

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Efeitos de Superfície nas Transições de Fases por
Redução de Camadas em Filmes de Cristal
Líquido Livremente Suspensos**

ASKERY ALEXANDRE CANABARRO BARBOSA DA
SILVA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**Efeitos de Superfície nas Transições de Fases por
Redução de Camadas em Filmes de Cristal
Líquido Livrementemente Suspensos**

**ASKERY ALEXANDRE CANABARRO BARBOSA DA
SILVA**

Dissertação de Mestrado apresentado no
Instituto de Física da Universidade Federal
de Alagoas como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador: Marcelo Leite Lyra

Maceió - Alagoas - Brasil

Dezembro - 2007

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586e Silva, Askery Alexandre Canabarro Barbosa da.
Efeitos de superfície nas transições de fases por redução de camadas em filmes de cristal líquido livremente suspensos / Askery Alexandre Canabarro Barbosa da Silva. – Maceió, 2008.
xii, 103 f. : graf.

Orientador: Marcelo Leite Lyra.
Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2008.

Bibliografia: f. 87-92.
Apêndices: f. 93-100.
Índice: f. 101-103.

1. Cristais líquidos. 2. Transição de fase (Física). 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
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*"Efeitos de superfície nas transições de fases por redução de camadas em
filmes de cristal líquido livremente suspensos"*

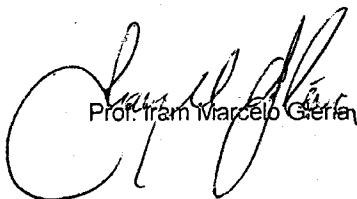
por

Askery Alexandre Canabarro Barbosa da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Iram Marcelo Gléria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Cláudio Furtado, do Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, consideram o candidato aprovado com grau "A".

Maceió, 19 de dezembro de 2007


Prof. Marcelo Leite Lyra


Prof. Iram Marcelo Gléria


Prof. Cláudio Furtado

AGRADECIMENTOS

Queira Deus que eu possa descrever minha gratidão para com todas as pessoas que contribuíram com a elaboração e o aperfeiçoamento deste trabalho.

Eis os nomes: Marcelo L. Lyra, pela orientação e por todos os incetivos e conselhos durante os últimos seis anos; Iram M. Gléria, por inúmeras ajudas durante esse trajeto; Gandhi, por ser sempre um grande incetivador e amigo; Prof. Heber, pela solicitude sempre que eu precisava de esclarecimentos, não importando a natureza da questão; Solange, por ter sido constantemente muito simpática e prestativa; Francisco Fidelis, pela contribuição imprescindível no desenvolvimento dos algoritmos computacionais; Kleber Serra; Evandro Gouveia; Dilson; Jandir; Jenner B. B. Filho e os demais professores do IF/UFAL.

Ednaldo Tenório Barros; Carlos Argolo; Nilson Salvador; Dácio Camerino; Fernando Medeiros; Juarez Aires; Lúcia Coutinho (*in memoriam*) e os demais professores do CEFET-AL, pela intensa amizade demonstrada e por terem sido grandes incetivadores no começo da minha formação. Cabe-me também agradecer aos meus primeiros mestres desde o ensino fundamental: Vera; Zezé; Quitéria; Raimundo e os demais da escola ECJET.

Destacadamente: Manoel Pereira; Jorge Luiz e Caio; Cícero Rita; Francisco de Assis G. M. Rego Filho; Beethoven; Jadielson; Itamar; Samuel de Albuquerque; Lucas Maia; André de Moura; Hélcio Bezerra; David Alisson; Dainy; Murilo Vasconcelos; Romane Bezerra; Rafael Duarte; Marcius; Everson; José Pereira (Neto); Henrique; Anderson Sina; Adriano Lobo; José Carlos, pai e filho; Emma; Michel Calheiros; Pablo Gustavo; Geraldo Henrique; Higor Daniel; Tácito Trindade; Jhon Guedes; Jhon Gomes; Rafael; Kelly; Amsterdam; Jhonny Everson; João Francisco; Rodrigo Oliveira; Rodrigo Trindade; Wagner; Thiago Bento; Marcelo Felisberto; Pedro Valentim; Ícaro Douglas, principalmente pelos momentos de descontração.

Thaís Freitas; Taísa Bibiano; Rosa Carolina; Patricia; Lidiane; Manu; Mo-

nielen; Socorro, pela amizade durante o decorrer dos dias e por tornar o ambiente mais agradável com vozes suaves e delicadas.

Ítalo Marcos, por ser responsável pelo desempenho desta tese e por ter obtido, antes que todos, muito dos resultados aqui contidos; Lucas Amorim, por me ajudar na elaboração de várias figuras; Vinícius Manzoni, pela ajuda com os editores de texto; Wandearley, por me ajudar com os comandos em LATEX;

Não posso esquecer o apoio de meus familiares: Givonildo; Salete; Jefferson; Ricklane; Richnéia; Rubens; Gillian; Denise; Lenise; Lyranise; Steiner; Osman; Zezita; Reinaldo; Jacimar; Roseane; Thiago; Lucas; Lúcia; Diana; Janicléria; Sivaldo; Sérgio; Ângela; Jarbas; Tiago.

E também aos meus amigos de longas datas: Luana (*in memoriam*); Rannibel; Anthony; Nelson; Vitor; Joana; Valter, pai e filho; Amanda; Jamerson; Paulo; Tadeu; Lucas; Júnior; Wagner; Enfim, todos os companheiros desde minha infância!

Clarice, meu ANJO, por ser uma fortaleza muito aconchegante em todos os momentos, inclusive nos quais a elaboração deste trabalho se tornava árdua e laboriosa e por ler e reler estas páginas corrigindo inúmeros erros ortográficos, reelaborando frases e dando várias sugestões que melhoram muitos parágrafos. De fato, absolutamente carinhosa, compreensiva e presente, tornando cada momento suportável com o encanto dos seus cuidados.

Adelmo e Benedita, meus pais, *a fortiori*! Conheço e reconheço, integralmente, todos os esforços que vocês prestaram para que minha formação fosse a melhor possível. Bastante satisfeito e contente. Sinceramente inefável. Muito obrigado de coração!

DEUS, o SENHOR, pela dádiva trina que me concedeu de ser brasileiro, nordestino e alagoano (e regatiano).

Agradeço o apoio financeiro da CAPES.

Todos são participantes de qualquer sucesso. Portanto vos agradeço!

RESUMO

Cristais líquidos exibem uma grande variedade de fases que diferem umas das outras por suas propriedades físicas e estruturais. Próximo a uma transição de fase, estes compostos são bastante sensíveis às interações superficiais apresentando fenômenos interfaciais que são extraordinariamente variados e interessantes. A interação entre as superfícies limitantes e as moléculas de cristal líquido produz camadas superficiais com propriedades muito diferentes das camadas interiores do filme. Por exemplo, observa-se experimentalmente o fenômeno não-usual da redução de camadas ocasionado pelo aquecimento do filme. Acima da temperatura de transição esmética-A - Isotrópica da porção interior do filme, a amostra é reduzida para um número menor de camadas com o aumento da temperatura. A temperatura dessas transições por redução de camadas se relaciona com a espessura do filme por meio de uma lei de potência simples. O expoente característico, μ , medido experimentalmente usando compostos distintos, varia ligeiramente no intervalo $0.6 < \mu < 0.8$.

Neste trabalho, investigamos como os efeitos de superfície modificam os perfis dos parâmetros de ordem na vizinhança da transição Esmética-A-Isotrópica (EsmA - I) em filmes de cristal líquido livremente suspensos, usando uma aproximação de campo médio estendida que permite incorporar explicitamente o ancoramento das camadas superficiais no potencial efetivo. Observamos a contribuição do ancoramento das superfícies para a estabilidade do filme. Encontramos que há um ancoramento superficial característico acima do qual as camadas da porção central do filme são menos ordenadas que as camadas da superfície. Também determinamos o expoente característico que governa a dependência da temperatura de transição com a espessura do filme. Mostramos que os diferentes valores dos expoentes estão relacionados com a razão entre o comprimento da porção central (rígida) das moléculas e o espaçamento típico entre as camadas, bem como com a espessura dos filmes estu-

dados. Nossos resultados reproduzem qualitativamente os principais dados experimentais relacionados com as transições por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos.

Palavras Chaves: Cristais Líquidos; Filmes Livrementemente Suspensos; Ancoramento Superficial; Transições de Fase por Redução de Camadas;

ABSTRACT

Liquid crystals exhibit a great variety of phases which differ one from another by their structure and physical properties. Near a phase transition, these mesoscopic phases are very sensitive to the surface interactions showing interfacial phenomena which are extraordinarily variable and interesting. The interaction between boundary surfaces and liquid crystal molecules results in surface layers with properties strongly different from the interior ones. For example, it is observed experimentally the unusual phenomenon of layer thinning upon heating. Above the bulk Smectic A - Isotropic transition temperature, the film is thinned to a low number of layers as the temperature increases. The temperature of these layer thinning transitions are related to the film thickness by means of a simple power-law. The characteristic exponent, μ , measured from experiments using distinct compounds, varies slightly in the range $0.6 < \mu < 0.8$.

In this work, we investigate how surface effects modify the order parameter profiles in the vicinity of the Smectic-A-Isotropic (Sm A - I) transition in free-standing liquid crystal films using an extended mean-field approach which allows to incorporate explicitly the anchoring of the surface layers in the effective potential. We observed the contribution of the surface anchoring to the film stability. We found that there is a characteristic surface anchoring above which the bulk layers are less ordered than the surface ones. We also determine the characteristic exponent which governs the transition temperature dependence with the film thickness. We show that the different values of the exponents are related with the ratio between the size of the central rigid portion of the molecules and the typical layer spacing, as well as to the range of film thicknesses investigated. Our results qualitatively reproduce the main experimental findings concerning the layer thinning transitions in free-standing smectic films.

Keywords: Liquid Crystals; Free-Standing Films; Surface Anchoring; Layer-

Thinning Transitions;

PREFÁCIO

No Capítulo 1, trataremos dos conceitos fundamentais da física dos cristais líquidos, suas classificações e fases principais, apresentando suas características básicas, suas propriedades físicas mais imediatas e uma noção qualitativa e quantitativa do alinhamento médio das moléculas que formam estes sistemas. Apresentaremos, de modo breve, as estruturas e propriedades químicas dos compostos líquido-cristalinos. Introduziremos os efeitos de superfície, discutiremos noções básicas como: energia de ancoramento superficial e parâmetro de ordem das camadas da superfície. Analisaremos a influência que uma superfície exerce no interior do filme e estudaremos um importante sistema líquido-cristalino que são os filmes livremente suspensos. Dedicaremos uma seção para tratar das aplicações industriais e tecnológicas dos cristais líquidos e, por fim, mostraremos os tipos de transição de fase que estão mais diretamente relacionados com o trabalho inédito desenvolvido nesta dissertação.

No Capítulo 2, serão discutidos exemplos de transições de fase e fenômenos críticos em sistemas magnéticos e líquido-cristalinos. Apresentaremos os conceitos básicos de transições de fase, os cálculos de campo médio usuais e as expansões de Landau, para fornecer uma visão geral e algumas ilustrações dos principais conceitos nesta área. Descreveremos transições de segunda ordem e comportamento crítico. Na sequência, discutiremos transições de primeira ordem em transições nemática-isotrópica, que têm sido observadas tanto em cristais líquidos termotrópicos como em cristais líquidos liotrópicos.

No Capítulo 3, o modelo de Maier-Saupe da fase nemática com um parâmetro de ordem orientacional será estendido para a fase esmética-A através da introdução de um novo parâmetro de ordem. Apresentaremos um modelo de campo médio microscópico para um cristal líquido na fase esmética-A com duas superfícies. Mostraremos os resultados obtidos com este modelo, os quais capturam o fenômeno das

transições de fase por redução de camadas, induzidas pelo aumento da temperatura, em filmes esméticos-A livremente suspensos.

No Capítulo 4, nós utilizaremos o modelo de campo médio estendido para investigar detalhadamente a transição por redução de camadas que é usualmente observada em cristais líquidos livremente suspensos. Através de uma análise da estabilidade termodinâmica dos possíveis estados de equilíbrio do sistema, nós mostraremos que a transição por redução de camadas só pode ocorrer no limite em que o ancoramento superficial encontra-se acima de um valor limite. Neste regime, nossos resultados para as leis de escala para a transição por redução de camadas serão confrontados com os resultados experimentais. Nosso principal interesse será demonstrar que a não-universalidade do expoente característico das leis de escala observadas pode ser compreendida dentro do âmbito das teorias de campo médio.

Ao final, no Capítulo 5, nós resumiremos nossa contribuição com esta dissertação e as principais conclusões deste estudo. No Apêndice A, apresentamos o artigo aceito para publicação em periódico internacinal com árbitro no qual mostrados os resultados obtidos neste presente trabalho.

No Apêndice B, apresentamos um glossário com definições dos principais termos técnicos contidos neste trabalho.

Sumário

Folha de rosto	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	vi
Prefácio	viii
1 Introdução à Física dos Cristais Líquidos	1
1.1 Introdução: Cristais Líquidos e suas Propriedades	1
1.2 Preâmbulos dos Capítulos	6
1.3 Classificação dos Cristais Líquidos	8
1.4 Principais Fases	12
1.4.1 Nemática	13
1.4.2 Colestérica	18
1.4.3 Esmética	20
1.5 Compostos Líquidos-Cristalinos	25
1.6 Estruturas e Propriedades Químicas	25
1.6.1 Moléculas Orgânicas Alongadas	26
1.7 A Influência da Superfície em Cristais Líquidos	27
1.7.1 Filmes Esméticos Livremente Suspensos	31
1.8 Aplicações Industriais e Tecnológicas	33
1.9 Transições de Fase envolvendo a Fase Esmética	35

1.9.1	Transição Esmética- <i>A</i> -Isotrópica	35
1.9.2	Transição Esmética- <i>A</i> -Nemática	36
1.10	Transições por Redução de Camadas	36
1.11	Considerações Finais	38
2	Aproximações de Campo Médio	40
2.1	Conceitos Básicos de Transições de Fase	40
2.1.1	Parâmetro de ordem	41
2.2	Teoria Fenomenológica de Ginzburg-Landau	42
2.3	A Transição Nemático-Isotrópico e o Modelo de Maier-Saupe	49
3	Perfil do Parâmetro de Ordem e Transição por Redução de Camadas	55
3.0.1	O Modelo de McMillan para a Fase Esmética- <i>A</i>	55
3.0.2	Resultados Numéricos no Modelo de McMillan	59
3.0.3	O Modelo de McMillan-Mirantsev para a Fase Esmética	61
3.0.4	Resultados Numéricos no Modelo de McMillan-Mirantsev	65
3.0.5	Transições por Redução de Camadas no Modelo de McMillan-Mirantsev	67
4	Transição Esmética-<i>A</i> - Isotrópica: Novos Resultados	70
4.1	Perfis dos Parâmetros de Ordem	71
4.2	Efeitos do Ancoramento Superficial	75
4.3	Transição por Redução de Camadas	80
5	Conclusões	85
	Referências Bibliográficas	87

6	Apêndice A: Artigo Publicado em Periódico Internacional com Árbitro	
	- <i>Physical Review E</i>, 77, 011704 (2008)	93
	Índice Remissivo	101

Capítulo 1

Introdução à Física dos Cristais Líquidos

1.1 Introdução: Cristais Líquidos e suas Propriedades

Normalmente consideramos que a matéria existe em apenas três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. Isso, contudo, não é sempre correto. Certos materiais orgânicos e sintéticos não apresentam uma simples transição do estado sólido para o estado líquido, mas sim uma série de transições envolvendo novas fases, também conhecidas como: *mesofases*. As propriedades mecânicas, bem como as propriedades estruturais e ópticas dessas fases, são intermediárias entre aquelas de um sólido e aquelas de um líquido isotrópico, por esta razão tais materiais são denominados de *Cristais Líquidos*. Uma substância é dita isotrópica quando suas propriedades físicas são uniformes em todas as direções (a água a temperatura ambiente, por exemplo,

é um líquido isotrópico). Surge uma questão curiosa:

Como um cristal pode ser líquido?

Intuitivamente associamos a palavra cristal com algo sólido. De modo que a denominação utilizada parece contraditória. Alguns pesquisadores propuseram, como alternativa, nomes como *mesoformas* e *paracristais*, os quais obtiveram pouca aceitação. Neste trabalho manteremos a tradição e indicaremos as substâncias tratadas aqui como cristais líquidos.

Entretanto, cabe salientar que estamos nos referindo a um estado de agregação da matéria e, portanto, trata-se de uma *Fase de Cristal Líquido*. Porém, usaremos em todo esse trabalho apenas a nomenclatura *Cristal Líquido* para indicar que uma determinada substância apresenta fases intermediárias. Tais materiais, em geral, fluem como um líquido isotrópico ou viscoso e apresentam propriedades, normalmente ópticas, características de um sólido. Cristais líquidos são ditos anisotrópicos pois exibem propriedades físicas diferentes em direções diferentes. Desta forma os cristais líquidos têm usos e propriedades únicas conforme veremos adiante.

As primeiras observações de tal comportamento líquido-cristalino ou *mesomórfico* foram feitas em 1888 pelo físico alemão O. Lehmann e pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer [2, 3] - o qual notou que um determinado composto, *benzoato de colesterila*, apresentava dois pontos de fusão distintos. Reinitzer estudou diferentes derivados do colesterol, o qual é sólido a temperatura ambiente. Aquecendo as amostras, ele observou um comportamento bastante peculiar onde as substâncias apresentavam dois pontos de fusão. Seu artigo, originalmente publicado em Alemão [2], foi traduzido para o Inglês e publicado no periódico *Liquid Crystal* [3], para celebrar o centenário do primeiro artigo na área. Segue, com as palavras de Reinitzer, a descrição parcial de seu experimento com *benzoato de colesterila*:

Com respeito ao ponto de fusão, notou-se um desvio significativo dos valores apresentados por Schukze. Ele o encontrou entre 150-151°. Con-

tudo, apesar da purificação cuidadosa continuada, pude encontrar apenas 145.5° (corr. 146.6°). Contudo, surpreendeu-me que a substância, nesse caso, não fundiu para um líquido claro transparente, mas para um líquido nebuloso, apenas translúcido, o que inicialmente considerei um sinal de impurezas, embora tanto investigações microscópicas quanto cristalográficas do composto não revelaram sinais de não-uniformidade. Com investigações mais profundas, notou-se também que quando aquecido para temperaturas mais elevadas, a nebulosidade logo desaparece. Isto acontece em 178.5°C (corr. 180.6). Ao mesmo tempo observei que a substância aquecida desta maneira apresentava, sob resfriamento, fenômenos de cores similar àqueles já descritos para o acetato. Esse fenômeno notável da presença de dois pontos de fusão, se podemos expressar assim, e o surgimento do fenômeno de cores foram o que primeiramente me fizeram pensar que aqui e no caso do acetato, o isomerismo físico deve estar presente, razão pela qual solicitei o Professor Lehmann em Aachen para fazer uma investigação mais profunda destas circunstâncias. [2, 3, 5, 51, 52]¹

Lehmann usou o termo “cristais fluidos” para descrever estes materiais, variando depois para a denominação que conhecemos hoje. [54]

Em seu experimento, Reinitzer aumentou a temperatura de uma amostra sólida do composto e percebeu que o cristal mudou para um líquido nebuloso na temperatura de 145.5°C. Este é, propriamente, o ponto de fusão da substância, a temperatura na qual a fase sólida é sucedida por uma mesofase ou pela fase

¹Tradução nossa do texto original em Inglês: With respect to the melting point, a significant deviation from Schukze's data was noted. He found it to be 150-151°. However, despite continued careful purification I was able to find only 145.5° (corr. 146.6°). However, it struck me that the substance, in this case, melted not into a clear transparent but always into a cloudy, only translucent liquid, which I initially considered to be a sign of impurities, although both microscopic and crystallographic examinations of the compound revealed no sign of non-uniformity. Upon closer examination, it was then also noted that when it was heated to higher temperatures, the clouding suddenly vanished. This happens at 178.5°C (corr. 180.6). At the same time I found that the substance heated thus high displayed, upon cooling, color phenomena quite similar to those already described for the acetate. This remarkable phenomenon of the presence of two melting points, if one may express it thus, and the appearance of the color phenomenon were primarily what made me think that here and in the case of acetate physical isomerism must be present, for which reason I requested Professor Lehmann in Aachen to make a closer investigation of these circumstances. [2, 3, 5, 51, 52]

líquida e é usualmente denotado por T^* . Esta substância não-transparente é o que denominamos, hoje, um *crystal líquido colestérico*. Aumentando ainda mais a temperatura, o material mudou novamente e desta vez para um líquido transparente a 178.5°C. Este ponto de fusão mais elevado é conhecido como ponto de clareamento (do Inglês, *clearing point*) e corresponde a temperatura na qual ocorre a transição entre a mesofase de maior escala de temperatura e a fase isotrópica. Na Figura (1.1), apresentamos uma versão esquemática destes comportamentos.

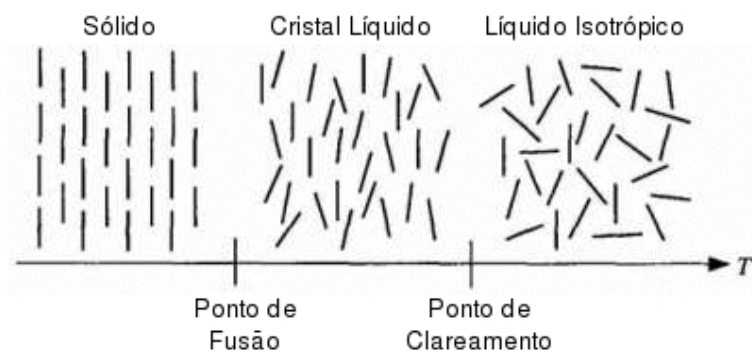


Figura 1.1: Representação esquemática de possíveis fases sólida, de cristal líquido e líquido isotrópico de uma substância composta por moléculas anisotrópicas (representadas por pequenos objetos alongados) em função da temperatura T . Devido a um aquecimento, o sistema passa por um ponto de fusão e, para temperaturas mais elevadas, por um ponto de clareamento.

Esse experimento abriu as portas para a descoberta de vários tipos de cristais líquidos com as mais diferentes simetrias. Atualmente são conhecidos milhares de compostos orgânicos e sintéticos que formam cristais líquidos.

Em 1907, Vorländer [55] descobriu que um pré-requisito essencial para a ocorrência de dois pontos de fusão (ou seja, a ocorrência de mesofases) dava-se pela presença de moléculas em formato de bastão. Esta descoberta foi de importância crucial para o desenvolvimento teórico dos cristais líquidos, haja visto que possibilitou aos pesquisadores teóricos modelar matematicamente a estrutura molecular de muitas fases de cristal líquido. [1]

Cristais líquidos apresentam uma série de características comuns. Primeiramente é essencial que a molécula que constitui o composto seja geometricamente anisotrópica em seu formato, ou seja, ser maior em uma direção que na outra, como, por exemplo, um bastão ou um disco. Outra propriedade comum aos cristais líquidos é a rigidez do eixo principal.

Moléculas que podem formar cristais líquidos são chamadas de mesogênos. Quando essas moléculas se assemelham a bastões rígidos são ditas mesogênos calamíticos e se orientam ao longo do seu eixo maior. Moléculas em formato de disco constituem os mesogênos discóides que, por sua vez, se orientam ao longo do eixo menor. Para citar alguns exemplos - além de moléculas: polímeros, colóides e até mesmo vírus podem formar fases de cristal líquido.

Com o objetivo de oferecer um critério que possa diferenciar substâncias que formam ou não mesogênos, somos levados ao conceito de *ordenamento*. Partindo de um extremo de ordenamento das moléculas (fase sólida) até atingir o outro limite (fase isotrópica), podem existir muitas situações diferentes de ordenamento, ditas, conforme vistos, como mesofases.

Seguindo de Gennes e Prost [1], podemos definir um Cristal Líquido como uma fase intermediária que (i) tem uma ordem semelhante a de um líquido em pelo menos uma direção e (ii) possui um grau de anisotropia que é característico de um certo tipo de ordem e que pode ser satisfeito se as moléculas que formam o cristal líquido são anisotrópicas, em formato de bastões (calamíticas) ou discos (discóides), por exemplo. Contudo devemos lembrar que enquanto todas as fases líquido-cristalinas são formadas por objetos anisotrópicos, nem todas as moléculas anisotrópicas formam cristais líquidos.

Cada estado de agregação apresenta propriedades distintas. No estado líquido-cristalino as moléculas apresentam uma tendência para apontar ao longo de um eixo comum chamado de diretor. Esse comportamento não ocorre na fase líquida, pois nos

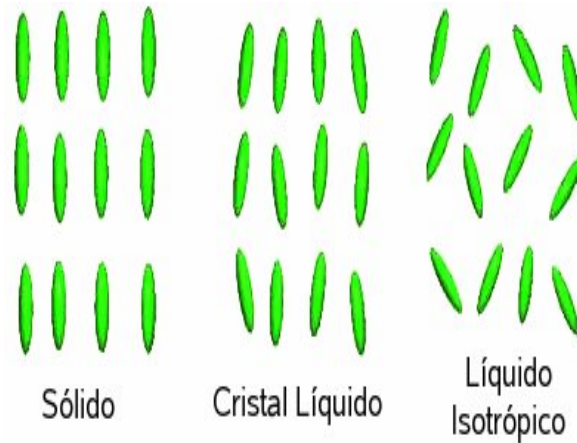


Figura 1.2: *Esquema gráfico do alinhamento médio das moléculas para a fase sólida, cristal líquida e líquida isotrópica.*

líquidos isotrópicos não há nenhuma ordem intrínseca. Na fase sólida as moléculas são fortemente ordenadas e têm pouca liberdade translacional, de tal forma que os centros de gravidade estão localizados em redes tridimensionais periódicas, caracterizando tanto uma ordem direcional de longo alcance bem como uma ordem translacional de longo alcance. Note o alinhamento médio das moléculas para a fase sólida, cristal líquido e líquida isotrópica na Figura (1.2). Percebemos que a ordem orientacional característica do cristal líquido se encontra entre a fase sólida tradicional e a fase líquida isotrópica.

Cristal líquido que exibe uma configuração completamente relaxada na ausência de forças, campos e condições de contorno é dito como apresentando orientação natural.

1.2 Preâmbulos dos Capítulos

Neste capítulo inicial, trataremos dos conceitos fundamentais da física dos cristais líquidos, suas classificações e fases principais, apresentando suas carac-

terísticas básicas, suas propriedades físicas mais imediatas e uma noção qualitativa e quantitativa do alinhamento médio das moléculas que formam estes sistemas. Apresentaremos, de modo breve, as estruturas e propriedades químicas dos compostos líquido-cristalinos. Introduziremos os efeitos de superfície, discutiremos noções básicas como: energia de ancoramento superficial e parâmetro de ordem das camadas da superfície. Analisaremos a influência que uma superfície exerce no interior do filme e estudaremos um importante sistema líquido-cristalino que são os filmes livremente suspensos. Dedicaremos uma secção para tratar das aplicações industriais e tecnológicas dos cristais líquidos e, por fim, mostraremos os tipos de transição de fase que estão mais diretamente relacionados com o trabalho inédito desenvolvido nesta dissertação.

No Capítulo 2, serão discutidos exemplos de transições de fase e fenômenos críticos em sistemas magnéticos e líquido-cristalinos. Apresentaremos os conceitos básicos de transições de fase, os cálculos de campo médio usuais e as expansões de Landau, para fornecer uma visão geral e algumas ilustrações dos principais conceitos nesta área. Descreveremos transições de segunda ordem e comportamento crítico. Na sequência, discutiremos transições de primeira ordem em transições nemática-isotrópica, que têm sido observadas tanto em cristais líquidos termotrópicos como em cristais líquidos liotrópicos.

No Capítulo 3, o modelo de Maier-Saupe da fase nemática com um parâmetro de ordem orientacional será estendido para a fase esmética-A através da introdução de um novo parâmetro de ordem. Apresentaremos um modelo de campo médio microscópico para um cristal líquido na fase esmética-A com duas superfícies. Mostraremos os resultados obtidos com este modelo, os quais capturam o fenômeno das transições de fase por redução de camadas, induzidas pelo aumento da temperatura, em filmes esméticos-A livremente suspensos.

No Capítulo 4, nós utilizaremos o modelo de campo médio estendido para

investigar detalhadamente a transição por redução de camadas que é usualmente observada em cristais líquidos livremente suspensos. Através de uma análise da estabilidade termodinâmica dos possíveis estados de equilíbrio do sistema, nós mostraremos que a transição por redução de camadas só pode ocorrer no limite em que o ancoramento superficial encontra-se acima de um valor limite. Neste regime, nossos resultados para as leis de escala para a transição por redução de camadas serão confrontados com os resultados experimentais. Nosso principal interesse será demonstrar que a não-universalidade do expoente característico das leis de escala observadas pode ser compreendida dentro do âmbito das teorias de campo médio.

Ao final, no Capítulo 5, nós resumiremos nossa contribuição com esta dissertação e as principais conclusões deste estudo.

1.3 Classificação dos Cristais Líquidos

Cristais líquidos foram classificados, em primeira instância, como *termotrópicos* e *liotrópicos*, dependendo dos parâmetros físico-químicos responsáveis pelas transições de fase da amostra. Dependendo da estrutura molecular, o sistema pode passar por uma ou mais mesofases antes de ser transformado no líquido isotrópico.

Nos cristais líquidos termotrópicos, ou simplesmente termotrópicos, as unidades básicas são as moléculas, e transições para estados intermediários podem ser produzidas por um processo puramente térmico. Uma anisotropia acentuada no formato corresponde à característica principal das moléculas que podem fazer surgir mesofases termotrópicas. Dentre as geometrias moleculares associadas com cristais líquidos termotrópicos, podemos citar: bastões, discos e formato-de-banana (do Inglês, *banana-shaped molecules*). Além de substâncias puras, misturas de moléculas também podem apresentar propriedades mesomórficas termotrópicas. Nas próximas seções, voltaremos a comentar mais a respeito dos termotrópicos pois constituem

o objetivo principal de estudo neste trabalho.

Cristais líquidos liotrópicos, também conhecidos como *liomesofases*, ou apenas liotrópicos, são misturas de moléculas anfífilas e solventes (em geral, a água) a uma dada temperatura e concentração relativa. Nestes sistemas, as propriedades mesomórficas são alteradas devido a variações na temperatura e na concentração relativa dos componentes da mistura. Uma característica peculiar aos liotrópicos consiste no auto-agrupamento das moléculas anfífilas dando origem a estruturas supermoleculares, que constituem as unidades básicas dessas mesofases. As propriedades físico-químicas dos liotrópicos têm uma interface interessante com a Biologia e o entendimento dessas propriedades tem sido relevante para melhorar aspectos tecnológicos nas indústrias de cosméticos, alimentos, detergentes, entre várias outras. Na seção 1.8, discutimos mais sobre as aplicações dos liotrópicos e as interfaces com a área biológica. Uma abordagem completa sobre os cristais líquidos liotrópicos se encontra nas referências [7, 48].

Recentemente, tem-se investigado uma outra família que envolve características dos liotrópicos e termotrópicos. Estes sistemas são formados a partir de uma mistura de cristais líquidos termotrópicos e solventes. Esta mistura não apresenta agregados moleculares [por exemplo: micelas ou vesículas - ver Figuras (1.3) e (1.4)], porém, novas mesofases aparecem como função da concentração do solvente e da temperatura e, portanto, estes compostos são diferentes tanto daqueles que dão origem a cristais líquidos termotrópicos quanto daqueles que resultam em liotrópicos.

Moléculas Anfífilas e Sistemas Auto-Agrupados

A água está presente em quase todas as misturas liotrópicas de tal modo que, por vezes, os liotrópicos são denominados como: Sistemas Concentrados na Água (do Inglês, *Concentrated Water Systems*). O comportamento das moléculas

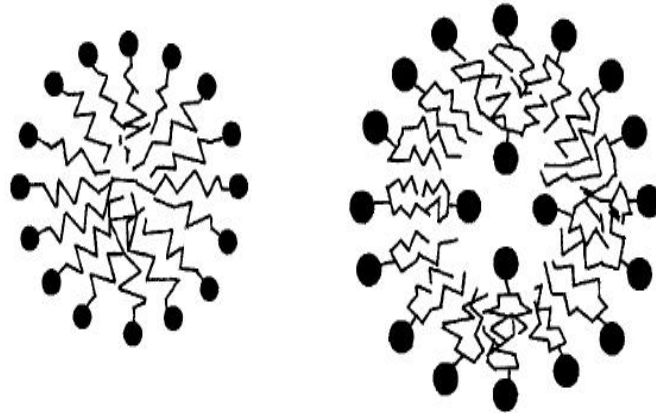


Figura 1.3: *Esquema representativo de agregados moleculares formados nos cristais líquidos liotrópicos: (a) micelas (b) vesículas.*

de uma dada substância com relação às moléculas de água desempenha um papel fundamental na formação das liomesofases.

O nome anfifílico apresenta o prefixo Grego *anfi*, que significa *ambos* ou *duplo*, e o radical *filico*, que significa *gostar* ou *amar*. De maneira geral, este vocábulo é aplicado a moléculas ou compostos que apresentam uma preferência “dupla” do ponto de vista eletrostático (afinidade eletrônica), pois se refere a moléculas compostas por um grupo *hidrofílico* - que significa “ama água” e é formado por moléculas polares - e outro *hidrofóbico*, que significa “odeia água” e é formado por moléculas não-polares. Em outras palavras, este termo é usado para nomear uma molécula com um grupo solúvel na água ligado a um grupo insolúvel na água [7, 42].

Grosso modo, a molécula é composta por uma “cabeça” polar ligada a uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos. Quando dissolvidas em um solvente polar, caudas hidrofóbicas tendem a se agrupar, expondo a “cabeça” polar para o solvente, conforme visto esquematicamente na Figura (1.3).

Quando sujeitas a condições apropriadas de temperatura e concentração relativa, misturas de moléculas anfifílicas e solventes podem formar uma mesofase liotrópica. Nestes sistemas, as moléculas anfifílicas formam super-estruturas auto-

agrupadas de diferentes formatos e tamanho. Desta forma, podemos classificar os liotrópicos em três grandes famílias:

- sistemas micelares, no qual os agregados moleculares, chamados de *micelas*, apresentam uma pequena anisotropia no formato da ordem de 1:2 nas dimensões (e.g. comprimento, tipicamente 10 nm, sendo o dobro da largura).
- sistemas com agregados moleculares de grande anisotropia, da ordem de 1:100 nas dimensões. Como exemplo podemos citar um agregado longo de forma cilíndrica.
- sistemas bicontínuos, no qual as moléculas anfifílicas se auto-agrupam como uma estrutura contínua tridimensional de grande comprimento, da ordem de 10^3 nm.

Na Figura (1.4) apresentamos um esquema gráfico que representa tais estruturas em função da temperatura do sistema e da concentração relativa das moléculas anfifílicas. Para baixas concentrações, observamos moléculas anfifílicas dispostas aleatoriamente no solvente [note a curva(1) na Figura (1.4)]. Quando aumentamos a concentração até atingir uma concentração crítica de moléculas anfifílicas, conhecida como (CMC) - do Inglês: *critical micelle concentration*, observa-se a formação de micelas circulares para temperaturas acima da curva de temperatura T_K , conhecida como temperatura de Kraft [observe a curva (2) na Figura (1.4)]. Aumentando-se ainda mais a concentração, nota-se a formação de estruturas mais complexas: micelas cilíndricas [curva (3) da Figura (1.4)] e estruturas lamelares ou bicontínuas [curva (4) da Figura (1.4)]. Estas estruturas com duas camadas podem assumir um formato de tubo, chamado de vesículas [observar a parte (b) da Figura (1.3)]. Em todo caso, nota-se que a temperatura do composto deve ser maior que a curva de temperatura T_K .

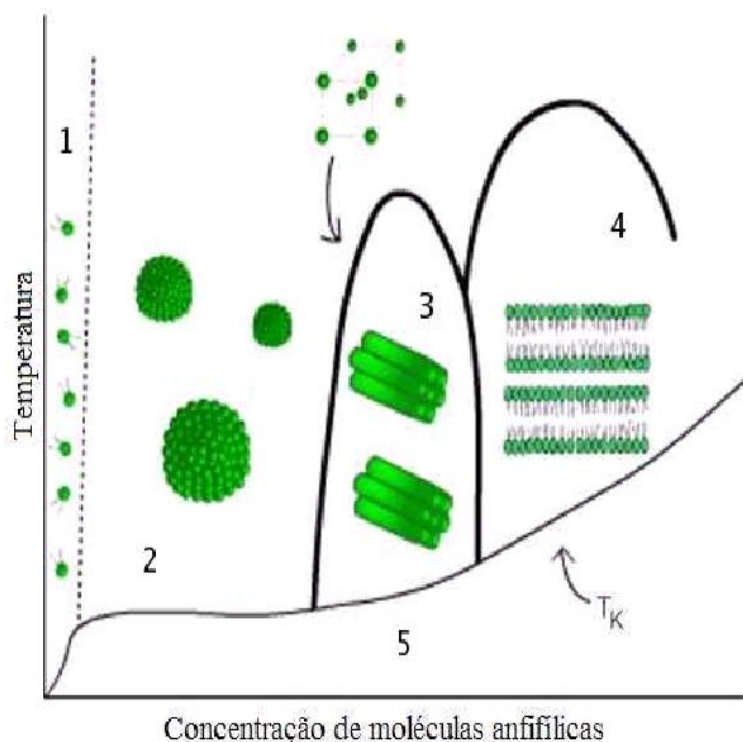


Figura 1.4: Esquema representativo de um diagrama de fases típico das estruturas moleculares formadas em cristais líquidos liotrópicos em função da concentração de moléculas anfifílicas (eixo- x) e em função da temperatura (eixo- y). Na região de baixa concentração (1), as moléculas anfifílicas são dispersas no solvente. Acima de uma concentração crítica, as moléculas formam micelas circulares, região (2). Para concentrações ainda mais elevadas, observa-se a formação de micelas cilíndricas [região (3)] e estruturas lamelares ou bicontínuas [região (4)]. Em cada caso, exige-se uma temperatura acima da curva de temperatura de Kraft, T_K .

1.4 Principais Fases

Em 1922, Friedel [56] descreveu diferentes fases dos cristais líquidos e propôs um esquema de classificação consistindo de três grandes categorias: fase nemática, fase colestérica e fase esmética.

Caracterizamos as fases de cristal líquido ou *mesofases* pelo tipo de ordem apresentado. Podemos identificar ordem posicional, ou seja, se as moléculas estão

ou não dispostas em algum tipo de rede ou uma ordem orientacional, na qual as moléculas estão ou não orientadas ao longo de um eixo diretor. Desta forma, o tipo de ordem apresentado pelas moléculas constituintes determina fases bem definidas. Cristais líquidos podem exibir diferentes mesofases em função da temperatura a qual estão submetidos.

A altas temperaturas, temos o líquido isotrópico no qual as posições dos centros de massa das moléculas são aleatórias e o eixo maior das moléculas também aponta em direções aleatórias. O líquido isotrópico é completamente desordenado, é opticamente isotrópico e seu padrão de difração de raio-x não apresenta picos.

A temperaturas baixas, alguns materiais exibem uma fase nemática na qual os centros de massa das moléculas continuam distribuídos aleatoriamente mas seus eixos maiores se alinham com um eixo preferencial, chamado de eixo diretor. A fase nemática é opticamente uniaxial mas seu padrão de difração de raio-x também não contém picos. A viscosidade desta fase é baixa e, portanto, flui como um líquido.

A temperatura ainda mais baixas, alguns materiais exibem uma fase ainda mais ordenada, a fase esmética na qual as moléculas se alinham ao longo de um eixo preferencial e os centros de massa localizam-se em planos perpendiculares ao eixo diretor. O espaçamento entre os planos é aproximadamente igual ao tamanho do eixo maior das moléculas e os centros de massa podem se mover livremente nos planos. A fase esmética é opticamente uniaxial e seu padrão de difração de raio-x contém um pico que corresponde a distância interplanar que é da ordem de 20\AA . Os planos movem-se livremente entre si e a viscosidade é baixa nas direções planares.

Nessas fases, podemos supor que as moléculas rotacionam livremente em torno do seu eixo maior e não apresentam nenhum momento de dipolo médio.

1.4.1 Nemática

A palavra nemático vem do Grego $\nu\eta\mu\alpha$, que significa *linha* ou *fio*. Uma das fases mais comum dos cristais líquidos é a fase nemática, onde as moléculas são alongadas como uma linha, por exemplo. Ver esquema na Figura (1.5). Tais moléculas não possuem ordem posicional, são altamente anisotrópicas e são comumente modeladas como bastões ou discos rígidos, caracterizadas pelo seu eixo molecular maior com versor diretor \mathbf{m} . De fato, \mathbf{m} representa a orientação instatânea de uma dada molécula, haja visto que temos flutuações térmicas. Tais moléculas gozam de uma simetria: se invertermos uma ponta pela outra, ou seja, “girar de ponta a cabeça”, elas permanecem indistiguíveis. Esta propriedade implica em uma simetria tipo-espelho com relação a um plano ortogonal ao seu eixo. Esta simetria rotacional em torno do eixo anisotrópico significa que a fase nemática é, em geral, uniaxial. Além do mais, este eixo de simetria uniaxial não apresenta polaridade. Embora as moléculas constituintes possam ser polares, em média não há um efeito imposto em larga escala. Salientamos que, embora tais propriedades sejam próprias de moléculas *ideais*, aplicam-se para o comportamento médio das moléculas *reais*, de maneira que as assimetrias parecem se cancelar devido ao fato de elas ocorrerem de forma aleatória nas diferentes moléculas. Em 1890, cerca de 2 anos após as primeiras observações do comportamento líquido-cristalino, Gattermann e Ritschke [57] sintetizaram o primeiro cristal líquido nemático: o p-azoxyanisol (PAA), composto no qual as moléculas lembram bastões rígidos de comprimento de 20 Å e largura de 5 Å, onde $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$, sendo o primeiro cristal líquido feito com substância não-orgânica. [1, 4, 5, 7, 8]

Em 1969, Keller e Scheurle [58] sintetizaram o primeiro cristal líquido nemático relativamente estável a temperatura ambiente, o (MBBA), mas, por várias razões, tal composto mostrou-se inadequado para algumas aplicações. Quatro anos mais tarde, Gray e colaboradores [59] sintetizaram o primeiro cristal líquido, (5CB), designado para uso em monitores.

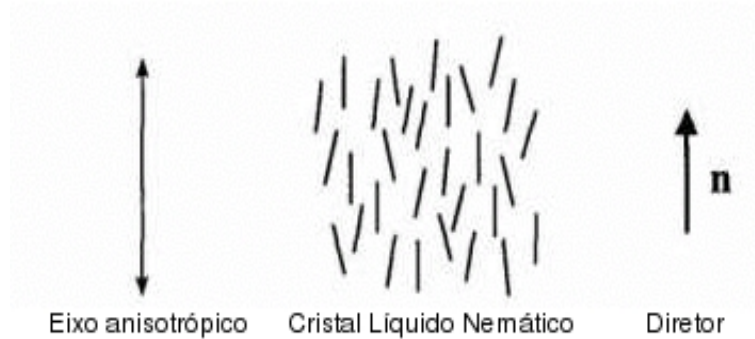


Figura 1.5: *Esquema gráfico de uma fase de cristal líquido nemática onde as pequenas linhas representam as moléculas. Um vetor unitário \mathbf{n} , chamado de diretor, descreve a direção média do alinhamento. Nos nemáticos uniaxiais, \mathbf{n} é denominado eixo anisotrópico.*

Torna-se conveniente introduzir um versor diretor \mathbf{n} para descrever a direção do alinhamento médio das moléculas em um cristal líquido. Em geral, cristais líquidos não apresentam polarização. Em outras palavras, as direções definidas por \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são fisicamente indistinguíveis. Logo, configurações representadas por \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são completamente equivalentes.

A fase nemática manifesta-se quando as interações entre moléculas vizinhas tendem tornar-las paralelas uma das outras apontando ao longo de uma direção comum, chamada de eixo diretor \mathbf{n} , induzindo, desta forma, uma ordem orientacional de longo alcance numa escala macroscópica. Esta direção preferencial de alinhamento é arbitrária no espaço. Em um composto termotrópico, este efeito de ordenamento compete com o efeito de desordenamento provocado pela temperatura, enquanto que em um liotrópico temos ainda uma competição com penetrações aleatórias de outras espécies da solução.

A presença de campos externos induz o alinhamento de \mathbf{n} na direção do campo. Como a anisotropia é uma função da ordem orientacional das moléculas, várias outras propriedades, tais como susceptibilidade diamagnética e constante dielétrica são anisotrópicas.

Desta maneira, o surgimento da fase nemática tanto nos cristais líquidos termotrópicos quanto nos liotrópicos resulta de um equilíbrio delicado entre duas tendências contrárias: uma em favor da ordem orientacional e a outra contra esta ordem. Enquanto existir um grau de orientação suficiente, a substância é um cristal líquido. Quando a ordem orientacional é completamente perdida, nenhuma direção é privilegiada e a amostra torna-se isotrópica. Para os cristais líquidos nemáticos termotrópicos, tal fato ocorre em uma temperatura específica, T_{NI} , que delimita o fim da mesofase e o início da fase isotrópica. Esta é a temperatura que indicamos como ponto de clareamento (do Inglês, *clearing point*). Obviamente, esta denominação é devido ao aspecto transparente da fase líquida isotrópica. Para os nemáticos liotrópicos, a fase isotrópica não é atingida segundo mundaças na temperatura e o papel de T_{NI} é desempenhado por um valor crítico da concentração, (CMC).

Conforme mencionado anteriormente, o sinal de \mathbf{n} não tem significância física, logo:

$$\langle n \cdot m \rangle = \langle -n \cdot m \rangle \quad (1.1)$$

onde $\langle \dots \rangle$ indica média estatística. Ou seja:

$$\langle n \cdot m \rangle = -\langle n \cdot m \rangle \quad (1.2)$$

o que implica:

$$\langle n \cdot m \rangle = \langle \cos\theta \rangle = 0 \quad (1.3)$$

onde θ é o ângulo formado pelo eixo diretor e o eixo maior da molécula.

Ordenamento das moléculas anisotrópicas na fase nemática

A fase nemática é mais ordenada que a fase isotrópica. Portanto, para caracterizar quantitativamente o alinhamento molecular desta fase, é útil introduzir um parâmetro de ordem que mede a dispersão de \mathbf{m} em torno da direção definida por \mathbf{n} que é não-nulo na fase nemática e se anula, por razões de simetria, na fase isotrópica. Ou seja, o parâmetro de ordem é tipicamente uma função da temperatura.

Um parâmetro de ordem escalar é definido como

$$\eta = \frac{3}{2} \left[\langle (n \cdot m)^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] \quad (1.4)$$

De igual modo, podemos definir o parâmetro de ordem nemática através da média do polinômio de Legendre de segunda ordem

$$\eta = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2}(\cos^2\theta) - \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (1.5)$$

Vale salientar que os polinômios de Legendre $P_n(\cos\theta)$ naturalmente descrevem orientações, uma vez que são as autofunções do operador momento angular (na verdade, do quadrado do momento angular), que é o gerador das rotações. Como na fase nemática $\langle P_1(\cos\theta) \rangle = \langle \cos\theta \rangle = 0$, P_2 surge como uma definição alternativa do parâmetro de ordem.

O ordenamento nemático pode ser medido diretamente, por exemplo, por meio de ressonância magnética nuclear [1]. Podemos também proceder uma medida macroscópica. Um cristal líquido nemático apresenta um índice de refração m_{\parallel} ao longo do diretor \mathbf{n} tipicamente maior que em todas as direções perpendiculares, m_{\perp} . Novamente temos que orientações “up” e “down” não são distinguíveis e a diferença $\Delta m = m_{\parallel} - m_{\perp}$ depende da ordem nemática, η , de modo que: $\Delta m = \Delta m_0 \eta$. A anisotropia intrínseca Δm_0 depende de fatores moleculares e pode ser estimada por extrapolação para baixas temperaturas onde o ordenamento nemático se torna alto, ou seja, $\eta \rightarrow 1$. Esse tipo de medida macroscópica da ordem nemática é bastante geral e permite evitar a escolha de qualquer modelo microscópico específico.



Figura 1.6: *Esquema representativo da fase nemática.*

Aumentando-se a temperatura, a ordem orientacional é perdida e ocorre uma transição para a fase isotrópica. Na fase isotrópica $\eta = 0$, pois as orientações estão distribuídas aleatoriamente, então $\langle (n \cdot m)^2 \rangle = \frac{1}{3}$. A fase nemática é menos simétrica que a fase isotrópica. Por esta razão, é possível definir um parâmetro de ordem macroscópico conectado com alguma quantidade anisotrópica Q , tal que $Q = 0$ para a fase simétrica e $Q \neq 0$ para a fase menos simétrica. Em geral, o parâmetro de ordem macroscópico considerado na literatura de cristais líquidos está relacionado com a anisotropia na susceptibilidade diamagnética χ .

Além do mais, os centros de gravidade das moléculas se encontram distribuídos de forma aleatória, de forma que do ponto de vista translacional temos um caso semelhante a um líquido isotrópico podendo, por exemplo, escoar facilmente. Porém apresentam domínios onde todas as moléculas apontam em uma determinada direção. Desta forma, cristais líquidos nemáticos possuem uma completa simetria translacional, conforme Figura (1.6).

1.4.2 Colestérica

A fase de cristal líquido colestérica é similar a fase nemática, porém a orientação molecular apresenta uma configuração preferencial helicoidal. Adicionando material opticamente ativo em materiais na fase nemática, o diretor sofre uma dis-

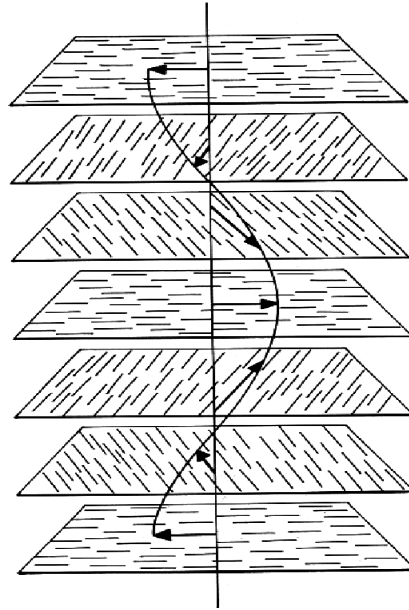


Figura 1.7: *Esquema representativo da fase colestérica.*

torção, rotacionando em torno de um eixo perpendicular a ele, descrevendo uma hélice circular, conforme mostrado na Figura (1.7).

Várias moléculas que formam a fase colestérica são derivadas do colesterol, de tal modo que os cristais líquidos que apresentam esta distorção helicoidal são chamados de colestéricos. Porém, existem muitos cristais líquidos colestéricos que não estão relacionados com o colesterol, de sorte que Collings [61] sugeriu chamá-los de nemáticos chirais. O prefixo *chiro-*, que vem do Grego $\chiειρ$, significa *mão*. Dependendo de condições físicas, a hélice pode tomar tanto o sentido esquerdo (“left-handed”) quanto o direito (“right-handed”).

De forma idêntica aos nemáticos, os centros de massa não apresentam ordem de longo alcance e a orientação molecular segue a direção de uma eixo preferencial \mathbf{n} . Contudo, \mathbf{n} não é constante no espaço, mas rotaciona progressivamente em torno do eixo da hélice (ou eixo colestérico). Em outras palavras, dentro de cada plano as moléculas apontam ao longo do eixo diretor, porém, ao passarmos de um plano para outro, o diretor rotaciona. Tal fato ocorre na ausência de qualquer campo externo

distorcendo os eixos das moléculas, ou seja, esta é a orientação molecular natural do material.

Desta forma, nemáticos e colestéricos parecem pertencer a duas subclasses de uma mesma família. De fato, misturar moléculas de chiralidades opostas pode dar origem a cristais líquidos nemáticos e resulta em uma indicação de que ser nemático ou colestérico é uma qualidade. Entretanto, nota-se que um dado material pode apresentar ou a fase nemática ou a fase colestérica, mas não se conhece nenhum material que apresente ambas as fases.

Se assumimos o eixo da hélice paralelo a direção z , as componentes de \mathbf{n} são dadas por:

$$\begin{aligned}n_x &= \cos(2\pi z/P) \\n_y &= \text{sen}(2\pi z/P) \\n_z &= 0.\end{aligned}\tag{1.6}$$

A variação de \mathbf{n} é periódica em z e o período da hélice é P , o qual varia com a temperatura e é definido como a distância medida ao longo do eixo da hélice na qual o diretor rotacional varre um ângulo de 2π radianos. O valor de P depende do material e da temperatura, podendo variar por várias ordens de grandeza (de fato, os valores típicos assumidos variam de 200nm em diante). Note que as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes, desta forma, a periodicidade de \mathbf{n} e de outras propriedades do material é, de fato, $P/2$.

1.4.3 Esmética

Esmética (do Grego $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$), que significa *sabão*, foi o nome dado por G. Friedel para certas mesofases que apresentam propriedades próprias de uma bolha “sabão”, haja visto que uma bolha de “sabão” fornece um dos exemplos mais comum de um cristal líquido esmétrico. Do ponto de vista estrutural, as fases esmétricas são *estruturas dispostas em camadas* com um espaçamento bem definido entre essas camadas que pode ser medido por difração de raio-X. A primeira evidência da existência da estrutura em camadas foi obtida por E. Friedel, filho de G. Friedel.

Cristais líquidos esmétricos são essencialmente diferentes dos nemáticos e exibem uma interação entre a ordem orientacional e posicional das moléculas. As forças intra-moleculares são fortes o suficiente para determinar uma ordem posicional além da ordem orientacional ao longo do eixo preferencial. Tais características atribuem a estas substâncias uma certa rigidez e, mesmo assim, ainda são aptas a fluir.

A ordem posicional resulta em estruturas estratificadas bidimensionais que envolvem praticamente todas as moléculas da substância. Em geral, as estruturas são planos que deslizam livremente uns sobre os outros. Dentro de cada plano a ordem orientacional das moléculas é semelhante a que pertence aos cristais líquidos nemáticos de acordo com o esquema apresentado na Figura (1.8).

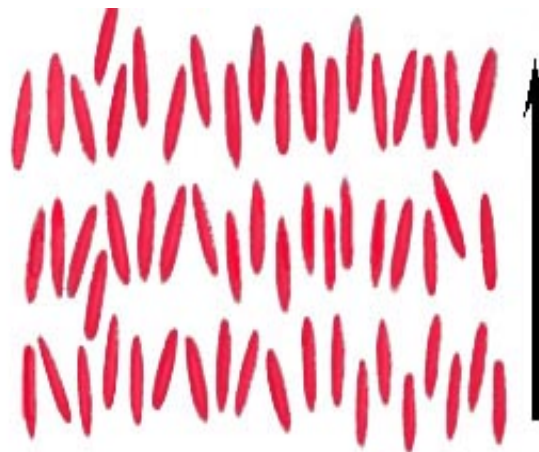


Figura 1.8: *Esquema gráfico do alinhamento e da estrutura das moléculas para a fase esmétrica-A.*

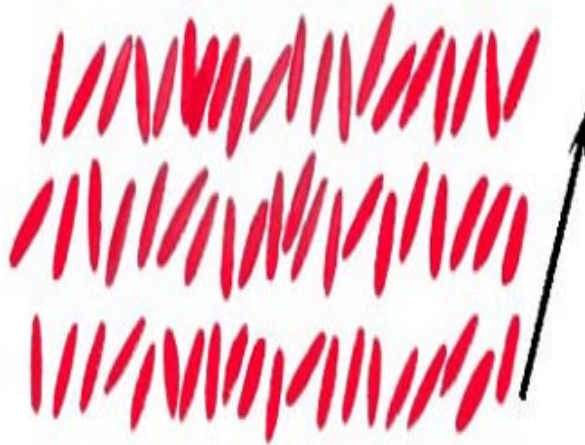


Figura 1.9: *Esquema gráfico do alinhamento e da estrutura em camadas das moléculas para a fase esméctica-C.*

A partir dos trabalhos de D. Vorlander, que identificou e classificou vários tipos de fases esmécticas considerando a disposição das moléculas dentro das camadas, sabemos que há muitas mesofases com essas características, que diferem uma das outras devido ao arranjo das moléculas dentro de cada camada. Por exemplo, nos esmécticos A (EsmA), as moléculas de cada camada estão distribuídas aleatoriamente mas seus eixos maiores tendem a serem alinhados ortogonalmente à camada. Foi esse tipo de cristal líquido esméctico que G. Friedel reconheceu. Nos esmécticos-B (EsmB), por outro lado, as moléculas tendem a ocupar posições específicas dentro de cada camada. Os esmécticos-C (EsmC) são semelhantes aos esmécticos-A, porém suas moléculas estão inclinadas de um ângulo definido com a normal de cada camada conforme apresentamos esquematicamente na Figura (1.9).

Existem outras mesofases esmécticas que não iremos descrever aqui, como por exemplo a fase esméctica hexática-B, ou simplesmente hexática-B. De uma forma geral, todas essas fases compartilham uma estrutura lamelar que atribui às moléculas arranjos especiais diferentes no espaço.

O mesmo cristal líquido pode exibir diferentes mesofases esmécticas em temperaturas diferentes. Se também apresenta outra mesofase além da esméctica, essa

deverá ocorrer a temperaturas mais altas pois a fase esméctica é a que mais se assemelha à fase sólida. Em outras palavras, para um dado material, a fase esméctica ocorre em temperaturas inferiores às do domínio nemático. Por exemplo, o composto $\overline{10S5}$, é um sólido para temperaturas inferiores a 60°C ; é um cristal líquido esméctico-C entre 60°C e 63°C . E é um esméctico-A entre 63°C e 80°C , temperatura na qual passa para a fase nemática e permanece assim até a temperatura atingir 86°C . Nesta temperatura ocorre a transição para a fase isotrópica.

Esta anisotropia translacional caracteriza a fase esméctica. Como todos os esmécticos, a fase esméctica-A apresenta-se em camadas, sendo a primeira a ser observada. Sua principal característica reside na forma aleatória com que as moléculas estão dispostas dentro das camadas. Os centros de gravidade das moléculas não apresentam nenhum tipo de ordem no plano.

A atração intercamada é fraca se comparada com as forças entre moléculas adjacentes, permitindo um deslizamento fácil das camadas umas sobre as outras. Apesar das propriedades fluidas desta fase, ela apresenta uma viscosidade maior que a apresentada pela fase nemática.

Em geral, as moléculas mantêm-se quase que perpendicular ao plano das camadas, determinando assim a espessura das mesmas. Deste modo a espessura das camadas pode variar entre valores muito próximos ao comprimento molecular até, geralmente, duas vezes este valor. Entretanto, esmécticos-A de materiais liotrópicos podem ter periodicidade de milhares de Angströms.

A fase esméctica-A é opticamente uniaxial, com eixo ótico z sendo normal ao plano das camadas. Por definição esta fase consiste em camadas líquidas bidimensionais depositadas umas sobre as outras, mantendo uma distância média d . Novamente, isto faz com que as direções z e $-z$ sejam equivalentes.

Esta fase pode ser obtida de duas formas diferentes. Uma das formas consiste em destruir a simetria translacional discreta no plano de sistemas mais organiza-

dos, a qual podemos exemplificar com a transição sólido-esmético-A. A outra forma consiste em induzir um rearranjo das moléculas em fases menos organizadas que favoreça a estrutura unidimensional da fase esmética-A. Uma rica fenomenologia é apresentada nestes processos, que pode envolver transições de fase com características bastante peculiares.

Ordenamento das moléculas anisotrópicas na fase esmética

Além de exibir uma ordem orientacional para as moléculas pertencentes a cada camada, semelhante a que apresentamos para a fase nemática, a fase esmética apresenta ainda um segundo tipo de ordem que se refere a *ordem posicional* ou *translacional*. Isto significa que, de certa forma, o sistema permanece invariante sob translações. O arranjo das moléculas e a densidade de massa (e conseqüentemente, a densidade de elétrons) exibem periodicidade. No caso mais simples, esta periodicidade é unidimensional. Em particular, para as fases esméticas A e C, ditas fases ‘fluidas’, a ordem translacional existe apenas em uma direção. Conforme trataremos com mais detalhes no Capítulo 2, um dos parâmetro de ordem da fase esmética representa a variação da densidade de camadas, sendo escrito como:

$$\sigma = \langle \cos(2\pi z/d) \left(\frac{3}{2} \cos^2(\theta) - \frac{1}{2} \right) \rangle \quad (1.7)$$

onde d é a espessura das camadas esméticas que são assumidas como sendo ortogonais à direção z .

Acoplando os dois parâmetros de ordem, η e σ , que são funções da temperatura, percebemos três fases:

- (i) a fase isotrópica, com $\eta = \sigma = 0$;
- (ii) a fase nemática, com $\eta \neq 0$ e $\sigma = 0$ e
- (iii) a fase esmética-A, com $\eta \neq 0$ e $\sigma \neq 0$.

1.5 Compostos Líquidos-Cristalinos

No dia-a-dia, e desde muito e muito anos atrás, enquanto tomamos banho, usamos espuma de sabão sem saber nada a respeito de sua natureza líquido-cristalina. Como vimos anteriormente, apenas no fim do século *XIX*, em 1888, o mundo conheceu a existência dos cristais líquidos. Porém, apenas recentemente foi compreendido que membranas celulares de todos os organismos vivos e alguns líquidos orgânicos (sangue e espermatozoides, por exemplo) apresentam estrutura líquido-cristalina.

Como já mencionado anteriormente, somos familiares com os três estados mais comuns da matéria: sólido, líquido e gasoso. Algumas substâncias apresentam todos estes estados de agregação conforme variamos a temperatura. Por exemplo, em condições normais de pressão, a água é sólida abaixo de 0°C ; líquida entre 0°C e 100°C e gasosa acima de 100°C . Contudo, esta classificação simplificada não é correta para vários materiais. Compostos líquidos-cristalinos apresentam estados da matéria com características intermediárias entre o estado sólido e o estado líquido isotrópico. Como vimos, uma substância é dita *isotrópica* quando suas propriedades físicas são uniformes em todas as direções. A água a temperatura ambiente é um exemplo de líquido isotrópico.

1.6 Estruturas e Propriedades Químicas

Químicos têm se envolvido no estudo de cristais líquidos (mesogênos) desde o início, haja visto que foram eles os responsáveis por sintetizar os compostos orgânicos com os quais descobriu-se e estuda-se as fases líquido-cristalinas (mesofases).

O interesse na síntese de mesogênos cresceu intensamente desde que foi descoberto que o MBBA apresentava uma fase nemática a temperatura ambiente, o que podia ser utilizado em monitores. Com o intuito de determinar que tipos de

estruturas moleculares formavam mesofases, um grande número de compostos foi sintetizado e suas propriedades mesomórficas determinadas para que fosse possível estabelecer relações entre estrutura e propriedade.

Como sabemos, cristais líquidos podem ser gerados a partir de objetos anisotrópicos, por exemplo, como moléculas alongadas.

1.6.1 Moléculas Orgânicas Alongadas

Um exemplo clássico é o *4, 4'-dimetoxiazobenzeno*, conhecido como PAA, cuja fórmula química é mostrada na Figura (1.10).

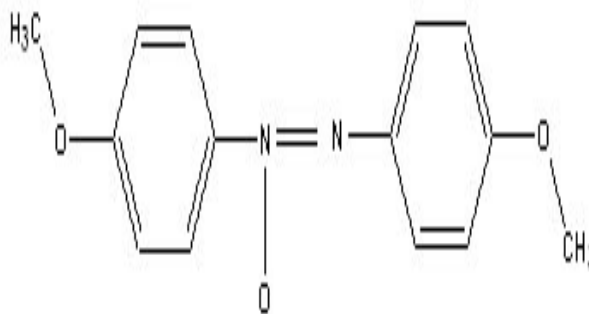


Figura 1.10: *Fórmula química da molécula de PAA.*

Grosso modo, a molécula é um bastão de comprimento ~ 20 Å e largura ~ 5 Å. A porção central desta molécula é rígida e os dois anéis de benzeno são praticamente coplanares e definem o eixo maior da molécula. Os PAA's são 'nematogênos', o que significa que dão origem mesofases nemáticas.

Uma vasta classe de moléculas orgânicas, com o padrão mostrado na figura abaixo, são nematogênos ou esmetogênos, ou seja, dão origem a mesofases nemáticas ou esméticas.



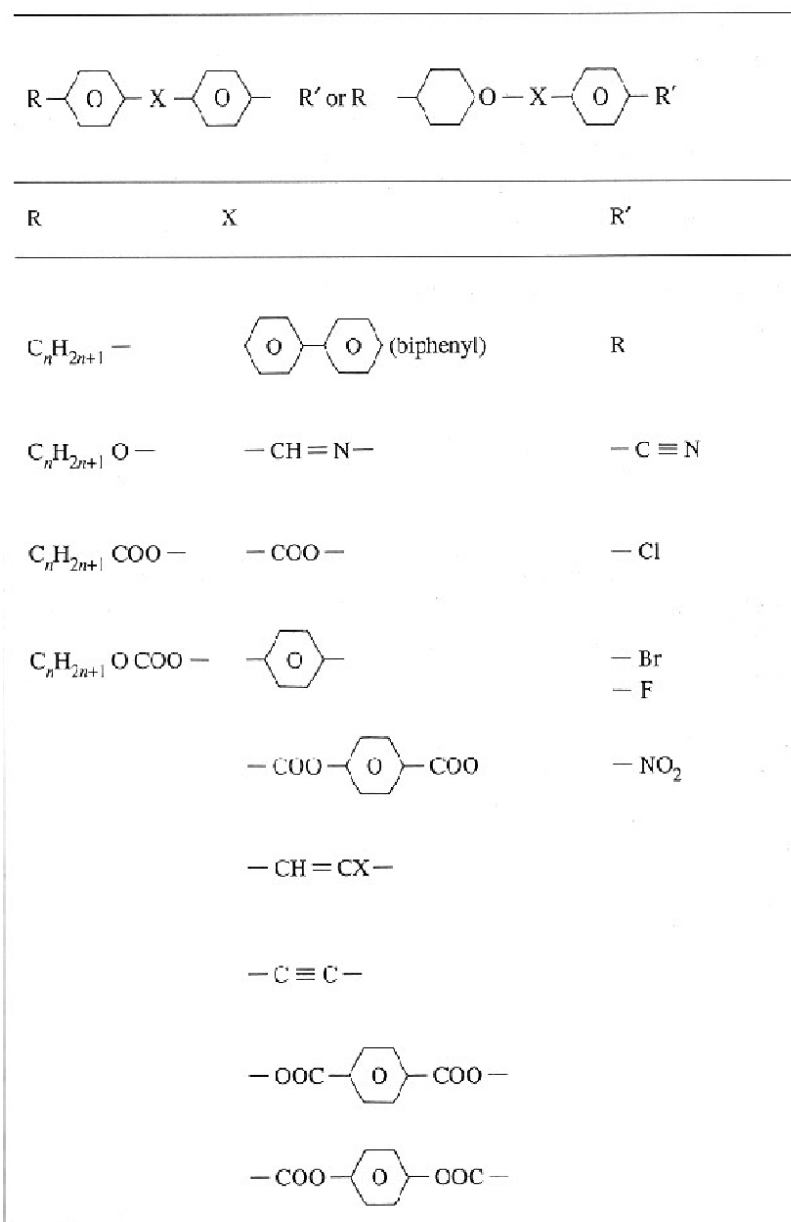
Figura 1.11: *Esquema do padrão de moléculas anisotrópicas que dão origem a mesofases nemáticas e esmélicas.*

Com este tipo de estrutura molecular é possível obter três espécies de fase líquido-cristalina : nemática, colestérica e esmélica. As moléculas alongadas são formados, basicamente, por dois anéis aromáticos unidos por uma cadeia orgânica **X** , que tende a manter a forma alongada da molécula. Aos anéis estão ligados cadeias orgânicas **R** e **R'**, que em geral podem ser polares ou apolares [ver Figura (1.11)]. Um dos anéis aromáticos pode ser substituído por um ciclohexano. A tabela apresentada na Figura (1.12) mostra um conjunto de funções **X**, **R** e **R'** [1].

A parte central da molécula, formada por dois anéis benzênicos [ver parte (a) da Figura (1.11)] ou por um ciclohexano e um anél benzênico [ver parte (b) da Figura (1.11)], determina a estrutura rígida e é responsável pela anisotropia do composto. Os anéis e o ciclohexano são praticamente coplanares, fato que atribui a molécula um formato semelhante a uma barra. Como já dito anteriormente, é esta anisotropia que favorece um alinhamento médio.

Nestes sistemas discutidos aqui, PAA por exemplo, a maneira mais fácil de induzir uma transição consiste em variar a temperatura. Ou seja, são sistemas termotrópicos.

1.7 A Influência da Superfície em Cristais Líquidos

Figura 1.12: *Tipos de Radicais R, R' e X.*

Considerando a estrutura, os cristais líquidos são fases intermediárias entre um líquido e um sólido. Estas substâncias são muito sensíveis à ação de qualquer efeito de superfície, o que torna os fenômenos interfaciais extraordinariamente variados e interessantes. Os efeitos de superfície, e conseqüentemente, sua descrição

fenomenológica, dependem do tipo de mesofase em questão. Neste trabalho abordaremos, apenas, os efeitos presentes na fase esméctica. Um estudo bem mais elaborado se encontra na referência [25].

Devido a propriedades próprias de líquidos, as amostras de cristais líquidos sob investigação devem ser colocadas em um recipiente como, por exemplo, células “sanduíches” ou deixadas diretamente expostas ao ar, formando um filme livremente suspenso. Na ciência e tecnologia dos cristais líquidos, o estudo de efeitos de superfície é um dos assuntos mais relevantes. Um dos exemplos do uso dos efeitos de superfície consiste no preparo de estados ordenados de mesofases na construção de células de cristal líquido para monitores (*LCD technology*, do Inglês: tecnologia de mostradores de cristal líquido) e células para amostras experimentais.

Trabalhos pioneiros, que datam desde 1913, mostraram que gotas líquido-cristalinas podem ser orientadas pelo contato com substratos sólidos. Posteriormente, tornou-se evidente que o contato com outras fases também podiam resultar no alinhamento dos cristais líquidos, ou seja, não é apenas o contato com paredes sólidas que produz alinhamento nas mesofases. Por exemplo, a superfície livre de uma mesofase pode ser orientada pelo ar do ambiente.

Na Figura (1.13), apresentamos exemplos esquemáticos dos principais tipos de orientação líquido-cristalina nas proximidades de uma superfície.

Em geral, distinguimos três tipos de alinhamento do eixo diretor de compostos líquido-cristalinos próximos a uma parede sólida, ao ar ambiente, bem como o alinhamento na superfície livre de uma mesofase, que são: (a) homeotrópico, (b) e (c) planar e (d) inclinado.

Quando o eixo diretor se encontra orientado homeotropicamente, o ângulo polar θ entre a normal à superfície e o eixo diretor é zero. Devido a simetria cilíndrica, ϕ , pode ser considerado fixo ou arbitrário. Uma amostra líquido-cristalina alinhada homeotropicamente é opticamente uniaxial, com eixo óptico paralelo ao diretor [Fi-

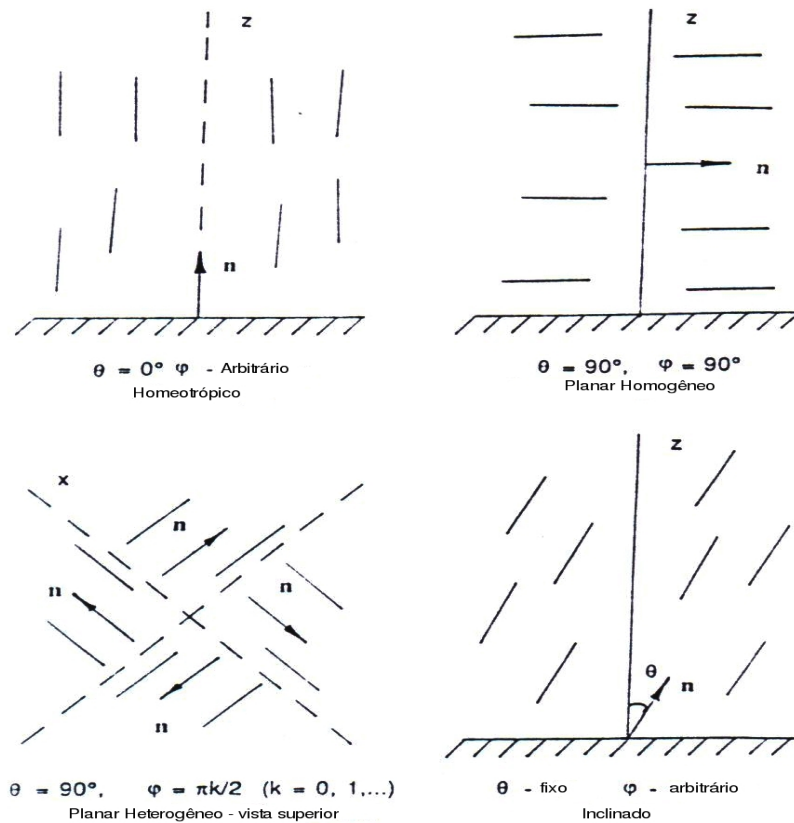


Figura 1.13: Exemplos dos principais tipos de orientação líquido-cristalina nas proximidades de uma superfície.

gura (1.13)].

O eixo diretor de um cristal líquido orientado de forma planar é determinado pelo plano de um substrato sólido ou uma linha limite de separação de fase. Temos dois casos de alinhamento possíveis. Primeiramente, o eixo diretor é uniformemente orientado paralelo a um eixo de uma superfície, por exemplo, $\theta = \frac{\pi}{2}$ e ϕ fixo. Esta é a orientação planar homogênea. Neste caso a mesofase também é uniaxial. A segunda forma, é a orientação planar heterogênea na qual o diretor orienta-se de forma paralela a diferentes eixos no plano das superfícies. Por exemplo, $\theta = 90^\circ$ e ϕ possui vários valores. Neste caso, a mesofase é dividida em domínios com

alinhamento uniforme do eixo diretor dentro de cada um deles. Um exemplo típico de alinhamento planar heterogêneo é mostrado na Figura (1.13). Podemos notar a distribuição do diretor em uma gota nemática em uma amostra de *NaCl*. Neste exemplo, o meio líquido-cristalino é dividido em quatro domínios com orientações diferentes.

O terceiro tipo de orientação trata da orientação inclinada, onde observamos uma inclinação no eixo diretor de um ângulo θ com a normal à superfície. Ver Figura (1.12).

Notamos que combinando estes tipos básicos de alinhamento do eixo diretor próximo às superfícies, podemos obter muitos tipos diferentes de distribuições no interior da amostra.

1.7.1 Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos

Filmes livremente suspensos de cristais líquidos esméticos são sistemas excelentes pra estudar as estruturas planares da fase esmética. Estes filmes são caracterizados como camadas líquidas bidimensionais com um espaçamento bem definido, envoltas por um ambiente gasoso que ancora as superfícies dos filmes.

A técnica para a formação de tais filmes consiste em depositar material na fase esmética em um plano que contém um orifício, que em geral é circular. O material é então espalhado sobre a região do orifício, como mostra a Figura (1.14). A espessura dos filmes é controlada pelo aparato que mantém o material espalhado sobre o orifício, determinando qual a área transversal do filme. Nas bordas do orifício há material excedente formando um menisco, que serve como reservatório. Assim quando a área do filme é aumentada ou diminuída a partir de trações ou relaxações exercidas pelo aparato, a espessura pode aumentar ou diminuir o quanto for necessário. Isto permite obter filmes com espessura variando de duas até centenas

de camadas. Em condições especiais é possível obter filmes com até milhares de camadas.

Estes filmes são estáveis por dias ou até mesmo semanas. A estabilidade dos filmes se deve à tensão superficial que age na interface “gás-filme”. O ancoramento mantém o filme praticamente plano. O fato da tensão ancorar fortemente a superfície de filmes na fase esmética-A faz com que suas superfícies sejam geralmente mais organizadas que o centro. De fato, observamos um alinhamento homeotrópico nas superfícies de filmes livremente suspensos. Com isso, tais filmes constituem um ambiente interessante para investigação de efeitos de superfície.

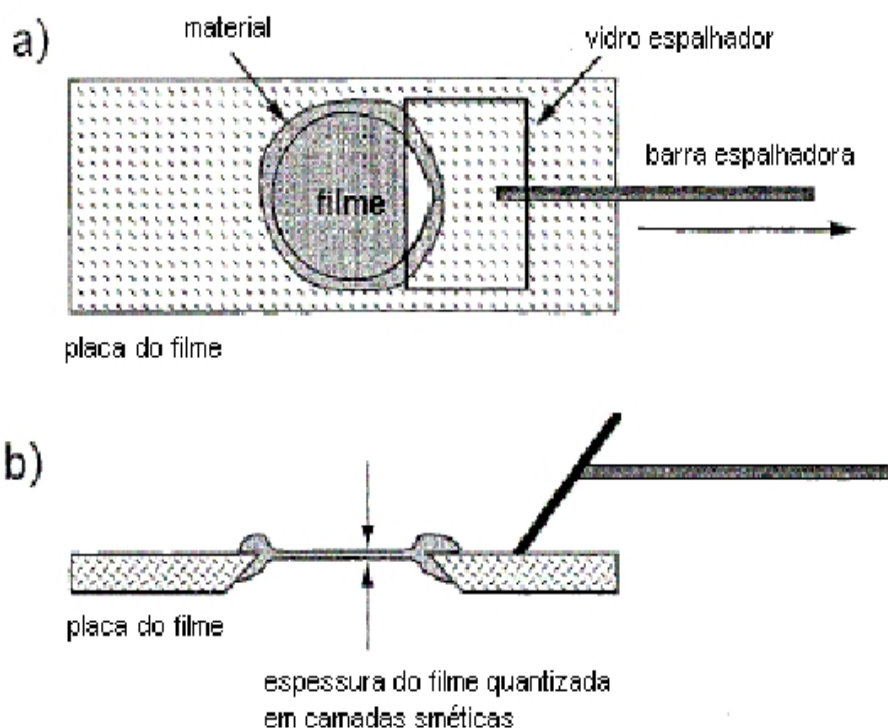


Figura 1.14: Esquema representativo do aparato para construção de filmes livremente suspensos. a) Vista superior do aparato enquanto o material é espalhado sobre o orifício. b) Vista superior do filme formado.

1.8 Aplicações Industriais e Tecnológicas

Nos últimos anos, o estudo de cristais líquidos cresceu enormemente e esse campo se tornou uma área de pesquisa fascinante. Do ponto de vista tecnológico, os avanços têm sido espetaculares: computadores portáteis - como os de mão (*hand-held*), LCD (do Inglês, *Liquid Crystal Displays*), LCT (do Inglês, *Liquid Crystal Thermometers*).

As aplicações tecnológicas industriais são diversas e comuns no nosso dia-dia. Produtos como sabão e detergente são elaborados tendo em vista as propriedades físico-químicas dos cristais líquidos. Se temos graxa nas mãos, é inútil utilizar apenas água para remover a graxa. Faz-se necessária a adição de algumas gotas de detergente para limparmos as mãos. A viscosidade e a fluidez das fases dos cristais líquidos, as quais têm uma forte conexão com a estrutura da fase, são parâmetros importantes dos processos de transporte para todo tipo de bombeamento nos projetos industriais, onde podemos destacar a indústria automobilística.

Um outro exemplo é o uso de produtos para conter vazamentos de óleo. Neste caso, o conhecimento das propriedades dos sabões misturados com água, sal e óleo é fundamental nos processos de limpeza.

A indústria alimentícia também se beneficia das pesquisas realizadas sobre cristais líquidos. Particularmente nos caso dos lipídios [38], incluindo o novo campo da *gastronomia molecular*. Na arte de preparar pratos e alimentos, muito se usa do conhecimento das propriedades dos compostos líquido-cristalinos. Um *chefe* experiente varia a quantidade relativa de ingredientes para controlar a fluidez e a textura dos produtos finais, características que dependem fortemente do estado de agregação das moléculas.

A indústria dos cosméticos é um exemplo importante das aplicações tecnológicas dos cristais líquidos. Nesta aplicação industrial, os compostos são utiliza-

dos como agentes umidificadores, limpadores e esfoliantes - entres outros usos. Tais agentes são capazes de modificar a sensação da pele humana quando do contato com os cosméticos. Alguns dos parâmetros que desempenham um papel importante no processo de produção de um coméstico, além da estabilidade termodinâmica do agregado molecular, são a viscosidade e a “eficiência para produzir espuma”. Um problema crucial é a necessidade usual de produtos com baixa viscosidade. Se um novo produto é adicionado com o objetivo de reduzir a viscosidade, a topologia do diagrama de fase pode mudar drasticamente, com alterações das propriedades mesomórficas relevantes.

Aplicações na área biológica, particularmente na medicina, são promissoras. Processos de entrega de drogas no organismo, os quais usam vesículas como meio de transporte [ver Figura (1.3)], formam um exemplo importante dessas aplicações. Nestes processos, as drogas são dispersadas dentro das vesículas, que são protegidas das enzimas corporais. Devido à adição de moléculas específicas às surperfícies do composto, tem-se uma interação seletiva com materias peculiares ao sistema digestivo ou circulatório de tal forma que as drogas são liberadas de acordo com a prescrição de um médico.

De fato, existe uma grande interface entre a pesquisa em sistemas liotrópicos e a Biologia bem como com a indústria em geral.

No Brasil, citando exemplos locais, já foram elaborados dispositivos tecnológicos usando propriedades dos cristais líquidos liotrópicos. São os *sensores! de gradiente de velocidade* sensores de gradiente de velocidade e podemos mencionar (a) um detector de vibração [40] e (b) um dispositivo de monitoramento de bombeamento de sangue em tratamento de hemodiálise [41]. Estes dispositivos baseam-se no efeito de que fases opticamente isotrópicas de determinados cristais líquidos liotrópicos tornam-se birefrigente sob a ação de um gradiente de velocidade [7].

1.9 Transições de Fase envolvendo a Fase Esmética

Durante os últimos anos, prestou-se um esforço considerável para entender a Física das transições de fases nos cristais líquidos desde o descobrimento de certos compostos líquido-cristalinos. Nestes sistemas, as transições caracterizam-se por algumas mudanças na simetria estrutural que correspondem a estágios intermediários da transição entre a fase sólida e a fase líquida. A mecânica estatística apresenta ferramentas para a compreensão destas mudanças sucessivas de fase.

Do ponto de vista das aplicações, é importante entender o comportamento dos parâmetros macroscópicos que governam as propriedades de monitores e sensores, por exemplo. De fato, sabemos que próximo a transição nemática-esmética-A, o surgimento de características “quase-esméticas” faz com que a fase nemática apresente mudanças drásticas em certas grandezas importantes, tais como: coeficientes elásticos, propriedades de transporte, entre outras.

Devido a rica fenomenologia apresentada por suas propriedades térmicas, bem como a grande diversidade de transições com características peculiares, sistemas líquido-cristalinos são uma importante fonte de teste para 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.

1.9.1 Transição Esmética-A-Isotrópica

A transição direta entre fase líquida isotrópica e a fase esmética-A é de grande interesse experimental e teórico. Uma das razões é que nesse tipo de transição é possível investigar os efeitos da ordem induzida pelas superfícies. Tal transição é de primeira ordem e podemos verificar, dependendo do ancoramento superficial,

a existência de camadas superficiais na fase esmética-A acima da temperatura de transição, T_B , do centro da amostra, quando a temperatura é aumentada. Partindo da fase isotrópica e procedendo uma redução na temperatura, pode haver formação de camadas esméticas mais externas com o interior permanecendo na fase líquida isotrópica ou a mudança de fase por completo do material. Portanto, a transição parcial ou total para a fase esmética é determinada em função do ancoramento nas superfícies do filme.

1.9.2 Transição Esmética-A-Nemática

A transição entre as fases nemática e esmética-A consiste, basicamente, na manutenção da ordem orientacional da fase nemática combinada com a reorganização dos centros de massa das moléculas em planos igualmente espaçados que, como vimos, caracterizam a fase esmética-A [1]. Logo existem dois parâmetros de ordem associados com a transição, referentes a ordem orientacional de longo alcance e a ordem translacional unidimensional.

Nas últimas décadas, foram desenvolvidas várias técnicas experimentais a fim de caracterizar as transições entre as fases nemática e esmética-A. Um dos problemas é determinar a ordem da transição. Estudos teóricos previram que a ordem da transição está relacionada com a diferença $T_{NI} - T_{NA}$, onde T_{NA} é a temperatura da transição nemática-Esmética-A e T_{NI} é a temperatura da transição nemática-isotrópica, podendo ser de primeira ou de segunda ordem [1].

1.10 Transições por Redução de Camadas

Certos materiais apresentam uma característica bem peculiar durante a transição

esmética-*A*-isotrópica. Mediante processo de aquecimento de filmes livremente suspensos na fase esmética-*A*, observou-se que a transição esmética-*A*-isotrópica ocorre por meio de uma série de transições por redução de camadas, fazendo com que tais filmes sejam reduzidos de forma gradativa quando a temperatura é aumentada [15, 24].

Basicamente ela consiste no derretimento das camadas centrais do filme, que são expulsas para um reservatório, o menisco, quando um filme mais fino é formado. A redução no número de camadas ocorre de forma discreta e obedece uma lei de potência dada por:

$$l(t) = l_0 t^{-\nu} \quad (1.8)$$

onde l_0 e ν são parâmetros ajustáveis e t é a temperatura reduzida dada por $t = [T_c(N) - T_B]/T_B$. $T_c(N)$ é temperatura máxima na qual N camadas existem e T_B é a temperatura de transição esmética-*A*-isotrópica para filmes suficientemente espessos, a qual designaremos adiante como a temperatura de transição na ausência de superfícies.

Um dos requisitos para a existência da transição por redução de camadas é um ancoramento superficial forte e, desta maneira, as flutuações na ordem esmética são mais intensas no interior do filme do que nas superfícies, conforme veremos no capítulo 4. Investigações experimentais revelam que a amplitude das flutuações cresce nas vizinhanças da redução do número de camadas.

Na Figura (1.14), apresentamos um gráfico típico de uma transição por redução de camadas.

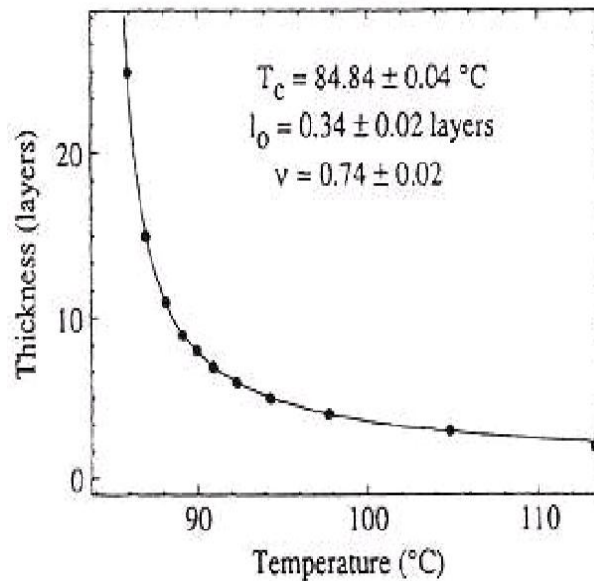


Figura 1.15: Gráfico típico de uma transição por redução de camadas.

1.11 Considerações Finais

Recentemente, vários estudos teóricos e experimentais foram realizados visando entender o comportamento das propriedades termodinâmicas e estruturais da matéria, em particular durante os fenômenos de transições de fase. A mecânica estatística é um formalismo empregado para investigar as propriedades macroscópicas de sistemas compostos de um grande número de elementos a partir da criação de modelos que representam como as moléculas que constituem o sistema físico interagem entre si e com o mundo exterior. Ou seja, a partir da análise sobre a natureza microscópica das interações, a mecânica estatística é capaz de prever os valores esperados para as propriedades macroscópicas da matéria.

Nesta dissertação, nós iremos utilizar uma das técnicas mais usuais da mecânica estatística no estudo das transições de fase em sistemas de partículas interagentes, conhecida como teoria de campo médio, para investigar as principais caracte-

terísticas da transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos. Apesar de sua simplicidade, a teoria de campo médio tem sido largamente utilizada com sucesso para descrever características gerais das transições de fase. Quando as transições envolvidas são de segunda ordem, esta teoria não é capaz de fornecer estimativas quantitativas dos expoentes que governam as leis de escala nas vizinhanças da transição, uma vez que esta técnica despreza importantes correlações entre as partículas que estão presentes neste caso. Para transições de primeira ordem, estas correlações são finitas e a aproximação de campo médio pode fornecer resultados quantitativamente adequados. Nossa principal contribuição nessa dissertação será demonstrar que este é o caso quando a teoria de campo médio é aplicada ao estudo da transição por redução de camadas. Iremos demonstrar que resultados obtidos a partir de uma teoria de campo médio reproduzem quantitativamente os expoentes que governam a dependência da espessura do filme com a temperatura, sendo capaz inclusive de capturar uma pequena dependência deste expoente com a espessura e o tipo de molécula líquido-cristalina.

No próximo capítulo, nós iremos fazer uma descrição detalhada dos principais resultados da teoria de campo médio relacionados a transições de fase. Adicionalmente, iremos descrever sua aplicação ao estudo da transição Nemático-Isotrópica de cristais líquidos. No capítulo posterior, faremos a apresentação da extensão desta teoria para a descrição da transição por redução de camadas e apresentaremos nossos principais resultados. Por fim, nós delinearemos as principais conclusões obtidas.

Capítulo 2

Aproximações de Campo Médio

Neste capítulo, serão discutidos exemplos de transições de fase e fenômenos críticos em sistemas magnéticos e sistemas líquido-cristalinos. Apresentamos os conceitos básicos de transições de fase, os cálculos de campo médio usuais e as expansões de Landau, para fornecer uma visão geral e algumas ilustrações dos principais conceitos nesta área. Uma revisão mais abrangente pode ser encontrada em muitos trabalhos [18] - [20]. Neste trabalho, descreveremos transições de primeira e segunda ordem e comportamento crítico e multicrítico em sistemas magnéticos. Na sequência, discutimos transições de primeira ordem nemática-isotrópica, que tem sido observadas tanto em cristais líquidos termotrópicos como em cristais líquidos liotrópicos.

2.1 Conceitos Básicos de Transições de Fase

Ocorre uma transição de fase quando há uma singularidade na energia livre ou em uma de suas derivadas. Esta singularidade, em geral, está associada com uma mudança brusca nas propriedades da substância. Exemplos comuns são as transições de líquido para gás, de um condutor normal para um supercondutor e de

um paramagneto para ferromagneto.

2.1.1 Parâmetro de ordem

Em geral, as transições de fase refletem uma mudança na simetria de um sistema físico. Como exemplo, a fase nemática apresenta uma simetria menor do que a fase líquida isotrópica. Expressamos este fato dizendo que a fase nemática é “mais ordenada”. Como há uma diferença significativa na simetria exibida por cada uma dessas fases, as funções termodinâmicas não podem ser continuamente analíticas ao longo da transição nemática-isotrópica. Para quantificarmos esta quebra de simetria, precisamos definir um *parâmetro de ordem* que é não-nulo na fase nemática e se anula, por razões de simetria, na fase isotrópica. Ou seja, existe uma temperatura crítica, T_c , tal que o parâmetro de ordem é não-nulo para $T < T_c$ e nulo para $T > T_c$.

Em alguns sistemas físicos, uma escolha adequada do parâmetro de ordem é óbvia, como no caso de um sistema ferromagnético, onde o parâmetro de ordem é uma função da magnetização \mathbf{M} . Em outros casos, a escolha é menos trivial, conforme visto para as fases nemáticas e esmélicas.

De um modo geral, o parâmetro de ordem é uma relação adimensional de uma variável termodinâmica que pode ser medida experimentalmente, assumindo valores diferentes de zero para $T < T_c$ e sendo nulo na região onde $T > T_c$.

Durante uma transição de fase, ou seja $T = T_c$, o parâmetro de ordem pode mudar de forma: (i) descontínua - caracterizando uma transição de primeira ordem, ou (ii) contínua - caracterizando uma transição de segunda ordem, conforme apresentado na Figura (2.1).

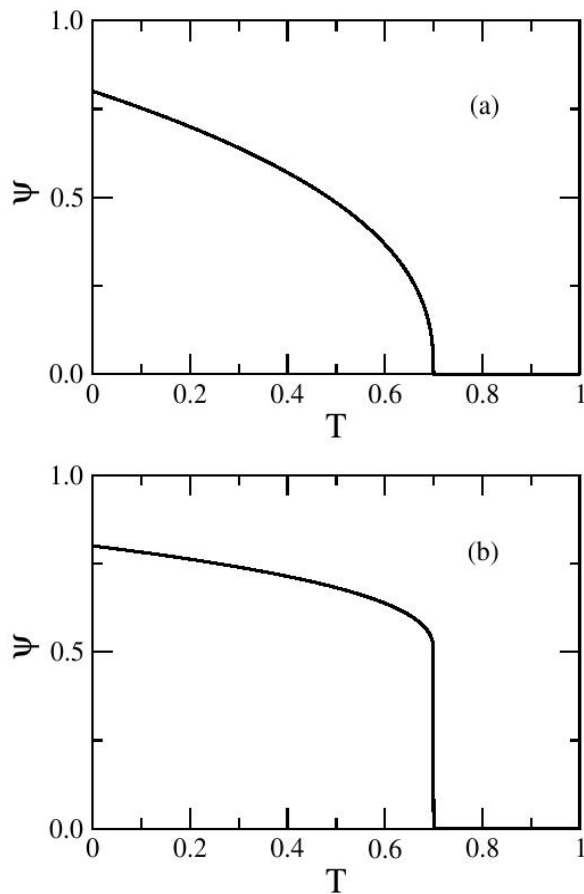


Figura 2.1: *Esquema representativo da dependência do parâmetro de ordem, ψ , com a temperatura. O parâmetro vai a zero para $T = T_c$ de forma (a) contínua e (b) descontínua.*

2.2 Teoria Fenomenológica de Ginzburg-Landau

Embora a Teoria (ou Aproximação) de campo médio de Ginzburg-Landau de transições de fase - proposta em meados do século passado - descarte flutuações locais e não forneça uma representação precisa do comportamento crítico, esta teoria fornece uma visão unificadora, simples e qualitativa das transições de fase e dos diagramas de fase de todos os tipos de sistemas físicos.

Podemos fazer os seguintes comentários a respeito da aproximação de Ginzburg-

Landau:

1- é uma aproximação fenomenológica que lida somente com quantidades macroscópicas. O ponto central é evitar trabalhar com as estruturas microscópicas subjacentes;

2- deve ser usada apenas na vizinhança de um ponto crítico, onde o parâmetro de ordem é pequeno;

3- é uma aproximação indutiva. Ou seja, vemos que vale para um certo exemplo e para outro exemplo, e então tentamos generalizar.

De acordo com a Teoria de Landau de transições de fase de “segunda ordem”, a densidade de energia livre de um sistema pode ser escrita como uma série de potência em termos dos invariantes de uma quantidade fundamental conhecida: o “parâmetro de ordem”. Por exemplo, na ausência de campo externo, a transição de ordem-desordem de um ferromagneto uniaxial simples é descrita pela densidade de energia livre

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}A(T)m^2 + \frac{1}{4}C(T)m^4 + \dots \quad (2.1)$$

onde a magnetização por íon m é o parâmetro de ordem e $f_0(T)$, $A(T)$ e $C(T)$ são funções suaves da temperatura.

Devido à simetria “up-down” da magnetização deste sistema uniaxial, os invariantes do parâmetro de ordem são potências pares de m . Desta forma, temos os seguintes comportamentos:

(i) para coeficientes positivos, ($A, C > 0$), a energia livre é mínima para $m = 0$, que corresponde a fase desordenada (paramagnética). Conforme Figura (2.2).

(ii) para $A < 0$, com $C > 0$, o estado com $m = 0$, se torna um máximo (local) da energia livre, mas surgem dois mínimos, estáveis e simétricos para $m = \pm m_0$, de

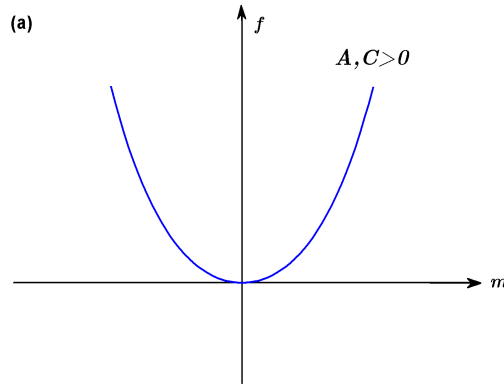


Figura 2.2: Densidade de energia livre f versus magnetização m para $A, C > 0$.

acordo com a Figura (2.3). A temperatura crítica é dada por $A(T_c) = 0$.

Desprezando o termo $f_0(T)$, a vizinhança deste ponto crítico é completamente descrita pela seguinte expressão truncada

$$f = \frac{1}{2}a_0(T - T_c)m^2 + \frac{1}{4}m^4 \quad (2.2)$$

onde a_0 é uma constante positiva, T_c é a temperatura crítica e o coeficiente $C(T_c) = 1$. Para $T < T_c$, que equivale à condição (ii) descrita anteriormente, temos que os mínimos simétricos e estáveis são

$$m_0 = \pm \sqrt{a_0}(T_c - T)^{1/2} \quad (2.3)$$

cujo comportamento (contínuo) próximo a T_c , o que nos leva à definição do expoente crítico $\beta = 1/2$. Este é um exemplo de uma transição contínua (segunda-ordem), que é caracterizada pela variação suave (contínua) do parâmetro de ordem com a temperatura.

Se introduzirmos um campo magnético externo H , a densidade de energia livre de Landau pode ser escrita como

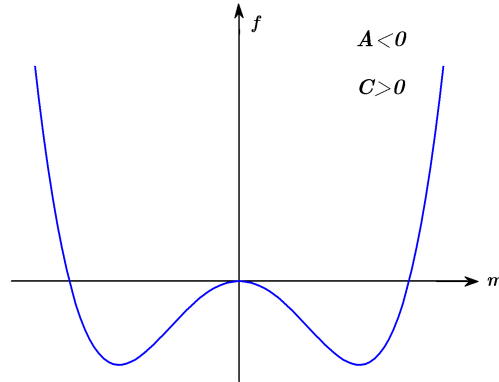


Figura 2.3: Densidade de energia livre f versus magnetização m para $A < 0$ e $C > 0$.

$$g = -mH + \frac{1}{2}a_0(T - T_c)m^2 + \frac{1}{4}m^4 \quad (2.4)$$

com o campo externo em unidades apropriadas.

Considere o diagrama de fases do campo (H) versus a temperatura (T), ou seja o espaço $H - T$. Existe uma linha de transições de primeira ordem, para $H = 0$ e $T < T_c$, onde coexistem duas fases, caracterizadas pelos valores opostos de m_0 e pelo mesmo valor da energia livre [observar Figura (2.4)].

É importante lembrar que a ordem da transição de fase depende da escolha do caminho termodinâmico no diagrama de fase.

Vamos dar um exemplo de um ponto multicrítico (e de um diagrama com as linhas de transições de primeira e segunda ordem). Sendo nulo o campo externo para o ferromagneto uniaxial e considerando termos até a sexta ordem, escrevemos a expansão truncada como segue

$$f = \frac{1}{2}am + \frac{1}{4}bm^2 + \frac{1}{6}m^6 \quad (2.5)$$

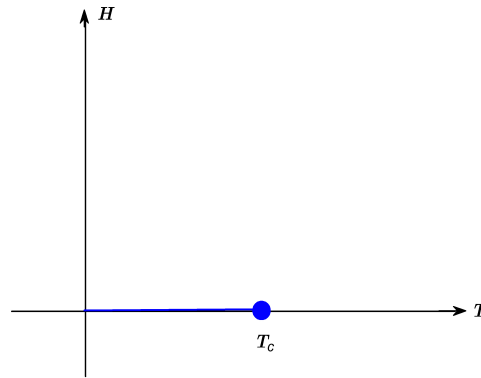


Figura 2.4: Diagrama de fase, em termos do campo externo H e da temperatura T , de um ferromagneto uniaxial. A fronteira de primeira ordem (linha sólida) acaba na temperatura crítica T_c .

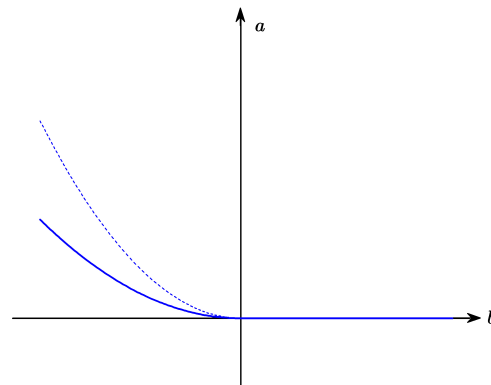


Figura 2.5: Diagrama de fase em termos dos coeficientes de Landau a e b . A curva que representa a fronteira de primeira ordem (linha cheia; dada por $a = 3b^2/16$) para $b < 0$ encontra-se com a linha crítica (dada por $a = 0$ para $b > 0$) no ponto tricrítico ($a = b = 0$). A linha tracejada representa o limite da solução ordenada.

onde a e b pode mudar de sinal (dependendo da temperatura e de outras variáveis, como por exemplo, a pressão e o potencial químico), mas o coeficiente do termo de sexta ordem é positivo. Desta forma é fácil fazer um esboço do diagrama de fase $a - b$, conforme vemos na Figura (2.5).

Devemos procurar soluções para a seguinte equação

$$\partial f/\partial m = am + bm^3 + m^5 = 0. \quad (2.6)$$

Embora exista uma solução desordenada, $m = 0$, para todos os valores dos parâmetros, esta solução só é um mínimo estável da energia livre para $a > 0$. A fase ordenada, $m \neq 0$, é um mínimo estável para: a) $b > 0$ e $a < 0$ e b) $b < 0$ e $a < b^2/4$. Estes resultados levam a uma linha de transições contínuas (segunda ordem) para $a = 0$, $b > 0$, bem como a uma região de coexistência de duas soluções estáveis, $m = 0$ e $m \neq 0$, para $b < 0$ e $0 < a < b^2/4$. Uma comparação entre os valores da energia livre associada com cada uma destas soluções leva à localização de uma linha de coexistência de fases (transição de primeira ordem) em $a = 3b^2/16$, com $b < 0$ [ver Figura (2.4)]. Ambas as curvas limite das transições de primeira e segunda ordem se encontram, com inclinação zero, no ponto conhecido como tricrítico, o qual está localizado na origem do diagrama de fases $a - b$.

Transição de Fase de Primeira Ordem

Conforme mencionamos, uma transição de fase de primeira ordem está relacionada com uma descontinuidade em uma ou mais das derivadas primeiras da energia livre. Em transições de fase de primeira ordem, podemos perceber ou não a existência de quebra de simetria. Em particular, o parâmetro de ordem para a transição líquido-gás é definido em termos da diferença na densidade das duas fases, sem que esteja presente qualquer quebra de simetria. Em outras palavras, quando variamos a temperatura e a pressão, a água pode existir como um sólido, um líquido ou um gás. Fronteiras de fase separam as regiões na qual cada estado é estável. Atravessando as fronteiras, percebemos um salto na densidade e no calor latente, o que configura uma transição de primeira ordem.

Quando a água ferve, sofre uma transição de fase de uma fase líquida para uma fase gasosa. A equação de estado em cada uma destas fases é uma função regular, contínua e com derivadas também contínuas. Porém indo de uma fase a outra, tal função muda abruptamente para uma função regular diferente. Neste caso, dizemos que a transição líquido-gás é uma “transição de primeira ordem” devido ao fato de que a derivada primeira do potencial de Gibbs é descontínua através da fronteira da fase. Pelas relações de Maxwell temos que: $V = -(\partial G/\partial P)_T$ e $S = -(\partial G/\partial T)_P$, implicando que a densidade e a entropia também são descontínuas.

De acordo com a teoria de Ginzburg-Landau, uma transição de fase de primeira ordem está associada com a existência do termo cúbico na expansão em série de potências do parâmetro de ordem, logo, a densidade da energia livre pode ser descrita como

$$f = f_0(T) + \frac{1}{2}A(T)m^2 + \frac{1}{3}B(T)m^3 + \frac{1}{4}C(T)m^4 + \dots \quad (2.7)$$

com $B(T) \neq 0$.

O requisito para que o termo cúbico sobreviva na expansão é que o parâmetro de ordem seja um escalar ou um tensor de segunda ordem. Conforme vimos no Capítulo 1, os parâmetros de ordem nemático e esméticos satisfazem essa exigência.

Vamos analisar a Figura (2.6), onde temos a energia livre F como função do parâmetro de ordem ψ para diferentes temperaturas, visando um melhor entendimento do mecanismo das transições de fase de primeira ordem.

Para temperaturas bem acima da temperatura de transição, notamos que a energia livre apresenta um mínimo em $\psi = 0$, o que corresponde a uma fase mais simétrica ou, dito de outro modo, menos organizada [observe a curva (1) na Figura (2.6)]. A medida que fazemos a temperatura aproximar-se da temperatura de transição, observamos o surgimento de mínimos locais para $\psi \simeq \psi_E$ [note as curvas (2 e 3) na Figura (2.6)]. Mesmo assim, o estado de menor energia continua

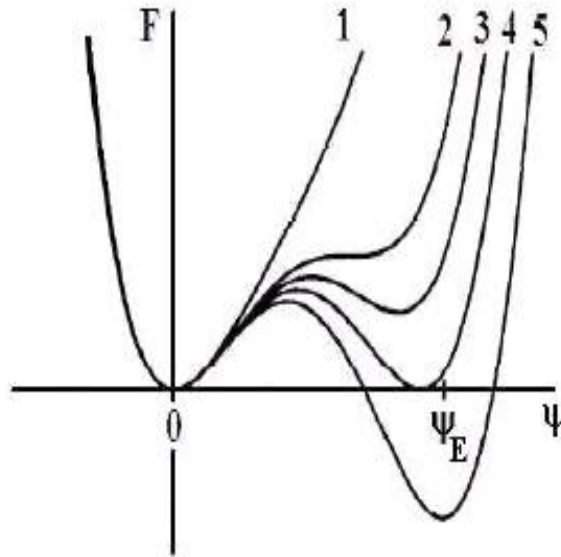


Figura 2.6: Energia livre como função do parâmetro de ordem para diferentes valores da temperatura. Para temperaturas elevadas, $T \gg T_c$, observa-se que a energia livre possui um mínimo em $\psi = 0$ [curva (1)]. Para $T \simeq T_c$, notamos um surgimento de um mínimo local próximo de ψ_E [curvas (2 e 3)]. Quando $T = T_c$, observamos que os mínimos coincidem, representando a coexistência de fases [curva (4)]. Para $T < T_c$, $\psi = \psi_E$ minimiza a energia livre [curva (5)], representando uma transição de fase de primeira ordem.

sendo $\psi = 0$. Na situação em que a temperatura de transição torna-se igual à temperatura de transição, os dois mínimos se equivalem, caracterizando o fenômeno da coexistência de fases [veja a curva (4) da Figura (2.6)]. Por outro lado, quando a temperatura do sistema é menor que a temperatura de transição, observa-se que o mínimo da energia livre desloca-se de forma descontínua para $\psi = \psi_E$.

2.3 A Transição Nemático-Isotrópico e o Modelo de Maier-Saupe

Um parâmetro de ordem simples com simetria do tipo “up-down”, como a magnetização por íon em um ferromagneto uniaxial, por exemplo, não é adequado para descrever a ordem orientacional de longo alcance em cristais líquidos nemáticos [1, 8]. De fato, moléculas rígidas em formato de bastão tendem a se alinhar ao longo de uma direção preferencial determinada por um eixo diretor \mathbf{n} (o qual escolheremos como sendo a direção z). Desta forma, um possível candidato para ser o parâmetro de ordem é o momento de dipolo $p = \cos\theta$, onde θ é o ângulo entre os bastões e o eixo diretor \mathbf{n} .

O eixo de uma molécula será indicado por um vetor unitário \mathbf{m} conforme procedemos no Capítulo 1. As moléculas calamíticas são supostas como tendo simetria cilíndrica completa em torno de \mathbf{m} . A direção do eixo nemático \mathbf{n} , ou seja, a direção média do alinhamento das moléculas, será tida como sendo a direção do eixo z . Vamos definir \mathbf{m} por seus ângulos polares θ e ϕ , onde

$$m_x = \text{sen}\theta\cos\phi \quad (2.8)$$

$$m_y = \text{sen}\theta\text{sen}\phi$$

$$m_z = \cos\theta.$$

(2.9)

O estado de alinhamento das moléculas pode ser descrito por uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ que nos revela a probabilidade de encontrar a molécula em um pequeno sólido $d\Omega = \text{sen}\theta d\theta d\phi$ em torno da direção (θ, ϕ) .

Conforme discutido no Capítulo 1, os cristais líquidos nemáticos, em geral, apresentam as seguintes propriedades:

1- $f(\theta, \phi) = f(\theta)$, haja visto que f é independente de ϕ , pois a fase apresenta uma completa simetria cilíndrica;

2- $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, o que traduz o fato de as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ serem equivalentes.

Porém, não queremos caracterizar o alinhamento médio das moléculas através da função $f(\theta)$, mas preferencialmente por meio de um parâmetro numérico relacionado. Uma idéia, em primeira instância, seria usar a seguinte média estatística

$$\langle \cos\theta \rangle = \langle n \cdot m \rangle = \int f(\theta) \cos\theta d\Omega \quad (2.10)$$

que equivale a média do momento de dipolo p . Mas esta quantidade se anula, pois como sabemos: $\langle m \cdot n \rangle = 0$. Ou seja, não há momento de dipolo médio. Em outras palavras, não podemos associar “setas” aos bastões que formam as moléculas, de modo que não deve ocorrer distinção entre valores negativos e positivos de $\cos\theta$. Portanto, o dipolo p não pode ser usado como o parâmetro de ordem.

Devemos recorrer a multipolos de ordem maior. Resulta que um parâmetro de ordem apropriado é o momento de quadripolo

$$\eta = P_2(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1) \quad (2.11)$$

onde P_2 representa o segundo polinômio de Legendre.

Considerando as flutuações térmicas, a média estatística é dada por

$$\eta = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega \quad (2.12)$$

Por exemplo, se $f(\theta)$ possui picos em torno de $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, ou seja, o alinhamento paralelo é preferido, que ocorre em temperaturas baixas, temos que: $\cos\theta \simeq \pm 1$, o que implica $\eta \simeq 1$. Por outro lado, em altas temperaturas, não há nenhuma direção preferida, ou seja, as orientações das moléculas são inteiramente aleatórias ($f(\theta)$ independente de θ), temos $\langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{3}$, logo $\eta = 0$. Desta forma,

conforme havíamos comentado no Capítulo 1, η é uma medida do alinhamento médio das moléculas.

Modelo de Maier-Saupe

Em seu trabalho sobre o modelo molecular da fase nemática, Maier e Saupe consideraram a força de dispersão entre as moléculas anisotrópicas e obtiveram uma interação entre as moléculas tomando a média sobre uma distribuição aleatória dos seus centros de massa. Descreveremos abaixo as principais linhas deste modelo.

Considere um par de moléculas anisotrópicas, nas posições i e j , caracterizadas pelos ângulos θ_i e θ_j , com relação à direção z . Considerando apenas o termo de menor ordem da expansão em multipolos para a energia de interação, podemos escrever o potencial como

$$V_{ij} = -A\eta_i\eta_j \quad (2.13)$$

onde A é um coeficiente positivo que pode depender, por exemplo, do volume ou da concentração. De fato, vamos tomar $A = V_0/N$, onde V_0 é um potencial característico e N representa o número de moléculas, ou seja,

$$V_{ij} = -V_0/N\eta_i\eta_j \quad (2.14)$$

Ou ainda,

$$V_{ij} = -V_0/N\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_{ij} - \frac{1}{2}\right) \quad (2.15)$$

onde θ_{ij} é o ângulo formado pelos eixos diretores das moléculas.

Na aproximação de campo médio, assumimos que cada molécula está sujeita a um potencial médio da forma

$$V_i = -V_0\eta_i\langle\eta_j\rangle = -V_0\eta_i\eta \quad (2.16)$$

ou seja, substituímos o potencial do par de moléculas por um potencial de única molécula. Ou seja,

$$V_i(\cos\theta) = -V_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2}\right)\eta. \quad (2.17)$$

Desta forma, a função de distribuição molecular f é descrita como

$$f_i(\cos\theta) = \exp\left[\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2}\right)\frac{V_0\eta}{k_B T}\right] \quad (2.18)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Usando esta função de distribuição e a interação do par de moléculas descrita na equação (2.15), podemos recalculer o potencial para uma partícula

$$V_i(\cos\theta_i) \equiv \frac{N \int d^3x_j d\Omega_j V_{ij}(\cos\theta_{ij}) f(\cos\theta_j)}{\int d^3x_j d\Omega_j f(\cos\theta_j)} \quad (2.19)$$

onde x_j e Ω_j são as posições e as coordenadas angulares das moléculas, respectivamente. A partir deste obtemos,

$$V_i(\cos\theta_i) \equiv -V_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2}\right)\left\langle\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_j - \frac{1}{2}\right)\right\rangle_f \quad (2.20)$$

Portanto, a média estatística satisfaz a seguinte condição de auto-consistência:

$$\eta = \left\langle\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)\right\rangle_f \quad (2.21)$$

onde o índice f se refere a função de distribuição utilizada e a média termodinâmica é dada por

$$\eta = \langle \eta_i \rangle = \frac{\int d\Omega_i \eta_i \exp(V_0 \eta_i \eta / k_B T)}{\int d\Omega_i \exp(V_0 \eta_i \eta / k_B T)} \quad (2.22)$$

onde $d\Omega_i$ se refere a integração sobre o ângulo sólido.

De um modo geral, a média termodinâmica de uma função F de $\cos\theta$ é definida por

$$\langle F(\cos\theta) \rangle_f = \frac{\int_0^1 d\cos\theta F(\cos\theta) \exp[(V_0 \eta / k_B T)(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2})]}{\int_0^1 d\cos\theta \exp[(V_0 \eta / k_B T)(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2})]} \quad (2.23)$$

É fácil perceber que $\eta = 0$ (fase desordenada) é solução para toda as temperaturas. Contudo, abaixo de uma certa temperatura, aparece uma solução nemática, $\eta \neq 0$. Uma análise completada da estabilidade dessas soluções requer o conhecimento da energia livre associada com a equação de estado de Maier-Saupe. De fato, existem três soluções abaixo de uma determinada temperatura - o que indica que deve haver uma temperatura intermediária na qual as soluções ordenada e desordenada correspondem à mesma energia livre - que levam a uma transição de primeira ordem (com coexistência de fases).

Portanto, a equação (2.21) é a equação fundamental da teoria de Maier-Saupe para a fase nemática que pode ser resolvida para determinar η versus T . Usando tratamentos de campo médio, podemos usar a equação de estado de Maier-Saupe (2.22) para escrever uma expressão para a energia livre, que deve ser minimizada com respeito ao parâmetro de ordem η .

Capítulo 3

Perfil do Parâmetro de Ordem e Transição por Redução de Camadas

Como sabemos, a interação entre as superfícies de fronteira e as moléculas de cristais líquidos é responsável pelo surgimento de camadas superficiais com propriedades diferentes (de fato, extremamente diferentes) das propriedades do interior do filme [12, 15, 25]. Por exemplo, a interface ‘substrato sólido-líquido’ aumenta o ordenamento orientacional em compostos nemáticos. Além do mais, as superfícies livres de cristais líquidos atuam sobre a ordem molecular posicional, o que resulta no surgimento de estruturas esmétricas-A.

3.0.1 O Modelo de McMillan para a Fase Esmética-A

Vamos estender o modelo de Maier-Saupe para a fase esmética-A, assumindo que o potencial de interação entre duas moléculas anisotrópicas apresenta a seguinte forma

$$V_{ij}(r_{ij}, \cos\theta_{ij}) = -(V_0/n_0 r_0^3 \pi^{3/2}) \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta_{ij} - \frac{1}{2} \right) e^{-(r_{ij}/r_0)^2} \quad (3.1)$$

onde r_{ij} é a distância entre os centros de massa das moléculas, r_0 é uma distância característica para a interação intermolecular - sendo praticamente da ordem do comprimento (rígido) de uma molécula l , e n_0 é densidade de moléculas.

Com este potencial e usando a aproximação de campo médio, pode-se mostrar que é energeticamente favorável que os objetos anisotrópicos formem uma onda de densidade que assumiremos se encontrar ao longo da direção z . Esta onda de densidade é descrita pelo seguinte parâmetro de ordem

$$\sigma = \langle \cos(\vec{r} \cdot \vec{q}) \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \rangle \quad (3.2)$$

onde \vec{q} é paralelo à direção do eixo preferencial e tem magnitude igual a 2π dividido pela distância interplanar d .

Agora suponhamos que os centros de massa das moléculas situam-se em planos paralelos ao plano- xy e que interceptam o eixo z em $0, \pm d, \pm 2d$, etc. Desta forma, o potencial efetivo que uma partícula sente é dado por

$$V_i(z, \cos\theta) = -V_0\eta [1 + \alpha \cos(2\pi z/d)] \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) \quad (3.3)$$

onde $\alpha = 2e^{-(\pi r_0/d)^2}$ e desprezamos componentes de ordem superior da expansão em série de Fourier do potencial.

A posição de menor energia potencial experimentada pela molécula de teste ocorre quando o centro de massa se encontra em um dos planos e com seu eixo maior alinhado ao longo da direção z . Devido a flutuações térmicas, o eixo maior das moléculas poderá rotacionar e não será mais paralelo a z . Pela mesma razão, o centro de massa da molécula pode sair do plano. Porém, de igual modo, a molécula preferirá (do ponto de vista energético) se alinhar, novamente, ao longo da direção z

e se localizar próximo aos planos, ou seja, há uma onda de densidade na direção z . A suposição que as outras moléculas se localizam nos planos é imediata e devemos, então, procurar uma solução auto-consistente com uma onda de densidade na direção z . Assumimos, motivados pela equação (3.3), que o potencial auto-consistente para uma partícula é

$$V_i(z, \cos\theta) = -V_0[\eta + \sigma\alpha\cos(2\pi z/d)]\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right) \quad (3.4)$$

onde η e σ são os parâmetros de ordem nemático e esmético, respectivamente.

A função de distribuição para uma partícula é, portanto,

$$f_i(z, \cos\theta) = \exp[-V_i(z, \cos\theta)/k_B T] \quad (3.5)$$

Usando esta função de distribuição e a interação de duas moléculas [ver equação (3.1)], podemos recalculer o potencial de uma molécula

$$V_i(z_i, \cos\theta_i) = \frac{n_0 \int d^3x_j d\Omega_j V_{ij}(r_{ij}, \cos\theta_{ij}) f(z_j, \cos\theta_j)}{\int d^3x_j d\Omega_j f(z_j, \cos\theta_j)}. \quad (3.6)$$

Usando a equação (3.1), obtemos

$$\begin{aligned} V_i(z_i, \cos\theta_i) &= -V_0\left[\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2}\right)\left\langle\frac{3}{2}\cos^2\theta_2 - \frac{1}{2}\right\rangle_f\right. \\ &\quad \left.+ \alpha\cos(2\pi z_i/d)\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2}\right)\left\langle\cos(2\pi z_j/d)\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_j - \frac{1}{2}\right)\right\rangle_f\right] \end{aligned} \quad (3.7)$$

Comparando as equações (3.4) e (3.7), obtemos as equações de auto-consistência

$$\eta = \left\langle\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)\right\rangle_f, \quad (3.8)$$

$$\sigma = \left\langle\cos(2\pi z/d)\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2}\right)\right\rangle_f, \quad (3.9)$$

onde a média estatística $\langle \dots \rangle_f$ de uma função F de z e $\cos\theta$ é definida por

$$\langle F(z, \cos\theta) \rangle_f = \frac{\int_0^d dz \int_0^1 d\cos\theta F(z, \cos\theta) \exp(V_0/k_B T) [\eta + \sigma \alpha \cos(2\pi z/d)] (\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2})}{\int_0^d dz \int_0^1 d\cos\theta \exp(V_0/k_B T) [\eta + \sigma \alpha \cos(2\pi z/d)] (\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2})} \quad (3.10)$$

As equações (3.8) e (3.9) devem ser resolvidas de forma auto-consistente para os dois parâmetros de ordem η e σ . Conforme visto na secção 2.3, o parâmetro η foi introduzido por Maier e Saupe e representa a ordem orientacional, por outro lado, o parâmetro de ordem σ descreve a amplitude da onda de densidade. Como já discutido anteriormente, as equações (3.8) e (3.9) exibem três tipos de soluções: (i) $\eta = \sigma = 0$, onde o sistema não apresenta ordem, propriedade da fase isotrópica; (ii) $\sigma = 0$ e $\eta \neq 0$, na qual o sistema só apresenta ordem orientacional, ou seja, temos a fenomenologia da teoria de Maier-Saupe e (iii) $\eta \neq 0$ e $\sigma \neq 0$, que apresenta tanto ordem orientacional como posicional, características da fase esmética-A.

Para determinar qual dessas três fases é estável em uma determinada temperatura, devemos calcular a energia livre do sistema. Usando o potencial de uma molécula [equação (3.4)], a entropia de N moléculas pode ser calculada, onde temos

$$-TS = n_0 V_0 (\eta^2 + \alpha \sigma^2) - n_0 k_B T \ln \left\{ d^{-1} \int_0^d dz \int_0^1 d\cos\theta \times \exp[(V_0/k_B T) (\eta + \alpha \sigma \cos(2\pi z/d)) (\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2})] \right\}. \quad (3.11)$$

A energia interna do sistema é a média termodinâmica do potencial de interação de duas partículas, ou seja,

$$U = -\frac{1}{2} n_0 V_0 (\eta^2 + \alpha \sigma^2), \quad (3.12)$$

e a energia livre dos sistema é dada por

$$F = U - TS. \quad (3.13)$$

As equações (3.8) e (3.9) podem ser resolvidas minimizando a energia livre com respeito aos parâmetros de ordem.

Podemos resolver estas equações e determinar as temperaturas de transição bem como calcular os parâmetros de ordem, a entropia e o calor específico a volume constante ($C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}$) em função da temperatura. O modelo apresenta dois parâmetros físicos: V_0 e α . V_0 determina a temperatura de transição T_{NI} nemática-isotrópica e nos revela a escala de temperatura do modelo. O parâmetro adimensional α , por sua vez, corresponde a uma medida da força de interação para a fase esmética-A.

De acordo com a interação anisotrópica que usamos, temos que

$$\alpha = 2e^{-(\pi l/d)^2} \quad (3.14)$$

o que implica $0 < \alpha < 2$. A distância interplanar d é determinada pela competição entre as forças anisotrópicas que produzem a ordem esmética e os efeitos de volume excluído. Se tentarmos fazer $d \gg l$, faz-se necessário manter as moléculas planares muito próximas, o que é energeticamente desfavorável. A situação mais favorável, do ponto de vista energético, é produzir d da ordem de l como observado experimentalmente, de fato, têm-se, em geral, $l < d < 2l$.

3.0.2 Resultados Numéricos no Modelo de McMillan

Nesta secção iremos apresentar os resultados da solução numérica das equações (3.8) e (3.9), que nos permitem determinar os parâmetros ‘locais’, η_i e σ_i , para um

dado número de camadas N , temperatura T e para o parâmetro físico α .

Na parte esquerda (*a*) da Figura (3.1) apresentamos os resultados numéricos obtidos por McMillan para $\alpha = 0.6$. Podemos notar uma transição de primeira ordem nemática-isotrópica, que é determinada pela forma abrupta como η vai a zero com o aumento da temperatura. Por outro lado, o parâmetro de ordem esmética σ vai a zero continuamente, o que indica uma transição de segunda ordem. Na parte inferior da mesma figura, temos a entropia e o calor específico em função da temperatura reduzida para cada fase: esmética- A ($\sigma \neq 0$ e $\eta \neq 0$); nemática ($\sigma = 0$ e $\eta \neq 0$) e isotrópica ($\sigma = \eta = 0$).

Aumentando o parâmetro α , iremos observar que a transição EsmA-Nemática torna-se uma transição de primeira ordem, na qual o parâmetro de ordem esmético se anula de forma abrupta. Podemos constatar este efeito conforme mostrado na parte central (*b*) da Figura (3.1), que apresenta os valores de η e σ , da entropia S e do calor específico C_v em função da temperatura reduzida para $\alpha = 0.85$. Observe como a fase nemática corresponde a uma porção menor do gráfico, se comparada com a que vemos para $\alpha = 0.6$.

Acima de um determinado valor característico do parâmetro α , conforme McMillan: $\alpha > 0.98$, a transição que ocorre é EsmA-Isotrópica de primeira ordem, sem o surgimento de uma fase nemática intermediária. Note a maneira abrupta como os parâmetros de ordem η e σ vão a zero próximo à temperatura de transição T_{EI} , como observado na parte direita (*c*) da Figura (3.1).

Na Figura (3.2), apresentamos o diagrama de fases obtido a partir do modelo de McMillan. Notamos que, para $\alpha < 0.7$, a transição nemática-esmética- A é de segunda ordem (linha tracejada). Por outro lado, para $0.7 < \alpha < 0.98$, a transição nemática-esmética- A é de primeira ordem (linha sólida). Quando $\alpha > 0.98$, a fase nemática é suprimida e ocorre a transição esmética- A -isotrópica.

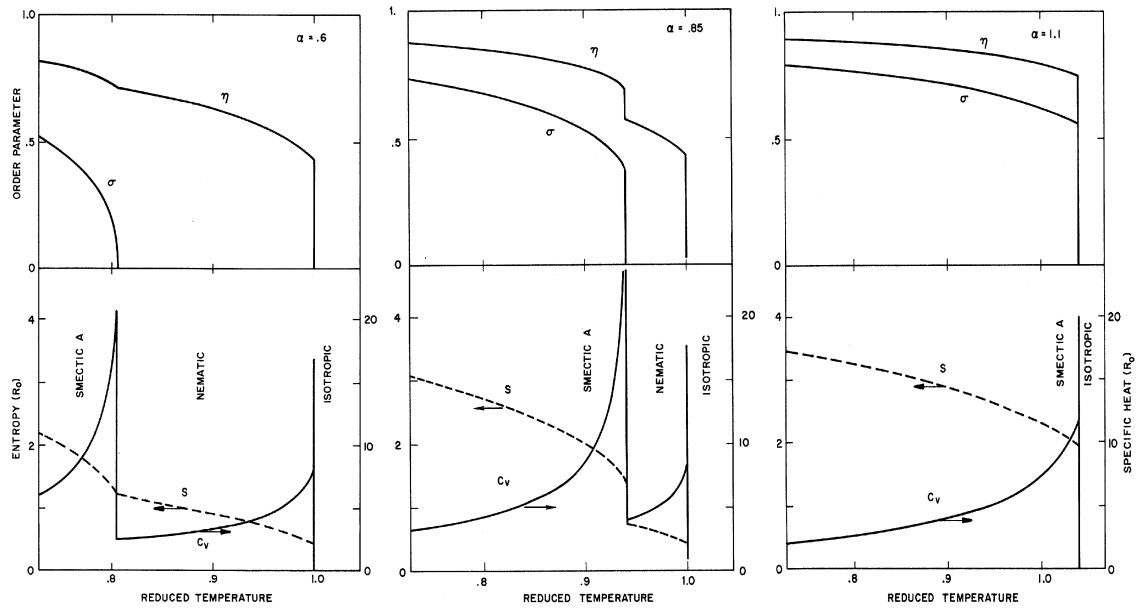


Figura 3.1: Parâmetros de ordem η e σ , entropia S e calor específico C_v , versus temperatura reduzida $T/0.2202V_0$ para: **(a)** $\alpha = 0.6$, onde notamos uma transição de segunda ordem Esm A-Nemático e uma transição de primeira ordem Nemático-Isotrópico; **(b)** $\alpha = 0.85$, onde notamos transições de primeira ordem Esm A-Nemático e Nemático-Isotrópico; **(c)** $\alpha = 1.1$, que mostra uma transição de primeira ordem EsmA-Isotrópica. Onde $R_0 = 8.31\text{J/K}\cdot\text{mol}$ é a constante universal dos gases.

3.0.3 O Modelo de McMillan-Mirantsev para a Fase Esmética

L.V. Mirantsev introduziu os efeitos de superfície no modelo de McMillan. Como resultado temos um modelo de campo médio microscópico para um filme de cristal líquido com duas superfícies delimitantes. O modelo de McMillan-Mirantsev é capaz de capturar as transições por redução de camadas, que ocorre com o aumento da temperatura, em filmes esméticos-A livremente suspensos. Como sabemos, as propriedades interfaciais de filmes de cristais líquidos são bastantes diferentes das propriedades de seu interior. Como por exemplo, as superfícies de fronteira, tais como um substrato sólido e uma superfície livre, promovem a formação de uma estrutura esmética-A nas regiões próximas as superfícies de um cristal líquido nemático.

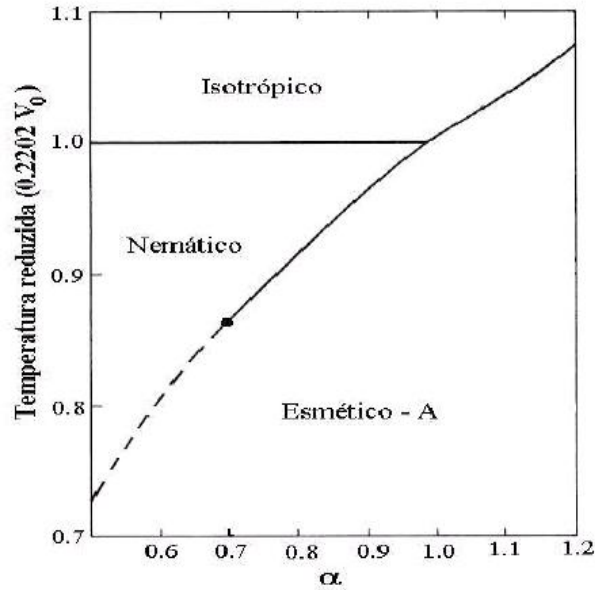


Figura 3.2: Diagrama de fases obtido com o modelo de McMillan para a fase nemática.

Modelo incluindo o ancoramento superficial homeotrópico

Vamos considerar um filme de cristal líquido contendo duas superfícies delimitantes e consistindo de N camadas discretas com espessura da ordem de um comprimento molecular, ou seja, $d \cong l$. O filme é suposto como sendo orientado homeotropicamente, ou seja, o eixo diretor \mathbf{n} é alinhado ao longo da normal às superfícies de fronteira. O potencial de interação entre duas moléculas $V_{ij}(r_{ij}, \cos\theta_{ij})$ é dado de acordo com o apresentado no modelo de McMillan, logo:

$$V_{ij}(r_{ij}, \cos\theta_{ij}) = -(V_0/n_0 r_0^3 \pi^{3/2}) \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta_{ij} - \frac{1}{2} \right) e^{-(r_{ij}/r_0)^2} \quad (3.15)$$

A interação entre as superfícies delimitantes e as moléculas do filme próximas destas superfícies é considerada de curto alcance e pode ser simulada por campos orientadores que atuam diretamente apenas nas moléculas dentro da primeira e da

última camada. A energia destas interações pode ser dada por [15]:

$$\begin{aligned} W_1(\cos\theta_1) &= -W_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2}\right), \\ W_N(\cos\theta_N) &= -W_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_N - \frac{1}{2}\right), \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde $\theta_1(\theta_N)$ é o ângulo entre o eixo maior das moléculas dentro da primeira (última) camada e a normal às superfícies delimitantes. W_0 é a constante de interação.

Em analogia com a teoria de McMillan, podemos expandir o potencial para duas moléculas (3.15) em uma série de Fourier e considerar apenas os dois primeiros termos desta expansão. Desta forma, dentro da aproximação de campo médio, o potencial para uma molécula é $V_i(z_i, \cos\theta_i)$ para as moléculas dentro da i -ésima camada é dado por

$$V_1(z_1, \cos\theta_1) = -\frac{1}{3}V_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2}\right)\left[\eta_1 + \eta_2 + 3\frac{W_0}{V_0} + \alpha\cos\left(\frac{2\pi z_1}{l}\right)(\sigma_1 + \sigma_2)\right] \quad (3.17)$$

$$V_{2 \leq i \leq N-1}(z_i, \cos\theta_i) = -\frac{1}{3}V_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_i - \frac{1}{2}\right)\left(\sum_{j=i-1}^{i+1} \eta_j + \alpha\cos(2\pi z_j/l) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j\right) \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} V_N(z_N, \cos\theta_N) &= -\frac{1}{3}V_0\left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_N - \frac{1}{2}\right)\left[\eta_{N-1} + \eta_N \right. \\ &\quad \left. + 3\frac{W_0}{V_0} + \alpha\cos\left(\frac{2\pi z_N}{l}\right)(\sigma_{N-1} + \sigma_N)\right], \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde $\alpha = 2e^{-(\pi r_0/l)^2}$; η_i e σ_i correspondem aos parâmetros de ordem orientacional e translacional, respectivamente, para a i -ésima camada e que podem ser determinados pelas equações auto-consistentes da forma

$$\eta_i = \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) \right\rangle_{f_i}, \quad (3.20)$$

$$\sigma_i = \left\langle \cos(2\pi z/d) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) \right\rangle_{f_i}, \quad (3.21)$$

onde a média estatística é determinada por

$$\langle F(z_i, \cos \theta_i) \rangle = \frac{\int_{(i-1)l}^{il} \mathbf{d}z_i \int_{-1}^{+1} F(z_i, \cos \theta_i) f_i(z_i, \cos \theta_i) \mathbf{d} \cos \theta_i}{\int_{(i-1)l}^{il} \mathbf{d}z_i \int_{-1}^{+1} f_i(z_i, \cos \theta_i) \mathbf{d} \cos \theta_i}, \quad (3.22)$$

onde $f_i(z_i, \cos \theta_i)$ é a função de distribuição das moléculas para a i -ésima camada e é dada por

$$f_i(z_i, \cos \theta_i) = A_i^{-1} \exp[-V_i(z_i, \cos \theta_i)/k_B T], \quad (3.23)$$

onde A_i é a constante de normalização da i -ésima camada.

As energias livres de cada camada do filme são determinadas pelo seguinte conjunto de equações

$$F_1 = N_1 V_0 \left[\frac{1}{6} \eta_1 (\eta_1 + \eta_2) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2l} \int_0^l \mathbf{d}z_1 \int_{-1}^{+1} f_1(z_1, \cos \theta_1) \mathbf{d} \cos \theta_1 \right) \right], \quad (3.24)$$

$$F_{2 \leq i \leq N-1} = N_i V_0 \left[\frac{1}{6} \eta_i \sum_{j=i-1}^{i+1} \eta_j + \frac{1}{6} \alpha \sigma_i \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2l} \int_{(i-1)l}^{il} \mathbf{d}z_i \int_{-1}^{+1} f_i(z_i, \cos \theta_i) \mathbf{d} \cos \theta_i \right) \right], \quad (3.25)$$

$$F_N = N_N V_0 \left[\frac{1}{6} \eta_N (\eta_{N-1} + \eta_N) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_N (\sigma_{N-1} + \sigma_N) - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2l} \int_{(N-1)l}^{Nl} \mathbf{d}z_N \int_{-1}^{+1} f_N(z_N, \cos \theta_N) \mathbf{d} \cos \theta_N \right) \right], \quad (3.26)$$

neste modelo, assumimos que o número médio de moléculas, N_i , dentro de cada camada permanece constante.

A energia livre total F do filme de N camadas é obtida por

$$F = \sum_{i=1}^N F_i. \quad (3.27)$$

3.0.4 Resultados Numéricos no Modelo de McMillan-Mirantsev

A distribuição da energia livre nas camadas, F_i , bem como a energia livre total, F , são determinadas pelas equações (3.24)-(3.27). Mirantsev utilizou valores para os parâmetros α e W_0/V_0 adequados com as observações experimentais. Como discutido anteriormente, a transição esmética-isotrópica ocorre apenas para $\alpha > 0.98$.

Para ancoramentos superficiais fortes, filmes EsmA livremente suspensos investigados experimentalmente [12] se mostravam estáveis acima da temperatura da transição EsmA-I. Desta forma, podemos conjecturar que a constante de interação entre as moléculas e as superfícies delimitantes W_0 deve ser maior que a constante de interação intermolecular V_0 , ou seja, $W_0/V_0 > 1$. De fato Mirantsev usou $W_0/V_0 = 3$ [12].

A solução numérica das equações (3.20) e (3.21) mostra que para $T < T_c(N)$, onde $T_c(N)$ é a temperatura máxima na qual o filme EsmA, com N camadas existe, ocorre a fase esmética no filme em questão. Na parte esquerda da Figura (3.3), apresentamos os perfis dos parâmetros de ordem orientacional (1) e translacional (2) para $T < T_c(N)$. Vemos que tanto o parâmetro de ordem nemática quanto o parâmetro de ordem esmética são diferentes de zero em cada camada i do filme e seus valores nas primeiras camadas mais próximas das superfícies delimitantes são maiores dos que os valores nas camadas do interior do filme. Tal fato ocorre devido

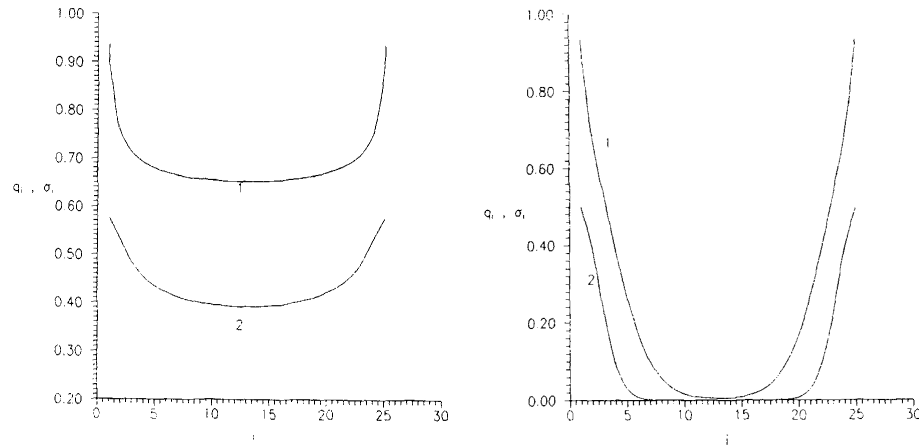


Figura 3.3: Perfis dos parâmetros de ordem orientacional (1) e translacional (2) para: **(a)** a fase Esm-A em filmes de cristais líquidos livremente suspensos com a temperatura $T = 0.2298V_0/k_b$ ($T < T_c(N)$), **(b)** para a fase QEsm-A com a temperatura $T = T_c = 0.2299V_0/k_B$. Em ambos os casos usou-se o seguinte conjunto de parâmetros: $N = 25$, $\alpha = 1.05$ e $W_0/V_0 = 3$.

ao ancoramento superficial introduzido por Mirantsev, representado pela equação (3.16).

Quando atingimos a temperatura crítica $T_c(N)$, a fase esmética-A torna-se totalmente instável (i.e., não há solução com os parâmetros locais diferentes de zero em cada camada do filme) e o sistema sofre uma transição descontínua para uma fase dita “quase-esmética”-A (QEsmA). Na parte direita da Figura (3.3), mostramos os perfis dos parâmetros de ordem locais na fase QEsmA. Notamos que, embora tanto o parâmetro de ordem orientacional (1) quanto o parâmetro de ordem translacional (2) são diferentes de zero nas primeiras camadas interfaciais, os parâmetros de ordem locais vão a zero rapidamente com o aumento da distância às superfícies de fronteira. De fato, a fase isotrópica ocorre nas camadas interiores do filme.

O perfil da energia livre para a fase esmética-A é uma função monotônica da distância às superfícies delimitantes, conforme curva (1) da Figura (3.4). Mirantsev definiu uma força efetiva discreta P_i que atua na i -ésima camada como

$$P_i = -\frac{(F_{i+1} - F_i)}{(i + 1 - i)l} = \frac{F_i - F_{i+1}}{l}. \quad (3.28)$$

Como vemos na curva (1) da parte esquerda da Figura (3.4), para cada camada de uma metade do filme, esta força é direcionada para a primeira superfície, por outro lado, as forças que atuam nas camadas da outra metade são dirigidas para a outra superfície delimitante. Em outras palavras, na fase EsmA, todas as camadas do filme estão sujeitas a forças atrativas devido às superfícies de fronteira.

A transição EsmA-QEsmA é responsável por uma mudança drástica do caráter monotônico do perfil da energia livre, [ver a curva (2) na parte esquerda da Figura (3.4)]. Temos, desta forma, uma distribuição da energia livre sobre as camadas do filme que apresenta dois máximos dispostos simetricamente com respeito ao centro do filme. A presença destes máximos implica que as camadas próximas à superfície são sujeitas a forças atrativas devido às superfícies delimitantes e que as camadas internas estão sujeitas a forças com direção oposta. Portanto, as camadas do interior do filme são expremidas pelas camadas superficiais. De acordo com a referência [12], a pressão média que atua nas camadas do interior do filme é da ordem de $8 \cdot 10^4 N/m^2$, que é comparável a pressão atmosférica.

3.0.5 Transições por Redução de Camadas no Modelo de McMillan-Mirantsev

Nesta secção trataremos a maneira como o modelo de McMillan-Mirantsev reproduz o fenômeno das transições de fase por redução de camadas em filmes esméticos finos livremente suspensos.

De acordo com Mirantsev, a fase QEsmA pode ser considerada como uma fase intermediária instável na qual as camadas mais externas tendem a comprimir as

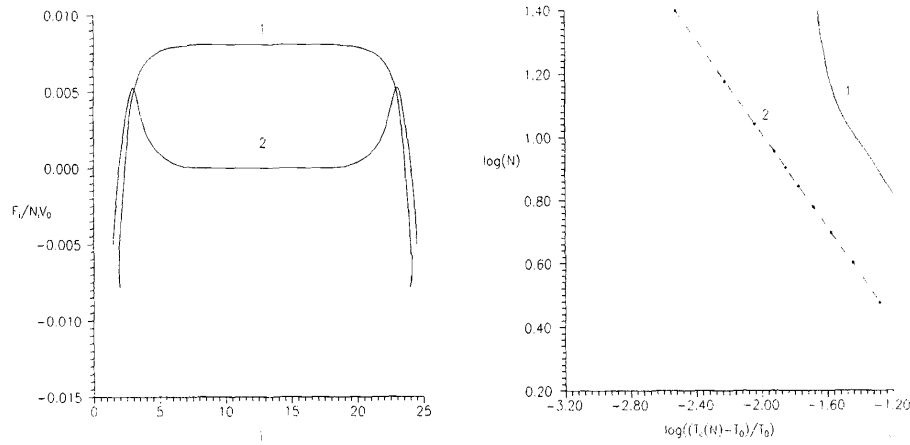


Figura 3.4: **(a)** Perfis da energia livre em um filme de cristal líquido livremente suspensos na fase Esm-A e na fase QEsm-A. $N = 25, \alpha = 1.05$. Curva (1), fase Esm-A com $T < T_c$; Curva (2), fase QEsm-A para $T = T_c$. **(b)** Dependência da espessura do filme com a temperatura de transição por redução de camadas. (1) curva teórica; (2) dado experimental [12].

camadas do interior do filme. O estudo desse modelo revela que abaixo de uma certa temperatura crítica $T_c(N)$, o filme se apresenta na fase EsmA. Conforme mencionado anteriormente, nesta fase os parâmetros de ordem locais são diferentes de zero em cada camada do filme e o perfil da energia livre é uma função monotônica da distância à superfície delimitante. Como resultado, todas as camadas de uma metade do filme estão sujeitas a forças direcionadas para a primeira superfície, enquanto que na outra metade as forças são direcionadas para a segunda superfície.

De acordo com Mirantsev, quando atinge-se a temperatura crítica $T_c(N)$, a fase EsmA se torna totalmente instável, ou seja, não há solução para as equações auto-consistentes que seja diferente de zero em todas as camadas do filme. Desta forma, surge a fase “quase-esmética-A (QEsmA)”. Nesta fase, os parâmetros de ordem são diferentes de zero mas decaem a zero muito rapidamente com a distância às superfícies delimitantes e o perfil monotônico da energia livre é distorcido e, como resultado, as forças que atuam nas camadas imediatamente próximas às superfícies são direcionadas para às superfícies delimitantes. Por outro lado, as camadas in-

teriores do filme estão sujeitas a forças que atuam em direções opostas. Desta maneira, as camadas interfaciais comprimem as camadas interiores, dando origem a uma redução do número de camadas até que o filme apresente uma espessura que corresponda à existência de uma fase EsmA estável. A energia livre dessa nova fase EsmA estável não deve exceder a energia da fase QEsmA inicial. Mirantsev obteve a dependência da espessura do filme com a temperatura, como mostrado no lado direito da Figura (3.4) . Seu resultado mostrou um bom acordo com a lei de escala experimentalmente obtida apenas no regime de filmes muito finos. Para filmes espessos há uma grande discrepância entre a curva teórica e os resultados experimentais. Esta discrepância foi originalmente relacionada às aproximações inerentes a descrição de campo médio. No próximo capítulo, nós iremos mostrar que Mirantsev superestimou o valor da temperatura crítica, pois a fase esmética torna-se metaestável a partir do ponto crítico, antes de tornar-se instável.

Capítulo 4

Transição Esmética-A - Isotrópica: Novos Resultados

Neste capítulo, analisamos a transição esmética-A-isotrópica utilizando os resultados numéricos obtidos a partir do modelo de McMillan-Mirantsev e observamos o fenômeno da transição por redução de camadas, bem como estudamos a lei de potência que determina como a espessura do filme é reduzida com o aumento da temperatura. Os resultados são condizentes com os obtidos experimentalmente, encontrados na literatura.

Neste trabalho, não estamos preocupados com o mecanismo responsável por expulsar as camadas do interior do filme, ou seja, a causa pode ser, por exemplo, devido a pressão descrita no modelo de McMillan-Mirantsev ou por qualquer outro efeito físico-químico. Outra diferença da proposta de Mirantsev consiste na utilização do mínimo da energia livre de Helmholtz para determinar o conjunto dos parâmetros de ordem orientacional e posicional que corresponde ao estado de equilíbrio. Tal prática evita que as soluções das equações de auto-consistência correspondam a uma fase esmética superaquecida.

Por outro lado, a fenomenologia que descreve a maneira como os parâmetros

de ordem vão a zero com o aumento da temperatura é, obviamente, idêntica. Porém, encontramos valores diferentes para as temperaturas de transição Esm-A-Isotrópica do interior do filme, T_B , em função dos parâmetros do modelo (α , N e W_0/V_0) bem como para os expoentes que regem como a espessura da filme vai a zero em função da temperatura reduzida.

Quando a transição é de primeira ordem, devemos comparar as energias livres nas duas fases, submetidas a mesma temperatura, para determinar qual fase é mais estável. Desta forma, obtivemos o estado de equilíbrio comparando a energia livre determinada a partir das soluções das equações de auto-consistência [(3.20) e (3.21)] obtidas usando um conjunto inicial dos parâmetros de ordem: (i) próximo de zero, de fato, ($\eta_i = \sigma_i \simeq 0.1$) e (ii) próximo de um, onde usamos, ($\eta_i = \sigma_i \simeq 1$).

4.1 Perfis dos Parâmetros de Ordem

Visando estudar o ancoramento superficial e os efeitos de escala na transição de fase esmética-isotrópica em filmes de cristais líquidos livremente suspensos, consideramos o caso onde $\alpha > 0.98$. Para um filme com N camadas, os perfis dos parâmetros de ordem podem ser obtidos numericamente a partir da resolução do conjunto das $2N$ equações de auto-consistência apresentadas nas equações (3.20) e (3.21).

Conforme mencionado, neste regime ($\alpha > 0.98$), observamos uma transição esmética-isotrópica de primeira ordem no centro do filme. Na vizinhança da temperatura de transição, as equações de auto-consistência apresentam três soluções, o que resulta em perfis distintos dos parâmetros de ordem, característico de transições de primeira ordem. Uma destas soluções corresponde a um mínimo global da energia livre e representa o verdadeiro estado de equilíbrio termodinâmico. Uma segunda solução corresponde a um mínimo local da energia livre, desta forma, representando

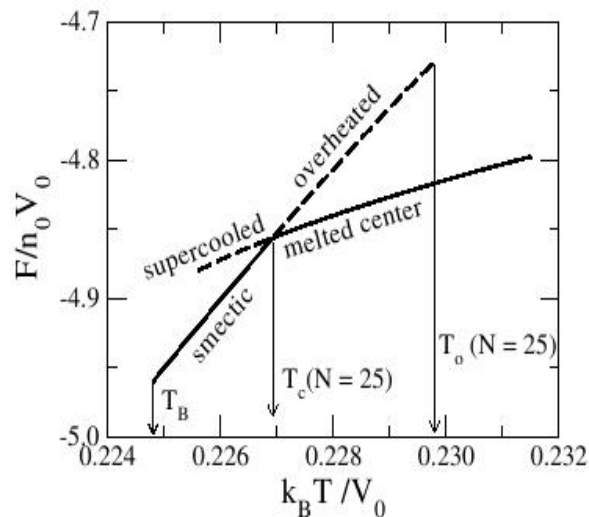


Figura 4.1: Energia livre de Helmholtz em função da temperatura para as soluções das equações de auto-consistência. Na vizinhança da temperatura de transição $T_c(N) = 0.22695V_0/k_B$, observamos a existência de soluções superaquecidas e superesfriada (linhas tracejadas). A solução superaquecida desaparece para temperaturas acima de $T_0 = 0.2298V_0/k_B$. As linhas sólidas representam os estados de equilíbrio.

um estado metaestável que pode ser alcançado por meio de processos de superesfriamento ou superaquecimento. O terceiro caso é um máximo local da energia livre, portanto corresponde a um estado instável.

Comparando a energia livre de Helmholtz das duas soluções estáveis, podemos determinar os perfis dos parâmetros de ordem que correspondem ao verdadeiro estado de equilíbrio do sistema. Na Figura (4.1), onde utilizamos: $\alpha = 1.05$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 3$, mostramos a energia livre de Helmholtz como função da temperatura obtida, a partir da resolução das equações de auto-consistência. Com estes parâmetros, a temperatura de transição da porção central do filme é $T_B = 0.22482V_0/k_B$. Para baixas temperaturas, as soluções das equações de auto-consistência são únicas e o sistema apresenta uma situação onde parâmetros de ordem nemático e esméticos são não-nulos ao longo do filme, caracterizando uma fase esmética. No regime de altas temperaturas, ainda observamos uma solução

única, porém, os parâmetros de ordem se anulam nas camadas internas, ou seja, a ordem esmética desaparece no centro do filme. Para temperaturas intermediárias, ambos os tipos de solução são localmente estáveis. A temperatura na qual observamos a mesma energia livre para ambas as soluções define a temperatura de transição onde notamos a quebra da ordem esmética no centro do filme. Para os parâmetros usados na Figura (4.1), obtemos $T_c(N = 25) = 0.22695V_0/k_B$, valor bem abaixo do que o encontrado por Mirantsev, $T_c(N = 25) = 0.2298V_0/k_B$ [15]. Acima da temperatura crítica, $T_c(N = 25)$, observa-se que a solução com ordem esmética não-nula no centro do filme corresponde a uma fase esmética superaquecida. Por outro lado, $T = 0.2298V_0/k_B$ representa a temperatura na qual a solução superaquecida desaparece.

Nas Figuras (4.2) e (4.3) apresentamos os perfis dos parâmetros de ordem para dois valores distintos do parâmetro α [$\alpha = 1.05$ na Figura (4.2) e $\alpha = 1.25$ na Figura (4.3)] e para diferentes temperaturas. Em ambas as figuras utilizamos: um valor abaixo da temperatura crítica, ou seja, $T < T_c$, representado pela linha sólida e um valor igual a temperatura crítica, $T = T_c$, representado pela linha tracejada. Notamos, em qualquer caso, que acima da temperatura crítica $T_c(N)$, os parâmetros de ordem vão rapidamente a zero, conforme esperado.

Na Figura (4.2), onde utilizou-se: $\alpha = 1.05$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 3$, apresentamos os perfis dos parâmetros de ordem nemática e esmética para dois valores distintos da temperatura. Para $T = 0.2269V_0/k_B$, ligeiramente abaixo de $T_c(N = 25)$ e representado pela linha sólida, os parâmetros de ordem nemática e esmética são praticamente uniformes ao longo do filme, exceto nas camadas mais externas, devido ao forte ancoramento superficial ($W_0/V_0 = 3$). Desta forma, as camadas superficiais são mais ordenadas que as camadas internas e, como consequência, os perfis apresentam concavidades positivas. Em $T = 0.2270V_0/k_B$, o centro do filme derrete e tal fato é constatado pela brusca redução dos valores dos parâmetros de ordem das camadas

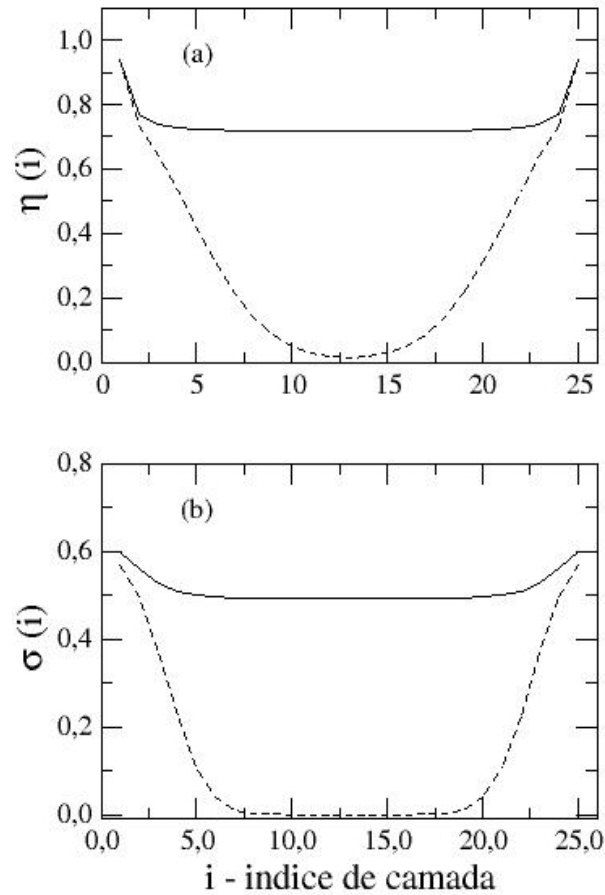


Figura 4.2: Perfis dos parâmetros de ordem para diferentes temperaturas. **(a)** Perfil do parâmetro de ordem orientacional para cada camada do filme, $\eta(i)$ *vs* i , em: (I) $T = 0.2269V_0/k_B$ (linha sólida) e (II) $T = 0.2270V_0/k_B$ (linha tracejada). **(b)** Perfil do parâmetro de ordem translacional para cada camada do filme, $\sigma(i)$ *vs* i , em (I) $T = 0.2269V_0/k_B$ (linha sólida) e (II) $T = 0.2270V_0/k_B$ (linha tracejada). Utilizamos $\alpha = 1.05$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 3.0$. Note que, para $T = 0.2270V_0/k_B$, tanto o parâmetro de ordem nemática, η , quanto o parâmetro de ordem esmética, σ , se anulam no centro do filme.

internas do filme. De fato, notamos que o parâmetro de ordem nemático não é uniforme ao longo do filme e assume valores próximos de zero nas camadas centrais. Por outro lado, o parâmetro de ordem esmética se anula no centro do filme. Note a transição descontínua do estado onde os parâmetros de ordem apresentam valores finitos para o estado onde o centro do filme é derretido. Deste modo, como ambos

os parâmetros de ordem vão a zero para $T = 0.2270V_0/k_B$, temos uma transição esmética - isotrópica e $T_c(N = 25) = 0.2270V_0/k_B$ para $\alpha = 1.05$. Este valor da temperatura de transição é bastante menor do que o valor obtido por Mirantsev [$T_c(N = 25) = 0.2298V_0/k_B$] e deve estar associado com a regra para determinar as soluções das equações de auto-consistência. Para $T > 0.2270V_0/k_B$, podemos concluir que as soluções, η_i e σ_i , obtidas por Mirantsev correspondem a uma fase esmética superaquecida.

A temperatura de transição obtida por McMillan na ausência de efeitos de superfície para $\alpha = 1.05$, foi $T_B = 0.22482V_0/k_B$. De modo similar ao que Mirantsev obteve, também podemos observar que o ancoramento superficial suficientemente forte possibilita que o filme permaneça estável para temperaturas bem acima da temperatura de transição da porção central do filme, T_B .

Na Figura (4.3), onde utilizamos: $\alpha = 1.25$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 3$, temos novamente os perfis dos parâmetros de ordem nemática e esmética para diferentes temperaturas. Para $\alpha = 1.25$, a temperatura de transição da porção central do filme obtida por McMillan é $T_B = 0.22085V_0/k_B$. Da mesma forma, o regime de ancoramento superficial forte ($W_0/V_0 = 3$) permite que o filme permaneça estável para temperaturas bem acima de T_B . Contudo, cabe salientar que as discontinuidades dos parâmetros de ordem na transição são bem mais acentuadas para $\alpha = 1.25$ do que para $\alpha = 1.05$. Com estes parâmetros, obtivemos $T_c(N = 25) = 0.2438V_0/k_B$.

4.2 Efeitos do Ancoramento Superficial

Os efeitos do ancoramento superficial serão mais bem evidenciados a partir da análise das Figuras (4.4) e (4.5). De fato podemos constatar dois regimes bem distintos de ancoramento superficial forte e fraco.

No regime de ancoramento superficial fraco, podemos observar modificações

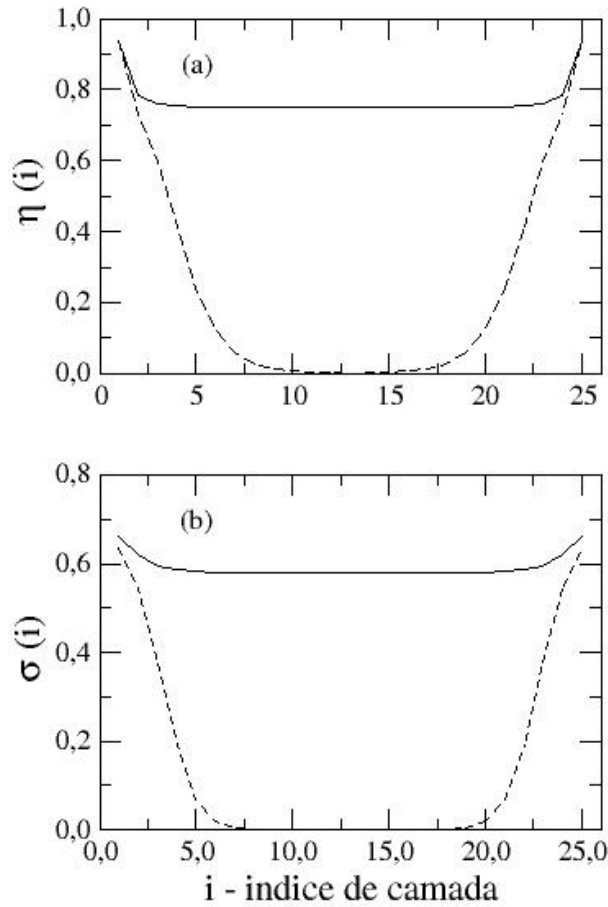


Figura 4.3: *Perfis dos parâmetros de ordem para diferentes temperaturas. (a) Perfil do parâmetro de ordem orientacional para cada camada do filme, $\eta(i)$ vs i , em: (I) $T = 0.2237V_0/k_B$ (linha sólida) e (II) $T = 0.2238V_0/k_B$ (linha tracejada). (b) Perfil do parâmetro de ordem translacional para cada camada do filme, $\sigma(i)$ vs i , em (I) $T = 0.2237V_0/k_B$ (linha sólida) e (II) $T = 0.2238V_0/k_B$ (linha tracejada). Onde utilizamos $\alpha = 1.25$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 3.0$. Note que, para $\alpha = 1.25$, a discontinuidade nos parâmetros de ordem na transição é mais acentuada.*

profundas nos perfis dos parâmetros de ordem para temperaturas próximas da temperatura crítica.

Na Figura (4.4), onde foi utilizado: $\alpha = 1.05$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 0.25$, apresentamos mais uma vez os perfis dos parâmetros de ordem nemática e esmética para dois valores distintos da temperatura do filme.

Conforme esperado devido ao ancoramento superficial fraco ($W_0/V_0 = 0.25$),

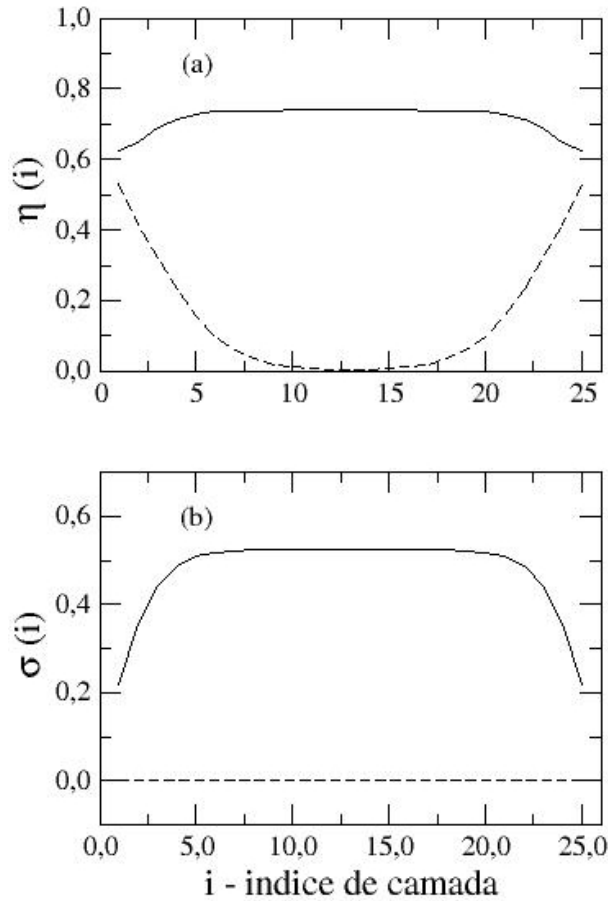


Figura 4.4: Perfis dos parâmetros de ordem para diferentes temperaturas no regime de ancoramento superficial fraco. **(a)** Perfil do parâmetro de ordem orientacional para cada camada do filme, $\eta(i)$ vs i , em: (I) $T = 0.2247V_0/k_B$ (linha sólida) e (II) $T = 0.2248V_0/k_B$ (linha tracejada). **(b)** Perfil do parâmetro de ordem translacional para cada camada do filme, $\sigma(i)$ vs i , em (I) $T = 0.2247V_0/k_B$ (linha sólida) e (II) $T = 0.2248V_0/k_B$ (linha tracejada). Onde utilizamos $\alpha = 1.25$, $N = 25$ e $W_0/V_0 = 0.25$. Note que, para $T = 0.2248V_0/k_B$, a ordem esméica se anula em todo o filme.

o valor da temperatura de transição sofre uma redução e se torna bastante próximo do valor da temperatura de transição na ausência de superfícies, T_B , obtido por McMillan. De fato, $T_c(N = 25) = 0.2248V_0/k_B$ e $T_B = 0.22482V_0/k_B$.

Uma modificação substancial consiste no fato de que, agora, para $T < T_c$, as camadas superficiais são menos ordenadas do que as camadas do interior do filme e,

como consequência, os perfis dos parâmetros de ordem apresentam uma concavidade negativa. Por outro lado, ligeiramente acima da temperatura crítica, o parâmetro de ordem nemática apresenta uma concavidade positiva que é resultado do alinhamento homeotrópico induzido por W_0 .

Porém, desta vez, o ancoramento superficial não é forte o suficiente para estabilizar a ordem esmética e podemos notar que o parâmetro de ordem translacional se anula em todas as camadas quando $T = T_c(N = 25)$, de acordo com a parte (b) da Figura (4.4).

Os efeitos de superfícies podem provocar uma mudança significativa do diagrama de fase de um composto líquido-cristalino, especialmente em filmes finos. De um modo particular, uma transição esmética-isotrópica pode dar lugar a transição esmética-nemática em filmes finos fortemente ancorados ($W_0/V_0 \gg 1$).

Para estudar como a temperatura de transição, $T_c(N)$, depende do ancoramento superficial W_0 e do parâmetro α , apresentamos, na Figura (4.5), $T_c(N)$ em função de W_0 para diferentes valores da espessura, N , do filme. Mostramos os resultados para dois valores significativos da parâmetro α , a saber: $\alpha = 1.05$ e $\alpha = 1.25$.

Podemos notar que $T_c(N)$ cresce monotonicamente quando o valor do ancoramento superficial é aumentado, apresentando um valor finito no limite que $W_0/V_0 \rightarrow \infty$. Vale salientar que, como o ancoramento superficial atua apenas nas camadas mais externas, ou seja, esse efeito não é transferido eficientemente para o centro do filme, o valor de $T_c(N)$ aproxima-se do valor da temperatura de transição da porção central do filme, T_B , quando a espessura do filme aumenta.

Contudo, existe um valor característico do ancoramento superficial, W_0^* , que delimita dois regimes qualitativamente bem distintos. Tal valor característico ocorre quando $W_0/V_0 \simeq 0.25$ e parece não depender de α .

Acima de W_0^* , ou seja, no regime de ancoramento superficial forte, a tempera-

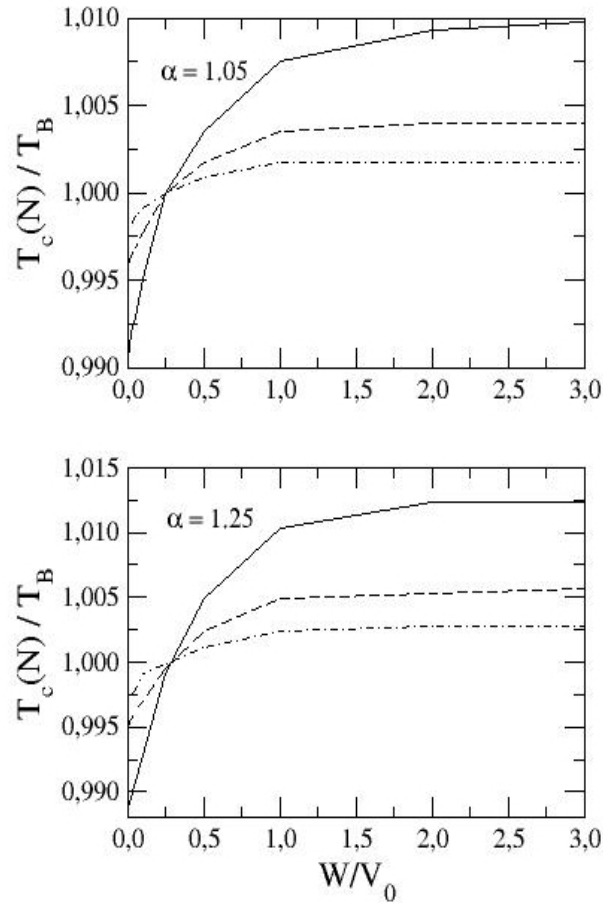


Figura 4.5: Temperatura de transição $T_c(N)$ em função do ancoramento superficial para diferentes valores da espessura do filme. Apresentamos os resultados obtidos para: **(a)** $\alpha = 1.05$ e **(b)** $\alpha = 1.25$. Utilizamos: $N = 25$ (linha sólida), $N = 50$ (linha tracejada) e $N = 100$ (linha pontilhada-tracejada). Note que no valor característico do ancoramento superficial, a temperatura de transição, $T_c(N)$, torna-se igual a temperatura de transição na ausência de superfícies, T_B , independentemente da espessura do filme.

tura de transição diminui com o aumento da espessura do filme. Nos nossos cálculos numéricos utilizamos: $N = 25$, $N = 50$ e $N = 100$. Além do mais, é neste cenário de ancoramento forte que é possível detectar o fenômeno das transições por redução de camadas, visto que somente nesse regime notamos o derretimento exclusivo da porção central do filme, haja visto que as camadas interiores derretem quando sujeitas a uma temperatura bem inferior do que àquela da superfície. Desta maneira,

tal processo resulta no surgimento de um filme esmético de menor espessura, sendo repetido até o derretimento total da estrutura em camadas.

No regime de ancoramento superficial fraco, ou seja, $W_0 < W_0^*$, observamos que $T_c(N)$ cresce a medida que a espessura aumenta. Neste caso, em geral, o filme derrete completamente, impossibilitando a observação da transição por redução de camadas, conforme já ressaltado na Figura (4.4).

O ancoramento característico, W_0^* , representa a situação física na qual o ordenamento induzido pela superfície e os efeitos de espessura finita são perfeitamente balanceados, resultando numa temperatura de transição independente da espessura do filme. Embora a temperatura de transição apresente uma dependência mais acentuada com a espessura do filme quando o valor do parâmetro α é aumentado, W_0^* é praticamente independente de α .

4.3 Transição por Redução de Camadas

No limite de ancoramento superficial forte, nossos resultados podem ser interpretados no contexto das transições por redução de camadas. Quando a temperatura excede $T_c(N)$, as camadas internas do filme sofrem uma transição esmética-isotrópica descontínua.

Desta forma, a transição por redução de camadas em filmes livremente suspensos se caracteriza pela redução gradativa do número de camadas do filme com o aumento da temperatura. Um acréscimo adicional na temperatura faz-se necessário para derreter as camadas mais externas. Portanto, a espessura do filme apresentará uma sequência de transição por redução de camadas até que seja atingida uma temperatura alta o suficiente para derreter todo o filme.

Experimentalmente, observou-se que a dependência do número de camadas com a temperatura segue uma relação de lei de potência do tipo:

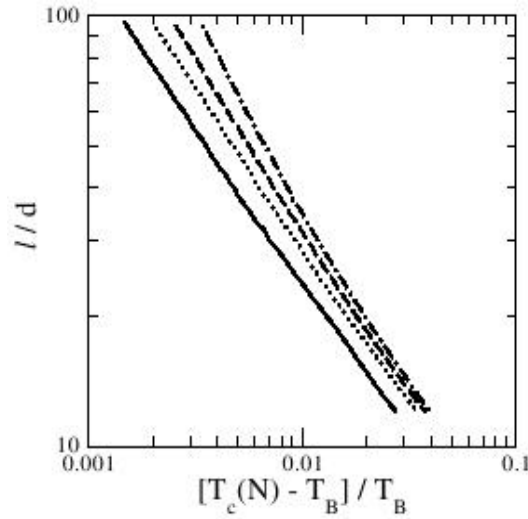


Figura 4.6: Dependência da temperatura da transição por redução de camadas para diferentes valores do parâmetro α : $\alpha = 1.05$ (linha sólida), $\alpha = 1.25$ (linha pontilhada), $\alpha = 1.5$ (linha tracejada) e $\alpha = 2$ (linha pontilhada-tracejada). Usamos $W_0/V_0 = 3$ e $N = 25$. Notamos que o expoente ν varia continuamente ao longo da transição por redução de camadas, dependendo significativamente do parâmetro α

$$N = N_0 \left[\frac{T_c(N) - T_B}{T_B} \right]^{-\nu}. \quad (4.1)$$

onde N_0 é um parâmetro ajustável. Resultados experimentais mostram que ν varia de substância para substância, no intervalo $0.61 < \nu < 0.82$.

Na Figura (4.6), onde utilizamos: $W_0/V_0 = 3$ e $N = 25$, mostramos a espessura do filme em função da temperatura reduzida $t = [T_c(N) - T_B]/T_B$, para diferentes valores do parâmetro α . O valor do expoente ν , que é dado pela inclinação da linha de transição na escala log-log, apresenta uma variação, diminuindo ao longo da transição. O intervalo de valores para o expoente que governa a transição depende do parâmetro α . De fato, percebemos que o valor médio do expoente ν aumenta com α , haja visto que se requer mais energia térmica para destruir a ordem esmética para valores grandes de α .

Na Tabela (4.1), mostramos os intervalos de valores obtidos para o expoente

α	$k_B T_B / V_0$	ν
1.05	0.22482	0.72 ± 0.04
1.25	0.24085	0.74 ± 0.04
1.50	0.26248	0.78 ± 0.04
2.00	0.30784	0.86 ± 0.06

Tabela 4.1: A temperatura de transição na ausência de superfícies T_B e a média do expoente ν que caracteriza a transição por redução de camadas para diferentes valores do parâmetro α . As barras de erro correspondem à pequena variação do expoente ao longo da linha de transição no intervalo de espessura do filme mostrado na Figura (4.5).

ν a partir da Figura (4.6). A variação do expoente ν com o parâmetro α apresenta bom acordo com os dados experimentais, os quais apresentamos na Tabela (4.3).

Além do mais, vale ressaltar que quando um filme de espessura $l = Nd$ apresenta $\eta_i = \sigma_i = 0$ nas camadas centrais do filme para $T = T_c(N)$, reduzimos gradativamente a espessura do mesmo até que: (i) obtemos $\eta_i \neq 0$ e $\sigma_i \neq 0$ nas camadas centrais para esta nova espessura e (ii) a energia livre de Helmholtz do novo filme seja menor do que a do filme original, de sorte que o novo estado seja um estado de equilíbrio do sistema.

Conforme visto na Figura (4.6), o expoente ν apresentado não é constante ao longo da linha de transição, variando continuamente entre ν_- (para filmes finos) e ν_+ (para filmes espessos). Na Tabela (4.2), temos os valores de ν_- e ν_+ obtidos para os valores do parâmetro α apresentados na Figura (4.6). Como já visto, os valores encontrados para ν são compatíveis com os valores experimentais. A variação do

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 4.2: Dependência dos expoentes de transição ν_- e ν_+ para os valores do parâmetro α apresentados na Figura (4.5).

expoente ao longo da linha de transição está associada com pelo menos dois fatores: um é a geometria do composto - representada pelo parâmetro α e o outro corresponde a faixa de espessura do filme na qual o fenômeno é observado. Tais fatores ressaltam a dependência de ν com os parâmetros α e N . Esse resultado está compatível com recentes estudos baseados na teoria de Landau para a transição por redução de camadas [60].

Os resultados que apresentamos neste capítulo mostram que os efeitos de ancoramento superficial são de grande relevância nas transições de fase esmética-isotrópica em filmes de cristal líquido livremente suspensos. Em particular, espera-se que o diagrama de fases obtido por McMillan sofra modificações, especialmente para filmes de pequena espessura. Da mesma forma, tais resultados sugerem que a descrição de campo médio apresentada contém os ingredientes essenciais requeridos para entendermos os mecanismos físicos que levam a uma transição por redução de camadas. Além do mais, o modelo pode prover uma descrição quantitativa para a relação entre a temperatura de transição e a espessura do filme.

Compound	Thinning Transition	ν
54COOBC [27] ^a	first-order SmA-I	0.52
F3MOCPF6H50B [29]	first-order SmA-I	0.61 ± 0.04
H8F(4,2,1)MOPP [28]	first-order SmA-I	0.70 ± 0.04
H10F5MOPP [24]	first-order SmA-I	0.74 ± 0.02
8CB [30]	weak first-order SmA-N	0.69 ± 0.05
5O.6 [28] ^b	weak first-order SmA-N	0.82
7AB [25]	second-order SmA-N	0.68 ± 0.03

Tabela 4.3: Valores experimentais do expoente ν que caracteriza a transição por redução de camadas. O intervalo destes valores experimentais é compatível com os valores que encontramos com uma abordagem de campo médio, apresentado na Tabela (4.1). (a) Este composto apresenta uma transição por redução de camadas irregular e o expoente obtido tem pouca confiança. (b) Nestes compostos, a transição por redução de camadas não foi observada em experimentos com filmes com diâmetros maiores que 3mm e as margens de erro não foram apresentadas.

Cabe ainda lembrar que utilizamos um ancoramento superficial de curto alcance. Desta forma, efeitos de superfície mais realísticos, como por exemplo a introdução de um ancoramento superficial de longo alcance, podem conduzir a novos resultados.

Capítulo 5

Conclusões

Investigamos os efeitos de um ancoramento superficial homeotrópico bem como os efeitos devidos a espessura finita em filmes esméticos livremente suspensos durante uma transição de fase esmético-isotrópica. Usando um modelo de McMillan estendido [15], calculamos o perfil dos parâmetros de ordem nemático e esmético. Resolvendo as equações de auto-consistência dos parâmetros de ordem e selecionando a solução correspondente ao mínimo global da energia livre de Helmholtz, observamos que existe um valor característico do ancoramento superficial que delimita dos regimes bem distintos de ancoramentos forte e fraco. Quando sujeito a um ancoramento fraco, as camadas superficiais são menos ordenadas que as camadas internas e a temperatura de transição de filmes com um número finito de camadas é inferior à temperatura de transição da porção central do filme T_B . Esta transição corresponde a anulação da ordem esmética (derretimento das camadas) ao longo de todo o filme. No regime de ancoramento superficial forte, a ordem esmética permanece estável acima da temperatura de transição da porção central do filme e as camadas superficiais mantêm-se mais ordenadas que as camadas interiores. Observamos também que a temperatura de transição, $T_c(N)$, apresenta uma dependência monotônica com o valor do ancoramento superficial. Além do mais, $T_c(N)$ converge

para uma constante no limite que $W_0/V_0 \rightarrow \infty$, devido ao fato de que o comprimento de penetração do ancoramento superficial permanece finito em uma transição de primeira ordem.

Tendo-se um ancoramento forte, a transição esmética-isotrópica corresponde ao derretimento da ordem esmética apenas nas camadas centrais. Este é o cenário típico da transição por redução de camadas experimentalmente observado em uma série de compostos. Após derreter, as camadas são expelidas. As camadas ordenadas restantes formam um filme esmético mais fino que permanece estável até se atingir uma nova temperatura, suficientemente alta, capaz de promover um novo derretimento. Este processo continua através de uma seqüência de transições por redução de camadas até que todo o filme seja derretido.

Dentro da aproximação de campo médio proposta, podemos reproduzir a relação típica observada experimentalmente entre a espessura do filme e a temperatura de transição por redução de camadas. Mostramos que a espessura do filme segue uma lei de potência com a temperatura reduzida. O expoente ν que rege a lei de potência apresenta uma fraca dependência com o parâmetro α que, por sua vez, está relacionado com o comprimento da cadeia alkyl da molécula de cristal líquido [12]. O intervalo de valores que obtemos para ν através da nossa análise de campo médio é compatível com os valores experimentais publicados para a transição por redução de camadas em diversos compostos. Portanto, nossos resultados sugerem que a transição por redução de camadas pode ser qualitativa e quantitativamente descrita com o uso das ferramentas da teoria de campo médio.

Referências Bibliográficas

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost - *The Physics of Liquid Crystals*. 2.ed., Oxford Science Publications, 1995.
- [2] F. Reintzer - *Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins*. Monatsh. Chem. **9**, 421 (1888).
- [3] F. Reintzer - *Contributions to the knowledge of cholesterol*. Liq. Cryst. **5**, 7, (1989). Tradução para o inglês da referência [2].
- [4] I. W. Stewart - *The Static and Dynamics Continuum Theory of Liquid Crystals*. Taylor and Francis, (2004).
- [5] E. G. Virga - *Variational Theories for Liquid Crystals*. Chapman and Hall, (1994).
- [6] M. Warner and E. M. Terentjev - *Liquid Crystal elastomers*. Oxford Science Publications, (2003).
- [7] A. M. F. Neto and S. R. A. Salinas - *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 2005.
- [8] S. Chandrasekhar - *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1992.
- [9] G. Barbero and L. R. Evangelista - *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. Taylor and Francis, 2006.

-
- [10] S. Kumar - *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 2001.
- [11] I. N. de Oliveira - *Flutuações Térmicas e Efeito Casimir em Filmes de Cristais Líquidos Livrementemente Suspensos na Fase Esmética-A*. TESE DE MESTRADO, Instituto de Física-UFAL, 2003.
- [12] W. L. McMillan - *Simple Molecular Model for the smectic A Phase of Liquid Crystals*. Physical Review A **4**, 1238 (1971).
- [13] I. N. de Oliveira and M. L. Lyra - *Fluctuation-induced interaction in smectic films under an ordering external field*. Physica A **344**, 595 (2004).
- [14] I. N. de Oliveira, M. L. Lyra and L. V. Mirantsev - *Temperature dependence of the Casimir-like force in free-standing smectic films*. Physical Review E **73**, 041703 (2006).
- [15] L. V. Mirantsev - *Theoretical description of layer-thinning transitions in free-standing smectic-A films*. Physics Letters A **205**, 412 (1995).
- [16] L. V. Mirantsev - *Influence of external field of layer-thinning transitions in free-standing smectic-A films*. Physical Review E **55**, 4816 (1997).
- [17] S. Pankratz, P. M. Johnson, H. T. Nguyen and C. C. Huang - *Experimental characterization of layer thinning transitions*. Physical Review E **58**, R2721 (1998).
- [18] H. E. Stanley - *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press, 1971.
- [19] J. M. Yeomans - *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, 1991.
- [20] S. R. A. Salinas - *Introduction to Statistical Physics*. Springer, 2000.

-
- [21] K. Huang - *Statistical Mechanics*. Wiley, 1987.
- [22] K. Huang - *Introduction to Statistical Physics*. CRC Press, 2001.
- [23] I. Khoo and S. Wu - *Introduction to Statistical Physics*. CRC Press, 2001.
- [24] T. Stoede, P. Mach and C. C. Huang - *Unusual Layer-Thinning Transition Observed near the Smectic-A-Isotropic Transition in Free-Standing Liquid-Crystal Films*. *Physical Review Letters* **73**, 1384 (1994).
- [25] A. A. Sonin - *The Surface Physics of Liquid Crystals*. Gordon and Breach Publishers, 1995.
- [26] P. M. Johnson, P. Mach, E. D. Wedell, F. Lintgen, M. Neubert and C. C. Huang - *Layer thinning transition above the bulk smectic-A-Isotropic transition in free-standing liquid-crystal films*. *Physical Review E* **55**, 4386 (1996).
- [27] E. I. Demikhov, V. K. Dolganov and K. P. Meletov - *Step-by-step thinning of free-standing films above the smectic-A-nematic phase transition*. *Physical Review E* **52**, R1285 (1995).
- [28] E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord and W. H. de Jeu - *Thinning transitions and fluctuations of freely suspended smectic-A films as studied by specular and diffuse X-ray scattering*. *Physica B* **248**, 191 (1998).
- [29] Y. Marinez-Ratón, A. M. Somoza, L. Mederos and D. E. Sullivan - *Surface-enhanced ordering and layer-thinning transitions in freely suspended smectic-A films*. *Physical Review E* **55**, 2030 (1996).

- [30] S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst and C. C. Huang - *Thinning transitions in free-standing liquid-crystal films as the successive formation of dislocation loops*. Physical Review E **60**, R2456 (1999).
- [31] F. Picano, P. Oswald and E. Kats - *Disjointing pressure and thinning transitions in smectic-A liquid crystal films*. Physical Review E **63**, 021705 (2001).
- [32] B. M. Ocko, A. Braslau and P. S. Pershan - *Quantized Layer Growth at Liquid-Crystal Surfaces*. Physical Review Letters **57**, 94 (1986).
- [33] P. K. Mukherjee and S. J. Rzoska - *Pressure effect on the smectic-A-isotropic phase transition*. Physical Review E **65**, 051705 (2002).
- [34] L. V. Mirantsev - *The smectic A-phase induced by a surface in nematic liquid crystal*. Physics Letters A **218**, 319 (1996).
- [35] B. Nandi, A. Bandyopadhyay, T. R. Bose, J. Saha and M. Saha - *A monte Carlo study of smectic-nematic-isotropic phase transitions*. Physics Letters A **161**, 369 (1991).
- [36] V. K. Dolganov, E. I. Demikhov, R. Fouret and C. Gors - *Free-standing films above the bulk smectic-nematic-isotropic transitions*. Physics Letters **242** (1996).
- [37] C. W. Garland and G. Nounesis - *Critical behavior at nematic-smectic-A phase transitions*. Physical Review E **49**, 2964 (1994).
- [38] F. D. Gunstone and F. A. Norris - *Lipids and Foods*. Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [39] G. H. Brown and J. J. Wolken - *Liquid Crystals and Biological Structures*. Academic Press, New York, 1979.

-
- [40] INPI (1988). Brazil. **PI.8.801.918**, April 15.
- [41] INPI (2000). Brazil. **PI.9.903.473-5**, August 13.
- [42] J. N. Israelachvili - *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, London, 1992.
- [43] A. W. Adamson - *Physical Chemistry of Surfaces*. Willey, New York, 1976.
- [44] L. M. Blinov - *Electro-Optical and Magneto-Optical Properties of Liquid Crystals*. Willey, Chichester, 1983.
- [45] L. M. Blinov and V. G. Chigrinov - *Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials*. Springer-Verlag, New York, 1984.
- [46] W. H. de Jeu - *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, London, 1980.
- [47] G. W. Gray and J. W. Goodby - *Smectic liquid crystals: textures and structures*. Heiden and Sons, 1984.
- [48] J. Meunier, D. Langevin and N. Boccaro - *The physics of amphiphilic layers*. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [49] Hsuan-Yi Chen and D. Jasnow - *Layer dynamics of freely standing smectic-A*. Phys. Rev. E **61**, 493 (2000).
- [50] P. J. Collings and M. Hird - *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor and Francis, London, 1997.
- [51] H. Keller - *History of Liquid Crystals*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **21** 1-48 (1973).
- [52] H. Keller and P. M. Knoll - *Some pictures of the history of liquid crystals*. Liq. Cryst. **21**, 19 (1989).

- [53] B. Jerome - *Surface effects and anchoring in liquid crystals*. Rep. Prog. Phys. **54**, 391 (1991).
- [54] O. Lehmann - *Über fließende Krystalle*. Zeitschrift für Chemie **4**, 462 (1889).
- [55] D. Vorländer - *Eingluß der molekularen Gestalt den krystallinisch-flüssigen Zustand*. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **40**, 1970 (1907).
- [56] G. Friedel - *Les états mésomorphes de la matière*. Ann. Phys. (Paris) **18**, 273 (1922).
- [57] L. Gattermann and A. Ritschke - *Über Azoxyphrroläther*. Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 1738 (1890).
- [58] H. Keller and B. Scheurle - *A Liquid-crystalline (Nematic) Phase with a Particularly Low Solidification Point*. Angew. Chem. Internat. Edit., **8**, 884 (1969).
- [59] G. W. Gray, K. J. Harrison and J. A. Nash - *New Family of Nematic Liquid Crystals for Displays*. Electronics Letters **9**, 130 (1973).
- [60] D.E. Sullivan and A.N. Shalaginov, Phys. Rev. E **70**, 011707 (2004).
- [61] P. J. Collings - *Liquid Crystals: Nature's Delicate Phase of Matter*. Adam Hilger, Bristol, 1990.

Capítulo 6

Apêndice A: Artigo Publicado em
Periódico Internacional com
Árbitro - *Physical Review E*, 77,
011704 (2008)

Homeotropic surface anchoring and the layer-thinning transition in free-standing filmsA. A. Canabarro¹, I.N. de Oliveira^{1,2} and M.L. Lyra¹¹*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil*²*Instituto de Física, Universidade de São Paulo 05315-970 São-Paulo-SP, Brazil*

(Dated: October 25, 2007)

In this work, we investigate the interplay between surface anchoring and finite-size effects on the smectic-isotropic transition in free-standing smectic films. Using an extended McMillan model, we study how a homeotropic anchoring stabilizes the smectic order above the bulk transition temperature. In particular, we determine how 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 found that the thickness dependence of the transition temperature can be well represented by a power-law relation. The power-law exponent exhibits a weak dependence on the range of film thicknesses, as well as on the molecular alkyl tail length. Our results reproduce the main experimental findings concerning the layer-thinning transitions in free-standing smectic films.

PACS numbers: 61.30.Hn, 64.70.Md, 61.30.Hn, 68.35.Md

I. INTRODUCTION

Free-standing smectic films present unusual physical properties which are associated with the interplay of surface and finite-size effects [1, 2]. In particular, it has been observed that the surface anchoring can stabilize the smectic order well above the bulk transition temperature [3, 4]. As a result, a great variety of phenomena can be observed in thin smectic films such as wetting transitions [5–7], specific heat anomalies [8, 9] and the thickness dependence of the transition temperature [10, 11]. As the film thickness may vary from a few nanometers to several micrometers, free-standing films constitute an ideal setup to investigate the crossover from two-dimensional (2D) to three-dimensional behavior (3D).

Wetting phenomenon is a prominent example where liquid-crystalline surface order exceeds the bulk temperature range, being extensively studied close to nematic-smectic-A and isotropic-smectic-A phase transitions [5–7, 12–14]. Employing X-ray reflectivity [5, 7] and optical ellipsometry [15, 16] techniques on samples of different homologous series (*n*CB, *n*OCB and \bar{n} .O.6), recent studies have demonstrated that the smectic wetting behavior depends on the alkyl chain length of the liquid crystal compounds. More specifically, it was observed that discrete layering transitions occur in compounds with long alkyl chains while continuous smectic ordering seems to be favored by the short ones [7, 15]. Theoretical and experimental works have demonstrated that the surface anchoring potential plays an important role on the layering and continuous wetting scenarios [12, 14, 17]. In particular, it was predicted that an enhancement on the surface anchoring can drive a crossover from partial to complete wetting at the isotropic-smectic-A transition [13]. Contrasting with the logarithmic divergence of the nematic surface layer at the nematic-isotropic transition [18], the complete wetting of the smectic-A phase is characterized by a power-law divergence of the smectic surface phase thickness as the bulk transition temperature

is approached [15, 19]. This indicates that the long-range nature of surface-surface interactions are relevant in this phenomenon [20–23].

Another interesting and unusual surface-induced phenomenon in free-standing films has attracted a great experimental and theoretical interest. Such phenomenon is known as layer-thinning transition. It has been observed in different compounds [24–30] and consists in a step-wise reduction of the film thickness as the temperature is raised above of the bulk transition temperature. X-ray scattering [25] and optical reflectivity [31] measurements have shown that the film thickness reduction is associated with the enhancement of smectic fluctuations in the central layers and the spontaneous formation of dislocation loops. So far, layer thinning transitions may be described by a simple power-law expression $N(t) \propto t^{-\nu}$, where N is the number of layers and t is the reduced temperature [24]. For different compounds, it was observed that the exponent ν assumes values in the range $0.52 < \nu < 0.82$ [24–30].

Different theories have been used to obtain a qualitative description of the layer-thinning transition [31–34]. Using an extension of the McMillan model [35], Mirantsev proposed that the layer thinning proceeds by the melting of interior layers of the film which squeeze out to the meniscus [33]. For thin films ($N < 13$), this model provides a temperature dependence for the thinning transitions which is in good agreement with the experimental data [24, 33]. However, it was reported that the theoretical thinning temperatures were much larger than the experimental values. As a consequence, the asymptotic behavior for thick films approaches to the Kelvin law, with $N \propto t^{-1}$, in disagreement with experimental data. Recently, it was proposed a dislocation model to explain the mechanism of the layer-thinning [31]. In this model, the temperature dependence of the film thickness is obtained from the mean-field divergence of the correlation length ξ . Nevertheless, the layer thinning transitions were also observed in compounds which exhibit a strong first-order

smectic-isotropic transition [36, 37]. In this case, the correlation length is expected to stay finite at the transition temperature, even in film under a strong surface anchoring [12].

In this work, we investigate the effects of surface anchoring and finite thickness on the isotropic-smectic-A phase transition in free standing smectic films. Using an extended McMillan model, we will compute the local nematic and smectic order parameter profiles for films under different strengths of the surface anchoring. The equilibrium profile will be considered to be the one satisfying the self-consistent relations for the nematic and smectic order parameters which is the global minimum of the Helmholtz free-energy. We will be particularly interested in analyzing the transition temperature dependence on the surface anchoring and film thickness. In the context of the layer-thinning transition, we will show that our results are in good agreement with the experimentally proposed power-law relation. The characteristic exponent is also found to slightly depend on the model parameter representing the influence of the molecular structure.

II. EXTENDED MCMILLAN MODEL

A free-standing smectic film consists of a stack of smectic layers confined by a surrounding gas [38]. The film can be considered as a smectic monodomain once that the surface interaction induces the molecular alignment to be normal to the layer plane [39]. In a mean-field approach for a film with N discrete layers, the effective potential within the i -th smectic layer can be written as [33]

$$\begin{aligned}
 V_1(z_1, \theta_1) &= -\frac{V_0}{3} [s_1 + s_2 + 3W_0/V_0 \\
 &\quad + \alpha \cos(2\pi z_1/d) (\sigma_1 + \sigma_2)] P_2(\cos \theta_1), \quad (1) \\
 V_i(z_i, \theta_i) &= -\frac{V_0}{3} \left[\sum_{i-1}^{i+1} s_i \right. \\
 &\quad \left. + \alpha \cos(2\pi z_i/d) \left(\sum_{i-1}^{i+1} \sigma_i \right) \right] P_2(\cos \theta_i), \quad (2) \\
 V_N(z_N, \theta_N) &= -\frac{V_0}{3} [s_N + s_{N-1} + 3W_0/V_0 \\
 &\quad + \alpha \cos(2\pi z_N/d) (\sigma_N + \sigma_{N-1})] P_2(\cos \theta_N) \quad (3)
 \end{aligned}$$

Here, $P_2(\cos \theta_i)$ is the second-order Legendre polynomial with θ_i being the angle in the i -th layer between the long axis of the molecule and the z direction. s_i and σ_i are the orientational and translational order parameters in the i -th layer, respectively. V_0 is a parameter of the microscopic model [35] that determines the scale of the nematic-isotropic transition temperature. The parameter α is related to the length of alkyl chains of calamitic molecules through the relation $\alpha = 2exp[-(\pi r_0/d)^2]$,

where r_0 is a characteristic length associated with the length of the molecular rigid section and d is the smectic layer spacing. The parameter W_0 corresponds to the strength of the surface anchoring which is assumed to be short ranged. In particular, W_0 couples with orientational order and represents the surface-induced homeotropic alignment of the director.

The local order parameters s_i and σ_i satisfy the self-consistent equations

$$s_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_i \quad (4)$$

and

$$\sigma_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \cos(2\pi z_i/d) \rangle_i, \quad (5)$$

where the thermodynamical averages are computed from the one particle distribution function in the i -th smectic layer

$$f_i(z_i, \theta_i) \propto \exp[-V_i/k_B T] \quad (6)$$

Here, k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature. The order parameter profiles that are solutions of the self-consistent equations (4) and (5) extreme the total Helmholtz free-energy which is formally defined as

$$F = \sum_{i=1}^N F_i \quad (7)$$

where

$$\begin{aligned}
 F_1 &= n_0 V_0 \left[\frac{1}{6} s_1 (s_1 + s_2) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_0^1 d(\cos \theta) f_1(z, \cos \theta) \right) \right] \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_i &= n_0 V_0 \left[\frac{1}{6} s_i \left(\sum_{i-1}^{i+1} s_i \right) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_i \left(\sum_{i-1}^{i+1} \sigma_i \right) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_{(i-1)d}^{id} dz \int_0^1 d(\cos \theta) f_i(z, \cos \theta) \right) \right] \quad (9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_N &= n_0 V_0 \left[\frac{1}{6} s_N (s_{N-1} + s_N) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_N (\sigma_{N-1} + \sigma_N) \right. \\
 &\quad \left. - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^d dz \int_{(N-1)d}^{Nd} d(\cos \theta) f_N(z, \cos \theta) \right) \right] \quad (10)
 \end{aligned}$$

Here, n_0 is the number of particles in the smectic layers which is assumed to be constant. From this model, we can obtain the profile of the order parameters for different model parameters. According to the McMillan

theory [35], different phase transitions can be observed for typical values of the parameter α . In particular, this model predicts a first-order smectic-isotropic transition for $\alpha \geq 0.98$. In the extended model, it is expected that a strong surface anchoring modifies the McMillan phase diagram, specially in very thin films. On the other hand, the main features of the phase-diagram should be unaffected when the film thickness l is much greater than surface penetration length δ [14]. More specifically, the internal layers of the film should present a similar McMillan phase diagram when $l \gg 2\delta$.

III. THE SMECTIC-ISOTROPIC TRANSITION

A. Melting point and order parameter profiles

In order to investigate the surface anchoring and finite-size effects on the smectic-isotropic phase transition in free-standing films, we consider the case where $l \gg 2\delta$ and $\alpha > 0.98$. The profile of the order parameters in a film with N layers can be numerically obtained by solving the set of $2N$ self-consistent equations (4-5). In this regime, one has a bulk first-order smectic-isotropic transition. In the vicinity of the transition temperature, the self-consistent equations develop three solutions with distinct order parameter profiles, as usual at first-order transitions. One of them corresponds to a global minimum of the free-energy and represents the true thermodynamic equilibrium state. A second solution is a local minimum of the free-energy, thus being a metastable state that can be reached only through overheating or supercooling processes. The third solution corresponds to an unstable state at which the free-energy has a local maximum.

In Ref.[33], the layer-thinning transition was considered to occur at the temperature in which the set of self-consistent equations loses the solution with non-vanishing smectic order on all layers of a N -layers film. At this point, the film was assumed to thin to the $(N-n)$ -layers state having a lower free-energy. Based on this mechanism, it was possible to reproduce the power-law temperature dependence of the film thickness only in the regime of very thin films. A strong deviation from the power-law relation was reported to appear for films with $N > 10$ whose origin was conjectured to be related to the use of a mean-field approximation to describe the layer-thinning transition. In what follows, we will show that the procedure used in Ref.[33] overestimated the layer-thinning transition temperature. Actually, a smectic N -layer film becomes metastable at a lower temperature. We will take the temperature at which the smectic film becomes metastable as the transition point to the true equilibrium state corresponding to a thinner film. Within this scenario, the results derived from the extended McMillan mean-field model introduced in Ref.[33] will be shown to display a very good agreement with the experimental findings for a wide range of film thicknesses. Such mean-field prescription will also be shown to be able

to reproduce the experimentally observed fact that the layer-thinning exponent ν is not unique, which is consistent with a previous phenomenological approach based in the Landau-de Gennes theory[40]. Further, we will report the dependence of the transition temperature on the anchoring energy to reveal the existence of a characteristic surface anchoring strength below which no layer-thinning transition can occur.

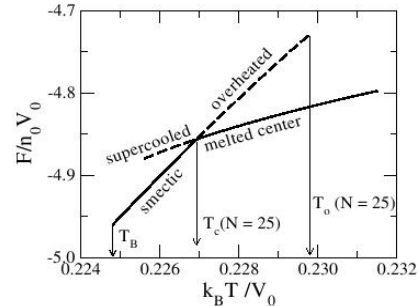


FIG. 1: Helmholtz free-energy as a function of temperature for the solutions of the self-consistent equations which are locally stable. The model parameters are $N = 25$, $W_0 = 3.0 V_0$ and $\alpha = 1.05$. The bulk transition temperature is $T_B = 0.22482 V_0/k_B$. In the vicinity of the transition temperature $T_c(N = 25) = 0.22695 V_0/k_B$, one can observe the existence of supercooled and overheated solutions (dashed lines). The overheated solution disappears for temperatures above $T_o = 0.2298 V_0/k_B$. The solid lines represent the equilibrium states.

Comparing the Helmholtz free-energy of the two locally stable solutions, we can determine the order parameter profiles that corresponds to the true equilibrium state of the system. In Fig. 1, we show the Helmholtz free-energy as a function of temperature for such solutions of the set of self-consistent equations. The model parameters used were $N = 25$, $W_0 = 3.0 V_0$ and $\alpha = 1.05$, for which the bulk transition temperature is $T_B = 0.22482 V_0/k_B$. For low enough temperatures, the self-consistent equations have a single solution, with the nematic and smectic order parameters being non-null along the film, a typical scenario of the smectic phase. In the high temperature regime, one also has a unique solution. Such solution has vanishing order parameters near the film center, i.e., the smectic order has been melted at the central layers. At intermediate temperatures, both kinds of solutions are locally stable. The temperature at which they have the same free-energy defines the transition temperature at which the smectic order starts to melt at the film center. Defining the transition temperature $T_c(N)$ for a film with N layers, we obtain $T_c(N = 25) = 0.22695 V_0/k_B$ for the model parameters above mentioned. This value is well below to the value $T_c(N = 25) = 0.2298 V_0/k_B$ previously reported by Miantsev [33]. Above $T_c(N = 25)$, we observe that the solution with a non-null smectic order at the center of

the film corresponds to an overheated smectic phase. In fact, $T = 0.2298 V_0/k_B$ represents the temperature at which the overheated solution disappears.

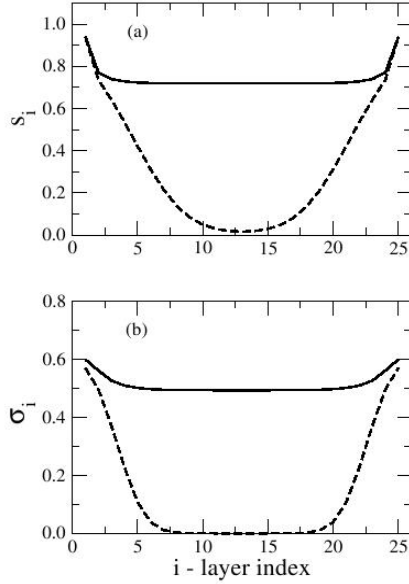


FIG. 2: Profiles of the (a) nematic and (b) smectic order parameters for different temperatures: $T = 0.2269 V_0/k_B$ (solid lines) and $T = 0.2270 V_0/k_B$ (dashed lines). The model parameters are the same used in Fig. 1 (strong anchoring). Notice the discontinuous transition from the state with finite order parameters to the melted state at the film center.

In Fig. 2, we present the profile of the order parameters for different values of the temperature. The model parameters are the same used in Fig. 1. At $T = 0.2269 V_0/k_B$ [slightly below $T_c(N = 25)$], the nematic and smectic order parameters are roughly uniform along the film, except at the outermost layers. Due to the strong surface anchoring, the order parameter profiles present a positive curvature where the surface layers are more ordered than the bulk ones. When $T = 0.2270 V_0/k_B$ the film center melts, which is signaled by a strong reduction of the nematic and smectic order parameters of the internal layers. In particular, we note that the nematic order parameter is nonuniform along the film, presenting a small, but finite, value in the central layers. In contrast, the smectic order parameter vanishes in the central layers.

In the regime of weak surface anchoring, we can observe profound modifications in the profile of the order parameters near the melting point, as shown in Fig.3. Here, we used $N = 25$, $W_0 = 0.25 V_0$ and $\alpha = 1.05$. Now, we can notice a reduction in $T_c(N = 25)$ which now becomes very close to the bulk transition temperature ($T_B = 0.22482 V_0/k_B$). Below $T_c(N = 25)$, the

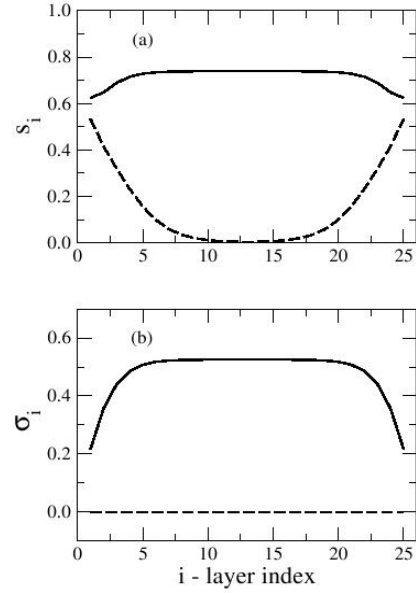


FIG. 3: Profiles of the (a) nematic and (b) smectic order parameters for different temperatures: $T = 0.2247 V_0/k_B$ (solid lines) and $T = 0.22482 V_0/k_B$ (dashed lines). The model parameters are $N = 25$, $\alpha = 1.05$ and $W_0 = 0.25 V_0$ (weak anchoring). Notice that the smectic order melts over the entire film.

profile of the nematic order parameter presents a negative curvature with surface layers being less ordered than the bulk ones. On the other hand, just after the melting point, the nematic order parameter presents a positive curvature which is associated with the homeotropic alignment induced by W_0 . In contrast, the surface anchoring is not sufficient to stabilize the smectic order which is null along the whole film. Such behavior is typical for even weaker surface anchoring, except by the fact that the melting temperature of a film with finite thickness becomes slightly below the bulk transition temperature.

In Fig. 4, we present the transition temperature $T_c(N)$ as a function of the surface anchoring for different film thicknesses. Results for two representative values of α are shown. We can notice that $T_c(N)$ increases monotonically as the surface anchoring is enhanced, presenting a finite value in the limit of $W_0/V_0 \rightarrow \infty$. It is important to stress that the surface penetration length stays finite at the smectic-isotropic transition. Therefore, $T_c(N)$ approaches to the bulk transition temperature as the thickness increases. However, there is a characteristic surface anchoring W_0^* which delimits two qualitatively distinct regimes. Above W_0^* the transition temperature decreases with increasing film thicknesses. This is typical of systems having surface enhanced order. In this case, the transition point signals the temperature at which the

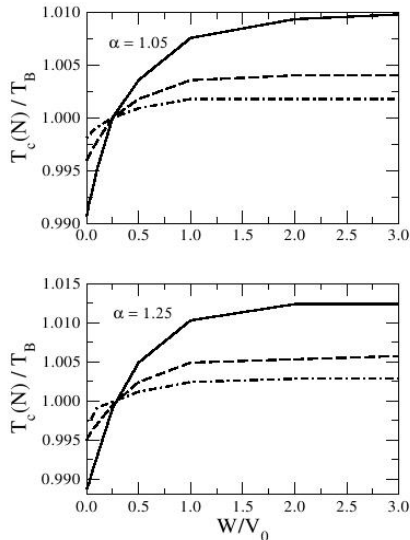


FIG. 4: Transition temperature $T_c(N)$ as function of the surface anchoring for different film thicknesses. Results for two representative values of the parameter α are shown: (a) $\alpha = 1.05$ and (b) $\alpha = 1.25$. $N = 25$ (solid line), $N = 50$ (dashed line) and $N = 100$ (dotted-dashed line). Notice the characteristic surface anchoring at which the transition temperature equals the bulk transition temperature irrespective to the film thickness.

central layers start to melt. In the limit of weak surface anchoring $W_0 < W_0^*$, we observe that $T_c(N)$ decreases as the thickness is reduced. In this case, the surface layers have a weaker nematic order than the internal ones. The transition point represents the melting of the smectic order along the entire film, leading to its rupture. The characteristic anchoring W_0^* thus represents the physical situation at which the surface induced ordering and the finite thickness effects are perfectly balanced, resulting in a thickness independent transition temperature. Although the thickness dependence of the transition temperature becomes more pronounced when the parameter α is increased, the characteristic surface anchoring $W_0^*/V_0 \simeq 0.25$ is roughly independent of α .

B. Sequence of layer-thinning transitions

In the limit of strong surface anchoring, our results can be interpreted in the context of layer thinning transitions. When the temperature exceeds $T_c(N)$, the internal layers of the film undergo a discontinuous smectic-isotropic transition. The melted internal layers are expelled to the meniscus which acts as a particle reservoir. As a result, the remaining film has its thickness reduced. After the thinning, the state at which the smectic order persists

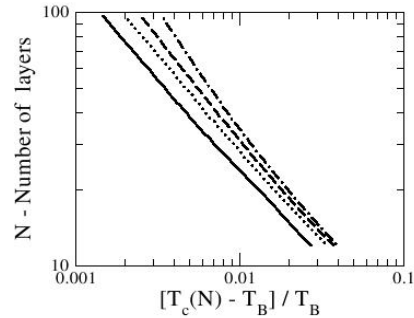


FIG. 5: Temperature dependence of the layer thinning transition for different values of the parameter α : $\alpha = 1.05$ (solid line), $\alpha = 1.25$ (dotted line), $\alpha = 1.5$ (dashed line) and $\alpha = 2.0$ (dot-dashed line). We used $W_0 = 3V_0$. We can notice that the exponent ν varies continuously along the thinning transition.

at the film center may remain as the most stable due to the predominance of the surface induced ordering in this regime. An additional temperature increase is required to promote the melt of the remaining layers. Therefore, the film thickness will present a sequence of thinning transitions up to a temperature high enough to melt the entire film.

In Fig.5, we plot the film thickness as a function of the reduced temperature $t = [T_c(N) - T_B]/T_B$, for different values of the parameter α . Our results do not follow a Kelvin law behavior for the temperature dependence of the thinning transition[33]. In fact, we observe that the data follow closely a power-law relation which is given by

$$N = N_0 \left[\frac{T_c(N) - T_B}{T_B} \right]^\nu \quad (11)$$

Here, N_0 is a fitting parameter. The exponent ν , which is given by the slope of the transition line in log-log scale, presents a small variation along the thinning transition. The slope becomes smaller as the layer-thinning transition proceeds. The range of values for the effective exponent depends on the parameter α . In particular, we observe that the average value of the exponent ν increases with α . It is important to recall that it is necessary to provide more thermal energy to destroy the smectic order for large α [35]. Table 1 resumes the range of ν obtained from Fig. 5. The variability of the exponent ν with the parameter α is in good agreement with the experimental data, which are summarized in Table 2. This result indicates that the presently used mean-field description seems to contain the essential ingredients needed to understand the physical mechanism leading to the layer-thinning transition. Further, it can provide a quantitative description for the relation between the transition temperature and the film thickness.

α	$k_B T_B / V_0$	ν
1.05	0.22482	0.72 ± 0.04
1.25	0.24085	0.74 ± 0.04
1.50	0.26248	0.78 ± 0.04
2.00	0.30784	0.86 ± 0.06

TABLE I: The bulk transition temperature T_B and the average exponent ν characterizing the layer-thinning transition for distinct values of the parameter α . The error bars account for the small variability of the exponent along the transition line in the range of film thicknesses shown in Fig. 5

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Compound	Thinning Transition	ν
54COOBC [27] ^a	first-order SmA-I	0.52
F3MOCPPF6H50B [29]	first-order SmA-I	0.61 ± 0.04
H8F(4,2,1)MOPP [28]	first-order SmA-I	0.70 ± 0.04
H10F5MOPP [24]	first-order SmA-I	0.74 ± 0.02
8CB [30]	weak first-order SmA-N	0.69 ± 0.05
5O.6 [28] ^b	weak first-order SmA-N	0.82
7AB [25]	second-order SmA-N	0.68 ± 0.03

TABLE II: Experimental values of the exponent ν characterizing the layer-thinning transition. The range of experimental values is compatible with the present mean-field results. (a) This compound presents an irregular layer thinning transition and the reported exponent has low confidence. (b) In this compound, the layer-thinning transition was not observed in experiments with film diameters larger than 3 mm[28]. The error bars in ν were not reported for these two experiments.

In conclusion, we investigated the interplay between surface anchoring and finite thickness effects on free-standing smectic film during the smectic-isotropic phase transition. Using an extended McMillan model [33], we obtained the profile of the nematic and smectic order parameters. By solving the self-consistent equations for the order parameter profiles and selecting the solution corresponding to the global minimum of the Helmholtz free-energy, we observed that there is a characteristic strength of the surface anchoring delimiting two well distinct regimes of weak and strong anchoring. At weak anchoring the surface layers are less ordered than the internal ones. The transition temperature of films with a finite number of layers is below the bulk transition temperature T_B . This transition corresponds to the melting of

the smectic order along the entire film. In the strong surface anchoring regime, the smectic order remains stable above the bulk transition temperature with the surface layers being more ordered than the internal ones. The transition temperature $T_c(N)$ presents a monotonic dependence on the surface anchoring. Nevertheless, $T_c(N)$ converges to a constant in the limit of $W_0/V_0 \rightarrow \infty$, due to the fact that the surface penetration length stays finite at a first-order transition.

At strong anchoring, the smectic-isotropic transition corresponds to the smectic order melting just at the central layers. This is the typical scenario of the layer-thinning transition experimentally found to occur in a series of compounds. After melting, the internal layers are expelled to the meniscus formed at the border of the hole over which the free-standing smectic film is spread. The ordered layers thus form a thinner smectic film that remains stable until a temperature high enough to promote further melting. This process continues through a sequence of layer-thinning transitions until the whole film is melted. Within the present mean-field approach, we have been able to reproduce the typical experimentally observed relation between the film thickness and the layer-thinning transition temperature. In particular, we showed that the film thickness has an effective power-law dependence on the temperature difference to the bulk transition temperature. The power-law exponent ν was found to present a weak dependence on the parameter α which is associated with the alkyl chain length of the liquid crystal molecule[35]. The range of values for ν that we obtained in our mean-field analysis is compatible with the values experimentally reported for the layer-thinning transition in distinct compounds. We would like to stress that the temperature dependence of the surface tension in fluorinated compounds was recently shown to be well reproduced by an extended McMillan theory[37, 41, 42]. In addition, the present work suggests that the layer-thinning transition may also be qualitatively and quantitatively well described within the scope of a mean field theory. However, some questions still remain opened such as the possible connection between the formation of dislocation loops and the discontinuous reduction of the order parameter at $T_c(N)$ [31].

Acknowledgments

We would like to thank CAPES, CNPq, Rede Nanobioestruturas and FINEP (Brazilian Research Agencies), as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency) for partial financial support.

[1] W.H de Jeu, B. I. Ostrovskii, and A. N. Shalaginov, Rev. Mod. Phys. **75**, 181 (2003).

[2] C. Barh, Int. J. Mod. Phys. B **8**, 3051 (1994).

[3] B. Jerome, Rep. Prog. Phys. **54**, 391 (1991).

- [4] S. Heinekamp, R.A. Pelcovits, E. Fontes, E.Y. Chen, R. Pindak, and R.B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1017(1984).
- [5] B. M. Ocko, A. Braslau, P. S. Pershan, J. Als-Nielsen, and M. Deutsch, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 94 (1986).
- [6] J. Als-Nielsen, F. Christensen, and P.S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1107 (1982).
- [7] R. Lucht, P. Marczuk, C. Bahr, and G.H. Findenegg, *Phys. Rev. E* **63**, 041704 (2001).
- [8] C.C. Huang, I.M. Jiang, A.J. Jin, T. Stoebe, R. Geer, and C. Dasgupta, *Phys. Rev. E* **47**, 2938 (1993).
- [9] C. Y. Chao, C.R. Lo, P.J. Wu, T.C. Pan, M. Veum, C.C. Huang, V. Surendranath, and J.T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 085507 (2002).
- [10] R. Geer, T. Stoebe, and C.C. Huang, *Phys. Rev. B* **45**, 13055 (1992).
- [11] D. Schlauf, Ch. Bahr, M. Glogarová, M. Kašpar, and V. Hamplová, *Phys. Rev. E* **59**, 6188 (1999).
- [12] A.M. Somoza, L. Mederos, and D.E. Sullivan, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3674 (1994).
- [13] A.M. Somoza, L. Mederos, and D.E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **52**, 5017 (1995).
- [14] J.V. Selinger and D.R. Nelson, *Phys. Rev. A* **37**, 1736 (1988).
- [15] R. Lucht, C. Bahr, and G. Heppke, *Phys. Rev. E* **62**, 2324 (2000).
- [16] R. Lucht and C. Bahr, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3487 (1997).
- [17] T. Moses, *Phys. Rev. E* **64**, 010702(R) (2001).
- [18] D. Beaglehole, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89**, 319 (1982).
- [19] R. Lucht, C. Bahr, and G. Heppke, *J. Chem. Phys. B* **102**, 6861 (1998).
- [20] L. V. Mikheev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **96**, 632 (1989) [*Sov. Phys. JETP* **69**, 358 (1989)].
- [21] I.N. de Oliveira and M.L. Lyra, *Phys. Rev. E* **65**, 051711 (2002).
- [22] I.N. de Oliveira and M.L. Lyra, *Phys. Rev. E* **70**, 050702(R) (2004).
- [23] I.N. de Oliveira, M.L. Lyra, and L.V. Mirantsev, *Phys. Rev. E* **73**, 041703 (2006).
- [24] T. Stoebe, P. Mach, and C.C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1384 (1994).
- [25] E.A. Mol, G.C.L. Wong, J.M. Petit, F. Rieutord, and W.H. de Jeu, *Physica B* **248**, 191 (1998).
- [26] E.I. Demikhov, V.K. Dolganov, and K.P. Meletov, *Phys. Rev. E* **52**, R1285 (1995).
- [27] A.J. Jin, M. Veum, T. Stoebe, C.F. Chou, J.T. Ho, S.W. Hui, V. Surendranath, and C.C. Huang, *Phys. Rev. E* **53**, 3639 (1996).
- [28] P.M. Johnson, P. Mach, E.D. Wedell, F. Lintgen, M. Neuberger, and C.C. Huang, *Phys. Rev. E* **55**, 4386 (1997).
- [29] S. Pankratz, P.M. Johnson, H.T. Nguyen, and C.C. Huang, *Phys. Rev. E* **58**, R2721 (1998).
- [30] F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, *Phys. Rev. E* **63**, 021705 (2001).
- [31] S. Pankratz, P.M. Johnson, R. Holyst, and C.C. Huang, *Phys. Rev. E* **60**, R2456 (1999).
- [32] Y. Martínez-Ratón, A.M. Somoza, L. Mederos, and D. E. Sullivan, *Phys. Rev. E* **55**, 2030 (1997).
- [33] L. V. Mirantsev, *Phys. Lett. A* **205**, 412 (1995).
- [34] E.E. Gorodetsky, E.S. Pikina, and V.E. Podneks, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **115**, 61 (1999) [*JETP* **88**, 35 (1999)].
- [35] W.L. McMillan, *Phys. Rev. A* **4**, 1238 (1971).
- [36] P.V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V.K. Dolganov, and H.T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **72**, 031713 (2005).
- [37] M. Veum, E. Kutschera, N. Voshell, S.T. Wang, S. L. Wang, H.T. Nguyen, and C.C. Huang, *Phys. Rev. E* **71**, 020701(R) (2005).
- [38] P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [39] A.A. Sonin, *The Surface Physics of Liquid Crystals*, Gordon and Breach Publishers (1995).
- [40] D.E. Sullivan and A.N. Shalaginov, *Phys. Rev. E* **70**, 011707 (2004).
- [41] L.V. Mirantsev, *Phys. Rev. E* **63**, 061701 (2001).
- [42] M. Veum, M. K. Blees, N. Voshell, H.T. Nguyen, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **74**, 011703 (2006).

Índice Remissivo

- 10S5, 23
5CB, 14
- afinidade eletrônica, 10
agregados moleculares, 9, 11
alimentos, 9, 33
alinhamento homeotrópico, 32
ancoramento superficial, viii, 7, 71, 73,
75, 78, 83
de curto alcance, 84
de longo alcance, 84
forte, 37, 75, 78, 80, 85
fraco, 75, 76, 80
anisotropia, 5, 15
Biologia, 9, 34
CMC, 11, 16
colóides, 5
computadores portáteis, 33
constante dielétrica, 15
cosméticos, 9, 33, 34
detergentes, 9
difração de raio-x, 13
distância interplanar, 13, 56, 59
eixo diretor, 13, 15, 16, 62
esperma, 25
estruturas lamelares, 11
estruturas supermoleculares, 9
expoente crítico, 44
fase
colestérica, 12, 19, 20
esmética, 12, 13, 23, 24, 29, 31, 36,
65, 72
esmética hexática-B, 22
esmética superaquecida, 70, 73, 75
esmética-A, viii, 7, 23, 24, 32, 35–37,
55, 58, 59, 66
isotrópica, 4, 5, 16–18, 23, 24, 36, 41,
58, 66
nemática, viii, 7, 12–18, 20, 23–25,
35, 36, 41, 52, 54, 60
flutuações térmicas, 14, 51, 56
hidrofóbico, 10
hidrofílico, 10

- isotrópica, 1, 16
- LCD, 33
- LCT, 33
- liomesofases, 9, 10
- liotrópicos, 8, 9, 11, 16, 23
- MBBA, 14, 25
- menisco, 31, 37
- mesofases, 1, 4, 5, 8, 9, 12, 13, 25, 26, 29
- mesoformas, 2
- mesogênos
- calamíticos, 5
 - discóides, 5
- micelas, 9, 11
- cilíndricas, 11
 - circulares, 11
- moléculas
- anfífilas, 9–11
 - ideais, 14
 - não-polares, 10
 - polares, 10
 - reais, 14
- momento de dipolo, 13, 50
- monitores, 25, 29, 35
- orientação
- instatânea, 14
 - natural, 6
 - planar heterogênea, 30
 - planar homogênea, 30
- PAA, 14, 26, 27
- parâmetro de ordem, viii, 7, 17, 18, 24, 41, 43, 44, 47, 48, 50, 51, 54, 56, 58
- esmética, 60, 65, 74
 - nemática, 17, 65, 74, 78
 - orientacional, viii, 7, 66
 - translacional, 66, 78
- paracristais, 2
- polímeros, 5
- polarização, 15
- ponto de clareamento, 16
- ressonância magnética nuclear, 17
- sangue, 25
- sensores, 35
- sistemas
- bicontínuos, 11
 - líquido-cristalinos, 35, 40
 - liotrópicos, 34
 - magnéticos, 40
 - micelares, 11
 - termotrópicos, 27
- susceptibilidade diamagnética, 15, 18
- temperatura de Kraft, 11

termotrópicos, 8, 9, 16

vírus, 5

vesículas, 9, 11, 34

viscosidade, 13, 23, 33, 34