Utilizando um modelo simplificado, conseguimos estimar a dependência deste modo com o vetor de onda das flutuações. Contudo, apesar deste modelo fornecer o comportamento qualitativo esperado, os resultados obtidos para a viscosidade sugerem a necessidade de utilizar modelos teóricos mais robustos que possibilitem uma melhor estimativa quantitativa deste parâmetro físico.

Em resumo, os resultados obtidos permitiram uma melhor compreensão de diversos fenômenos associados às flutuações em filmes de cristais líquidos na fase esmética. Como perspectiva, propomos o estudo da dinâmica de relaxação da ordem esmética em filmes livremente suspensos nas proximidades da transição esmética-A - nemática de segunda ordem. Neste caso, esperamos que uma mudança no comportamento da função de correlação, associada à divergência da viscosidade na temperatura de transição. Além disso, temos o objetivo de estudar como as flutuações na ordem esmética induzem uma interação efetiva entre partículas adsorvidas nos filmes. Em particular, esperamos que a natureza da interação dependa das condições de contorno do filme. Apesar da relevância das forças de longo alcance induzidas por flutuações térmicas ainda não estar solidamente estabelecida experimentalmente, nós propusemos um cenário experimental no qual o papel desta interação pode ser testado nas transições de umedecimento sob a presença de campos externos. Esperamos que nossas contribuições possam motivar futuros trabalhos teóricos e experimentais que visem explorar aspectos físicos adicionais associados às flutuações em cristais líquidos.

Referências Bibliográficas

- [1] P. J. Collings, Liquid Crystal, Princeton University Press, Princeton, 1990.
- [2] F. Reinitzer, Monatsch Chem. **9**, 421 (1888).
- [3] O. Lehmann, Z. Physikal. Chem. **4**, 462 (1889).
- [4] S. Singh, Phys. Rep. **324**, 107 (2000).
- [5] H. Ren, Y. Li e S. Wu, App. Phys. Lett. **88**, 191116 (2006).
- [6] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992.
- [7] I.C. Khoo e S.T. Wu, Optics and nonlinear optics of liquid crystals, World Scientific, 1993.
- [8] S. Kumar, Liquid Crystals, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2001.
- [9] Dados fornecidos pela Merk.
- [10] M. Funahashi e J. Hanna, Phys. Rev. Lett. **78**, 2184 (1997).
- [11] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Claredon Press, Oxford, 1993.
- [12] S. Sharma, K. Neupane, A. Adorjan, A. R. Baldwin e S. Sprunt, Phys. Rev. Lett. **94**, 067801 (2005).
- [13] W. Zhao e P. Palffy-Muhoray, App. Phys. Lett. **65**, 673 (1994).
- [14] C. Bahr, Int. J. Mod. Phys. B **8**, 3051 (1994).
- [15] R. Geer, C. C. Huang, R. Pindak e J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **63**, 540 (1989).
- [16] R. Geer, T. Stoebe, C. C. Huang, Phys. Rev. B **45**, 13055 (1992).

-
- [17] C. C. Huang, I. M. Jiang, A. J. Jin, T. Stoebe, R. Geer e C. Dasgupta , Phys. Rev. E **47**, 2938 (1993).
- [18] C. Y. Chao, C. R.Lo, P. J. Wu, T. C. Pan, M. Veum, C. C. Huang, V. Surendranath e J. T. Ho, Phys. Rev. Lett. **88**, 088507 (2002).
- [19] D. Schlauf, C. Bahr, M. Glogarová, M. Kaspar e V. Hamplová, Phys. Rev. E **59**, 6188 (1999).
- [20] P. S. Pershan, Phys. Today **35** n. 5, 34 (1982).
- [21] A. M. Figueiredo Neto e S. R. A. Salinas, The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Oxford University Press, Oxford (2005).
- [22] E. T. Samulski, Phys. Today **35** n. 5 , 40 (1982).
- [23] N. March e M. Tosi, Polymers, Liquid Crystals and Low Dimensions Solids, Plenum Press, New York (1984).
- [24] G. Friedel, Ann. Phys. **18**, 273 (1922).
- [25] A. A. Sonin, The Surface Physics of Liquid Crystals, Gordon and Breach Publishers (1995).
- [26] XD Li, ZX Zhong , SH Lee, G Ghang e MH Lee, App. Phys. Lett. **86** 131912 (2005).
- [27] W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York (1980).
- [28] M. I. Boamfa, M. W. Kim, J. C. Maan e Th. Rasing, Nature **421**, 149 (2003).
- [29] S. T. Wu, J. Appl.Phys. **69**, 2080 (1991).
- [30] J. Y. Chen e L. W. Chen, Phys. Rev. E **71**, 061708 (2005).
- [31] E. C. R. Friedel, Acad. Sci., Paris **180**, 269 (1925).
- [32] D. Vorlander, Ber. **62**, 2831 (1929).
- [33] Patrick Oswald e Pawel Pieranski, Smectic and Columnar Liquid Crystals, Taylor and Francis, Boca Raton (2006)

- [34] M. Cheng, J. T. Ho, S. W. Hui e R. Pindak, Phys. Rev. Lett. **59**, 1112 (1987).
- [35] M. Skarabot, K. Kocevar, R. Blinc, G. Heppke e I. Musevic, Phys. Rev. E **59**, R1323 (1999).
- [36] D.M. Potukuchi , N.V.S. Rao e V.G.K.M. Pisipati, J. Mol. Liq. **50**, 1 (1991).
- [37] C. Rpsenblatt e J. T. Ho, Phys. Rev. A **26**, 2293 (1982).
- [38] J. M. Kosterlitz e D. G. Thouless, J. Phys. **6**, 1181 (1973).
- [39] B. I. Halperin e D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
- [40] A. J. Leadbetter, J. C. Frost e M. A. Mazid, J. Phys. Lett. **40**, 25 (1979).
- [41] R. Pindak, D. E. Moncton, S. C. Davey e J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **46**, 1135 (1981).
- [42] J.L. Gallami, P. Martinoty, D. Guillon e G. Poeti, Phys. Rev. A **37**, 3638(R) (1988).
- [43] D. Collin, V. Reys, J.L. Gallami, L. G. Benguigui, G. Poeti e P. Martinoty, Phys. Rev. E **58**, 630 (1998).
- [44] C. Y. Chao, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, A. Jim e C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **77**, 2750 (1996).
- [45] J. Bignerneau e J. D. Litster, J. Phys. Lett. (Paris) **39**, L399 (1978).
- [46] A. N. Shalaginov e D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **62**, 699 (2000).
- [47] D. E. Moncton e R. Pindak, Phys. Rev. Lett. **43**, 701 (1979).
- [48] R. Pindak, D. J. Bishop e W. O. Sprenger, Phys. Rev. Lett. **44**, 1461 (1980).
- [49] P. Mach, C. C. Huang, T. Stoebe, E. D. Wedell, T. Nguyen, W. H. de Jeu, F. Guittard, J. Naciri, R. Shashidhar, N. Clark, I. M. Jiang, F. J. Kao, H. Liu e H. Nohira, Langmuir **14**, 4330 (1998).
- [50] R. Jaquet e F. Schneider, Phys. Rev. E **67**, 021707 (2003).
- [51] P. Pieranski, L. Beliard, J. -Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J. -P. Fénerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier e I. Kraus, Physica A **194**, 364 (1993).

- [52] T Stoebe, P. Mach e C. C. Huang, Phys. Rev. E **49**, 3587 (1994).
- [53] T Stoebe, P. Mach, S. Grantz e C. C. Huang, Phys. Rev. E **53**, 1662 (1996).
- [54] W. L. MacMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
- [55] G. Nounesis, K. I. Blum, M. J. Young, C. W. Garland e R. J. Birgeneau, Phys. Rev. E **47**, 1910 (1993).
- [56] C. W. Garland e G. Nounesis, Phys. Rev. E **49**, 2964 (1994), bem como as referências nele contidas.
- [57] G. A. Oweimreen, J. Phys. Chem. **105**, 8417 (2001).
- [58] A. Yethiraj, R. Mukhopadhyay e J. Bechhoefer, Phys. Rev. E **65**, 021702 (2002).
- [59] B. I. Halperin, T. C. Lubensky, S. K. Ma, Phys. Rev. Lett. **32**, 292 (1974).
- [60] A. Primak, M. Fisch e S. Kumar, Phys. Rev. Lett. **88**, 035701 (2002).
- [61] R. Mukhopadhyay, A. Yethiraj e J. Bechhoefer, Phys. Rev. Lett. **65**, 4796 (1999).
- [62] I. Lelidis, Phys. Rev. Lett. **86**, 1267 (2001).
- [63] A. M. Somoza, L. Mederos e D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **52**, 5017(1995).
- [64] Z. Pawlowska, G. F. Kventsel e T. J. Sluckin, Phys. Rev. A **36**, 992 (1987).
- [65] R. Lucht, P. Marczuk, C. Bahr e G. H. Findenegg, Phys. Rev. E **63**, 041704 (2001).
- [66] P. K. Mukherjee e S. J. Rzoska, Phys. Rev. E **65**, 051705 (2002).
- [67] H. R. Brand, P. K. Mukherjee e H. Pleiner, Phys. Rev. E **63** 061708 (2001).
- [68] B. M. Ocko, A. Braslau, P. S. Pershan, J. A. Nielsen e M. Deutsch, Phys. Rev. Lett. **57** 94 (1986).
- [69] R. Lucht e C. Bahr, Phys. Rev. Lett. **78**, 3487 (1997).
- [70] T. Moses, Phys. Rev. E **64**, 010702(R) (2001).
- [71] T. Stoebe, P. Mach e C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
- [72] S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst e C. C. Huang, Phys. Rev. E **60**, 2456 (1999).

-
- [73] T. Kranjc e S. Žumer, J. Chem. Phys. **105**, 5242 (1996).
- [74] P. M. Johnson, P. Mach, E. D. Wedell, F. Lintgen, M. Neuberte e C. C. Huang, Phys. Rev. E **55**, 4386 (1997).
- [75] L. V. Mirantsev, Phys. Lett. A **205** 412 (1995).
- [76] E. I. Demikhov, V. K. Dolganov e K. P. Meletov, Phys. Rev. E **52**, 1285(R) (1995).
- [77] S. Pankratz, P. M. Johnson, H. T. Nguyen e C. C. Huang, Phys. Rev. E **58**, 2721(R) (1998).
- [78] Y. Martínez-Ratón, A. M. Somoza, L. Mederos e D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **55**, 2030 (1997).
- [79] E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord, W. H. de Jeu, Physica B **248**, 191 (1998).
- [80] F. Picano, P. Oswald e E. Kats, Phys. Rev. E **63**, 021705 (2001).
- [81] J. A. Nielsen, F. Christensen e P. S. Pershan, Phys. Rev. Lett **48**, 1107 (1982).
- [82] R. Lucht, P. Marczuk, C. Bahr e G. H. Findenegg, Phys. Rev. E **63**, 041704 (2001).
- [83] A. A. Chernov e L. V. Mikheev, Phys. Rev. Lett. **70**, 2488 (1988).
- [84] L. V. Mikheev e A. A. Chernov, Sov. Phys. JETP. **68**, 1171 (1989).
- [85] R. Geer, T. Stoebe e C. C. Huang, Phys. Rev. E **48**, 408 (1993).
- [86] A. J. Jin, M. Veum, T. Stoebe, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, V. Surendranath e C. C. Huang, Phys. Rev. E **53**, 3639 (1996).
- [87] T. Stoebe, R. Geer, C. C. Huang e J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **49**, 337 (1982).
- [88] H. Li, M. Paczuski, M. Kardar e K. Huang Phys. Rev. B **44**, 8274 (1991).
- [89] A. Fera, B. I. Ostrovskii, D. Sentenac, I. Samoilenko e W. H. de Jeu, Phys. rev. E **60**, R5033 (1999).
- [90] R. Holyst, D. J. Tweet e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **65**, 2153 (1990).
-

-
- [91] B. D. Swanson, H. Stragier, D. J. Tweet e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **62**, 909 (1989).
- [92] B. Nandi, A. Bandyopadhyay, T. R. Bose, J. Saha e M. Saha, Phys. Lett. A **161**, 369 (1992).
- [93] J. Freed, J. Chem. Phys. **96**, 3901 (1991).
- [94] J. V. Selinger e D. R. Nelson, Phys. Rev. A **37**, 1736 (1988).
- [95] Kerson Huang, Statistical Mechanics, John Wiley e Sons, 1987.
- [96] J. M. Yeomans, Statistical Mechanics of Phase Transitions, Claredon Press, Oxford, 1992.
- [97] R. K. Pathria, Statistical Mechanics, Butterworth-Heinemann press, Oxford, 1996.
- [98] L. E. Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, John Wiley e Sons, 1998.
- [99] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Univ. Press, Oxford, 1971.
- [100] K. Kobayashi, Mol. Cryst. Liquid Cryst. **13**, 137 (1971).
- [101] R. G. Priest, J. Chem. Phys. **65**, 408 (1976).
- [102] L. Senbetu e C. W. Whoo, Phys. Rev. A **17**, 1529 (1978).
- [103] W. Maier e A. Saupe, Z. Naturforsch. **13a**, 564 (1958).
- [104] P. Sheng, Phys. Rev. A **26**, 1610 (1982).
- [105] A. Poniewierski e T.J. Sluckin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **111**, 373 (1984).
- [106] S. A. Poniewierski e T.J. Sluckin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **126**, 143 (1985).
- [107] G. Barbero e L.R. Evangelista, Phys. Rev. E **65**, 031708 (2002).
- [108] F. Batalioto, L. R. Evangelista e G. Barbero, Phys. Lett. A **324**, 198 (2004).
- [109] B. Jérôme, Rep. Prog. Phys. **54**, 391 (1991)
- [110] S. Krishnaswamy e R. Shashidar, Pramana, Suppl. I, 247 (1973) .
-

- [111] H. B. G. Casimir, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **51**, 793 (1948).
- [112] S. K. Lamoreaux, Rep. Prog. Phys. **68**, 201 (2005).
- [113] E. Eisenriegler e U. Ritschel, Phys. Rev. B **51**, 13717 (1995).
- [114] H. P. Büchler, H. G. Katzgraber e G. Blatter, Physica C **232**, 402 (2000).
- [115] E. H. Brandt, R. G. Mints e I. B. Snapiro, Phys. Rev. B **55**, 8466 (1997).
- [116] H. Li e M. Kardar, Phys. Rev. Lett. **67**, 3275 (1991).
- [117] A. Adjari, L. Peliti e J. Prost, Phys. Rev. Lett. **66**, 1481 (1991).
- [118] A. Larraza, Am. J. Phys. **67**, 1028 (1999).
- [119] A. Larraza e B. Denardo, Phys. Lett. A **248**, 151 (1998).
- [120] J. H. Cooke, Am. J. Phys. **66**, 569 (1998).
- [121] P. Ziherl, F. K. P. Haddadan, R. Podgornik e S. Žumer, Phys. Rev. E **61**, 5361 (2000).
- [122] F. K. P. Haddadan, D. W. Allender e Žumer **64**, 061701 (2001).
- [123] A. Adjari, B. Duplantier, D. Hone, L. Peliti e J. Prost, **48**, 6054 (1993).
- [124] P. Ziherl, R. Padgornik e Žumer, Phys. Rev. Lett **82**, 1189 (1999).
- [125] P. Richetti, L. Moreau, P. Barois e P. Kékicheff, Phys. Rev. E **54**, (1996).
- [126] L. V. Mikheev, Zh. Eksp. Teor. **96**, 632 (1989) [Sov. Phys. JETP **69**, 358 (1989)].
- [127] M. L. Lyra, M. Kardar e N. F. Svaiter, Phys. Rev. E **47**, 3456 (1993);
- [128] B. Swanson e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **75**, 3293 (1995).
- [129] I. N. de Oliveira e M. L. Lyra, Phys. Rev. E **65**, 051711 (2002)
- [130] B. Markun e S. Žumer, Phys. Rev. E **68**, 021704 (2003).
- [131] L. Gao e L. Golubovi?, Phys. Rev. E **68**, 041907 (2003).

-
- [132] P. V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V. K. Dolganov e H. T. Nguyen, Phys. Rev. E **72**, -31713 (2005).
- [133] R. Holyst, Phys. Rev. E **44**, 2153 (1991).
- [134] L. V. Mirantsev, Phys. Solid State **41**, 1729 (1999).
- [135] L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **62**, 647 (2000).
- [136] L. V. Mirantsev, Liq. Cryst. **20**, 417 (1996).
- [137] I. Lelidis e G. Durand, Phys. Rev. Lett. **73**, 672 (1994).
- [138] I. Lelidis e G. Durand, Phys. Rev. E **48**, 3822 (1993).
- [139] I. Lelidis, M. Nobili e G. Durand, Phys. Rev. E **48**, 3818 (1993).
- [140] D. Deutsch e P. Candelas, Phys. Rev. D **20**, 3063 (1979).
- [141] G.A. Korn and T.M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, (McGraw-Hill, New York, 1968).
- [142] A. A. Chernov e L. V. Mikheev, Dok. Akad. Nauk SSSR **297**, 349 (1987) [Sov. Phys. Dokl. **32**, 906 (1987)].
- [143] A. Fera, I. P. Dolbnya, R. Opitz, B. I. Ostrovskii e W. H. de Jeu, Phys. rev. E **60**, 020601 (2001).
- [144] I. N. de Oliveira e M. L. Lyra, Eur. Phys. J. B **32**, 189 (2003).
- [145] M. L. Lyra, Phys. Rev. B **47**, 2501 (1993).
- [146] A. Fera, I.P. Dolbnya, G. Grubel, H. G. Muller, B.I. Ostrovskii, A.N. Shalaginov e W.H. de Jeu, Phys. Rev. Lett. **85**, 2316 (2000).
- [147] V.P. Romanov e S.V. Ulyanov, Phys. Rev. E **65**, 021706 (2002).
- [148] H. Y. Chen e D. Jasnow, Phys. Rev. E **61**, 493 (2000).
- [149] I. Sikharulidze e W.H. de Jeu, Phys. Rev. E **72**, 011704 (2005).
- [150] A.C. Price, L.B. Sorensen, S.D. Kevan, J. Toner, A. Poniewierski e R. Holyst, Phys. Rev. Lett. **82**, 755 (1999).
-

- [151] W.H. de Jeu, B.I. Ostrovskii e A.N. Shalaginov, Rev. Mod. Phys. **75**, 181 (2003).
- [152] I. Sikharulidze, B. Farago, I.P. Dolbnya, A. Madsen e W.H. de Jeu, Phys. Rev. Lett. **91**, 165504 (2003).
- [153] D. Collin, V. Reys, J.L. Gallani, L.G. Benguigui, G. Poeti e P. Martinoty, Phys. Rev. E **58**, 630 (1998).
- [154] B.S. Andereck e J. Swift, Phys. Rev. A **25**, 1084 (1982).
- [155] A. Zippelius, Phys. Rev. A **22**, 732 (1980).
- [156] A. Zippelius, B.I. Halperin e D.R. Nelson, Phys. Rev. B **22**, 2514 (1980).
- [157] M. S. Spector, S. Sprunt, e J. D. Litster, Phys. Rev. E **47**, 1101 (1993).
- [158] S. Sprunt e J. D. Litster, Phys. Rev. Lett. **59**, 2682 (1987).
- [159] S. Sprunt, M. S. Spector e J. D. Litster, Phys. Rev. A **45**, 7355 (1992).
- [160] D. Brock, A. Aharony, R. J. Birgeneau, K. W. Evans-Lutterodt, J. Litster, P. M. Horn, G. B. Stephenson e A. R. Tajbakhsh, Phys. Rev. Lett. **57**, 98 (1986).
- [161] P.C. Martin, O. Parodi e P.S. Pershan, Phys. Rev. A **6**, 2401 (1972).
- [162] G.F. Mazenko, S. Ramaswamy e J. Toner, Phys. Rev. A **28**, 1618 (1983).
- [163] E.I. Kats, V.V. Lebedev and S.V. Malinin, **95**, 714 (2002).
- [164] P.K. Datta and K. Kundu, Phys. Rev. B **51**, 6287 (1995).
- [165] S.S. Albuquerque, F.A.B.F. de Moura, M.L. Lyra and E. Lazo, Phys. Lett. A **355**, 468 (2006).
- [166] B. J. Berne e Robert Pecora, Dynamical Light Scattering, Dover Publications, New York, 1976.
- [167] D. K. Kim, Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, Chem. Mat. **15**, 1617 (2003).
- [168] G. B. Benedek, J. Pande, G. M. Thurston e J. I. Clark, Prog. Ret. Eye Res. **18**, 391 (1999).
- [169] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley e Sons, 1999.

-
- [170] D. N. Moskvín, V. P. Romanov e A. Y. Val'kov, Phys. Rev. E **49**, 4121 (1994).
- [171] A. Fera , I.P. Dolbnya , R. Opitz , B.I. Ostrovskii e W.H. de Jeu, Phys. Rev. E **49**, 020601 (2001).
- [172] L. D. Landau e E. M. Lifshitz, Theory of Elasticity, Pergaman press, Oxford, (1996).
- [173] N. K. Ailawadi, B. J. Berne e D. Foster, Phys. Rev. A **3**, 1472 (1971).
- [174] I. N. de Oliveira e M. L. Lyra, Physica A **344**, 595 (2004).
- [175] I. N. de Oliveira e M. L. Lyra, Phys. Rev. E **70**, 050702(R) (2004).
- [176] I. N. de Oliveira, M. L. Lyra e L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **73**, 041703 (2006).
- [177] I. N. de Oliveira e M. L. Lyra, Phys. Rev. E **74**, 051705 (2006).