

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

MARIA SOCORRO SEIXAS PEREIRA

Transições de Fase e Efeitos da Adição de
Nanopartículas em Sistemas
Líquido-Cristalinos

Maceió - 2011

MARIA SOCORRO SEIXAS PEREIRA

Transições de Fase e Efeitos da Adição de Nanopartículas em Sistemas Líquido-Cristalinos

*Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito necessário para a
obtenção do título de Doutora em Física.*

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra

Co-orientador: Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maceió - 2011

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

P436t	Pereira, Maria Socorro Seixas Transições de fase e efeitos da adição de nanopartículas em sistemas líquido-cristalinos / Maria Socorro Seixas Pereira, 2011. 222 f.: il. tabs., graf. Orientador: Marcelo Leite Lyra. Co-orientador: Italo Marcos Nunes de Oliveira Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2011. Bibliografia: f. 167 – 178. Apêndices: f. 179 – 197. Anexos: f. 198 – 222. Apêndices: f. ??–??. 1. Transições de Fase. 2. Cristais Líquidos. 3. Filmes esméticos livremente suspensos. I. Título. CDU: 536.44:531-142.6
-------	--



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

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

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

"Transições de Fase e Efeitos da Adição de Nanopartículas em
Sistemas Líquido-Cristalino"

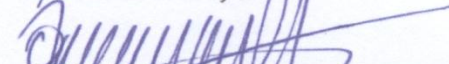
por

Maria Socorro Seixas Pereira

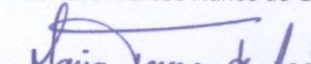
A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Glauber José Ferreira Tomaz da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ítalo Marcos Nunes de Oliveira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Tereza de Araujo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Márcia Cristina Bernardes Barbosa do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Elisabeth Andreolli de Oliveira do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram a candidata aprovada com grau "A".

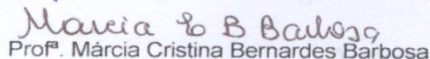
Maceió, 07 de dezembro de 2011

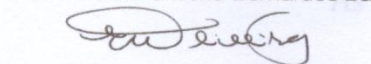

Prof. Marcelo Leite Lyra


Prof. Glauber José Ferreira Tomaz da Silva


Prof. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira


Prof. Maria Tereza de Araujo


Prof. Márcia Cristina Bernardes Barbosa


Prof. Elisabeth Andreolli de Oliveira

Instituto de Física - UFAL

Instituto de Física - UFAL

Dedico essa tese a minha filha Diana,
aos meus pais Ildefonso e Lourdes,
ao meu irmão Eusébio e ao meu
grande companheiro Wandearley.
As minhas avós Iazinha e Nêda
(*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A muitos devo os meus agradecimentos. Espero não cometer o erro de esquecer algum nome, contudo se o fizer, desde já minhas sinceras desculpas.

Inicialmente gostaria de agradecer a minha filha Diana, motivo maior da minha existência, pela compreensão nos, não raros, momentos de ausência e impaciência.

Aos meus pais Ildefonso e Maria de Lourdes, pelo amor, educação, incentivo e confiança em mim depositada. Sem eles nada seria possível.

Ao meu irmão Eusébio, que apesar da distância me proporcionou muitos momentos de descontração com seu jeito único de ser *Neto de Tita*.

Ao meu companheiro de sempre Wandearley minha eterna gratidão! Não teria me aventurado no caminho de uma pós-graduação sem o seu incentivo, carinho, paciência e exemplo.

A toda minha família (avós, primos e tios; são muitos), que em nenhum momento deixou de acreditar em mim e sem a qual não poderia viver. Em especial as minhas avós Iazinha e Enedina, mulheres batalhadoras, que foram ao encontro do Pai durante a realização desse trabalho, mas que sempre me apoiaram.

Ao Prof. Marcelo Lyra, que me orientou na realização desse trabalho, agradeço pela paciência, interesse, dedicação, confiança, enfim por tudo o que me ensinou. Sua competência profissional e humana é um exemplo a ser seguido. Agradeço a ele ainda, a oportunidade de poder conviver com a sua família maravilhosa, especialmente sua esposa Alda, suas filhas Amanda e Mariana e também Dona Diná, sua mãe. Os momentos de descontração e cantoria, sobretudo na Lagoa do Pau, são inesquecíveis.

Ao meu co-orientador, o Prof. Italo Nunes, pela imensa participação na elaboração desse trabalho. Sua contribuição foi muito além da área profissional. Como um verdadeiro irmão sempre me apoiou em tudo. A ele meus sinceros agradecimentos.

Aos professores da UESB, Luizdarcy e Jorge Anderson, orientadores durante a iniciação científica, que me incentivaram na busca por uma pós-graduação.

À Prof^a. Tereza, pela amizade e carinho a mim dedicado. Agradeço ainda ao seu esposo Eduardo e a sua filha Camila pela boa conversa, música e a culinária espetacular da *Birosca Gostosa*.

Ao Prof. Francisco Fidelis, pela prestatividade e atenção de sempre. Além disso, pelo esforço em manter o laboratório computacional do grupo sempre funcionando. Todos os resultados obtidos aqui são frutos desse laboratório.

Aos professores Leonid Mirantsev, Fernando Moraes, C. Sátiro, Askery Canabarro e C. Filgueiras pela colaboração em muitos dos trabalhos aqui apresentados.

Aos professores Dilson Pereira, Iram Gléria, Marcelo Lyra, Francisco Fidelis, Evandro Gouveia, Carlos Jacinto e Italo Nunes pelas aulas ministradas durante a minha pós-graduação. A minha formação deve-se muito a vocês.

Ao Prof. Crisógono, diretor do Instituto de Física da UFAL, meu chefe, pela imensa compreensão e disponibilidade em me ajudar, deixando sempre que possível os melhores horários de aula, de forma a não prejudicar a escrita desse trabalho.

Ao Prof. Kleber, que liderou o movimento *Defende Socorro*, agradeço pela amizade e confiança no meu trabalho como vice-coordenadora do curso à distância. Gostaria

de agradecer ainda toda a equipe do curso de Licenciatura em Física - Modalidade a Distância: os tutores, professores e a Gilza, nossa secretária.

A todos os professores do Instituto de Física, hoje meus colegas de trabalho.

Aos monitores e funcionários do laboratório de ensino do IF/UFAL.

A todo o grupo da *Pilantagem*: Nuccia, André Gabé e Satiko, Lidiane e Neto, Rosa (minha cunhada), Francisco (Chiquinho), Monielle e Andréia, agradeço pelos momentos de muita diversão e resenhas.

A todos os meus colegas de pós-graduação, em especial a Askery, Willamys, Amadeu, Ricardo, Wagner, Caio, Cássio, Elder, Emanuel, Cícero Rita, Marcelo Felizberto, Henrique, Anderson, Ana Paula e Tiaguinho.

Aos amigos do *Grupo 77*: Rafael, Ueslen, Thaíla, Wesley, Felipe, Carlos e Átila.

Aos casais Elton e Sybelle, Rogério e Valdirene, minha gratidão pela amizade e auxílio nos momentos difíceis. E a Vinícius e Ayrane, Samuel e Geovanna agradeço pelos momentos de descontração.

Aos funcionários do IF-UFAL, sobretudo o Vitor e a Esther, secretários da pós-graduação, sem os quais não teria a infraestrutura necessária para realização desse trabalho.

A todos os meus alunos da UFAL e aos meus ex-alunos do ensino médio que ainda hoje torcem pelo meu sucesso.

As minhas amigas de sempre Zione, Eliade, Bel, Gabi e Vanessa pelo apoio incondicional.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

A Deus que me deu saúde, força e perseverança para concluir mais essa etapa da minha vida.

Enfim, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para que esse trabalho pudesse ser realizado, meus sinceros agradecimentos e meu reconhecimento pela importante ajuda.

“O único lugar onde sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

Resumo

No presente trabalho, estudamos os efeitos de superfícies e campos externos em sistemas líquido-cristalinos. Inicialmente, investigamos os efeitos causados pela adição de nanopartículas ferroelétricas em um cristal líquido nemático. Utilizando a técnica de simulação por dinâmica molecular, estimamos a densidade de moléculas do cristal líquido, o parâmetro de ordem orientacional e os perfis dos ângulos polar e azimutal em função da distância ao centro da nanopartícula imersa. Foram consideradas diferentes temperaturas do sistema. Pudemos observar que a presença das nanopartículas ferroelétricas favorece a ordem nemática do meio líquido-cristalino, alterando muitas propriedades do meio acima da temperatura de transição T_{N-Iso} . Num segundo momento, determinamos a interação, mediada por deformações elásticas, entre nanopartículas coloidais adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos. Nesses filmes, a força de interação entre as partículas adsorvidas tem um caráter de longo alcance, o que contrasta com o comportamento de curto alcance em filmes sobre um substrato sólido. O estudo das transições de fase e fenômenos críticos em filmes esméticos livremente suspensos têm sido objeto de estudo de vários trabalhos teóricos e experimentais. Dentro desse contexto, nós estudamos a transição de fases esmética-nemática ($SmA - N$) que ocorre no centro de um filme livremente suspenso sujeito a um forte ancoramento superficial, promovido pelo gás ao seu redor. A aproximação de campo médio de McMillan-Mirantsev foi utilizada para mostrar que a ordem orientacional, imposta pelo ancoramento superficial, estabiliza as fases esmética induzida pela superfície ($siSmA$) e nemática (N), levando ao colapso do ponto tricrítico e ao aparecimento de um ponto crítico terminal. Usualmente, filmes esméticos livremente suspensos e fortemente ancorados apresentam uma redução camada por camada na espessura quando a temperatura aumenta acima da temperatura da transição esmético-isotrópico. Nesse trabalho, nós demonstramos que uma transição por redução de camadas, induzida por um campo externo, pode ocorrer em filmes esméticos com anisotropia negativa, mesmo em temperaturas abaixo da temperatura de transição do *bulk*. Utilizando o mesmo modelo estendido de McMillan, nós mostramos que quando o campo cresce acima do valor do campo crítico, a redução na espessura do filme é bem descrita por uma lei de potência.

Palavras-chaves: Cristais Líquidos. Transições de Fase. Filmes Esméticos Livremente Suspensos.

Abstract

In the present work, we study the effects of external fields and surfaces on liquid-crystalline systems. Initially, we investigate the effects caused by the addition of ferroelectric nanoparticles in a nematic liquid crystal. Using the technique of molecular dynamics simulation, we estimate the density of liquid crystal molecules, the orientational order parameter, and the polar and azimuthal angle profiles as a function of the distance to the center of the immersed nanoparticle for different temperatures of the system. We observe that the presence of ferroelectric nanoparticles enhances the nematic order of the liquid-crystalline medium changing many properties above the transition temperature $T_N - Iso$. In the second moment, we determine the interaction mediated by elastic deformations between colloidal nanoparticles adsorbed on the surface of free-standing smectic films. In these films, the elastic-mediated force between the adsorbed particles have a long-range character, which contrasts with the character of short-range in films on a solid substrate. The study of phase transitions and critical phenomena in free-standing smectic films has been a subject of many theoretical and experimental works. The McMillan-Mirantsev mean-field approach was used to show that the additional orientational order imposed by the surface anchoring stabilizes the surface-induced smectic *siSmA* and nematic *N* phases, leading to the collapse of the tricritical point and to the emergence of a critical end point. Usually strongly anchored free-standing smectic exhibit a stepwise reduction in the thickness when the temperature is raised above the smectic-isotropic bulk transition temperature. In this study, we demonstrate that a layer thinning transition, induced by an external field, can occur in smectic films with negative dielectric anisotropy even below the bulk transition temperature. Using an extended McMillan's model, we show that when the field increases above the bulk transition field, the film thickness reduction is well described by a power law.

Keywords: Liquid Crystal. Phase Transitions. Free-standing smectic films.

Lista de Abreviaturas

LCD	Mostrador de Cristal Líquido (Liquid Crystal Display).
$n-CB$	Série homóloga cianobifenil.
$PBLG$	Polímero <i>poli-y-benzil-L-glutamato</i> .
Iso	Fase líquido-isotrópica.
N	Fase nemática.
N_b	Fase nemática biaxial.
N_c	Fase nemática uniaxial calamítica.
N_d	Fase nemática uniaxial discótica.
pN	Fase paranemática.
NSN	Fase nemática não-espontânea.
$si - N$	Fase nemática induzida pela superfície.
Sm	Fase esmética.
pS	Fase paraesmética.
SIS	Fase esmética induzida pela superfície.
SmA	Fase esmética-A.
$si-SmA$	Fase esmética-A induzida pela superfície.
SmC	Fase esmética-C.
SmC^*	Fase esmética-C quiral.
SmE	Fase esmética-E.
SmF	Fase esmética-F.
SmG	Fase esmética-G.
$HexB$	Fase hexática-B ou fase hexática esmética-B.
$QSmA$	Fase quase esmética-A.
T_{NI}	Temperatura de transição nemática-isotrópica.



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

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

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

“Transições de Fase e Efeitos da Adição de Nanopartículas em
Sistemas Líquido-Cristalino”

por

Maria Socorro Seixas Pereira

A Banca Examinadora composta pelos professores Marcelo Leite Lyra (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Glauber José Ferreira Tomaz da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Ítalo Marcos Nunes de Oliveira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Maria Tereza de Araujo, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Márcia Cristina Bernardes Barbosa do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Elisabeth Andreolli de Oliveira do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

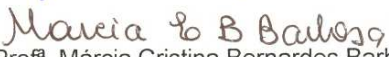
Maceió, 07 de dezembro de 2011

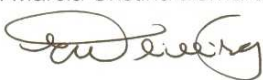

Prof. Marcelo Leite Lyra


Prof. Glauber José Ferreira Tomaz da Silva


Prof. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira


Prof. Maria Tereza de Araujo


Prof. Márcia Cristina Bernardes Barbosa


Prof. Elisabeth Andreolli de Oliveira

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Cristais Líquidos - Histórico	15
1.2	Aplicações Tecnológicas	17
1.3	Apresentação Geral do Trabalho	19
2	Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos	21
2.1	Estrutura Molecular Básica dos Cristais Líquidos	21
2.2	Classificação dos Cristais Líquidos	25
2.2.1	Cristais Líquidos Liotrópicos	25
2.2.2	Cristais Líquidos Poliméricos	26
2.2.3	Cristais Líquidos Termotrópicos	27
2.3	Fases Líquido-Cristalinas	28
2.3.1	Fase Nemática	28
2.3.2	Fase Colestérica	31
2.3.3	Fase Esmética	32
2.3.4	Fases Líquido-Cristalinas Formadas por Moléculas Tipo Disco . . .	37
2.3.5	Fases Líquido-Cristalinas Liotrópicas	37
2.4	Parâmetros de Ordem	40
2.4.1	Parâmetro de Ordem Microscópico	41
2.4.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	43
2.5	Transições de fase em Cristais Líquidos	45
2.5.1	Transição Nemático-Líquido isotrópico	46
2.5.2	Transição Nemático-Esmético A	46
2.5.3	Transição Esmético A-Líquido Isotrópico	47
2.5.4	Transições envolvendo outras fases esmélicas	48
2.6	Efeitos de Superfície na Ordem Líquido-Cristalina	50
2.7	Efeitos de Campos Externos na Ordem Líquido-Cristalina	54
2.7.1	Efeitos do Campo Magnético	54
2.7.2	Efeitos do Campo Elétrico	63
2.7.3	Efeitos de Campo em Cristais Líquidos Colestéricos	67

3	Nanopartículas Imersas em uma Amostra de Cristal Líquido Nemático	69
3.1	Introdução	69
3.1.1	Uma Partícula Coloidal Isolada num Cristal Líquido	70
3.1.2	Interações entre Partículas Coloidais	73
3.1.3	Suspensões Nemáticas Ferroelétricas	76
3.2	A Teoria de Maier-Saupe	78
3.3	Simulação por Dinâmica Molecular	82
3.4	Um Estudo de Nanopartículas Ferroelétricas imersas em um Cristal Líquido Nemático usando Simulações de Dinâmica Molecular	86
3.4.1	Nosso Modelo e Formalismo	86
3.4.2	Detalhes da Simulação	89
3.4.3	Resultados	90
3.5	Conclusões	96
4	Nanopartículas Adsorvidas em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	98
4.1	Filmes Esméticos Livremente Suspensos	99
4.2	Inclusões em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	101
4.3	Partículas Coloidais Adsorvidas em Filmes Esméticos	103
4.4	Interações entre Nanopartículas Adsorvidas sobre Filmes Esméticos Livremente Suspensos	106
4.4.1	Nosso Modelo e Formalismo	106
4.4.2	Resultados	110
4.5	Conclusões	114
5	Transições de Fase em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	115
5.1	Modelo de McMillan	115
5.2	Extensão do Modelo de McMillan	119
5.2.1	Modelo de McMillan-Mirantsev	122
5.3	Transições de Fase em Filmes Esméticos	126
5.4	Diagrama de Fases de Filmes Esméticos Livremente Suspensos: mudança do comportamento tricrítico para um ponto crítico terminal.	129
5.4.1	Nosso Modelo e Formalismo	129
5.4.2	Resultados	131
5.5	Conclusões	144
6	Transição por Redução de Camadas em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	145
6.1	Transição por Redução de Camadas	145
6.2	Efeitos de Campos Externos na Transição por Redução de Camadas	151
6.3	Transição por Redução de Camadas Induzida pelo Campo em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	153
6.3.1	Nosso Modelo e Formalismo	153
6.3.2	Resultados	155
6.4	Conclusões	161

7	Considerações Finais e Perspectivas	163
	Referências	167
	Apêndices	179
A	Transições de Fase - Uma breve revisão	179
A.0.1	Teoria Fenomenológica de Landau-Ginzburg	179
A.0.2	Teoria de Landau-de Gennes: Transição fase nemática-isotrópica . .	183
B	Efeitos do Campo Magnético - Definição do Comprimento de Coerência Magnética	186
C	Efeitos do Campo Magnético - Cálculo do Campo Crítico ou Campo de Freedericksz	189
D	Nanopartículas Adsorvidas em Filmes Esméticos Livremente Suspensos - Cálculo da Função de Green	192
D.0.3	Forma assintótica analítica da Função de Green no limite de pequenos vetores de onda.	197
	Anexos	198
A	Um Estudo de Dinâmica Molecular de Nanopartículas Ferroelétricas Imersas em um Cristal Líquido Nemático	198
B	Interação de Longo Alcance, Mediada por Deformações Elásticas, entre Nanopartículas Ferroelétricas em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	206
C	Mudança do Comportamento Tricrítico para o de Ponto Crítico Final em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	211
D	Transição por Redução de Camadas, Induzida pelo Campo, em Filmes Esméticos Livremente Suspensos	217

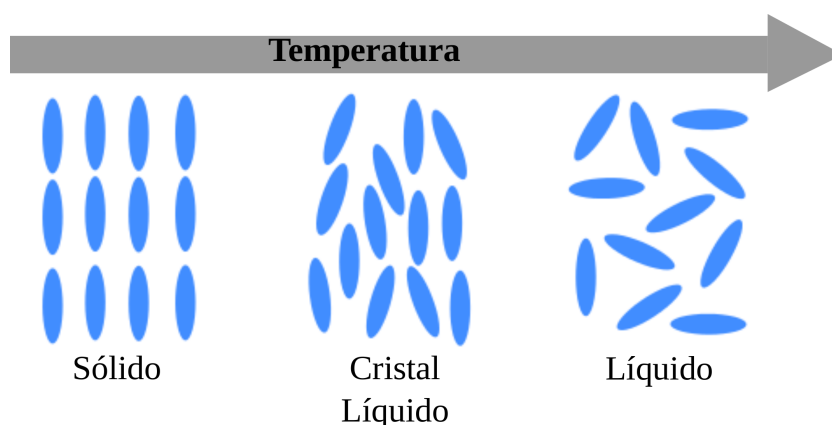
1

Introdução

Na escola fundamental aprendemos que a matéria pode existir em três estados físicos: sólido, líquido e gasoso. Entretanto, alguns compostos orgânicos não apresentam uma única transição entre os estados sólido e líquido, mas uma série de transições que envolvem outras fases. Tais fases apresentam propriedades óticas, mecânicas e estruturais intermediárias entre as fases sólido cristalina e líquido isotrópica. Por essa razão tais fases são comumente conhecidas como *Cristais Líquidos*. Na verdade, a melhor nomenclatura seria mesofases (do grego *Mesos Morphe* - entre fases). Apesar de se tratar de uma fase ou estado de agregação da matéria, é também comum referir-se a compostos que apresentam essas mesofases como cristais líquidos.

Para o melhor entendimento dessas mesofases, é útil entendermos as diferenças entre cristal e líquido. No cristal, as moléculas ou grupos de moléculas estão regularmente espaçadas e os centros de massa dos vários grupos estão localizados em uma rede periódica tridimensional, ou seja, o cristal possui ordem posicional e orientacional de longo alcance. Por outro lado, na fase líquida isotrópica, as moléculas não possuem posição e orientação fixas, podendo se difundir através da amostra (ver figura 1.1).

Figura 1.1: Esquema ilustrativo do grau de ordenamento das fases sólida, líquido-cristalina e líquido-isotrópica.



Fonte: Autora, 2011.

Os cristais líquidos apresentam anisotropia¹ em suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas semelhantes a um sólido cristalino, mas possuem propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, como sua capacidade de fluir. De Gennes e Prost [1] definem cristais líquidos como sistemas nos quais uma ordem tipo líquido existe em pelo menos uma direção do espaço e que possui algum grau de anisotropia, o que caracteriza algum tipo de ordem sólida.

Propriedades líquido cristalinas são encontradas em diferentes tipos de sistemas. Além dos compostos orgânicos, elas também são observadas em soluções micelares de surfactantes, cadeias poliméricas e em um grande número de sistemas biológicos.

Devido as suas propriedades peculiares, materiais que apresentam fases líquido-cristalinas tem sido extensivamente estudados. O interesse no estudo desses materiais vai desde aspectos da física básica como transições de fase, forças intermoleculares e interfaciais, até aplicações tecnológicas na indústria alimentícia, fabricação de lubrificantes, cosméticos, *display*, sensores óticos, etc.

1.1 Cristais Líquidos - Histórico

A descoberta das fases líquido-cristalinas é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888 (ver figura 1.2), embora trabalhos escritos em meados da década de 1850 descrevam sistemas com propriedades que hoje atribuímos aos cristais líquidos. Enquanto estudava a função do colesterol nas plantas, Reinitzer percebeu a existência de dois pontos de fusão em um éster [2, 3]. Ao aquecer uma amostra sólida de beozoato de colesterila, havia uma transição para um líquido turvo em $145,5^{\circ}\text{C}$ e aumentando ainda mais a temperatura ($178,5^{\circ}$), esse líquido tornava-se transparente.

Inicialmente Reinitzer acreditava que tal resultado devia-se a presença de impurezas na amostra. Contudo investigações microscópicas e cristalográficas do composto não revelavam sinais de não-uniformidades. Dessa forma, Reinitzer decidiu enviar algumas amostras para Otto Lehmann, físico alemão, que realizou um estudo mais profundo do composto utilizando um microscópio equipado com polarizador e controlador de temperatura. Ele verificou que na fase em que o líquido era translúcido, a substância era um líquido homogêneo, mas se comportava como um cristal na presença de luz polarizada.

Lehmann observou ainda que substâncias como o oleato de amônio e p-azoxientol fundiam passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [4]. Coube a Otto Lehmann a designação de *cristal líquido* para essas mesofases.

Após um estudo detalhado, em 1907 o químico alemão Daniel Vorländer [5], conseguiu identificar as características moleculares ou propriedades estruturais com maior possibilidade de dar origem a fases líquido-cristalinas. A conclusão mais importante desse trabalho foi a maior tendência das moléculas lineares formarem mesofases.

Em 1922, o mineralogista francês Georges Friedel [6] publicou um trabalho em que descreve minuciosamente as diferentes fases líquido-cristalinas. Deve-se a Friedel a classificação das mesofases em nemática, esmética e colestérica.

¹Um composto é dito anisotrópico quando suas propriedades físicas não são uniformes em todas as direções.

Figura 1.2: Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (1857-1927) a esquerda e Otto Lehmann (1855-1922) a direita, pioneiros no estudo de cristais líquidos.



Fonte: Autora, 2011.

Entre os anos de 1920 e 1958, Carl Oseen [7, 8] e F.C.Frank [9] realizaram um estudo teórico que descreve as propriedades elásticas dos cristais líquidos. Tal estudo foi denominado de *Teoria Contínua ou Teoria do Contínuo*. Em 1942, V. Tsevtkov introduz um parâmetro de ordem definido como $s = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, onde θ é o ângulo entre o vetor que representa a orientação média das moléculas (vetor diretor) e o eixo maior da molécula.

Devido à falta de aplicações tecnológicas e desconhecimento científico, o interesse pelo estudo de cristais líquidos ficou esquecido durante as décadas seguintes. Em 1957, Glenn Brown [10], químico norte-americano, publica um artigo de revisão sobre as fases líquido-cristalinas, reacendendo o interesse pela pesquisa em cristais líquidos. Brown é o responsável pela fundação do Instituto de Cristais Líquidos na Universidade de Kent, em Ohio nos Estados Unidos, e pela organização da primeira conferência internacional sobre cristais líquidos, realizada nessa mesma universidade, em 1965.

Durante a década de 60 vários trabalhos foram publicados sobre cristais líquidos. Entre eles se destaca os trabalhos do americano James Fergason [11, 12] que propõe o uso de cristais líquidos colestéricos como indicadores de temperatura. Em 1967, George Heilmeyer [13], da Radio Corporation of America, publicou o primeiro trabalho sobre a dinâmica do modo de espalhamento nemático, apresentando o primeiro protótipo de *display* usando cristais líquidos em 1968 na segunda Conferência Internacional de Cristais Líquidos na Universidade de Kent. Ainda na década de 60, os físicos alemães Wihhlem Maier e Alfred Saupe [14, 15, 16] formularam uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares das fases líquido-cristalinas.

Em 1971, James Fergason e colaboradores desenvolveram a primeira célula com cristal líquido nemático *twist*. Tal tecnologia foi o ponto de partida para disseminação da utilização dos cristais líquidos pela indústria de *displays*.

Em 1991, o francês Pierre-Gilles de Gennes foi agraciado com Prêmio Nobel em Física por descobrir que métodos desenvolvidos para o estudo de outros fenômenos em sistemas simples podem ser generalizados para formas mais complexas da matéria, em particular cristais líquidos e polímeros.

Nas décadas seguintes e até hoje o estudo sobre cristais líquidos tem sido objeto de interesse de diversos pesquisadores, sobretudo devido às inúmeras aplicações tecnológicas

dos compostos que apresentam essas mesofases.

1.2 Aplicações Tecnológicas

Os cristais líquidos possuem importantes aplicações tecnológicas. A sua anisotropia permite mudanças de suas propriedades óticas pela aplicação de campos elétricos ou magnéticos. A mudança nas propriedades óticas pode ser usada para modular a luz, sendo este efeito a base das aplicações tecnológicas dos cristais líquidos. Eles estão presentes em vários utensílios de nosso cotidiano: visores de relógio, rádios, calculadoras, telas de TV e computadores, painéis de veículos, telefones celulares, etc.

A mais comum aplicação tecnológica dos cristais líquidos são os mostradores ou *displays* de cristal líquido, os conhecidos “LCDs”. A pesquisa e a produção dos *displays* de cristal líquido se desenvolveram em uma indústria milionária e, desde então, muitas descobertas científicas e de engenharia têm sido feitas.

A indústria de LCD começou no início dos anos 70, com um pequeno segmento de mostradores para calculadoras e relógios. Essas aplicações exploravam as vantagens dos materiais líquido-cristalinos ao máximo, ou seja, a baixa tensão, consumo de energia baixo e tamanho compacto. Inicialmente incubada no Japão, hoje a indústria de LCDs se expande por todo mundo.

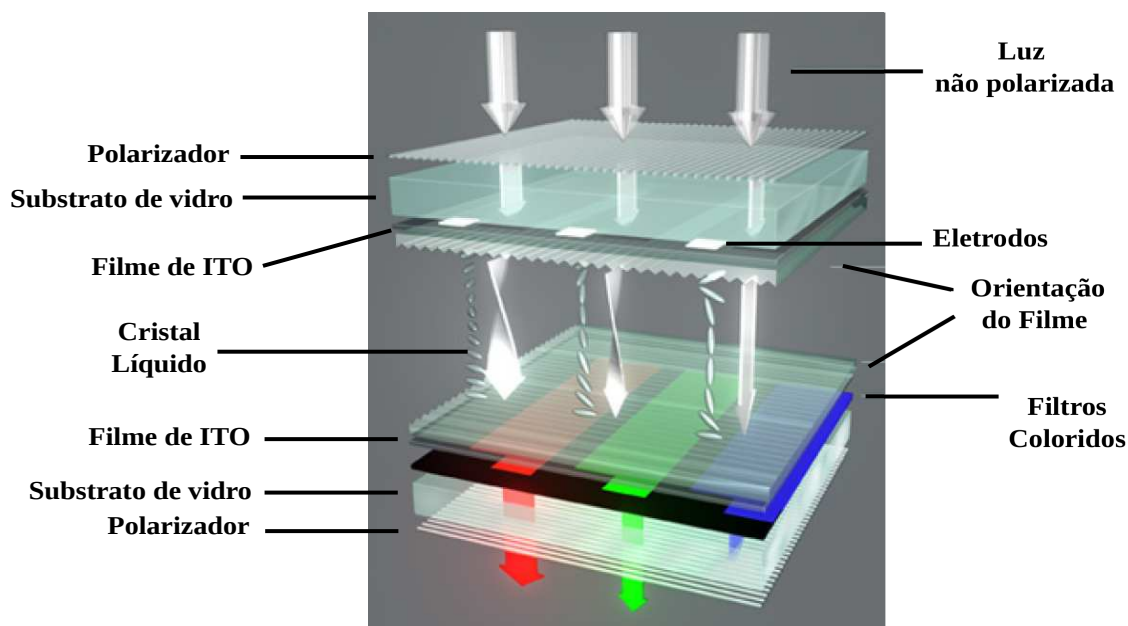
Existem alguns modos de LCD a depender da fase líquido-cristalina utilizada e da sua disposição na célula. O nemático torcido é o modo de LCD mais utilizado em aplicações que vão desde relógios até monitores de computador. Nesse modo, o material utilizado deve estar na fase nemática. Como veremos mais adiante, na fase nemática as moléculas de cristal líquido não possuem uma ordem posicional, mas em média as moléculas se orientam numa direção preferencial. Esse modo foi proposto por Schadt e Helfrich [17], em 1970. O princípio de operação do modo nemático distorcido é ilustrado na figura 1.3.

Para a construção do dispositivo, um cristal líquido nemático é colocado entre duas superfícies tratadas² de tal forma que as moléculas do cristal líquido fiquem paralelamente alinhadas com o plano do substrato. O alinhamento das camadas próximas aos dois substratos (superior e inferior) são perpendiculares e as moléculas de cristal líquido fazem uma torção de 90° ao longo da célula. No interior de cada um dos substratos, há uma fina camada de óxido de estanho índio, ou ITO, que age como um eletrodo transparente. Além disso, dois polarizadores são colocados fora dos substratos, tal que o eixo transmissivo de cada polarizador é paralelo à direção de alinhamento das camadas externas.

Dessa forma, a luz incidente sobre o display nemático distorcido é polarizada pelo primeiro polarizador e atravessa a amostra nemática com a direção de polarização rotacionada em 90°. Consequentemente, a direção de polarização da luz torna-se paralela ao eixo transmissivo do segundo polarizador e a luz é transmitida.

Por outro lado, ao se aplicar uma diferença de potencial entre os substratos (ver figura 1.3), como as moléculas líquido-cristalinas são polares, elas tendem a se alinhar na direção do campo elétrico, que é perpendicular ao plano dos substratos. Assim, o eixo

²Os mecanismos de tratamento de superfícies, que promovem um alinhamento específico das moléculas líquido-cristalinas, são tratados na seção 2.6.

Figura 1.3: Funcionamento básico de um *display* de cristal líquido.

Fonte: Adrienko, 2006 [18].

ótico do cristal líquido não altera a direção de propagação da luz introduzida pelo primeiro polarizador, a qual está cruzada em relação ao polarizador inferior. Como consequência, não teremos transmissão da luz.

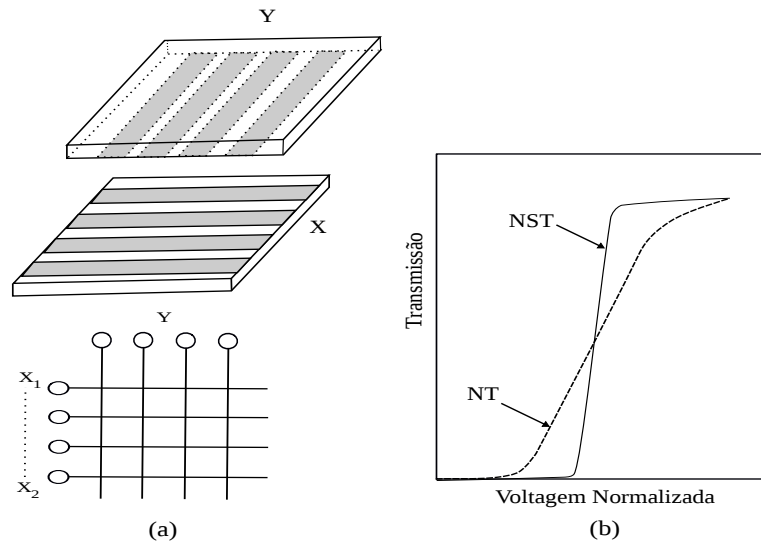
O modo nemático torcido (NT) tem a vantagem de uma alta taxa de contraste, escala de cinza analógica e baixa tensão de condução, mas tem como deficiências um pequeno ângulo de visualização e baixa velocidade de resposta. No intuito de suprir essas deficiências, outras estruturas foram propostas, entre elas o modo nemático super torcido (NST). A configuração dos eletrodos desse modo é ilustrada na figura 1.4 (a). A grande vantagem do modo nemático super torcido é o fato de que o ângulo de torção varia de 180° a 270° . Ângulos de torção maiores causam curvas de limiar mais íngremes, o que diminuem o tempo de resposta como mostrado na figura 1.4 (b). Ainda é possível construir um *display* utilizando cristais líquidos ferroelétricos [19, 20].

Embora seja a mais conhecida aplicação tecnológica dos cristais líquidos, os *displays* não são os únicos dispositivos baseados nas propriedades eletro-ópticas dos compostos líquido-cristalinos. Uma das mais interessantes formas de uso de cristais líquidos é na medida da temperatura através da propriedade de reflexão seletiva dos cristais líquidos colestéricos [21].

Os cristais líquidos colestéricos refletem a luz com comprimento de onda igual ao *pitch* do material. Como essa grandeza varia com a temperatura, a cor refletida também é dependente da temperatura. Assim, podemos ter um sensor de temperatura de cristal líquido.

Uma outra aplicação que a pouco tempo vem sendo explorada é o imageamento e gravação ótica [22]. Nessa tecnologia, o cristal líquido é colocado entre duas camadas de

Figura 1.4: Em (a) configuração dos eletrodos (em cinza) de um LCD no modo nemático super torcido e em (b) Comparação da resposta voltagem-transmissão desse modo com o modo nemático torcido. Note que para o modo NST o tempo de resposta é menor.



Fonte: Takato, 2005 [19].

um fotocondutor. A condutividade do material aumenta quando uma luz é aplicada. Isso faz com que um campo elétrico, correspondente à intensidade de luz, seja gerado no cristal líquido. O padrão elétrico pode ser transmitido por um eletrodo, permitindo a gravação da imagem.

Existem alguns estudos que preveem o uso de cristais líquidos, sobretudo os liotrópicos, na liberação e atuação de fármacos, bem como na fabricação de biosensores [23, 24, 25, 26].

Como podemos ver, o potencial de aplicações tecnológicas dos compostos que apresentem fases líquido-cristalinas é enorme e tem aumentado cada vez mais com o avanço nas pesquisas sobre as características das transições de fase que essas mesofases apresentam.

1.3 Apresentação Geral do Trabalho

No presente trabalho, buscamos investigar os efeitos causados pela adição de uma nanopartícula ferroelétrica numa amostra de cristal líquido na fase nemática e a interação entre nanopartículas adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos. Além disso, estudamos como os efeitos de superfície e de campos externos podem alterar a estabilidade de filmes esméticos livremente suspensos.

Esse trabalho está organizado da seguinte maneira: no capítulo 2 trataremos das propriedades gerais dos cristais líquidos, como a sua estrutura molecular básica. Descreveremos ainda as principais mesofases líquido-cristalinas e as características de algumas transições de fase envolvendo essas mesofases. Por fim, analisaremos os efeitos de superfície e de campos externos (magnético e elétrico) na ordem líquido-cristalina.

No capítulo 3, apresentaremos um estudo sobre os efeitos associados com a adição

de partículas ferroelétricas em uma amostra nemática. Para isso, utilizaremos a técnica de simulação de dinâmica molecular. Um grande número de fenômenos interessantes, relacionados com a imersão de partículas coloidais em cristais líquidos serão relatados.

A seguir, no capítulo 4, abordaremos o efeito de nanopartículas coloidais em filmes esméticos livremente suspensos. Inicialmente, os conceituaremos e discutiremos as formas de produção desses filmes. Em seguida, estudaremos alguns métodos de medidas da tensão superficial e espessuras de filmes finos. Ainda nesse capítulo, investigaremos os efeitos das inclusões e, por fim, apresentaremos os nossos principais resultados sobre os efeitos de partículas adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos.

No capítulo 5, apresentaremos uma descrição dos principais aspectos das transições de fase no interior de um filme esmético livremente suspenso. Para isso, apresentaremos inicialmente uma breve revisão da teoria de campo médio de McMillan para cristais líquidos e introduziremos uma extensão dessa teoria proposta por L. Mirantsev. Esse modelo discreto de McMillan foi utilizado em nosso estudo. Dentre os resultados, se destaca o fato de que em filmes esméticos, a ordem orientacional adicional, imposta pelo ancoramento superficial na interface filme/gás estabiliza as fases nemática e esmética induzidas pela superfície. Tal comportamento leva a um colapso do ponto tricrítico e ao surgimento de um ponto crítico terminal.

No capítulo 6, introduziremos um dos principais fenômenos induzidos por efeitos de superfície em filmes esméticos livremente suspensos: a transição por redução de camadas. Essa transição consiste em uma redução na espessura do filme com o acréscimo da temperatura. Nesse trabalho, mostramos que uma transição por redução de camadas similar pode ser induzida por campos externos em filmes com anisotropia dielétrica negativa, mesmo abaixo da temperatura de transição da amostra.

Finalmente, no capítulo 7 apresentaremos uma revisão dos principais resultados obtidos, discutiremos brevemente as perspectivas de possíveis extensões de alguns dos trabalhos aqui apresentados, como também a realização de novas investigações. Os trabalhos publicados, resultantes dessa tese, estão em anexo.

Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos

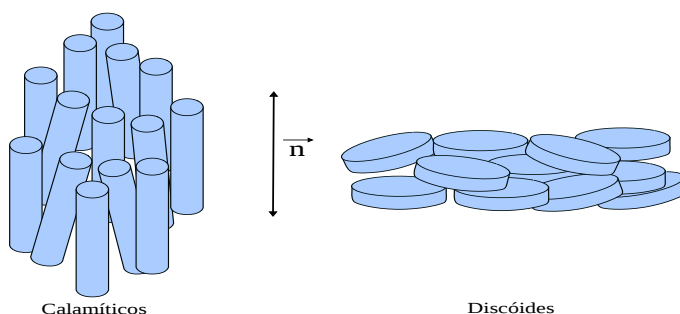
Como vimos no capítulo anterior, cristal líquido se refere a uma curiosa fase da matéria com características intermediárias entre as fases sólida e líquida. A estrutura molecular desempenha um papel importante na determinação da temperatura de transição de fase, bem como no estudo das propriedades óticas e eletro-óticas dos cristais líquidos. Em geral, materiais líquido-cristalinos possuem vários tipos de estrutura molecular. Contudo, o que esses compostos têm em comum é o fato de serem anisotrópicos.

Dentro desse contexto, nesse capítulo faremos uma revisão sobre as propriedades fundamentais dos cristais líquidos. Esse estudo será útil para o entendimento dos trabalhos que serão apresentados nos capítulos seguintes.

2.1 Estrutura Molecular Básica dos Cristais Líquidos

Quanto a estrutura molecular, os cristais líquidos podem ser classificados em vários tipos. Os cristais líquidos constituídos por moléculas em formato de bastão são denominados de *calamíticos* e aqueles constituídos por moléculas em formato de disco são chamados *discóides* (ver figura 2.1). Note que é essencial que a molécula mesogênica possua uma parte rígida ao longo do seu comprimento no intuito de manter uma forma alongada e, assim, produzir interações que favoreçam o seu alinhamento.

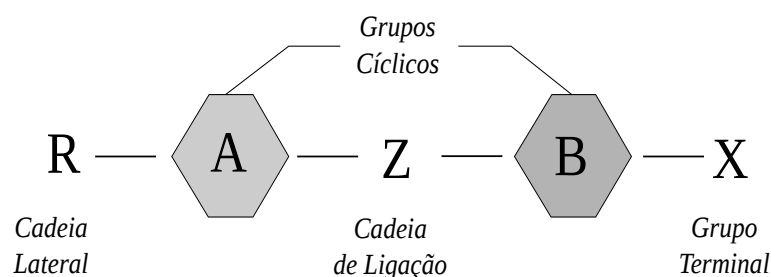
Figura 2.1: Estrutura geométrica de moléculas de cristal líquido.



Fonte: Autora, 2011.

Para cristais líquidos calamíticos, a estrutura química das moléculas pode ser representada pela figura 2.2, onde R é chamada de cadeia lateral, A e B são grupos cíclicos, Z é denominada de cadeia de ligação e X é o grupo terminal. A seguir discutiremos cada uma dessas partes.

Figura 2.2: Estrutura química básica de uma molécula de cristal líquido.



Fonte: Autora, 2011.

A cadeia lateral R é uma cadeia orgânica aberta que pode ser polar ou apolar. Os grupos mais utilizados como cadeias laterais são os grupos *alquila* (C_nH_{2n+1}), *alkoxy* ($C_nH_{2n+1}O$) e *alquenila* (C_nH_{2n-1}); um grupo alquila formado por uma dupla ligação carbono-carbono) ou *alkenyloxy* ($C_nH_{2n-1}O$). A temperatura de transição e a variedade de mesofases estão diretamente ligadas ao comprimento e a flexibilidade dessas cadeias.

O exemplo mais típico dessa influência é observado na série homóloga de cianobifenil (n-CB), como mostrado na tabela 2.1. Note que para $n = 1$, não há fase mesogênica. No entanto, para $n \geq 3$ fases líquido-cristalinas começam a surgir. Além disso, observa-se que cadeias laterais curtas favorecem a fase nemática (N), enquanto cadeias mais longas favorecem a fase esmética (S). Aqui ISO representa a fase isotrópica. Tais fases serão explicadas mais detalhadamente a seguir.

Tabela 2.1: Transição de fase da série homóloga de cianobifenil.

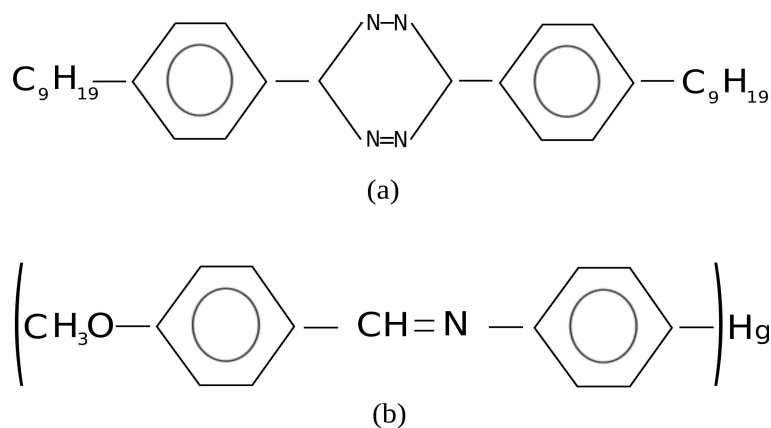
Compostos	Mesofases
1CB	Sólido $\longleftrightarrow$ Iso 109°C
3CB	Sólido $\longleftrightarrow$ N $\longleftrightarrow$ Iso 66°C 25,5°C
6CB	Sólido $\longleftrightarrow$ N $\longleftrightarrow$ Iso 14,5°C 29°C
9CB	Sólido $\longleftrightarrow$ SmA $\longleftrightarrow$ N $\longleftrightarrow$ Iso 42°C 48°C 49,5°C
12CB	Sólido $\longleftrightarrow$ SmA $\longleftrightarrow$ Iso 48°C 58,5°C

Os grupos cíclicos A e B são anéis aromáticos que determinam as propriedades eletromagnéticas dos compostos líquido-cristalinos. Esses anéis podem ser um ciclohexano

totalmente saturado, um fenil insaturado, bifenil ou combinações deles. Usualmente, quanto maior o número de anéis, maior a temperatura de transição da mesofase para a fase isotrópica (temperatura de clareamento). O anel ciclohexano saturado possui somente elétrons do tipo σ , enquanto um anel fenil consiste de seis elétrons tipo π e vários σ . Dessa forma, a contribuição dos anéis saturados ou aromáticos para a temperatura de transição, índice de refração e viscosidade do cristal líquido é completamente distinta. A presença de elétrons tipo π possibilita o transporte eletrônico intrínseco da fase esmética [27].

Na verdade, a maioria dos cristais líquidos são compostos derivados do benzeno. O restante inclui heterocíclico, organometálico, esteróis, entre outros. Os cristais líquidos heterocíclicos são similares à estrutura do benzeno, com um ou mais anéis benzênicos trocados por piridina, pirimidina ou grupos similares (ver figura 2.3 (a)). Derivados do colesterol são os compostos químicos mais comuns que exibem a fase colestérica. A presença da piridina ou pirimidina favorecem a diminuição das temperaturas de transição, tanto da fase sólida para a fase líquido-cristalina (temperatura de fusão ou *melting temperature*) quanto desta para a fase isotrópica (temperatura de clareamento ou *clearing temperature*). Os compostos organometálicos contêm átomos metálicos e possuem interessantes propriedades dinâmicas e magneto-ópticas (ver figura 2.3 (b)).

Figura 2.3: Em (a) estrutura molecular de um cristal líquido heterocíclico e em (b) cristal líquido organometálico.



Fonte: Autora, 2011.

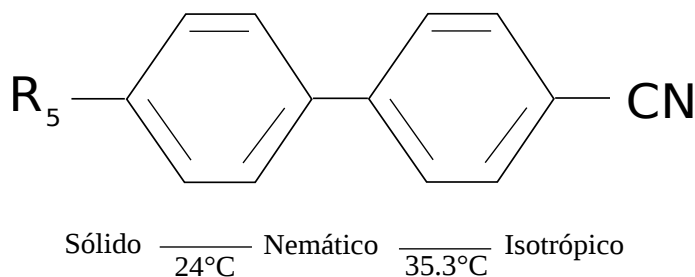
A cadeia de ligação Z possui importante contribuição para a temperatura de transição e propriedades físicas dos cristais líquidos. Além disso, ela é responsável por manter a forma alongada da molécula. Vários grupos orgânicos podem ser utilizados como cadeias de ligação, entre os quais grupos saturados, como etileno e éster e grupos não saturados contendo ligações duplas (*estilbeno*) ou triplas (*acetileno*).

Se dois anéis do tipo fenil são ligados por um grupo éster ou etileno, as nuvens eletrônicas desses anéis não se superpõem. Assim, o comprimento de onda de absorção é praticamente o mesmo de um único fenil, exceto pelo fato de que a densidade ótica é dobrada. Por outro lado, grupos azo e acetileno são grupos não saturados e seus elétrons do tipo π contribuem para os dois anéis tipo fenil ao seu lado. Dessa forma, o comprimento de

conjugação cresce e a transição eletrônica pode ocorrer em comprimentos de onda maiores.

A estabilidade química dos cristais líquidos depende muito dos grupos que formam as cadeias de ligação. Compostos de éster, azo e azoxy são mais estáveis, mas também mais suscetíveis a umidade, mudança de temperatura e radiação ultravioleta. Compostos sem cadeias de ligação estão entre os cristais líquidos mais estáveis quando sintetizados. Um bom exemplo é o pentilcianobifenil, 5CB (ver figura 2.4).

Figura 2.4: Estrutura Molecular do pentilcianobifenil - 5CB.



Fonte: Autora, 2011.

O grupo terminal X contribui para a anisotropia dielétrica. Muitos grupos polares e apolares podem ser usados como grupos terminais, entre os quais estão os grupos aquila, ciano, isocianato, haletos e outros. Compostos que possuem grupos terminais fracamente polar ou apolar (grupos aquila), possuem anisotropia dielétrica fraca ($\Delta\epsilon \sim 1$) e para compostos cujo grupo terminal é fortemente polar (grupo ciano) a anisotropia dielétrica será alta ($\Delta\epsilon \sim 20$).

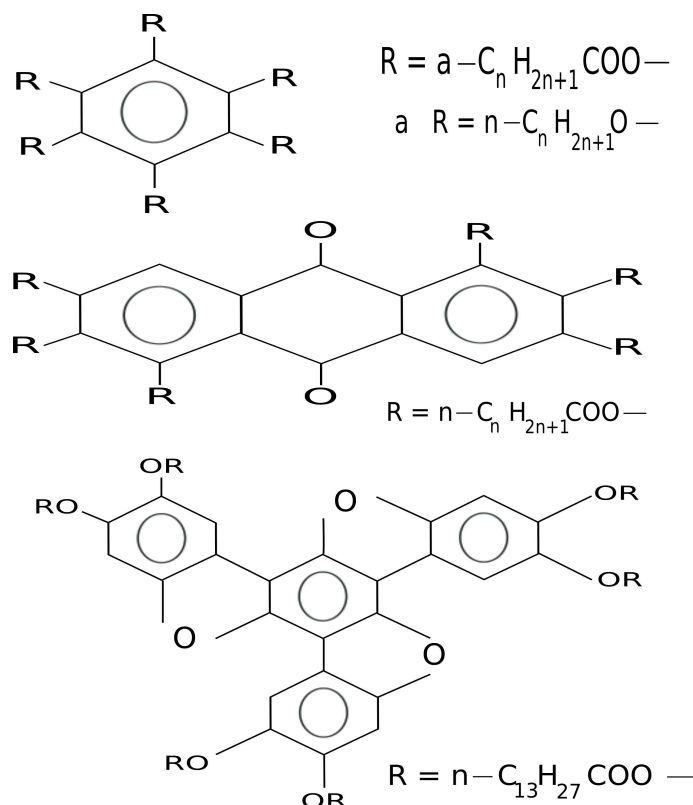
Além disso, vale destacar que grupos ciano e isociano contêm vários elétrons do tipo π , o que faz com que haja um deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores devido ao aumento no comprimento de conjugação das funções de onda. Esse comportamento é conhecido como *red shift*. Por outro lado, a presença de halogênios nos grupos terminais faz com que a banda de absorção se desloque para região de pequenos comprimentos de onda, devido a forte eletronegatividade dessa família de átomos. Esse comportamento é conhecido como *blue shift* [28, 29, 30].

Como na maioria das moléculas orgânicas, a banda de absorção dos cristais líquidos está na região do ultravioleta. Na região do visível os cristais líquidos são bem transparentes, sendo possível utilizar radiação laser nesse comprimento de onda para investigar as propriedades óticas e hidrodinâmicas das fases líquido-cristalinas.

Somente em 1977, foram descobertos os primeiros cristais líquidos formados por moléculas discóides. Desde então, um grande número de compostos discóides tem sido sintetizado e uma variedade de mesofases foram descobertas. Em geral, as moléculas discóides são formadas por um núcleo plano, rígido e formado por vários anéis aromáticos fortemente ligados. A esses anéis aromáticos, há um conjunto de cadeias alifáticas que desempenham papel similar ao da cadeia lateral em compostos calamíticos. A figura 2.5 mostra alguns tipos de núcleos e radicais (R) que formam compostos discóides.

A seguir apresentaremos uma descrição das principais classes de cristais líquidos.

Figura 2.5: Alguns tipos de núcleos e radicais - R que formam a estrutura de cristais líquidos discóides.



Fonte: Autora, 2011.

2.2 Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados de acordo com os parâmetros físicos que controlam a existência de fases líquido-cristalinas. Esses materiais exibem propriedades líquido-cristalinas como função de diferentes parâmetros físicos e do ambiente em que estão envolvidos. De acordo com esse critério de classificação, há três tipos distintos de cristais líquidos: liotrópicos, poliméricos e termotrópicos.

2.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Em 1950, Elliott e Ambrose fizeram as primeiras observações de cristais líquidos liotrópicos [31]. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente ao dissolver o polímero *poli-γ-benzil-L-glutamato* (PBLG) em clorofórmio.

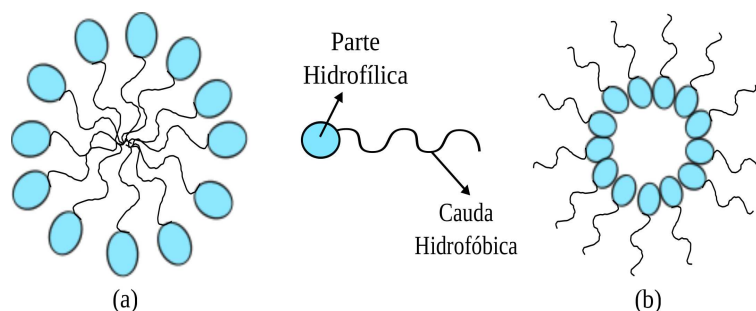
Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos quando uma concentração apropriada de material é dissolvida em algum solvente. Os sistemas mais comuns são aqueles formados por água e moléculas anfífilas. Compostos anfífilos são caracterizados por possuir na mesma molécula dois grupos bem diferentes em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é *hidrofílica*, ou seja, altamente solúvel em água e solventes polares e outra parte *hidrofóbica*, ou seja, insolúvel em água, mas solúvel em hidrocarbonetos e solventes polares (ver figura 2.6). São exemplos de compostos anfífilos o sabão, detergentes

e lipídios.

Para compostos liotrópicos, a variável mais importante para a existência de fases líquido-cristalinas é a quantidade ou concentração dos seus componentes, embora variações de temperatura e pressão também influenciem no surgimento de tais fases.

Quando essas misturas liotrópicas de moléculas anfifílicas atingem uma concentração superior a uma concentração micelar crítica, surgem aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes. Se o composto anfifílico é dissolvido em solvente polar (água, por exemplo), as cabeças hidrofílicas ficam em contato com a água, enquanto as caudas hidrofóbicas ficam unidas sem contato com o solvente. Tal estrutura é denominada *micela*. Por outro lado, se o composto anfifílico for dissolvido em solvente apolar serão formadas *micelas reversas*, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior da micela (ver figura 2.6).

Figura 2.6: Esquema ilustrativo de CLs liotrópicos. Representação de moléculas anfifílicas e formação de micelas em (a) e de micelas reversas em (b).



Fonte: Autora, 2011.

Aumentando a concentração de moléculas anfifílicas é possível obter outras estruturas mais complexas, como agregados cilíndricos e estruturas bicontínuas ou lamelas. A partir dessas estruturas é possível observar diferentes fases líquido-cristalinas.

Algumas fases liotrópicas possuem semelhanças com a estrutura e propriedades da membrana celular, o que torna o estudo dessas fases extremamente importante não só pelo fato da pesquisa fundamental sobre estrutura micelar e transições de fase, mas pelo seu aspecto multidisciplinar.

Por outro lado, fatores como a evaporação do solvente, baixa anisotropia dielétrica e baixa birrefringência muitas vezes impossibilita o uso de cristais líquidos liotrópicos em aplicações tecnológicas como *displays*. Entretanto, existe um projeto pioneiro para o desenvolvimento de um estetoscópio eletro-ótico baseado na birrefringência induzida mecanicamente em uma amostra de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica [32].

2.2.2 Cristais Líquidos Poliméricos

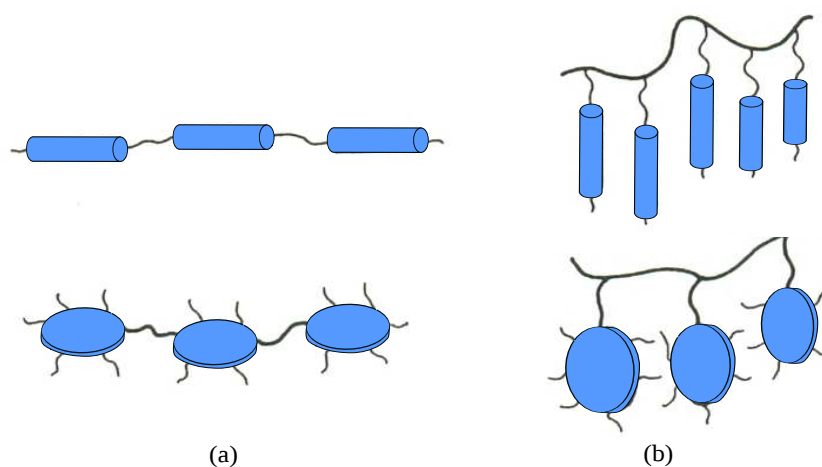
Cristais líquidos também podem ser derivados de macromoléculas usualmente em solução, mas algumas vezes em estado puro. Esses são conhecidos como *cristais líquidos poliméricos*.

Os polímeros são cadeias longas de moléculas formadas pela repetição de certas unidades básicas conhecidas como monômeros. Polímeros formados por um só tipo de monômero são chamados de *homopolímeros* e aqueles formados por mais de um tipo de monômero, que pode ser arranjado em uma sequência aleatória ou não, são denominados de *copolímeros*.

Devido a sua rigidez, a estrutura polimérica tende a sofrer rupturas com o aumento da temperatura, o que dificulta a formação de fases líquido-cristalinas. Contudo, a inserção de partes flexíveis nas macromoléculas reduz a sensibilidade térmica desses materiais.

Existem basicamente dois tipos de cristais líquidos poliméricos. O polímero de cadeia principal consiste em moléculas mesogênicas com baixa densidade molar utilizadas como monômeros, tornando a cadeia mais flexível (ver figura 2.7 (a)). Nesse caso, o principal fator responsável pela formação das mesofases é a rigidez da macromolécula como um todo. O segundo tipo de cristal líquido polimérico é o de cadeia lateral que é formado por radicais mesogênicos inseridos lateralmente na cadeia principal do polímero (ver figura 2.7 (b)). Para esses polímeros, o que determina a formação das mesofases é a estrutura individual dos monômeros, de forma a tornar a cadeia mais flexível.

Figura 2.7: Representação de diferentes tipos de cristais líquidos poliméricos - CLP. Em (a) CLP de cadeia principal e em (b) CLP de cadeia lateral. Os monômeros são moléculas mesogênicas discóides ou calamíticas.



Fonte: Autora, 2011.

Em geral, cristais líquidos poliméricos são caracterizados por uma viscosidade maior do que a dos monômeros, sendo úteis em aplicações de armazenamento ótico [29].

2.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são o tipo mais comum de cristal líquido e também os mais estudados, sobretudo devido às suas propriedades óticas lineares e não-lineares. Eles são formados por moléculas, ou misturas de moléculas, que apresentam anisotropia de forma, ou seja, anisometria. Não há formação de aglomerados moleculares, podendo

as moléculas terem formato de bastão (moléculas calamíticas) ou de discos (moléculas discóides).

Para cristais líquidos termotrópicos, o principal parâmetro físico que determina a formação das fases líquido-cristalinas é a variação de temperatura. A forma e a rigidez dos materiais termotrópicos favorecem as interações intermoleculares anisotrópicas, ao contrário dos polímeros de cadeia rígida que não formam mesofases.

A importância dos cristais líquidos termotrópicos não está apenas nos aspectos da pesquisa em física/química básica, mas também por suas aplicações tecnológicas, como na fabricação de dispositivos eletro-óticos, sensores de temperatura e pressão, entre outros.

Os compostos termotrópicos podem apresentar várias fases líquido-cristalinas. A seguir, apresentaremos uma descrição das principais mesofases.

2.3 Fases Líquido-Cristalinas

Como vimos anteriormente, os cristais líquidos podem ser classificados em calamíticos ou discóides, a depender da forma estrutural de suas moléculas. Por outro lado, se levarmos em consideração os parâmetros físicos que controlam a existência dessas mesofases temos três tipos de compostos líquido-cristalinos: os liotrópicos, os termotrópicos e os poliméricos.

A classificação das mesofases de acordo com seu ordenamento molecular (graus de liberdade translacional e orientacional) foi proposta em 1922 por Friedel [6] que propôs três tipos de fases líquido-cristalinas: *nemática*, *esmética* e *colestérica*. Essa classificação foi inicialmente atribuída aos cristais líquidos termotrópicos, os únicos conhecidos até então.

Faremos a seguir uma descrição das mesofases líquido-cristalinas formadas em compostos termotrópicos. Inicialmente, consideraremos apenas moléculas do tipo calamíticas e, posteriormente moléculas do tipo discóide. Por fim, discutiremos brevemente as mesofases formadas em compostos liotrópicos.

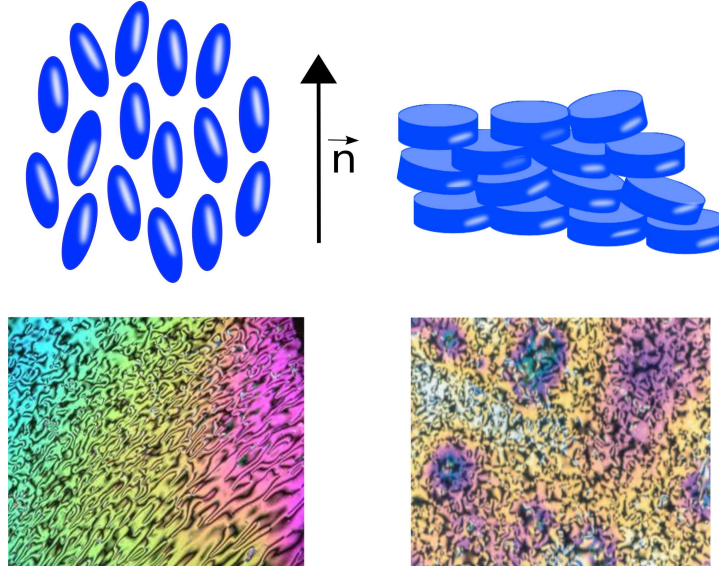
2.3.1 Fase Nemática

A fase nemática exibe o mais simples ordenamento possível dentre as fases líquido-cristalinas. Uma representação esquemática da ordem nemática e da sua textura quando analisada através da técnica de microscopia de luz polarizada é mostrada na figura 2.8.

Na fase nemática, os centros de massa das moléculas não têm uma ordem posicional de longo alcance. Entretanto, há uma ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas se orientam em média paralelas entre si. Esse alinhamento é caracterizado por um vetor unitário $\vec{n}$, denominado de *vetor diretor*. Em geral, moléculas nemáticas são centrossimétricas, ou seja, suas propriedades físicas são as mesmas nas direções $+\vec{n}$ e $-\vec{n}$.

A ordem orientacional da fase nemática só é possível se seus constituintes (moléculas ou micelas) forem *anisométricos*, ou seja, não possuem simetria esférica e, em geral, o alinhamento molecular é arbitrário no espaço, sendo determinado pela presença de impurezas, campos externos ou efeitos de superfície. Esses assuntos serão tratados posteriormente.

Figura 2.8: Esquema da ordem nemática para (a) moléculas calamíticas e (b) moléculas discóides e texturas das amostras nemáticas, através da técnica de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [33].

Foram identificadas três fases nemáticas, sendo duas uniaxiais e uma biaxial. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam duas fases nemáticas uniaxiais, de acordo com a simetria da molécula utilizada: nemática uniaxial calamítica N_c , formada por moléculas alongadas, ou nemática uniaxial discóide N_d , formada por moléculas discóides (ver figura 2.9). A característica uniaxial vem do fato de que o eixo definido pelo vetor $\vec{n}$ é um eixo de simetria infinita, ou seja, as propriedades físico-químicas macroscópicas desses materiais nessas fases são as mesmas ao longo de qualquer direção perpendicular a $\vec{n}$.

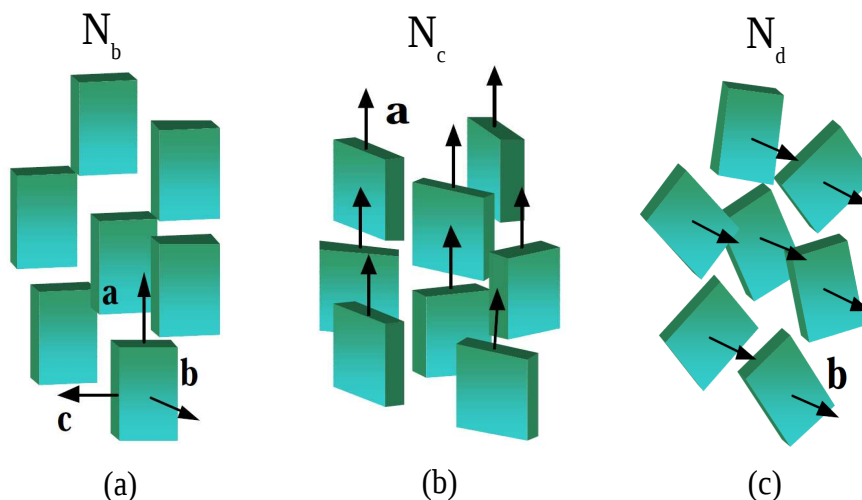
A fase nemática biaxial N_b tem origem na quebra de simetria rotacional do sistema em torno do vetor diretor $\vec{n}$. Um exemplo clássico dessa situação é o índice de refração de um cristal líquido. Essa grandeza tem um valor quando a luz incide no material segundo uma direção perpendicular a $\vec{n}$, seja ela qual for, e outro valor se a direção de incidência da luz for paralela a $\vec{n}$. Portanto, assim como muitos cristais sólidos, esses materiais são birrefringentes.

Para cristais líquidos liotrópicos, em uma dada concentração, o sistema pode apresentar tanto fases nemáticas uniaxiais (N_c e N_d) quanto biaxiais N_b , variando a temperatura [34].

A fase N_b é possível quando o sistema é composto por dois tipos de moléculas anfifílicas diferentes, que levam à formação de agregados moleculares biaxiais. Nessa fase, as micelas estão orientadas em média ao longo das três direções do espaço $\mathbf{x}$, $\mathbf{y}$ e $\mathbf{z}$, ou seja, existe uma ordem tridimensional (ver figura 2.9). Assim, o sistema apresenta propriedades macroscópicas anisotrópicas semelhantes aos cristais biaxiais.

As fases nemáticas uniaxiais N_c e N_d podem ser obtidas a partir de flutuações de orientação, induzidas por variações de temperatura, em torno dos eixos x e y , respectivamente. Nesses casos, haverá apenas um eixo de simetria. As fases nemáticas uniaxiais

Figura 2.9: Representação das fases nemáticas em cristais líquidos liotrópicos. (a) N_b - nemática biaxial. (b) N_c - nemática uniaxial calamítica e (c) N_d - nemática uniaxial discótica.

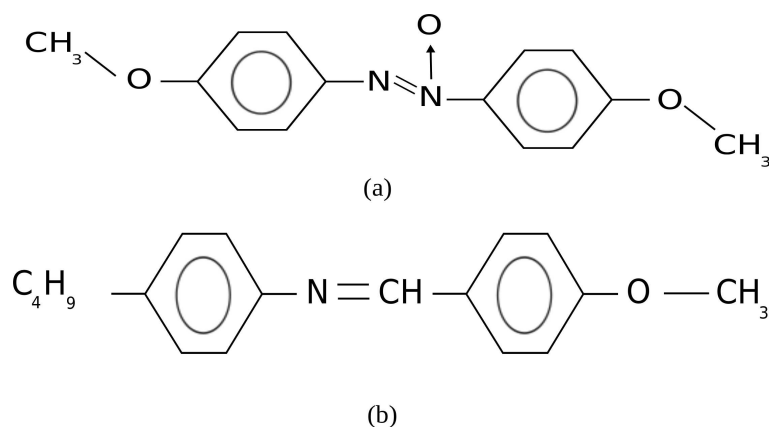


Fonte: Bechtold, 2005 [34].

também podem ser distinguidas pela anisotropia da susceptibilidade diamagnética χ_a , que na maioria dos casos é positiva para a fase N_c e negativa para a fase N_d .

Os compostos nematogênicos mais conhecidos são o PAA (p-azoxyanisole), com moléculas de 20Å de comprimento, cuja fase nemática pode ser observada entre 116°C e 135°C e o MBBA (4-metoxi-benciliden-4'-butilanilina), com dimensões semelhantes, mas que apresenta a fase nemática entre as temperaturas de 20°C e 47°C. A estrutura desses compostos é mostrada na figura 2.10.

Figura 2.10: Estrutura química de compostos que apresentam fase nemática. Em (a) PAA e em (b) MBBA.

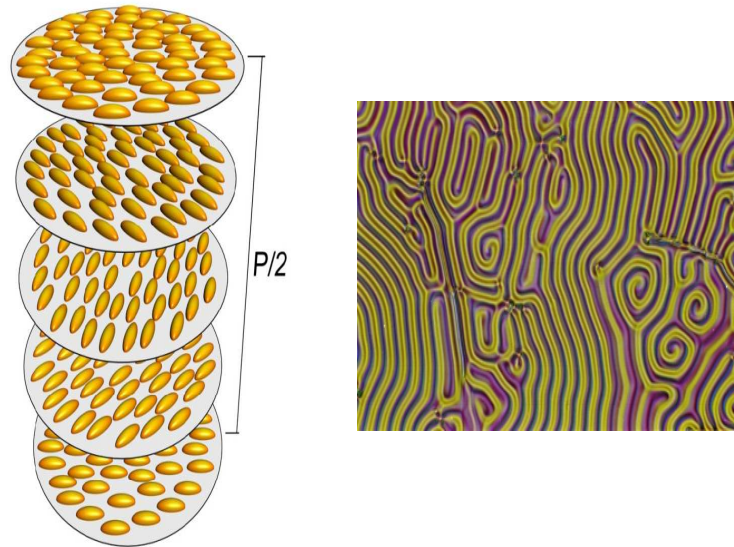


Fonte: Autora, 2011.

2.3.2 Fase Colestérica

A fase colestérica é semelhante à fase nemática, exceto pelo fato de que a ordem orientacional das moléculas varia segundo uma conformação helicoidal ao longo da amostra, como mostrado na figura 2.11. Essa fase líquido-cristalina pode ser obtida adicionando moléculas quirais¹ ao cristal líquido na fase nemática.

Figura 2.11: Representação esquemática da fase colestérica. P é o passo da hélice ou *pitch*. Ao lado a textura dessa fase obtida através de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [33].

Como podemos ver, a fase colestérica possui uma estrutura de planos nemáticos superpostos, com as moléculas orientadas numa determinada direção preferencial. Essa direção vai se modificando continuamente de um plano nemático para outro, formando uma estrutura helicoidal com um passo da hélice ou *pitch* P . O passo da hélice é definido como a distância medida ao longo do eixo helicoidal no qual o vetor diretor completa uma rotação de 2π radianos.

A estrutura helicoidal da fase colestérica confere-lhe propriedades óticas interessantes. Uma das propriedades óticas desses materiais é a reflexão seletiva da luz. Em outras palavras, há uma relação matemática entre o passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida pela estrutura colestérica. Como o passo da hélice é muito sensível às variações de temperatura, substâncias que apresentam a fase colestérica têm sido utilizadas como sensores de temperatura. Uma vez em contato com uma superfície, o termômetro de cristal líquido entra em equilíbrio térmico com essa superfície. Então, o material colestérico sintoniza o seu passo da hélice e apenas uma componente da luz branca incidente vai ser refletida. Dessa forma, poderemos identificar qualitativamente a temperatura da superfície pela mudança de cor do material [21].

¹Moléculas quirais são aquelas moléculas que não produzem uma simetria especular, ou seja, as moléculas diferem da sua imagem no espelho.

O passo da hélice também depende da concentração de seus constituintes moleculares (isômeros óticos). Se a concentração de moléculas que apresentam atividade ótica dextrógira e levógiras² for igual, ou seja, se for uma mistura racêmica, a amostra se torna óticamente inativa e a substância terá propriedades puramente nemáticas.

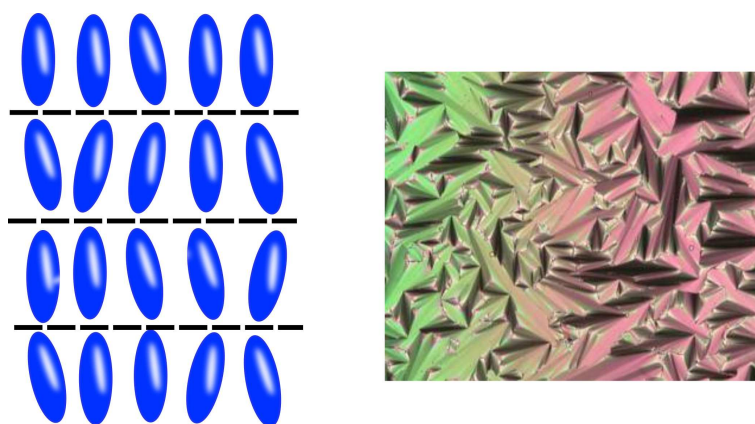
A maior parte das substâncias derivadas do colesterol apresentam fases líquido-cristalinas, e é por isso que historicamente é dado o nome de colestérico para essas substâncias. Contudo, alguns autores sugerem que a melhor nomenclatura para essa fase seria *fase nemática quiral*.

2.3.3 Fase Esmética

A fase esmética, presente em muitas substâncias, é estruturada em camadas com espaçamento bem definido e que pode ser medido por difração de raios-X. A fase esmética é mais ordenada do que a fase nemática e, para um dado material, as fases esméticas usualmente ocorrem em temperatura inferiores à fase nemática.

Como podemos ver na figura 2.12, a fase esmética apresenta uma ordem posicional ao longo de uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas com ordem orientacional bem definida no interior das camadas.

Figura 2.12: Representação esquemática da fase esmética A. Ao lado a textura dessa fase, obtida através de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [33].

As interações entre as camadas são fracas quando comparadas com as forças laterais entre as moléculas. Consequentemente, as camadas podem deslizar umas sobre as outras facilmente. Isso explica a fluidez dessa fase mesmo sendo mais viscosa do que a fase nemática.

Há várias fases esméticas que diferem umas das outras pela maneira como as camadas são formadas e pela ordem existente nas camadas. Os primeiros trabalhos com o objetivo de classificar as diferentes fases esméticas foi feito por D. Vorländer, em 1929. Nesse tra-

²A atividade ótica é dita dextrógira quando o plano da luz polarizada é desviada para a direita, enquanto a atividade ótica que desvia o plano da luz polarizada para a esquerda é chamada de levógira.

balho abordaremos apenas três tipos de fase esmética: a fase esmética-A, a fase esmética-C e fase hexática-B.

• Fase Esmética-A

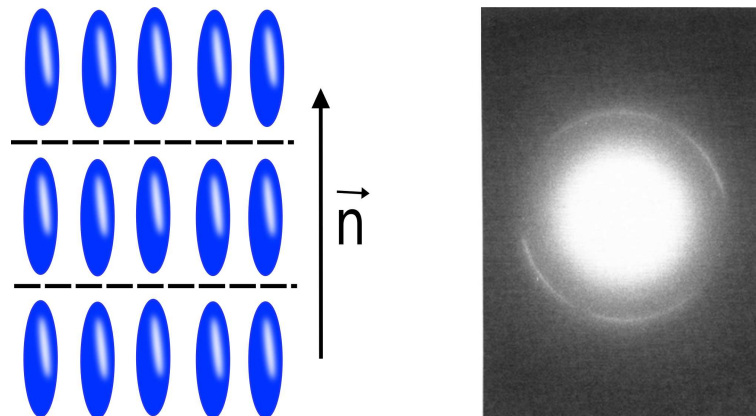
Foi a primeira mesofase observada por Friedel. Constituída de moléculas não quirais e apolares, essa fase é caracterizada pela não existência de ordem posicional dentro das camadas, de forma que cada uma dessas camadas constitui um líquido bidimensional. As moléculas estão orientadas com o eixo maior perpendicular ao plano das camadas.

Em geral, as moléculas podem difundir-se através das camadas num processo chamado de *permeação*. Contudo, a densidade de moléculas é considerada constante, uma vez que o processo de permeação é muito lento.

A espessura das camadas depende da estrutura molecular do material. Devido ao arranjo molecular perpendicular ao plano das camadas, a espessura é determinada pelo comprimento da parte rígida da molécula (anéis aromáticos mais cadeia de ligação) e também da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal.

A fase esmética-A, SmA, possui propriedades óticas semelhantes à fase nemática. É uniaxial, com o eixo ótico sendo determinado pelo eixo normal ao plano das camadas. As direções $+z$ e $-z$ são equivalentes. A simetria rotacional em torno do eixo z pode ser observada no padrão de difração mostrado na figura 2.13 [35]. Nesse caso, o feixe incidente é perpendicular ao plano das camadas, sendo possível observar a invariância translacional do plano.

Figura 2.13: Representação esquemática e padrão de difração da fase esmética A.



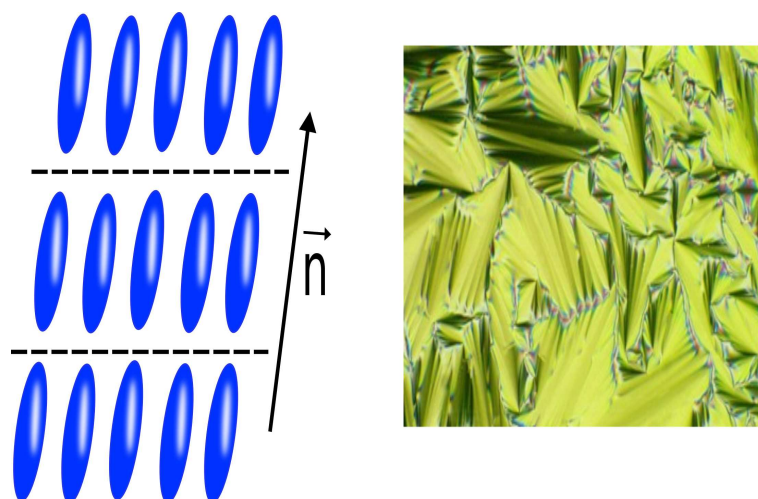
Fonte: Cheng, 1987 [35].

As propriedades elásticas da fase esmética são descritas por uma função deslocamento $u(\vec{r})$, que mede o quanto as camadas esmélicas deslocam-se de suas posições de equilíbrio. Como não há ordem posicional das moléculas, não há forças restauradoras ao movimento relativo entre as camadas. Nos próximos capítulos estudaremos com mais detalhes as propriedades elásticas da fase esmética.

• Fase Esmética-C

A fase esmética C, SmC, assim como a fase SmA, é estruturada em camadas, onde cada camada pode ser definida como um líquido bidimensional. Entretanto, as moléculas em cada camada estão orientadas formando um certo ângulo θ em relação à normal ao plano das camadas. Em cristais líquidos esméticos não quirais, na ausência de influências externas, o diretor $\vec{n}$ é uniformemente alinhado (ver figura 2.14).

Figura 2.14: Representação esquemática da fase esmética C. Ao lado a textura dessa fase, obtida através de microscopia de luz polarizada.



Fonte: Nunes, 2011 [33].

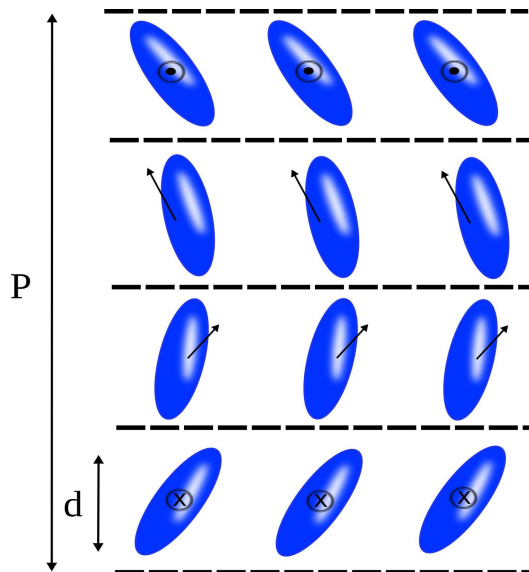
O ângulo de inclinação θ , conhecido como *ângulo de cone esmético* ou *ângulo de inclinação esmética*, é usualmente dependente da temperatura e, portanto, constitui um parâmetro de ordem para essa fase, podendo variar desde 0° até $45\text{--}50^\circ$. Uma consequência da inclinação das moléculas é que essa fase exibe propriedades óticas biaxiais.

Dessa forma, a fase SmC é obtida quando as moléculas constituintes são oticamente inativas ou são misturas racêmicas. Entretanto, uma fase esmética quiral, SmC*, pode ocorrer quando as moléculas constituintes são enantiomórficas. Nesse caso, há uma distorção na estrutura das camadas. Um arranjo macroscópico helicoidal das moléculas ocorre como resultado da precessão da inclinação molecular em torno do eixo perpendicular ao plano das camadas. Tal conformação helicoidal é semelhante ao que ocorre na fase colestérica (ver figura 2.15).

Em geral, quando a temperatura cresce, o ângulo de inclinação diminui, resultando em um acréscimo no comprimento do passo da hélice. Assim, as propriedades óticas da fase SmC* são sensíveis à variação de temperatura. Os compostos que apresentam essa fase podem ser usados como sensores de temperatura.

Um dos aspectos mais marcantes da fase SmC* é o fato desta exibir propriedades ferroelétricas, ou seja, essa fase possui uma polarização espontânea diferente de zero. Os primeiros experimentos que evidenciaram as propriedades ferroelétricas da fase SmC* foram feitos por Meyer e colaboradores em 1975 [38], após especulações feitas por McMillan, em 1973 [39], da possibilidade da existência de fases líquido-cristalinas ferroelétricas.

Figura 2.15: Representação esquemática da fase esmética C*. Aqui P é o passo da hélice ou pitch e d é a espessura das camadas. As setas representam a direção do momento de dipolo elétrico molecular.



Fonte: Kumar, 2001 [36].

O vetor polarização elétrica $\vec{P}$ é orientado perpendicularmente ao vetor diretor $\vec{n}$ e paralelamente ao plano das camadas esméticas conforme mostra a figura 2.15.

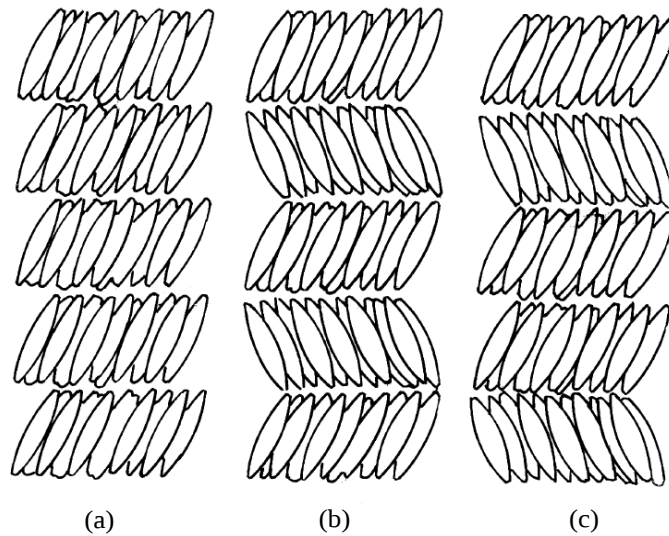
Em uma amostra macroscópica, sem efeitos de superfície ou de campos externos, a polarização molecular ao longo da hélice resulta em uma polarização espontânea nula. Por isso, alguns autores sugerem que o nome correto dessa fase seria *fase helielétrica* [36]. Por outro lado, se a hélice for alterada pela aplicação de um forte campo elétrico, por exemplo, uma polarização não nula pode ser medida.

Recentemente, foram descobertos dois novos arranjos de moléculas que resultam em fase esmética C quiral. Esses arranjos estão relacionados com a variação na direção de polarização e podem ser vistos na figura 2.16.

Na fase SmC* antiferroelétrica as camadas moleculares estão arrançadas de tal maneira que a direção de polarização de uma camada é oposta à direção da camada anterior, o que resulta numa polarização espontânea nula. Note que se um forte campo elétrico for aplicado a essa fase, o ordenamento das camadas é perturbado e a fase retorna a fase ferroelétrica normal. Além disso, a estrutura helicoidal da fase antiferroelétrica se repete a cada 180° de rotação da hélice, enquanto que para a fase ferroelétrica a estrutura se repete a cada 360° .

Na fase SmC* ferrielétrica, o número de camadas de polarização oposta não é igual e, conseqüentemente, essa fase possui uma polarização mensurável.

Figura 2.16: Esquema das fases (a) SmC* ferroelétrica, (b) SmC* antiferroelétrica e (c) SmC* ferroelétrica.



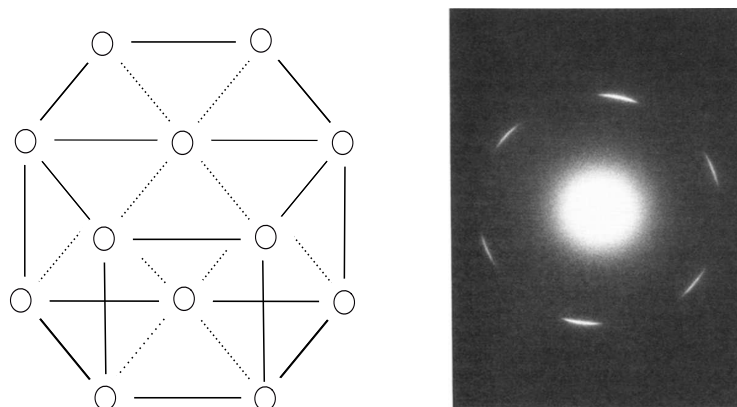
Fonte: Singh, 2000 [37].

• Fase Hexática-B ou Fase Hexática Esmética-B

As primeiras evidências da existência dessa fase foram observadas por Leadbetter e colaboradores [40]. Sua existência só foi confirmada por Pindak e colaboradores em 1981, a partir do estudo do padrão de difração de raios-X do composto 65OBC [41]. Desde então essa fase tem sido observada em diversos compostos e série homólogas.

A fase hexática B, HexB, possui uma estrutura em camadas, como a fase SmA. Localmente, as moléculas estão distribuídas em malhas triangulares que forma uma rede hexagonal, como é mostrado na figura 2.17 (a).

Figura 2.17: Representação esquemática e ao lado o padrão de difração da fase hexática-B.



Fonte: Cheng, 1987 [35].

Essa fase é caracterizada pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance dos vínculos da rede e por uma ordem posicional de curto alcance. Isso pode ser observado

pelo padrão de difração mostrado na figura 2.17 (b). Observe que o padrão de seis dobras contrasta com o anel de simetria azimutal típico da fase esmética A (ver figura 2.13).

A fase HexB é uniaxial como a fase esmética A, mas as propriedades mecânicas e termodinâmicas refletem a existência da ordem de longo alcance dos vínculos da rede. Nas proximidades de transições, por exemplo, o calor específico apresenta características anômalas [42]

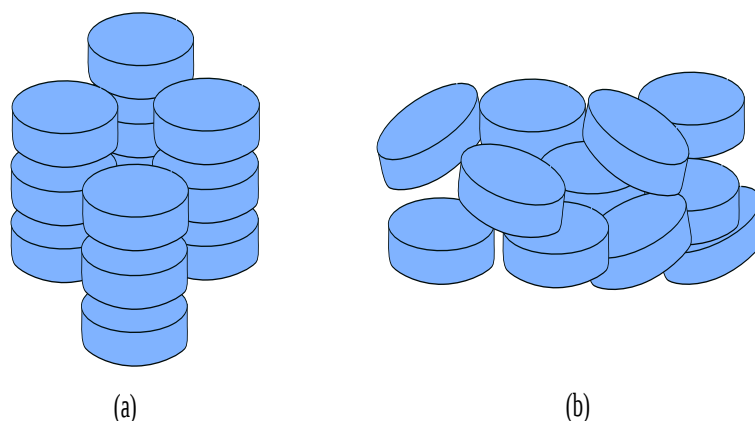
2.3.4 Fases Líquido-Cristalinas Formadas por Moléculas Tipo Disco

Os primeiros cristais líquidos de moléculas tipo discóide foram preparados e identificados em 1977 [43]. Desde então vários compostos discóides têm sido estudados e diversas mesofases foram descobertas. Estruturalmente, essas mesofases podem ser divididas em duas categorias: a fase colunar e a fase nemática.

Na fase colunar, as moléculas discóides estão empilhadas umas sobre as outras formando colunas (ver figura 2.18 (a)). As diferentes colunas constituem uma rede bidimensional. Um grande número de variantes dessa estrutura tem sido identificado e analisado sistematicamente (hexagonal, retangular, inclinado, etc.).

A fase nemática possui uma ordem orientacional, mas não há qualquer ordem posicional conforme pode ser observado na figura 2.18 (b). As moléculas movem-se aleatoriamente, mas na média o eixo perpendicular ao plano de cada molécula tende a se orientar ao longo de uma direção em particular.

Figura 2.18: Representação esquemática das fases (a) colunar e (b) nemática para cristais líquidos discóticos.

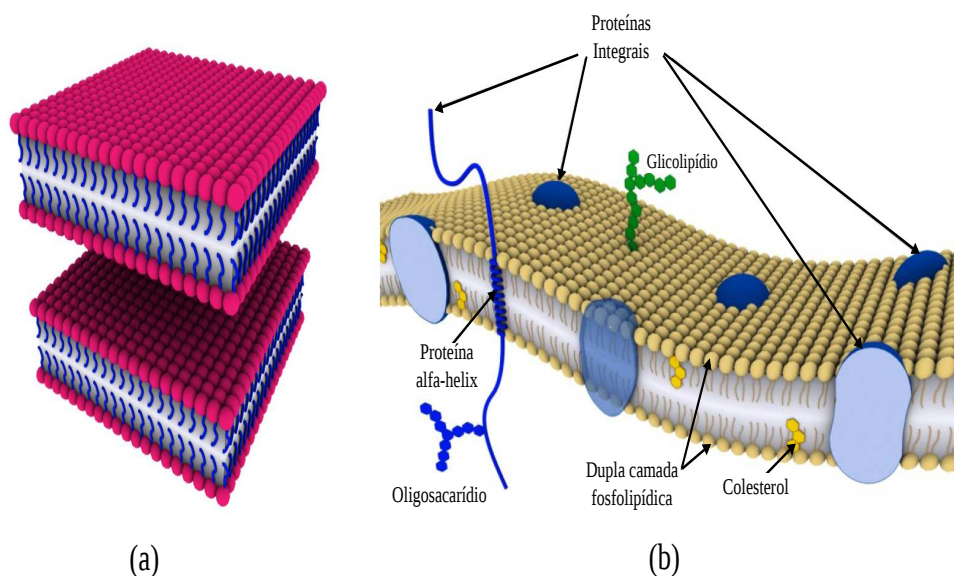


Fonte: Autora, 2011.

2.3.5 Fases Líquido-Cristalinas Liotrópicas

Se a riqueza de estruturas nos cristais líquidos termotrópicos é grande, nos liotrópicos ela é ainda maior. Como discutido anteriormente, as moléculas anfífilas na presença de solventes, a partir de uma concentração micelar crítica, se auto-organizam em superestruturas.

Figura 2.19: Representação esquemática da fase lamelar em (a) e representação de uma membrana celular em (b). Note como há uma semelhança entre essas estruturas.

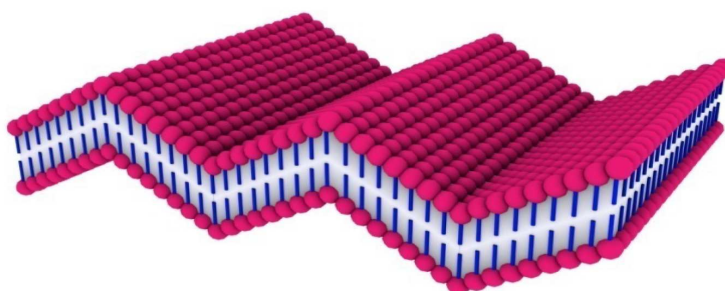


Fonte: Figueredo Neto, 2011 [44].

Nos liotrópicos, a fase equivalente à fase nemática é a *fase lamelar*. Nessa fase, as moléculas anfifílicas se organizam em camadas de modo a confinar o solvente, a água, entre as lamelas. Trata-se de uma estrutura muito semelhante à membrana celular (veja figura 2.19), o que possibilita uma aproximação entre a pesquisa nessa área com outras áreas da biologia e medicina.

Uma fase com uma ondulação da lamela, denominada de *fase ripple*, pode surgir em decorrência de variações na temperatura e concentração relativa dos componentes da mistura. Essa estrutura é mostrada na figura 2.20.

Figura 2.20: Cristal líquido liotrópico na fase *ripple*.



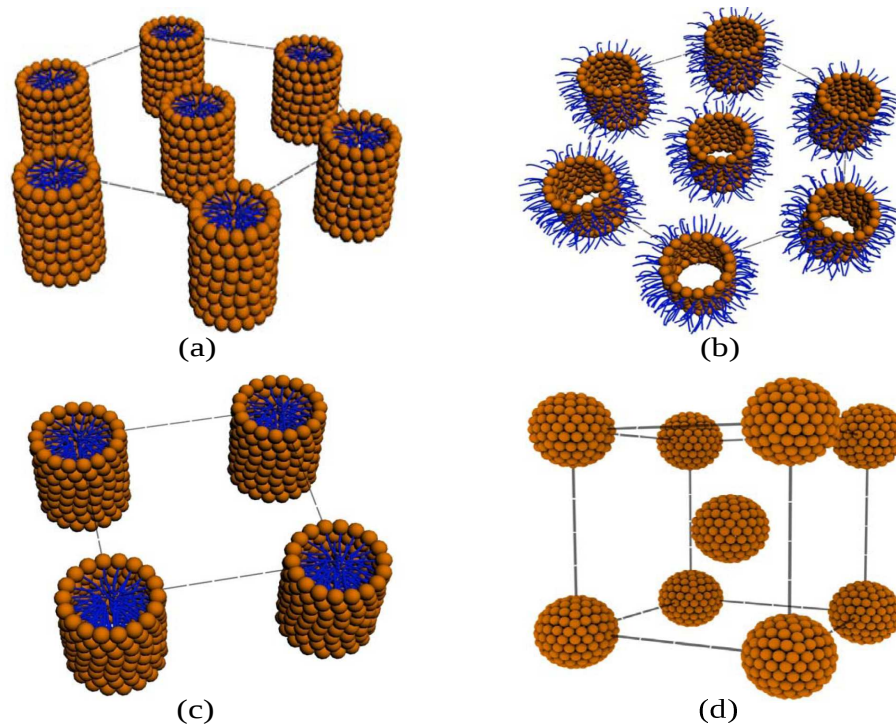
Fonte: Figueredo Neto, 2011 [44].

Existe uma grande variedade de geometrias possíveis para os agregados moleculares, como podemos ver na figura 2.21. A seguir, mostraremos alguns agregados de moléculas anfifílicas que assumem a forma de um cilindro. A depender do tipo de solvente e de suas proporções, esses cilindros podem ser do tipo direto (com a região apolar das moléculas

anfífilas localizadas na parte interna do cilindro), ou reverso (com a região polar da molécula na parte interna do cilindro).

Esses cilindros podem assumir um arranjo espacial hexagonal, formando as fases hexagonais. Essas fases hexagonais podem ser diretas (figura 2.21 (a)) ou reversas (figura 2.21 (b)). Esses cilindros podem ainda assumir um outro arranjo espacial, dando origem às fases quadradas, onde os cilindros se localizam nos vértices de um quadrado (ver figura 2.21 (c)). Foi observado ainda, estruturas cúbicas em cristais líquidos liotrópicos, onde as micelas apresentam uma ordem posicional de curto alcance em três dimensões. A figura 2.21 (d) mostra um exemplo de mesofase liotrópica na fase cúbica direta, numa estrutura cúbica de corpo centrado. O meio entre as micelas é preenchido com um solvente polar.

Figura 2.21: Fases hexagonais em cristais líquidos liotrópicos. (a) fase hexagonal direta; (b) fase hexagonal reversa; (c) fase quadrada; (d) fase cúbica direta de corpo centrado.

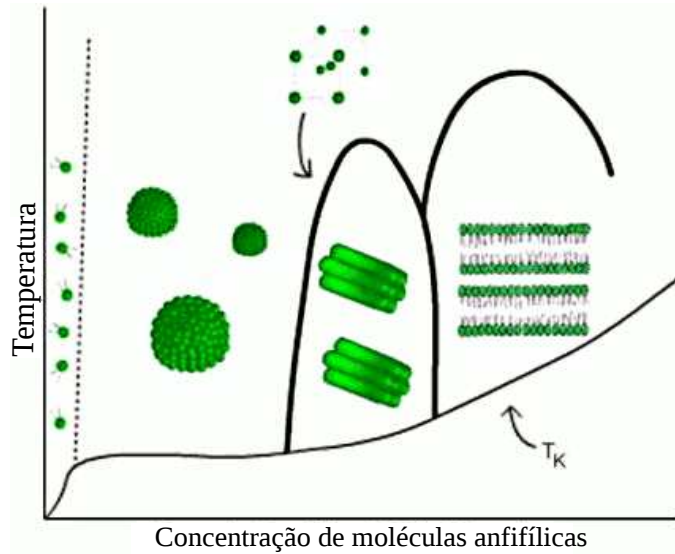


Fonte: Figueredo Neto, 2011 [44].

Como vimos, a estrutura líquido-cristalina liotrópica depende da temperatura e concentração das moléculas anfífilas. A figura 2.22 mostra os tipos de estruturas formadas em função da temperatura e concentração de anfílico. Note que para baixas concentrações temos apenas moléculas anfífilas dispersas no solvente. Acima da concentração micelar crítica, as moléculas formam micelas circulares. Aumentando ainda mais a concentração de anfílico, observa-se a formação de micelas cilíndricas e estruturas lamelares. Contudo, cada uma dessas estruturas é observada apenas para temperaturas acima de uma temperatura característica, conhecida como *temperatura Kraft*, T_k .

Existem outras estruturas mais complexas do que as que foram mostradas aqui. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [1] e [45]. Nesse trabalho nos concentraremos nos cristais líquidos termotrópicos.

Figura 2.22: Esquema representativo da evolução das estruturas liotrópicas em função da temperatura e concentração de moléculas anfifílicas.



Fonte: Figueredo Neto, 2011 [44].

2.4 Parâmetros de Ordem

Como discutido nas seções anteriores, uma característica fundamental dos cristais líquidos é a presença de uma ordem orientacional de longo alcance, enquanto a ordem posicional é limitada (fases esmélicas) ou inexistente (fases nemáticas).

As fases diferem umas das outras devido às suas simetrias. A transição entre diferentes fases corresponde a uma quebra de simetria e pode ser descrita em termos do chamado *Parâmetro de Ordem*. Esse parâmetro representa o quanto a configuração das moléculas na fase de menor simetria e, portanto, mais ordenada, difere daquela mais simétrica ou seja, menos ordenada.

Em geral, um parâmetro de ordem Q , descrevendo uma transição de fase, deve satisfazer os seguintes requisitos:

- $Q = 0$, na fase mais simétrica (menos ordenada) e
- $Q \neq 0$, na fase menos simétrica (mais ordenada);

Dessa forma, o parâmetro de ordem pode ser definido de várias maneiras. Em alguns sistemas físicos, a escolha do parâmetro de ordem é óbvia. Por exemplo, na transição líquido-vapor o parâmetro de ordem é a diferença de densidade entre essas fases e é um escalar. No caso de transições ferromagnéticas, o parâmetro de ordem é a magnetização, que é um vetor com três componentes. No caso dos cristais líquidos a escolha do parâmetro de ordem é menos trivial.

A fase nemática, por exemplo, tem uma simetria menor do que o líquido isotrópico em altas temperaturas. Portanto, a fase nemática é mais ordenada. Dessa forma, precisamos

definir um parâmetro de ordem que seja não nulo na fase nemática, mas que se anule na fase isotrópica por razões de simetria.

A seguir apresentaremos o parâmetro de ordem que descreve o grau de ordenamento das fases líquido-cristalinas, tanto macroscopicamente quanto microscopicamente.

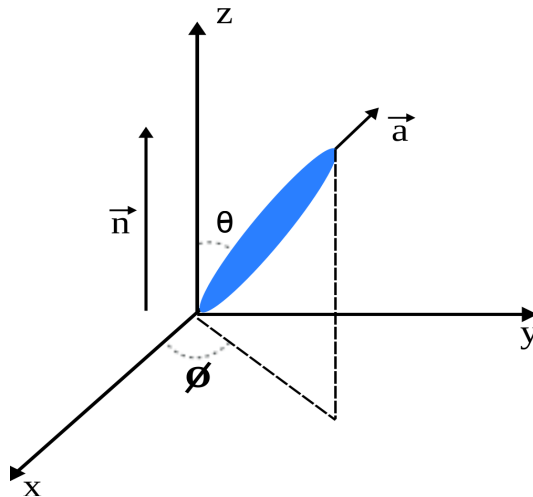
2.4.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

Um parâmetro de ordem construído tendo como base um modelo molecular específico, podendo dar uma descrição microscópica do sistema, é conhecido como parâmetro de ordem microscópico.

A mais conhecida teoria molecular dos cristais líquidos pode ser obtida lembrando que moléculas calamíticas são os objetos mais simples que possuem comportamento nemático. Sendo essa fase mais ordenada do que a fase isotrópica, é útil introduzir um parâmetro de ordem que mede a dispersão do eixo maior da molécula, representado pelo versor $\vec{a}$, em torno da direção do vetor diretor $\vec{n}$.

Assim, vamos considerar um cristal líquido composto por moléculas calamíticas, cujo eixo maior pode ser representado pelo vetor $\vec{a}$, conforme mostrado na figura 2.23. A orientação média das moléculas, dada pelo vetor diretor $\vec{n}$, é tomada como sendo o eixo z .

Figura 2.23: Sistema de coordenadas utilizado na representação do parâmetro de ordem dos cristais líquidos.



Fonte: Autora, 2011.

Dessa forma, podemos definir $\vec{a}$ em função dos ângulos polar θ e azimutal ϕ , como:

$$\begin{aligned} a_x &= \sin \theta \cos \phi \\ a_y &= \sin \theta \sin \phi \\ a_z &= \cos \theta \end{aligned} \tag{2.1}$$

O estado de alinhamento das moléculas pode ser descrito por uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ [1], que representa a probabilidade de encontrar os bastões em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, em torno da direção (θ, ϕ) .

Para nemáticos convencionais, temos que: $f(\theta, \phi)$ é independente de ϕ , ou seja, a fase tem simetria cilíndrica em torno de $\vec{n}$; e $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, uma vez que as direções $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são equivalentes.

No intuito de caracterizar o alinhamento através de um parâmetro de ordem numérico, a primeira ideia seria utilizar a seguinte média estatística:

$$\langle \cos \theta \rangle = \langle \vec{a} \cdot \vec{n} \rangle = \int f(\theta) \cos \theta d\Omega \quad (2.2)$$

Entretanto, devemos lembrar que as moléculas não possuem um momento de dipolo líquido na direção preferencial, ou seja, os cristais líquidos possuem preferência orientacional, mas não direcional. Assim, não podemos descrever o alinhamento das moléculas a partir do momento de dipolo. Faz-se necessário recorrer a ordem superior na expansão de multipolos. Nesse caso, o primeiro multipolo resultando numa resposta não trivial é o quadrupolo, definido como:

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) d\Omega \quad (2.3)$$

Note que:

- se $f(\theta)$ possuir picos em torno de $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, que corresponde ao alinhamento paralelo das moléculas, $\cos(\theta) = \pm 1$ e $s = 1$;
- se a função de distribuição $f(\theta)$ estiver centrada em $\theta = \frac{\pi}{2}$, ou seja, num alinhamento perpendicular, teremos $s = -\frac{1}{2}$;
- se $f(\theta)$ for independente de θ , ou seja, se a orientação for inteiramente aleatória, $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ e $s = 0$.

A quantidade s pode ser extraída de dados de ressonância magnética nuclear [1].

No caso da fase esmética, além da ordem orientacional semelhante à fase nemática, há uma ordem unidimensional de quase longo-alcance que se origina a partir da formação de camadas líquidas que tendem a manter um espaçamento bem definido. Dessa forma, para a fase esmética é necessário um segundo parâmetro de ordem que representa uma medida da variação de densidade da estrutura das camadas. Conforme veremos com mais detalhes nos próximos capítulos, o parâmetro de ordem esmétrico pode ser escrito como:

$$\sigma = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \quad (2.4)$$

onde d é a espessura das camadas, cujo plano é ortogonal à direção z .

Os parâmetros de ordem nemático s e esmético σ , que são funções da temperatura, podem ser acoplados de tal forma que:

- se $s = \sigma = 0 \rightarrow$ fase isotrópica;
- se $s \neq 0 \sigma = 0 \rightarrow$ fase nemática;
- se $s \neq 0 \sigma \neq 0 \rightarrow$ fase esmética;

Portanto, o parâmetro microscópico s é uma medida do alinhamento médio das moléculas, enquanto o parâmetro σ é uma medida da variação da densidade das camadas esméticas.

2.4.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Como vimos anteriormente, em muitos casos os parâmetros de ordem microscópicos fornecem uma descrição adequada do sistema mesogênico real. Entretanto, em outras situações, essa descrição microscópica não é a mais adequada. Uma significativa diferença entre as fase líquido isotrópica em altas temperaturas e mesofases nemáticas é observada em medidas de todas as propriedades macroscópicas tensorais. Dessa forma, todas as propriedades macroscópicas, tais como susceptibilidade diamagnética, índice de refração e permissividade elétrica podem ser usadas para identificar parâmetros de ordem macroscópicos. Nesse trabalho, utilizaremos a susceptibilidade magnética para encontrar o parâmetro de ordem macroscópico.

A relação entre o momento magnético $\mathbf{M}$, devido ao diamagnetismo molecular, e o campo $\mathbf{H}$ tem a seguinte forma:

$$M_\alpha = \chi_{\alpha\beta} H_\beta \quad (2.5)$$

onde $\alpha, \beta = x, y, z$, $\chi_{\alpha\beta}$ é um elemento do tensor susceptibilidade χ . Para campo $\mathbf{H}$ estático, o tensor $\chi_{\alpha\beta}$ é simétrico [1].

Na fase líquido isotrópica, tem-se que

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta} \quad , \quad (2.6)$$

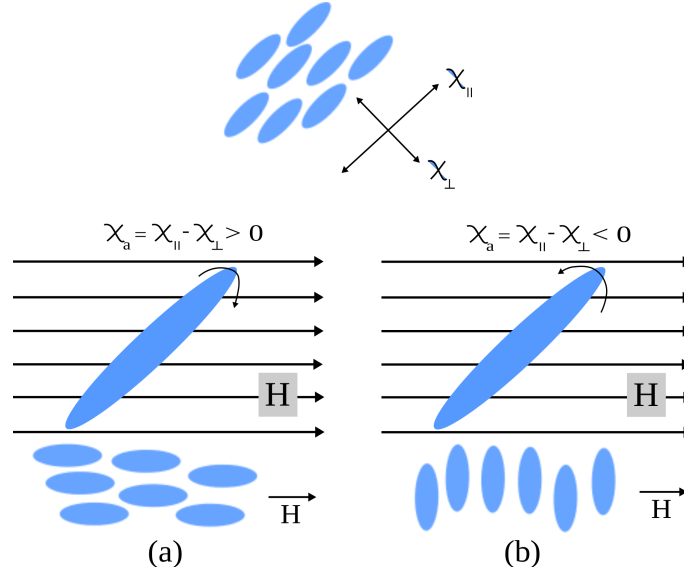
enquanto que na fase nemática uniaxial, χ pode ser escrito na forma diagonal,

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \chi_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \chi_\parallel \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

aqui consideramos o eixo z paralelo ao eixo nemático. $\chi_\perp$ e $\chi_\parallel$ são as susceptibilidade paralela e perpendicular ao eixo de simetria, respectivamente. Desse modo, $\chi_a = \chi_\parallel - \chi_\perp$ é a anisotropia de susceptibilidade magnética para fases nemáticas uniaxiais. Quando um campo magnético é aplicado, a resposta do cristal líquido vai depender da magnitude e

senal de χ_a . Para valores positivos de χ_a , as moléculas orientam-se paralelas ao eixo z e para valores negativo, as moléculas orientam-se perpendiculares ao eixo z (veja figura 2.24).

Figura 2.24: Ilustração gráfica da anisotropia diamagnética. Em (a) positiva e em (b) negativa.



Fonte: Autora, 2011 (Adaptada da referência: Luders, 2010 [46]).

Para definir um parâmetro de ordem que se anula na fase isotrópica, extraímos a parte anisotrópica $Q_{\alpha\beta}$ da susceptibilidade magnética. Assim:

$$Q_{\alpha\beta} = G \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (2.8)$$

Nós chamamos $Q_{\alpha\beta}$ do tensor parâmetro de ordem que é real, simétrico e com traço nulo. A constante de normalização G pode ser definida de forma que $Q_{zz} = 1$ em um sistema completamente orientado.

Essa definição de parâmetro de ordem abrange não só os cristais líquidos nemáticos uniaxiais. Quando os eixos α, β são escolhidos adequadamente de forma a diagonalizar a matriz simétrica Q , a estrutura mais geral é

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

Aqui a condição de traço nulo é automaticamente satisfeita. Além disso, essa forma permite a possibilidade de que todos os três autovalores sejam diferentes, $x \neq 0$ e $y \neq 0$, o que corresponde à fase nemática biaxial. Para a fase nemática uniaxial, $x \neq 0$ e $y = 0$, e $x = 0$ e $y = 0$ corresponde à fase isotrópica.

Para a fase nemática uniaxial, temos

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

como pode ser visto a partir da equação 2.7.

A seguir, discutiremos em linhas gerais as características das transições de fase em sistemas líquido-cristalinos. Essas transições serão analisadas em detalhes ao longo dessa tese.

2.5 Transições de fase em Cristais Líquidos

Entre os eventos macroscópicos mais marcantes na natureza estão as transformações entre os vários estados da matéria. O estudo teórico e experimental dessas transições tem uma longa história e é uma área de estudo muito interessante pelo fato de que ainda existem vários problemas não solucionados. Em contínua expansão, essa área abrange não só transições entre fases clássicas da matéria (sólido, líquido e gasoso), mas também uma variedade de mesofases e fases caracterizadas por diversas propriedades como superfluidez, supercondutividade, ordenamento magnético, ferroeletricidade, etc.

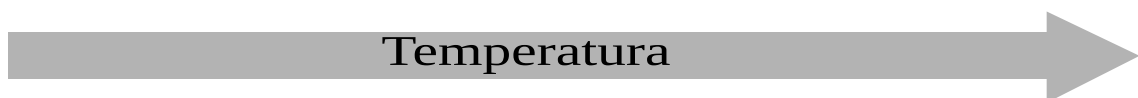
Transições de fase no equilíbrio são caracterizadas pela existência de discontinuidades ou singularidades nas funções termodinâmicas no ponto de transição [47, 48]. Já é bem conhecido que tal comportamento singular se deve a um fenômeno cooperativo e, consequentemente, está intimamente ligado às interações microscópicas dos constituintes da matéria.

Como discutido anteriormente, os materiais líquido-cristalinos exibem um grande polimorfismo de fase. Nesses materiais, a transição entre as diferentes fases caracteriza-se por alguma mudança na simetria estrutural que corresponde a estágios intermediários da transição entre os estados sólido-cristalino e líquido-isotrópico.

O exemplo mais comum de transição de fase envolve a transformação de uma fase ordenada, menos simétrica, para uma fase relativamente desordenada e, portanto mais simétrica (vice-versa), em função da temperatura. Dessa forma, é possível prever uma sequência de transições, utilizando simplesmente o fato de que um aumento de temperatura leva a uma progressiva destruição da ordem molecular. Uma possível sequência é mostrada na figura 2.25.

Figura 2.25: Ilustração de uma possível progressão de fases líquido-cristalinas.

Sólido — SmE — SmG — SmF — SmI — SmH_{HEX} — SmC — SmA — N — ISO



Fonte: Autora, 2011.

Entretanto, não foi observado ainda nenhum composto que apresente essa sequência de transição completa. Em muitos materiais apenas uma pequena parte dessa sequência é observada, conforme mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Exemplos de sequências de transição observadas em cristais líquidos.

Compostos	Mesofases
PAA (4,4'-Di-methoxyazoxy benzene)	Sólido $\longleftrightarrow$ N_u $\longleftrightarrow$ Iso 118,2°C 135,3°C
MBBA (N-(4-Methoxybenzylidene)-4-butylaniline)	Sólido $\longleftrightarrow$ N_u $\longleftrightarrow$ Iso 22°C 47°C
8CB (4'-n-octyl-4-cyanobiphenyl)	Sólido $\longleftrightarrow$ SmA $\longleftrightarrow$ N_u $\longleftrightarrow$ Iso 24°C 34°C 42,6°C
TBBA (terephthal-bis-p-butylaniline)	Sólido $\longleftrightarrow$ SmG $\longleftrightarrow$ SmC $\longleftrightarrow$ SmA $\longleftrightarrow$ N_u $\longleftrightarrow$ Iso 112,5°C 144°C 172,5°C 198,5°C 235,5°C

2.5.1 Transição Nemático-Líquido isotrópico

As observações experimentais, usando diferentes técnicas, mostram que na transição Nemático-Líquido isotrópico ($N - Iso$) o parâmetro de ordem cai abruptamente a zero na temperatura de transição. Dessa forma, a transição $N - Iso$ é, por natureza, uma transição de primeira ordem. Contudo, como está associada a pequenas mudanças na entalpia ΔH e a perda apenas da ordem orientacional, alguns autores classificam essa transição como sendo uma transição fracamente de primeira ordem. O calor da transição é somente $1kJ/mol$.

O estudo teórico para a fase nemática na vizinhança das suas transições de fase tem-se desenvolvido em várias direções. Uma das aproximações mais conhecidas utiliza da teoria fenomenológica de Landau e de Gennes [49, 50], na qual a energia livre de Helmholtz é expressa em termos de potências do parâmetro de ordem. Em 1947, Onsager [51] propôs a primeira versão de uma teoria de campo médio que atribui a origem do ordenamento nemático à anisotropia de forma das moléculas, ou seja, às interações repulsivas. Por outro lado, a conhecida teoria de Maier-Saupe [14, 15, 16] e suas modificações e extensões [52], atribuem a formação de fase ordenada às interações anisotrópicas atrativas. Essa teoria é análoga à teoria do ferromagnetismo introduzida por Weiss. Tais teorias serão tratadas em detalhes nos próximos capítulos.

2.5.2 Transição Nemático-Esmético A

A transição Nemático-Esmético-A ($N - SmA$) envolve a reorganização dos centros de gravidade das moléculas em planos equidistantes, além de manter a ordem orientacional característica da fase nemática. No interior das camadas, as moléculas podem se mover aleatoriamente, desde que o vetor diretor permaneça perpendicular ao plano das camadas.

Consequentemente, a densidade deixa de ser periódica para ser homogênea na transição $SmA \rightarrow N$.

Apesar da intensa pesquisa, teórica e experimental, a natureza da transição Nemático-Esmético-A é um dos mais desafiantes problemas não resolvidos na física estatística da matéria condensada. Essa transição pode ser de primeira ou de segunda ordem. Por isso, o grande interesse em estudar seus expoentes críticos e assim determinar a classe de universalidade dessa transição.

Estudos teóricos têm mostrado que os expoentes críticos para a transição $N-SmA$ exibem uma complicada, mas sistemática dependência com a razão T_{NSmA}/T_{NI} , onde T_{NSmA} é a temperatura de transição nemático-esmético A e T_{NI} é a temperatura de transição nemático-líquido isotrópico. Segundo Garland, Nounesis e colaboradores [53, 54, 55], esse parâmetro representa uma conveniente, mas imprecisa medida da *força* de dois acoplamentos importantes. O acoplamento entre os parâmetros de ordem nemático e esmético $s - \sigma$, que envolve a mudança de transição de segunda para primeira ordem, através de um ponto tricítico, quando $T_{NSmA}/T_{NI} \rightarrow 1$. Dessa forma, reduzindo T_{NSmA}/T_{NI} , alterando a concentração de uma mistura binária por exemplo, podemos ter uma transição de primeira ordem. Esse acoplamento $s - \sigma$ altera o valor dos coeficientes na expansão da energia livre de Landau, mas não adiciona nenhum termo a série.

Por outro lado, um mecanismo mais sutil, proposto por Halperin, Lubensky e Ma [56], leva em consideração o acoplamento entre as flutuações no diretor δn e o parâmetro de ordem esmético σ . Esse acoplamento, embora fraco, altera a estrutura analítica da energia livre, introduzindo um termo cúbico negativo, o que garante que a transição é sempre fracamente de primeira ordem. Trabalhos experimentais tem comprovado essa teoria [57, 58].

2.5.3 Transição Esmético A-Líquido Isotrópico

Alguns estudos teóricos e medidas experimentais de reflectividade ótica e de calorimetria têm mostrado que a transição Esmético-Líquido isotrópico ($SmA - I$) é de primeira ordem, com um calor latente da ordem de $6kJ/mol$. Essa transição está diretamente ligada ao comprimento da cadeia lateral dos compostos. Um exemplo típico ocorre com as séries homólogas nCB e $nOCB$. Para cadeias alquilas curtas, esses compostos exibem a transição nemático-líquido isotrópico, enquanto que para longas cadeias alquilas, esses compostos exibem a transição esmético-líquido isotrópico [59].

A transição $SmA - I$ permite investigar a ordem induzida por substratos sólidos e outros efeitos de superfície, o que torna o seu estudo de grande interesse para físicos teóricos e experimentais.

Vários experimentos têm estudado o desenvolvimento da ordem esmética-A nas interfaces líquido-líquido e líquido-sólido, próximo da temperatura de transição, T_{SmA-I} . Esses experimentos têm revelado a formação de camadas esméticas em temperaturas superiores a essa temperatura de transição. Tal fenômeno é conhecido como umidécimento (*Wetting*), que pode ser completo, quando a espessura da fase esmética diverge na transição, ou incompleto quando a espessura da fase esmética permanece finita [60, 61, 62].

Além disso, alguns materiais apresentam uma característica bem peculiar durante a

transição $SmA - I$. Aquecendo filmes livremente suspensos na fase esmética é possível observar uma redução gradativa na espessura do filme, que ocorre devido ao derretimento de suas camadas centrais [63]. Esse fenômeno é conhecido como transição por redução de camadas (*Layer Thinning*) e será abordado em detalhes no capítulo 5. Diversos experimentos tem confirmado esse tipo incomum de transição e muitos estudos teóricos têm sido propostos com a finalidade de explicá-lo [64, 65, 66, 67, 68].

2.5.4 Transições envolvendo outras fases esméticas

A transição entre as fases esmética-A e esmética-C ($SmA - SmC$) é caracterizada pela inclinação unidimensional das camadas esméticas. Vários experimentos, utilizando diferentes técnicas (medidas de calorimetria, espalhamento de raio-X, etc.) tem mostrado que a transição $SmA - SmC$ é contínua, ou seja, de segunda ordem. Ao reduzir a temperatura de uma amostra de material na fase esmética-A até a temperatura de transição $T_{SmA-SmC}$, espera-se observar um forte espalhamento da luz devido às flutuações no ângulo de inclinação das camadas esméticas [1].

A transição entre as fases esmética-A e hexática-B ($SmA - HexB$) consiste basicamente no surgimento da ordem orientacional de longo alcance da rede no plano, com a manutenção dos vínculos entre as camadas. A capacidade calorífica próximo da transição $SmA - HexB$ apresenta um comportamento anômalo em filmes finos. O calor específico exibe dois picos em temperaturas distintas, resultado da competição entre efeitos de tamanho finito e de ordem superficial [69, 70].

Essa transição também pode ocorrer de forma discreta, camada a camada, como consequência da superfície do filme ser mais organizada do que o centro [71, 72, 73]. Dessa forma, a medida que a temperatura diminui, há uma mudança para a fase hexática-B na superfície do filme, enquanto o centro permanece na fase esmética-A. Esse fenômeno é conhecido como transição por congelamento camada a camada (*Layer-by-layer Freezing*).

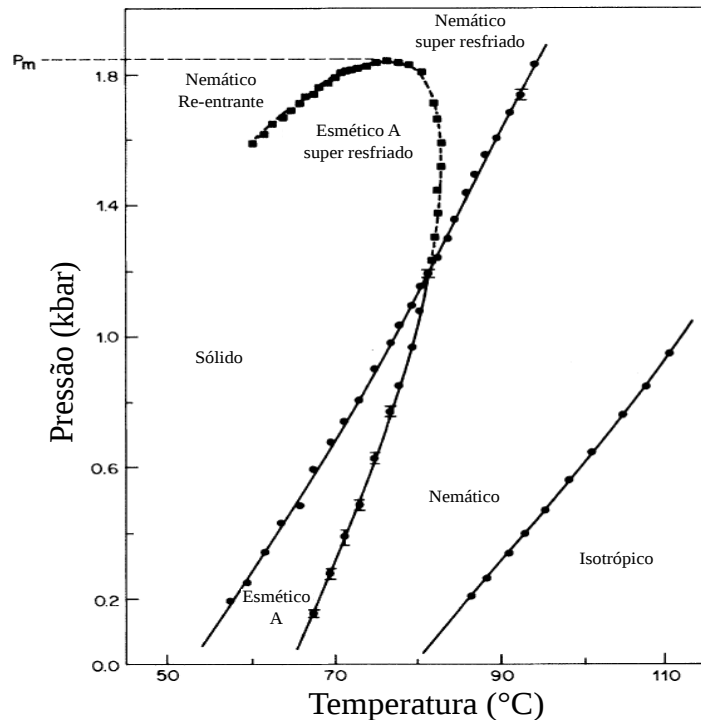
Em geral, quando um composto exibe tanto a fase nemática quanto a fase esmética, a fase nemática ocorre em temperaturas maiores. Exceção a essa regra foi descoberta, em 1975, por Cladis [74]. Certos materiais fortemente polares, como na mistura binária de dois compostos ciano, *HBAB* (*p*-[*p*-hexyloxybenzylene-amino]benzonitrile) e *CBOOA* (*4*-cyano-4'-octyloxy biphenyl) e também, compostos puros como *CBNA* (*N*-*p*-cyanobenzylidene-*p*-*n*-octyloxyaniline), apresentam uma sequência de transição sobre resfriamento da seguinte forma:

$$Iso \longrightarrow N \longrightarrow S_A \longrightarrow N_R \longrightarrow Cristal$$

onde N é a fase nemática usual e N_R é um outro tipo de fase nemática, chamada de nemático reentrante, que aparece em baixas temperaturas (ver figura 2.26).

Estudos de raio-X e microscopia, mostram que a fase nemática reentrante é completamente diferente da fase nemática clássica. A transição da fase esmética A para a fase nemática reentrante é reversível do ponto de vista de resultados óticos e de raio-X. Um estudo de calorimetria na mistura de *80CB* (*4*-cyano-4'-octyloxybiphenyl) e *60CB* (*4*-

Figura 2.26: Diagrama experimental de pressão *versus* temperatura para o composto 80CB, mostrando a fase nemática reentrante.



Fonte: Cladis, 1977 [75].

cyano-4'-hexyloxybiphenyl) indicam que tanto a transição $N - SmA$ quanto $SmA - N_R$ são contínuas [76].

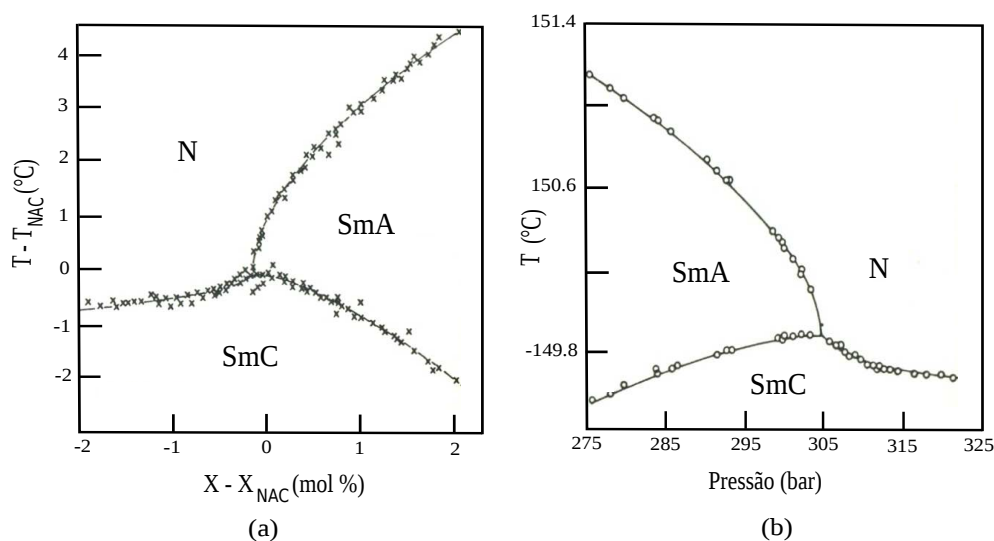
Em princípio, fases reentrantes podem ocorrer também em sistemas apolares com cadeia lateral polimérica e em cristais líquidos discóides. O primeiro modelo que tentava explicar o surgimento da fase nemática reentrante foi proposto por Cladis e colaboradores [75]. Desde então vários modelos foram propostos.

Existem outras possibilidades de transições de fase em cristais líquidos. Por outro lado, vale destacar a existência de pontos multicríticos. A existência do ponto multicrítico nemático-esmétrico A-esmétrico C ($NS_A S_C$) foi mostrada independentemente por Sigaud *et. al.* [77] e por Jhonson *et. al.* [78]. Esse ponto representa a intersecção dos limites entre as fases $N - SmA$, $SmA - SmC$ e $N - SmC$ no plano termodinâmico. O termo multicrítico se deve ao fato de que próximo a esse ponto todas as três transições de fase são contínuas e as fases são indistinguíveis.

O ponto multicrítico $NS_A S_C$ tem sido observado no diagrama de temperatura *versus* concentração de misturas binárias de cristal líquido [79] e também no diagrama de pressão *versus* temperatura para sistemas de um único componente [80]. Esses diagramas são mostrados na figura 2.27.

Existem outros pontos multicríticos nas transições envolvendo fases líquido-cristalinas. Além disso, há outras transições entre fases líquido-cristalinas que não foram tratadas aqui como, por exemplo, a transição entre as fases nemática uniaxial e biaxial ($N_u - N_b$), as transições em cristais líquidos poliméricos e em cristais líquidos quirais. Uma boa

Figura 2.27: Diagramas de fase na vizinhança do ponto multicrítico $N - SmA - SmC$. Em (a) temperatura *versus* concentração para um sistema líquido-cristalino binário (8CB em 7ONE). Em (b) temperatura *versus* pressão para um sistema de um único componente (7APCBB).



Fonte: Brisbin, 1983 [79], Shashidhar, 1984 [80] e Chandrasekhar, 1992 [81].

revisão sobre esse conteúdo está disponível no artigo de revisão *Phase Transitions in Liquid Crystals*, de S. Singh [37].

Como vimos, cristais líquidos exibem uma rica variedade de transições de fase, que têm sido extensivamente estudadas por trabalhos teóricos e experimentais. Esses estudos têm um papel importante não só no avanço e no entendimento dos cristais líquidos, mas também no desenvolvimento de suas aplicações tecnológicas. Podemos notar ainda que o estudo das transições de fase e fenômenos críticos em cristais líquidos está diretamente relacionado a efeitos de campos externos e de superfície. Na próxima seção, estudaremos os efeitos de superfície na ordem líquido-cristalina e, em seguida, daremos foco ao estudo dos efeitos de campos elétricos e magnéticos.

2.6 Efeitos de Superfície na Ordem Líquido-Cristalina

Desde os primeiros trabalhos sobre o alinhamento induzido por superfícies em cristais líquidos, os cientistas tem procurado a resposta para a seguinte questão: *porque certas superfícies alinham cristais líquidos e outras não?*

A resposta a essa questão tem se tornado mais importante com o advento da tecnologia de *displays* de cristal líquido, LCD. Durante as últimas décadas, o progresso na tecnologia dos dispositivos de cristal líquido, bem como a descoberta de uma variedade de novas fases líquido-cristalinas, tem desencadeado um considerável interesse na pesquisa da origem do alinhamento de superfície.

Compostos líquido-cristalinos são muito sensíveis à ação de qualquer efeito de superfície. Por isso, os fenômenos interfaciais nesses materiais são variados e interessantes. Os efeitos de superfície dependem do tipo de mesofase em questão, sendo mais extensivamente

estudados na fase nemática. A primeira razão para isso é a simplicidade da sua estrutura. A segunda é que os cristais líquidos nemáticos possuem uma grande aplicabilidade tecnológica, sendo usados em *displays*.

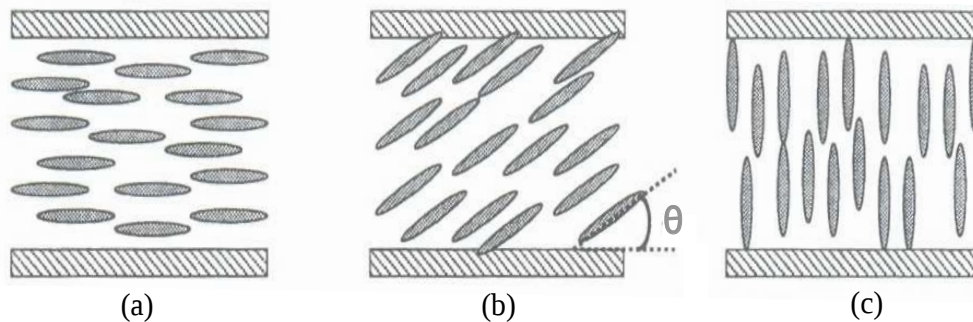
Quando um material na fase nemática é colocado em contato com um outro numa fase diferente (sólida, líquida ou gasosa), temos uma região de transição, ou interface, de espessura ζ ³, onde há uma *perturbação* na ordem nemática devido à presença dessa outra fase. A ordem nemática é recuperada para distâncias maiores do que ζ .

Dessa forma, próximo a interface, as moléculas possuem uma orientação média fixa. Na ausência de campos externos, essa orientação é imposta por forças elásticas que tendem a orientar as moléculas próximas a interface paralelas umas as outras. Esse fenômeno de orientação do cristal líquido por uma superfície é denominado *ancoramento* e é muito semelhante a epitaxia⁴ dos sólidos sobre substratos.

O fenômeno de ancoramento foi descoberto por Mauguin [82], em 1913, quando estudava um sistema de cristal líquido nemático depositado sobre uma superfície de mica. Mauguin observou que o cristal líquido orientava-se com o eixo paralelo ao substrato e fazia um ângulo de 60° com o eixo ótico da mica.

A direção do ancoramento é representada por um vetor $\vec{a}$. O ancoramento pode ser planar, inclinado ou homeotrópico dependendo se a direção do ancoramento é, respectivamente, paralela, inclinada ou perpendicular ao plano da interface, conforme é mostrado na figura 2.28.

Figura 2.28: Tipos de ancoramento superficial em uma amostra nemática entre duas superfícies planas. Em (a) ancoramento planar; (b) inclinado e (c) homeotrópico.



Fonte: Takato, 2005 [19].

As interfaces nas quais o ancoramento tem sido mais extensivamente estudado são aquelas com substratos sólidos e superfícies de vidro tratadas. As superfícies tratadas permitem um melhor controle da direção do ancoramento induzido. O tratamento dessas superfícies pode ser mecânico, através de ranhuras na superfície (*rubbing mechanisms*), químico, pela deposição de uma camada de surfactante, polímeros, ou substâncias inorgânicas, ou ainda uma combinação dos dois mecanismos.

³Quando o sistema está distante de qualquer transição de fase, ζ é da ordem de poucos comprimentos moleculares, variando de 20 a $40\text{\AA}$.

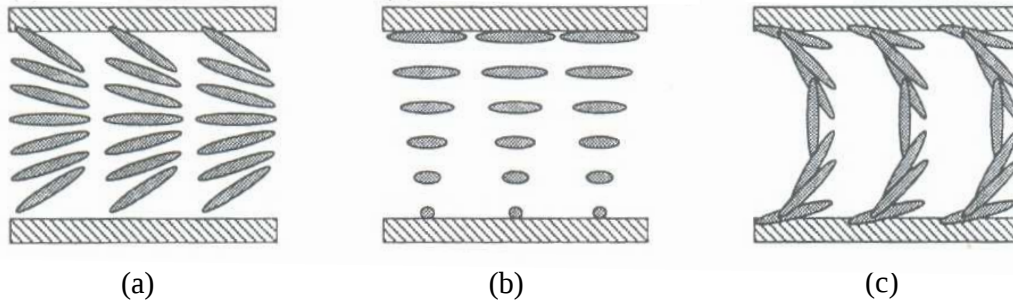
⁴Método de deposição de uma película monocristalina sobre um substrato monocristalino.

As moléculas próximas à superfície afetam a orientação das moléculas que estão no interior de uma célula de cristal líquido, devido as interações moleculares. Essas interações podem ser fortes ou fracas, o que nos leva a dois regimes de ancoramento.

Em muitos casos, a interação entre a superfície do substrato e as moléculas líquido-cristalinas próximo à superfície é muito forte. Nesse caso, a presença de um campo externo pode não alterar significativamente o alinhamento próximo a interface. Quando o campo é retirado, a orientação do cristal líquido retorna à condição inicial. Esse é um regime de *forte ancoramento*. Ao contrário, quando a orientação do cristal líquido após a retirada do campo é diferente da orientação inicial, teremos então um regime de *fraco ancoramento*.

Até aqui estudamos os casos em que a direção do alinhamento ao longo de uma célula líquido-cristalina, provocado pelo ancoramento superficial, é homogênea. Contudo, o ancoramento superficial pode produzir deformações macroscópicas no diretor ao longo da amostra. A figura 2.29 mostra algumas das principais distorções em cristais líquidos.

Figura 2.29: Tipos de deformação do vetor diretor $\vec{n}$ em amostras líquido-cristalinas entre duas superfícies planas de vidro, por exemplo. Em (a) temos uma deformação tipo *splay*, (b) *twist* e em (c) *bend*.



Fonte: Takato, 2005 [19].

Todas as deformações em cristais líquidos podem ser descritas em termos das três deformações básicas: *splay*, *twist* e *bend*⁵. A cada tipo de deformação está associada uma constante elástica característica K_i . Assim,

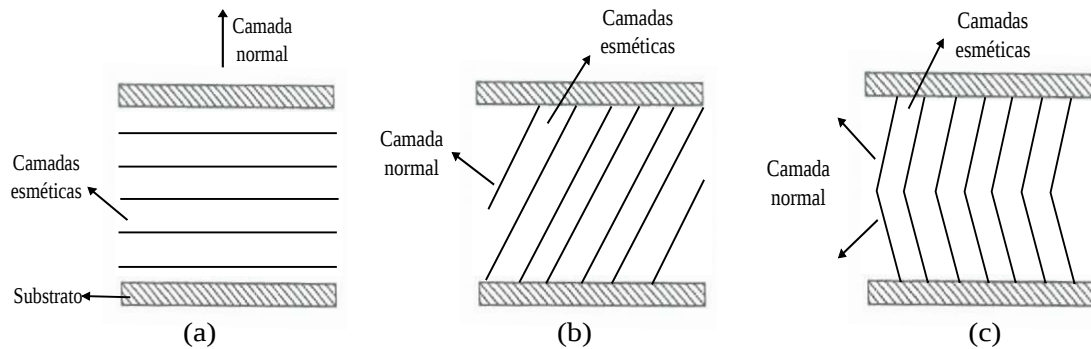
$$\begin{aligned} K_1 \text{ (Splay)} : & \text{ conformação com } \nabla \cdot \vec{n} \\ K_2 \text{ (Twist)} : & \text{ conformação com } \vec{n} \cdot (\nabla \times \vec{n}) \\ K_3 \text{ (Bend)} : & \text{ conformação com } \vec{n} \times (\nabla \times \vec{n}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

O alinhamento da superfície não é importante apenas para amostras nemáticas, mas também para a estrutura das camadas esmécticas. Normalmente, essas camadas são estruturadas paralelamente ao substrato, onde as moléculas de cristal líquido estão dispostas num alinhamento homeotrópico (ver figura(2.30 (a))). Entretanto, é possível que uma estrutura oblíqua seja formada em uma célula planar com um tratamento de alinhamento antiparalelo [83] (ver figura(2.30 (b))). Rieker e colaboradores [84] e Ouchi e colaboradores

⁵As terminologias *splay*, *twist* e *bend* significam afunilar, rotação e dobrar, respectivamente. No entanto, é comum nos referirmos a esses tipos de deformação com a nomenclatura em língua inglesa.

[85], usando medidas de raios-X, mostraram que uma amostra de cristal líquido na fase Sm-C sob condições de alinhamento paralelo, envolve uma estrutura de camadas inclinadas em direções diferentes (*chevron shape*), como ilustrado na figura 2.30 (c).

Figura 2.30: Estruturas das camadas esméticas em vários tipos de alinhamento. Em (a) o alinhamento é homeotrópico e as camadas são paralelas ao substrato. Em (b) as camadas são oblíquas e em (c) há uma estrutura de camadas inclinadas em direções diferentes.



Fonte: Autora, 2011 (Adaptada da referência: Takato, 2005 [19]).

Nas últimas décadas, várias investigações foram feitas a fim de determinar como os efeitos de superfície afetam as transições de fase em sistemas líquido-cristalinos. O desenvolvimento de técnicas experimentais tem mostrado que tais efeitos são responsáveis por diferentes fenômenos, tais como a transição por redução de camadas em filmes esméticos finos [63] e o surgimento de fases ordenadas superficiais acima da temperatura de transição das amostras (fenômeno de umedecimento) [59, 62, 86].

Um dos trabalhos pioneiros sobre os efeitos de superfície nas transições de fase líquido-cristalina foi feito por Sheng [87]. Nesse trabalho, ele estudou a transição de fase de uma amostra nemática ancorada sob um substrato e mostrou que não somente o parâmetro de ordem nemático é maior na superfície do que no centro da amostra, mas que a camada nemática superficial apresenta uma temperatura de transição nemático-isotrópico mais elevada. A existência de um parâmetro de ordem local para a fase nemática foi prevista por diferentes modos [88, 89].

Pawlowska e colaboradores [90], foram os primeiros a propor a existência de um perfil no parâmetro de ordem esmético, com o objetivo de explicar o fenômeno de umedecimento esmético na superfície livre de amostras na fase nemática e isotrópica. Em 1988, Selinger e Nelson [91], usando a teoria do funcional da densidade, mostraram que os parâmetros de ordem nemático e esmético não são uniformes na proximidade de superfícies, mas variam continuamente com a distância à superfície de um filme. Na verdade, existe um comprimento característico, próximo à superfície do filme, onde a ordem nemática ou esmética permanece estável mesmo para $T > T_{IN/ISm}$, ou seja, na fase isotrópica. Esse comprimento característico é denominado de *comprimento de penetração superficial*.

Os efeitos de superfície sobre as transições de fase líquido-cristalina são bastante complexos. Um estudo detalhado desses efeitos nas muitas mesofases é feito por Jérôme [92] e Sonin et. al [93].

Os campos externos (elétrico, magnético e ótico) também têm enormes influências na

ordem líquido-cristalina. Na próxima seção, abordaremos esses efeitos, bem como sua competição com os efeitos de superfície.

2.7 Efeitos de Campos Externos na Ordem Líquido-Cristalina

Os sólidos, líquidos e gases, assim como os cristais líquidos, respondem a campos externos, mas a resposta dessas fases é pequena mesmo quando fortes campos são aplicados. Os cristais líquidos, ao contrário, respondem com mudanças estruturais significativas, mesmo para campos fracos [94].

Na fase líquida isotrópica as moléculas estão orientadas aleatoriamente. Assim, a presença de um campo externo pode forçar as moléculas a alinharem-se em sua direção, induzindo um ordenamento.

As moléculas dos compostos que apresentam fases líquido-cristalinas são moléculas orgânicas, que apresentam uma estrutura típica, formada por pelo menos um anel aromático. Dessa forma, as diferentes partes da molécula podem responder de formas distintas à presença de um campo externo. Essa anisotropia manifesta-se em várias propriedades físicas dos cristais líquidos.

Um aspecto importante dos cristais líquidos é o fato de que o vetor diretor pode ser reorientado devido à presença de um pequeno campo externo (elétrico, magnético ou ótico). Nesse caso, o vetor diretor assume um alinhamento que minimiza a energia total, ou seja, há uma reorientação do eixo diretor. A resposta da fase líquido-cristalina depende da direção do campo aplicado. Quando o campo externo é retirado, o diretor pode relaxar e voltar ao seu estado inicial ou então permanecer no estado em que se encontra. Isso vai depender do tipo de cristal líquido e do mecanismo físico envolvido.

A resposta dos cristais líquidos aos campos externos ilustra bem a natureza delicada dessa fase da matéria. Inúmeros estudos têm sido realizados para entender melhor como a presença de campos externos pode alterar as propriedades dos cristais líquidos e de suas transições de fase [67, 95, 96, 97, 98, 99, 100].

A seguir apresentaremos brevemente alguns efeitos dos campos elétrico e magnético sobre a ordem líquido-cristalina.

2.7.1 Efeitos do Campo Magnético

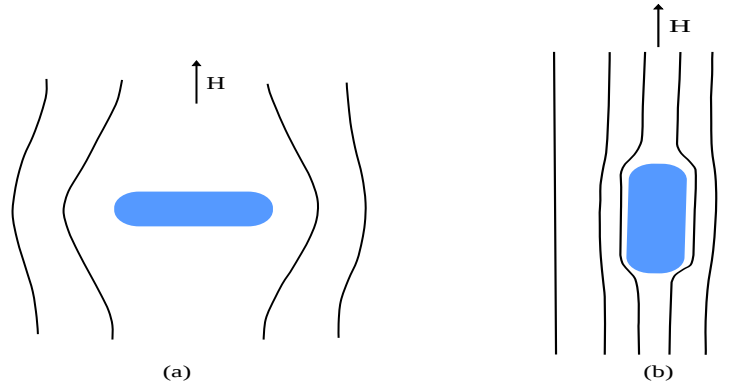
Para estudar o efeito do campo magnético na ordem líquido-cristalina, vamos analisar a ordem nemática de cristais líquidos termotrópicos sob a influência de um campo magnético.

Cristais líquidos, como a maioria dos materiais orgânicos, são diamagnéticos, ou seja, apresentam um magnetismo fraco, caracterizado por uma susceptibilidade negativa. Isso significa que um campo magnético induz um momento magnético sobre as moléculas numa direção oposta ao campo aplicado. O diamagnetismo é particularmente forte quando a molécula é aromática⁶.

⁶A anisotropia diamagnética das cadeias de hidrocarbonetos é mais ou menos duas ordens de grandeza

Quando um anel benzênico experimenta um campo magnético $\vec{H}$ normal ao seu plano, uma corrente diamagnética é gerada dentro do anel, que tende a reduzir o fluxo através da área do anel. Isso distorce as linhas de campo, como mostrado na figura 2.31 (a). A manutenção desse tipo de configuração requer muita energia.

Figura 2.31: Anisotropia diamagnética de um anel aromático. Em (a) o campo magnético aplicado é normal ao plano do anel e em (b) o campo é paralelo ao plano do anel. No caso (a) as linhas de campo são mais distorcidas e o custo energético é maior.



Fonte: Autora, 2011.

Por outro lado, se o campo $\vec{H}$ é aplicado paralelo ao anel, nenhuma corrente é induzida, as linhas de campo são pouco distorcidas e o custo energético é menor (ver figura 2.31 (b)). Assim, uma molécula com anel benzênico tende a escolher uma orientação tal que $\vec{H}$ esteja no plano do anel.

Na verdade, o efeito do campo em uma única molécula⁷ é muito pequeno quando comparado com $k_B T$. Logo, uma única molécula não poderia ser alinhada por nenhum campo possível de ser obtido na prática por causa da agitação térmica. Entretanto, se consideramos uma amostra nemática grande, temos pelo menos $N \sim 10^{22}$ moléculas. A energia, portanto, é da ordem de $N(\mu H)^2/E \gg k_B T$ e a amostra certamente terá seu eixo ótico numa direção paralela ao campo. Amostras com dimensões lineares maiores do que $0.1mm$ podem ser alinhadas por campos de $\sim 10^3$ Oersteds.

Em amostras pequenas há frequentemente uma competição entre o alinhamento favorecido pelos substratos e alinhamento favorecido pelo campo externo.

Para entender os efeitos de campos externos na ordem líquido-cristalina, precisamos descrever quantitativamente o efeito do campo $\vec{H}$ sobre o diretor $\vec{n}$. Como as moléculas num cristal líquido são anisotrópicas, a magnitude do momento induzido depende da orientação relativa entre o campo aplicado e o eixo molecular. Dessa forma, a magnetização M induzida por esse campo é:

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \chi_{\parallel} \vec{H}, \text{ se } \vec{H} \text{ é paralelo a } \vec{n} \\ \vec{M} &= \chi_{\perp} \vec{H}, \text{ se } \vec{H} \text{ é perpendicular a } \vec{n} \end{aligned} \quad (2.12)$$

de magnitude menor do que a anisotropia dos anéis aromáticos. Assim, sempre que anéis benzênicos estiverem presentes na estrutura molecular, eles dominam o comportamento diamagnético das moléculas.[36].

⁷A energia por molécula é da ordem $(\mu H)^2/E \sim 10^{-5}$ para valores típicos de H e E .

onde $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades magnéticas que são negativas e pequenas. Se $\vec{H}$ faz um ângulo arbitrário com $\vec{n}$, então:

$$\begin{aligned}\vec{M} &= \vec{M}_{\parallel} + \vec{M}_{\perp} \\ &= \chi_{\parallel} (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n} + \chi_{\perp} [\vec{H} - (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n}] \\ &= \chi_a (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n} + \chi_{\perp} \vec{H}\end{aligned}\quad (2.13)$$

aqui $\chi_a = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$ é a anisotropia diamagnética. A partir da equação 2.13, podemos escrever a energia livre por cm^3 , da seguinte maneira:

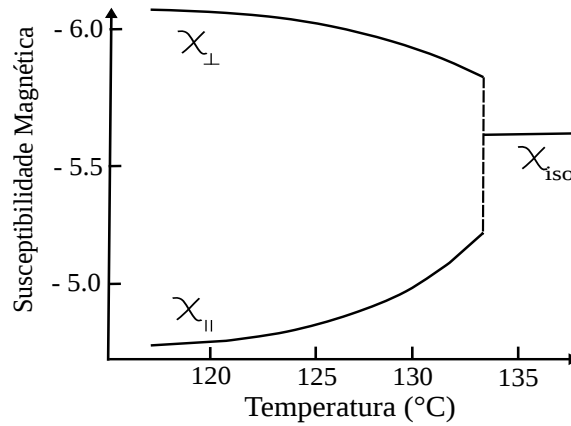
$$\begin{aligned}F &= F_d - \int_0^H \vec{M} \cdot d\vec{H} \\ &= F_d - \frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{H} \cdot \vec{n})^2\end{aligned}\quad (2.14)$$

onde F_d representa a energia livre devido as distorções no vetor diretor. Da equação 2.14, percebemos que:

- se $\chi_a > 0 \rightarrow$ o mínimo de energia ocorre quando $\vec{n}$ e $\vec{H}$ são colineares. Portanto, as moléculas tendem a se alinhar numa direção paralela ao campo.
- se $\chi_a < 0 \rightarrow$ o mínimo de energia ocorre quando $\vec{n}$ e $\vec{H}$ são ortogonais. Logo, as moléculas tendem a se alinhar numa direção perpendicular ao campo.

Em geral, a anisotropia diamagnética é positiva e decresce com o aumento da temperatura. A figura 2.32 mostra como as susceptibilidades $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ do PAA variam com a temperatura. Note que a diferença $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ é sempre positiva, decaindo com a temperatura e se anula na transição para o estado líquido isotrópico.

Figura 2.32: Susceptibilidade magnética paralela e perpendicular ao diretor para o cristal líquido *p-azoxyanisole*, PAA. A linha tracejada vertical indica a transição da fase nemática para a fase líquida isotrópica.

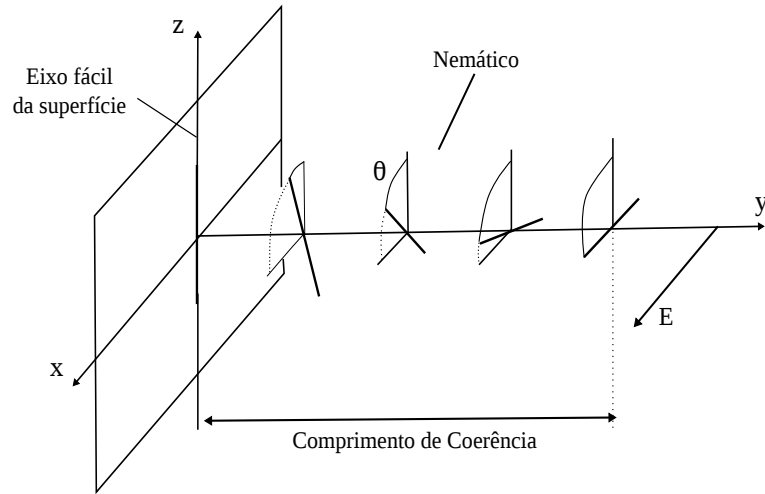


Fonte: Collings, 1947 [94].

Como podemos perceber a influência da aplicação de um campo magnético na ordem líquido cristalina é enorme, mas não podemos desprezar os efeitos de superfície nessa ordem. Já é bem estabelecido na literatura que em uma amostra finita de cristal líquido há uma competição entre o alinhamento do vetor diretor $\vec{n}$ na superfície e a orientação de $\vec{n}$ induzida dentro da amostra quando um campo externo é aplicado. Essa competição entre os efeitos de superfície e de campo pode ocorrer em diferentes geometrias.

Para entender melhor essa competição, consideremos uma amostra nemática semi-infinita, com anisotropia diamagnética positiva e em contato com uma superfície tratada. O diretor orienta-se paralelo ao eixo-z, conforme é mostrado na figura 2.33. Um campo magnético é então aplicado na direção x da amostra, fazendo com que o diretor oriente-se nesta direção na região distante da superfície.

Figura 2.33: Esquema representativo da competição entre o alinhamento na superfície e o alinhamento devido ao campo magnético. Esse é um caso puro do tipo twist.



Fonte: de Gennes, 1993 [1].

Note que existe uma região de transição da superfície até o volume, onde a orientação das moléculas varia no espaço até que estas estejam completamente orientadas na direção de $\vec{H}$. O comprimento dessa camada de transição, denominado de *comprimento de coerência magnética*, é dado por:

$$\xi(H) = \left(\frac{K_i}{\chi_a} \right)^{1/2} \frac{1}{H} \quad (2.15)$$

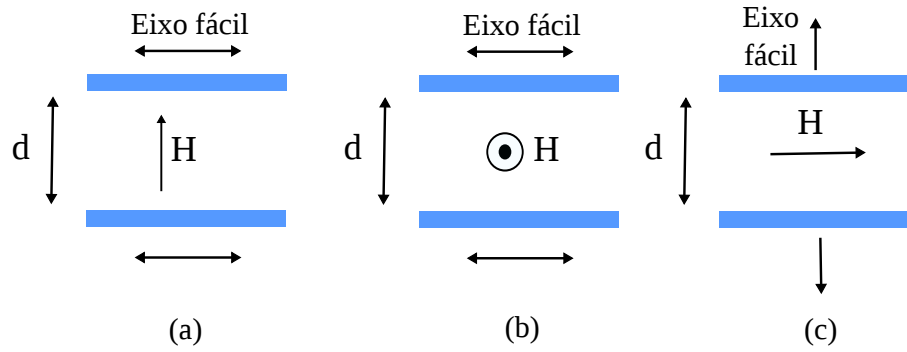
onde K_i representa as constantes elásticas. O cálculo detalhado de como obter o comprimento de coerência magnética está demonstrado no apêndice B.

A seguir abordaremos um dos mais estudados e interessantes efeitos de campos externos sobre a ordem líquido cristalina: a *transição de Fredericksz*.

Transição ou Efeito de Fredericksz

Vamos considerar um material na fase nemática, de espessura $d \sim 20\mu m$ entre duas superfícies planas (pedaços de vidro, por exemplo) e $\chi_a > 0$. Essas superfícies são tratadas de forma a produzir um forte ancoramento. Seja um campo magnético aplicado na direção normal ao eixo fácil, ou seja, um campo perpendicular ao alinhamento da superfície, como mostrado na figura 2.34.

Figura 2.34: Amostra nemática entre duas superfícies planas sob a ação de um campo magnético $\vec{H}$ aplicado na direção normal ao eixo fácil. Em (a) e (b) amostra sujeita a um ancoramento superficial planar e em (c) amostra sujeita a um ancoramento homeotrópico.



Fonte: Autora, 2011.

Nesse caso, o torque magnético, dado por,

$$\tau_M = \vec{M} \times \vec{H} = \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H}) \vec{n} \times \vec{H}, \quad (2.16)$$

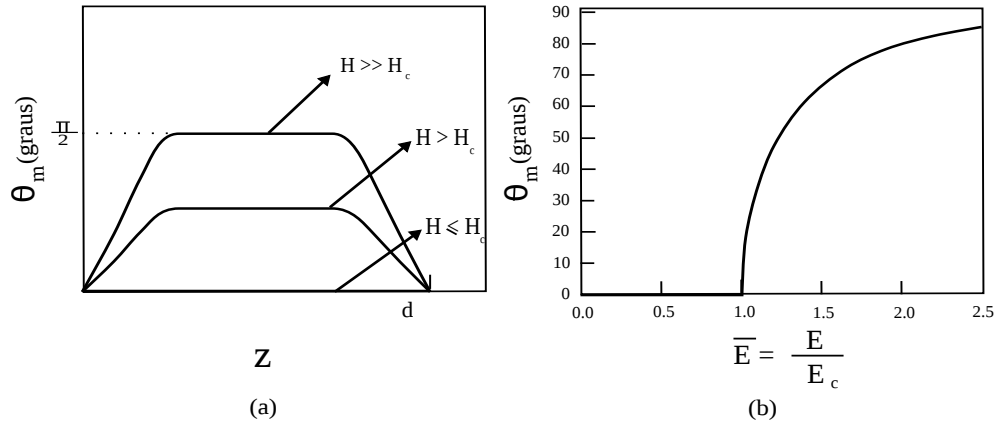
é nulo na configuração não perturbada, ou seja, quando $\vec{n} \cdot \vec{H} = 0$. Assim, a configuração não perturbada deve satisfazer às condições de equilíbrio local, mesmo na presença de um campo fraco. Por outro lado, para campos fortes, quando a espessura do material é maior do que o comprimento de coerência, ($d \gg \xi(H)$), as moléculas alinham-se na direção do campo, exceto aquelas que estão próximas das superfícies.

Um aspecto interessante dessa deformação é o fato de que ela não ocorre gradualmente com o acréscimo do campo. Para campos menores do que um certo valor crítico, o material permanece na configuração não perturbada. A partir desse valor crítico, as deformações começam a ocorrer e aumentam com o acréscimo do campo (ver figura 2.35).

Essa transição de um estado não deformado para um estado onde o diretor está distorcido é denominada de *Transição de Fredericksz* e o campo acima do qual essa transição começa a ocorrer é chamado de *campo crítico ou campo de Fredericksz*. Os pioneiros no estudo dessa transição foram os cientistas russos Fredericksz e Zolina, em 1933 [102].

Em seus estudos, Fredericksz observou experimentalmente que o campo crítico necessário para ocorrer a transição é inversamente proporcional a espessura da amostra. Estudos teóricos seguintes ratificaram a observação experimental e mostraram que o campo

Figura 2.35: Em (a) os estágios progressivos da transição de Fredericks. Em (b) o ângulo de distorção máximo θ_m do diretor em função do campo magnético. Podemos observar que o ângulo de distorção do diretor é diferente de zero somente para $H > H_c$. Aqui consideramos $\chi_a > 0$.



Fonte: Stewart, 2004 [101].

crítico $H_{c,i}$, para a transição de Fredericksz, é:

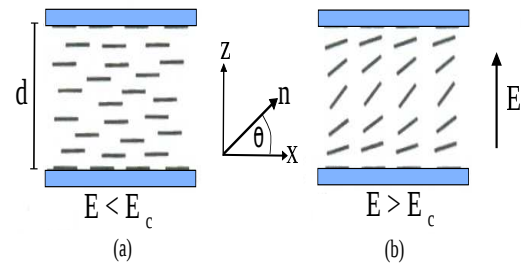
$$H_{c,i} = \left(\frac{\pi}{d}\right) \left(\frac{K_i}{\chi_a}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

Essa dependência é facilmente explicada, considerando que quanto menor for a espessura do filme, maior será o efeito da superfície e, conseqüentemente, maior será o campo crítico necessário para que a orientação do diretor seja distorcida. Os cálculos detalhados de como obter o campo de Fredericksz estão disponíveis no apêndice C.

A seguir, temos alguns casos de transição de Fredericksz para diferentes geometrias, numa amostra de cristal líquido de espessura d , confinado entre duas placas paralelas de vidro.

1º Caso - **Geometria Splay**: há um forte ancoramento planar e um campo magnético é aplicado perpendicular ao plano das placas, conforme a figura 2.36.

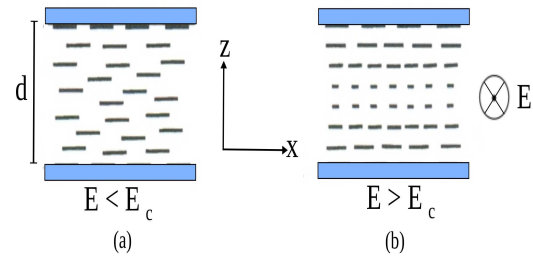
Figura 2.36: Transição de Fredericksz numa geometria splay. Em (a) $\vec{H} < \vec{H}_c$ e em (b) $\vec{H} > \vec{H}_c$.



Fonte: Autora, 2011.

2º Caso - **Geometria Twist**: há um forte ancoramento planar e um campo magnético é aplicado perpendicular ao plano da página (ver figura 2.37).

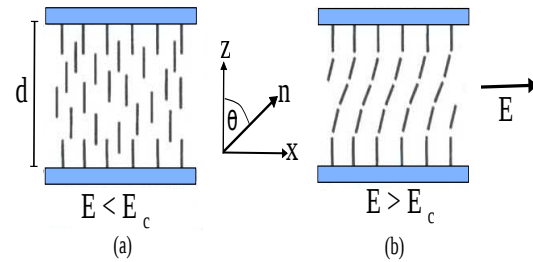
Figura 2.37: Transição de Fredericksz numa geometria twist. Em (a) $\vec{H} < \vec{H}_c$ e em (b) $\vec{H} > \vec{H}_c$.



Fonte: Autora, 2011.

3º Caso - **Geometria Bend**: há um forte ancoramento homeotrópico e um campo magnético é aplicado paralelo às placas de vidro, conforme mostra a figura 2.38.

Figura 2.38: Transição de Fredericksz numa geometria bend. Em (a) $\vec{H} < \vec{H}_c$ e em (b) $\vec{H} > \vec{H}_c$.



Fonte: Autora, 2011.

Note que as moléculas próximas à superfície não sofrem desvios. Por outro lado, o campo tende a reorientar o vetor diretor no centro da amostra.

Devemos enfatizar que toda a discussão feita até aqui é válida nas seguintes condições:

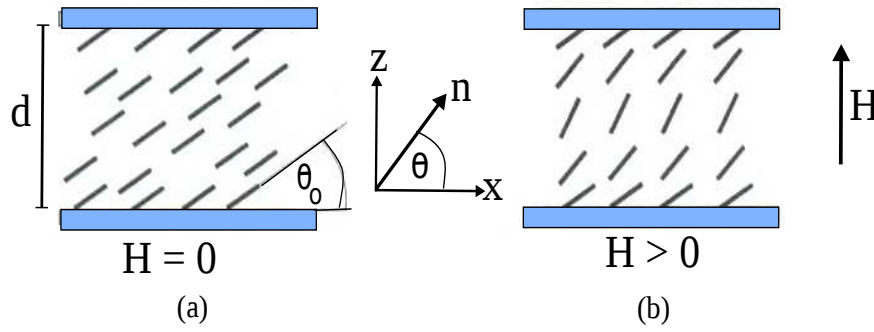
- forte ancoramento superficial. No regime de franco ancoramento, a expressão para o campo crítico difere um pouco da expressão 2.17⁸. As consequências do fraco ancoramento sobre a transição de Fredericks foram estudadas por Rapini e Papoular [103];
- a direção fácil deve ser normal ou paralela ao plano da amostra. Caso contrário, teríamos condições cônicas de contorno, onde o torque magnético não seria nulo para campos fracos;

Considere agora uma amostra nemática confinada entre duas superfícies planas, com o diretor fortemente ancorado na superfície, mas fazendo um certo ângulo θ_0 com essa

⁸A expressão para o campo crítico da transição de Fredericks no regime de fraco ancoramento é $H_c^w = \frac{2}{d} \left(\frac{K_i}{\chi_a} \right)^{1/2} \left[\frac{\pi}{2} - \sin \left(\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_m} \right) \right]$, onde os ângulos θ_0 e θ_m representam a inclinação do diretor na superfície e no meio da amostra, respectivamente. Para fraco ancoramento, o valor de H_c^w é sempre menor do que o valor de H_c , obtido para o caso de forte ancoramento.

superfície conforme mostra a figura 2.39. Note que, para θ_0 pequeno, a diferença entre a inclinação do diretor na superfície e no meio da amostra permanece relativamente pequena até que $H_c \approx \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_1}{\chi_a} \right)^{1/2}$.

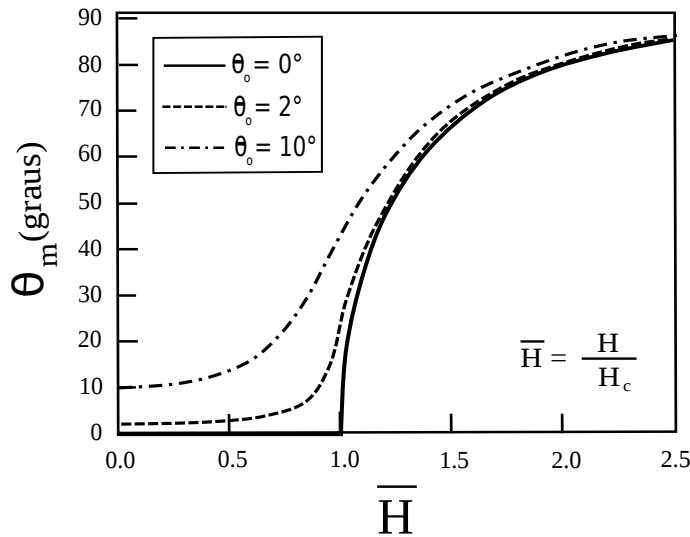
Figura 2.39: Transição de Freedericksz quando o diretor é fortemente ancorado e inclinado de θ_0 em relação à superfície.



Fonte: Stewart, 2004 [101].

O gráfico da figura 2.40 mostra a dependência do ângulo de distorção no meio da amostra θ_m com $\bar{H} = H/H_c$, para três valores diferentes de θ_0 . Podemos notar que há uma suavização na curva, ou seja, há uma reorientação gradual do diretor à medida que o campo cresce.

Figura 2.40: Dependência do ângulo de distorção no meio da amostra θ_m com $\bar{H} = H/H_c$ para $\theta_0 = 0^\circ, 2^\circ$ e 10° .



Fonte: Stewart, 2004 [101].

Rapini e Papoular [103] utilizaram um gráfico similar para estimar a diferença na medida das constantes elásticas K_i quando $\theta_0 = 0$ e quando $\theta_0 \neq 0$. Eles observaram que o erro introduzido na medida das constantes elásticas pode chegar até 20% quando o diretor está fortemente ancorado, mas inclinado em relação à superfície.

Outra característica importante dessa transição é o fato de que os valores típicos de campos críticos não são altos. Para um filme de $25\mu m$, por exemplo, os campos elétrico e magnético críticos são $E_c = 400V/cm$ e $H_c = 0.2T$, respectivamente. Esses campos são facilmente produzidos em laboratório. Esse fato faz com que a transição de Fredericksz seja uma técnica útil para medida das constantes elásticas, desde que a anisotropia magnética do material seja conhecida.

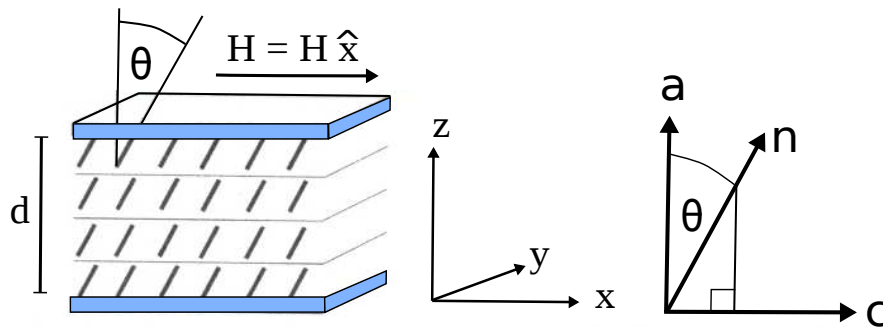
Aqui estudamos a transição de Fredericksz numa amostra nemática. Contudo, os aspectos básicos dessa transição também são válidos para a fase esmética. Um abrangente estudo sobre a transição de Fredericksz no alinhamento planar de camadas esméticas foi feito por Rapini [104]. Nesse estudo foram identificadas doze possíveis geometrias envolvendo diferentes combinações de alinhamentos de camadas esméticas e campos magnéticos aplicados. Por outro lado, instabilidades em cristais líquidos na fase esmética-C induzidas por campos magnéticos foram estudadas por Meirovitch, Lus e Alexander [105].

Alguns autores, entretanto, afirmam que a transição de Fredericksz não é uma transição de fase, pois em qualquer ponto do cristal líquido a ordem das moléculas umas em relação as outras permanece a mesma [94]. Trata-se de uma transição de uma configuração uniforme do diretor para uma configuração deformada do diretor. Nesse sentido, esses autores preferem usar a nomenclatura *Efeito Fredericksz* ao invés de transição de Fredericksz [43].

Transição ou Efeito de Helfrich - Hurault

Considere um arranjo de uma amostra planar de cristal líquido Sm-C, conforme mostra a figura 2.41. Um campo magnético $\vec{H}$ é aplicado na direção x paralela ao plano das camadas. Suponha que $\chi_a > 0$, de forma que o vetor diretor $\vec{n}$ prefere alinhar-se paralelo ao campo.

Figura 2.41: Esquema de uma amostra de cristal líquido na fase esmética-C sob a influência de um campo magnético aplicado na direção paralela ao plano das camadas, ou seja, na direção x . O diretor $\vec{n}$ está inclinado de um ângulo θ em relação a normal ao plano das camadas.

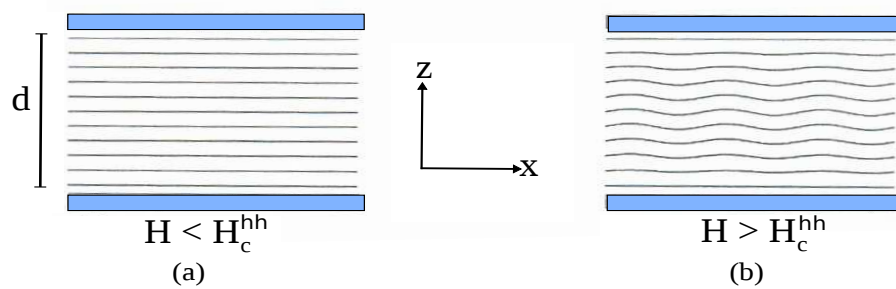


Fonte: Autora, 2011.

Quando o campo atinge um valor crítico H_c , as camadas esméticas sofrem uma dis-

torção ao longo do eixo x . Na verdade, há uma ondulação das camadas esméticas causada pela presença do campo magnético. Essa transição de um estado de camadas planas não onduladas para um estado de camadas distorcidas é conhecida como *Efeito ou transição de Helfrich-Hurault* e ocorre para $H > H_c^{hh}$. Um diagrama esquemático desse efeito é mostrado na figura 2.42. Esse efeito foi primeiramente estudado por Helfrich [106] e Hurault [107], quando analisavam amostras de cristal líquido colestérico sobre a influência de campos magnéticos.

Figura 2.42: Diagrama esquemático da transição de Helfrich-Hurault. Em (a) $H < H_c^{hh}$, as camadas permanecem planas e em (b) $H > H_c^{hh}$, as camadas esméticas estão onduladas ou distorcidas.



Fonte: Autora, 2011.

Em seus trabalhos, Helfrich e Hurault mostraram que o campo crítico H_c^{hh} necessário para que ocorra esse efeito é proporcional a $d^{-1/2}$ ⁹, onde d é a espessura da amostra. Esse comportamento é completamente diferente da convencional transição de Freedericksz, onde $H_c \sim d^{-1}$ (ver equação 2.17). Portanto, o campo necessário para se observar a transição de Helfrich-Hurault é muito maior do que o campo necessário para a clássica transição de Freedericksz. Investigações feitas por Ishikawa e Lavrentovich [108] mostraram que se as ondulações próximas às superfícies forem consideradas, ou seja, se os efeitos de superfície finita forem incorporados, há uma diminuição no valor do campo H_c^{hh} .

2.7.2 Efeitos do Campo Elétrico

Os efeitos de um campo elétrico $\vec{E}$ sobre uma amostra nemática podem ser variados e bem complexos. Nesse texto, trataremos apenas os efeitos do campo elétrico numa amostra nemática perfeitamente isolada. Para evitar possíveis injeções de portadores de corrente, a amostra deve estar separada dos eletrodos por camadas isolantes.

Mesmo em situações ideais, o acoplamento de um campo elétrico externo em um meio nemático envolve pelo menos dois processos. Um deles seria a anisotropia dielétrica ε_a , com consequências similares à anisotropia magnética descrita anteriormente. Um segundo

⁹Se considerarmos que a ondulação das camadas esméticas é nula na superfície, é possível mostrar que o campo crítico é dado por: $\chi_a H_c^2 = 2\pi \frac{K_1}{\lambda d}$, onde $\lambda = (K_1/\overline{B})$ é um comprimento de escala e d é a espessura da amostra.

efeito, menos trivial, seria o possível surgimento de uma polarização dielétrica espontânea em nemáticos distorcidos. Reciprocamente, um campo elétrico pode, em alguns casos, induzir distorções na amostra.

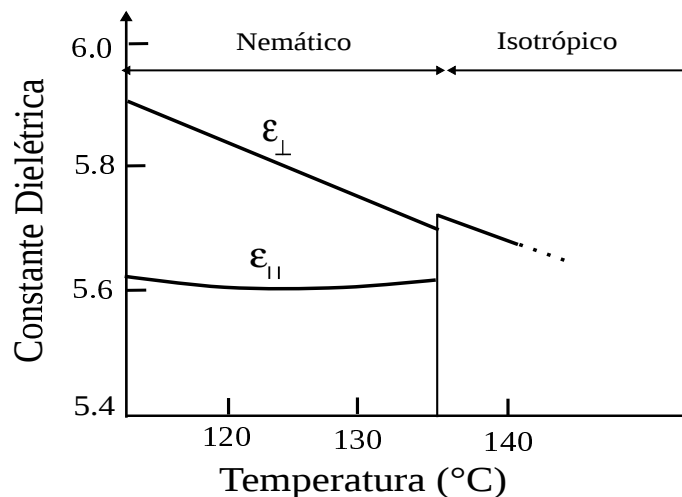
Como no caso magnético, a constante dielétrica de uma amostra na fase nemática é anisotrópica. Assim $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ é a anisotropia dielétrica.

Se o composto for apolar, o momento de dipolo é nulo ($\mu \sim 0$). Nesse caso, ε_a é pequeno e a magnitude é proporcional à polarizabilidade molecular. Por outro lado, se o composto for polar, ε_a pode ser positivo ou negativo a depender dos detalhes da estrutura química das moléculas constituintes.

- Se o ângulo entre o momento de dipolo do grupo polar e o eixo principal da molécula β , for aproximadamente nulo, então ε_a é positiva. Nesse caso, os efeitos de um campo normal é pequeno. Materiais com $\varepsilon_a > 0$ são úteis para o alinhamento paralelo ou twist, como os compostos do grupo ciano-bifenis ($C \equiv N$);
- Se $\beta > 55^\circ$, $\varepsilon_a < 0$. Materiais com constante dielétrica negativa são úteis no alinhamento perpendicular. Esse é o caso do PAA e dos compostos do grupo *NO*.

A temperatura também pode influenciar na magnitude da anisotropia dielétrica. Em geral, quando a temperatura cresce, $\varepsilon_{\perp}$ diminui e $\varepsilon_{\parallel}$ aumenta, ou seja, ε_a diminui. O comportamento da anisotropia dielétrica do PAA é mostrado na figura 2.43.

Figura 2.43: Dependência da constante dielétrica para o PAA.



Fonte: de Gennes, 1993 [1].

Até aqui, discutimos a deformação do diretor causada por um campo magnético, porém a transição de Freedericksz também é observada quando um campo elétrico é aplicado. O análogo elétrico da transição de Freedericksz foi inicialmente estudado por Freedericksz e Tsvetkov [109]. Em seguida, alguns trabalhos experimentais também foram desenvolvidos por Gruler e Meier [110].

Nesse caso, a análise é semelhante e as expressões para o comprimento de coerência e campo crítico são, respectivamente:

$$\xi(E) = \left(\frac{K_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \right)^{1/2} \frac{1}{E} \quad \text{e} \quad (2.18)$$

$$E_{c,i} = \left(\frac{\pi}{d} \right) \left(\frac{K_i}{\varepsilon_0 \varepsilon_a} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

onde $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ é a anisotropia dielétrica e ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo.

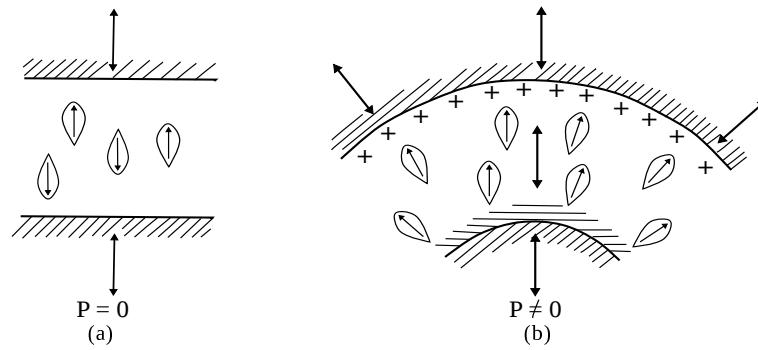
A seguir, estudaremos o efeito da polarização induzida por distorção.

Efeito Flexoelétrico

Segundo Grossman [111], ao flexionar um cristal, cada uma das suas camadas atômicas estica em uma intensidade ligeiramente diferente, sendo que a camada externa da superfície curvada é a que mais se estica. Esse “gradiente de tensão” pode movimentar alguns íons no cristal o suficiente para gerar um campo elétrico. O efeito tem sido observado em materiais flexíveis, como os cristais líquidos, o grafeno e até mesmo no cabelo.

Dessa forma, em alguns sólidos, uma tensão produzida por uma pressão externa pode induzir uma polarização. Esse efeito, conhecido como *Efeito Piezoelétrico*, foi descoberto por Pierre e Jacques Curie, em 1880. Analogamente, em compostos líquido-cristalinos uma distorção tipo bend ou splay pode induzir uma polarização (ver figura 2.44). Esse efeito é atualmente conhecido como *Efeito Flexoelétrico*.

Figura 2.44: Esquema representativo do efeito flexoelétrico. Em (a) um meio nemático composto de moléculas polares, mas com $P = 0$. Em (b) $P \neq 0$ quando uma deformação do tipo splay é imposta.

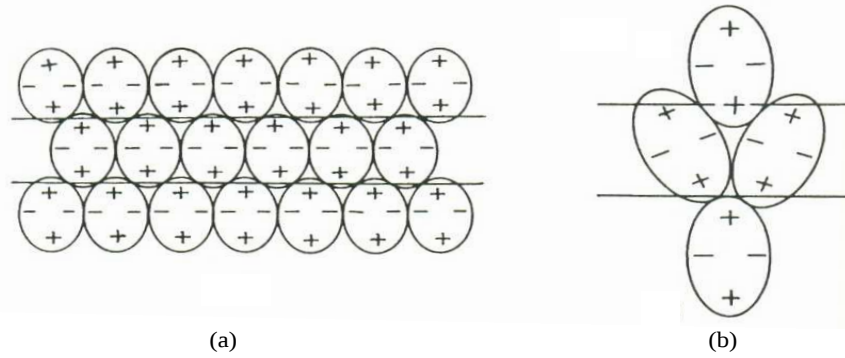


Fonte: de Gennes, 1993 [1].

A origem física do efeito flexoelétrico foi proposta inicialmente por Meyer [112], em 1969. Posteriormente, Prost e Marcerou [113] mostraram que o momento de quadrupolo também pode contribuir para esse efeito. A figura 2.45 mostra uma interpretação da origem da flexoeletricidade.

Para entendermos quantitativamente esse fenômeno, vamos considerar o caso em que a polarização $\vec{P}_d$ é induzida por fracas distorções. Dessa forma, $\vec{P}_d$ deve ser proporcional

Figura 2.45: Interpretação da origem da flexoeletricidade em uma montagem de quadrupolos. (a) no estado não deformado a simetria é tal que não há polarização, (b) a deformação splay faz com que as cargas positivas se aproximem do plano superior ou são empurradas para baixo. Essa dissimetria dá origem ao momento de dipolo.



Fonte: Chandrasekhar, 1992 [81].

à distorção do diretor e, além disso, deve ser uma função par de $\vec{n}$, pois os estados $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são equivalentes. Portanto,

$$\vec{P}_d = e_1 [\vec{n} (\nabla \cdot \vec{n})] + e_3 [\vec{n} \cdot \nabla \vec{n}] \quad (2.20)$$

onde e_1 e e_3 são os coeficientes flexoeletricos splay e bend, respectivamente. Esses coeficientes tem dimensão de potencial elétrico. Para moléculas muito assimétricas e com forte momento de dipolo elétrico μ_e , esses coeficientes são da ordem de μ_e/r_0 , onde r_0 é a dimensão molecular.

Esses coeficientes podem ser obtidos através de dois tipos de experimentos:

- Medição da polarização induzida por uma distorção imposta. Nesse caso, deve-se utilizar materiais ultrapuros, já que cargas nas placas dos condensadores são facilmente projetadas para fora por impurezas;
- Usando o efeito inverso. Aplica-se um campo elétrico $\vec{E}$ sobre uma amostra nemática, o alinhamento é então distorcido e uma polarização $\vec{P}_d$ paralela ao campo é induzida. Essa distorção é monitorada pelo método de interferência, medindo a diferença entre os caminhos óticos através da amostra.

Algumas informações sobre os coeficientes flexoeletricos podem ser obtidas a partir de cuidadosos estudos da transição de Fredericksz com campos elétricos [114].

Outra consequência interessante do efeito flexoeletrico é que duas regiões distorcidas, distantes uma da outra, num material nemático podem interagir de maneira significativa através de forças de Coulomb associadas com sua carga de polarização [1].

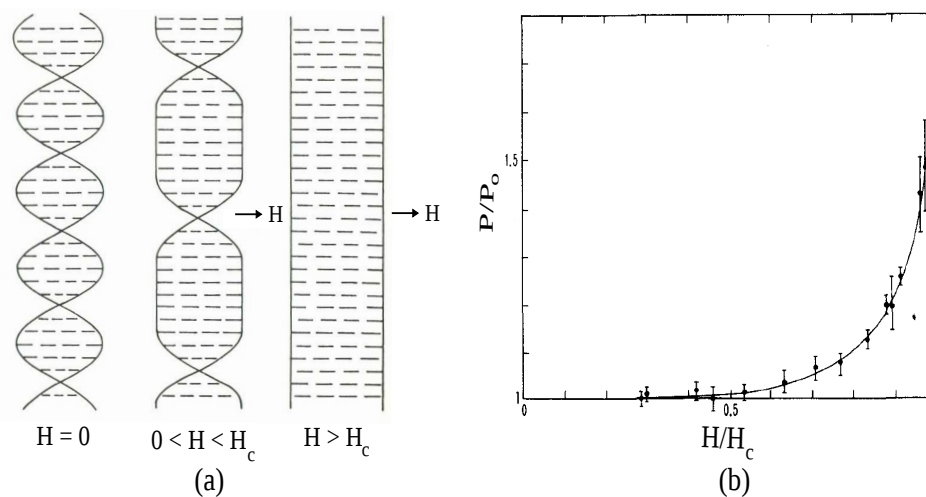
Para o caso de cristais líquidos colestéricos, os efeitos de campo são igualmente interessantes, podendo inclusive haver transição de fase. Na próxima seção discutiremos esses efeitos.

2.7.3 Efeitos de Campo em Cristais Líquidos Colestéricos

É possível distorcer a hélice de um material colestérico aplicando um campo elétrico ou magnético. Para os ésteres de colesterol, onde não há anel benzênico, as susceptibilidades magnéticas são consideravelmente menores do que nos nemáticos. A anisotropia magnética, por sua vez, é usualmente negativa. Para obter colestéricos com anisotropia magnética positiva o procedimento mais simples é dissolver moléculas quirais em um composto nemático convencional como o MBBA ou o PAA, por exemplo.

Quando um campo magnético é aplicado numa direção normal ao eixo da hélice de um cristal líquido colestérico composto de moléculas com anisotropia magnética positiva ($\chi_a > 0$), a estrutura fica distorcida conforme mostrado na figura 2.46 (a).

Figura 2.46: Em (a) representação esquemática do efeito do campo magnético aplicado numa direção normal ao eixo da hélice de um cristal líquido colestérico. Aqui consideramos $\chi_a > 0$. Para $H > H_c$ há uma transição de fase colestérico-nemático. Em (b) dependência do passo da hélice P com a magnitude do campo magnético H para o composto PAA misturado com uma pequena quantidade de acetato colestérico.



Fonte: Chandrasekhar, 1992 [81] e Meyer, 1969 [115].

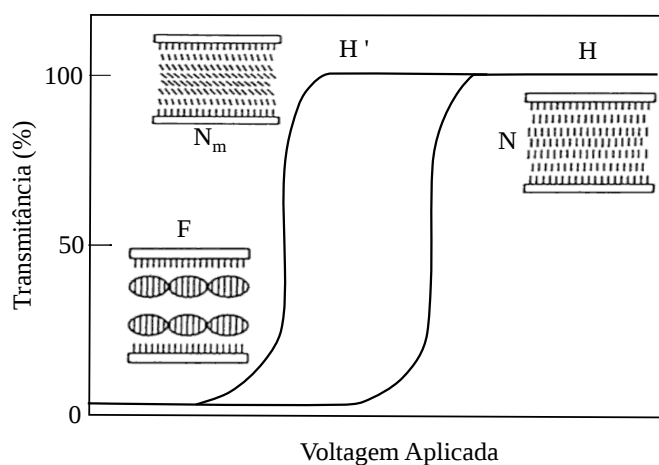
A medida que o campo se aproxima de um certo valor crítico, o passo da hélice aumenta logaritmicamente. Para $H > H_c$, a hélice é destuída totalmente e a estrutura torna-se nemática [116]. A dependência do passo da hélice com o campo foi calculada por de Gennes [117] e Meyer [118, 115]. Vários trabalhos experimentais têm confirmado que H_c é inversamente proporcional ao passo da hélice P_0 de uma estrutura distorcida [115, 119, 120]. A figura 2.46 (b) mostra a dependência do passo da hélice com o campo magnético para o PAA misturado com uma pequena quantidade de acetato colestérico.

Por outro lado, se $\chi_a < 0$ (ou ε_a), o mínimo da energia é obtido quando o eixo da hélice é paralelo ao campo aplicado. O diretor $\vec{n}$ é normal ao campo em todos os pontos, não há distorção e o passo da hélice é independente do campo.

Assim, a transição de fase colestérico-nemático induzida por um campo elétrico tem sido observada experimentalmente e usada em *displays* [121]. Vamos analisar os efeitos dessa transição na transmitância.

Inicialmente vamos considerar uma célula de cristal líquido na fase colestérica (representada por F na figura 2.47), cuja estrutura helicoidal tem o eixo paralelo ao substrato. A luz incidente é espalhada e a célula aparece como uma solução leitosa. Quando um campo superior ao valor crítico é aplicado, teremos uma transição para a fase nemática (representada por H na figura 2.47), com um alinhamento homeotrópico e a célula torna-se transparente.

Figura 2.47: Transição de fase colestérico-nemático induzida por um campo elétrico. Para pequenas voltagens, a célula permanece na fase colestérica. A medida que a voltagem aumenta, a célula é levada a fase nemática com alinhamento homeotrópico. quando a voltagem é reduzida, um estado metaestável nemático existe.



Fonte: Khoo,1993 [28].

Quando o processo inverso é realizado, ou seja, quando o campo é retirado gradualmente, surge uma fase nemática metaestável. Nessa fase, o diretor próximo à superfície possui alinhamento homeotrópico, mas no interior da célula o diretor está ligeiramente inclinado. Uma vez que a voltagem é removida totalmente, o cristal líquido retorna ao seu estado inicial em poucos milissegundos. Esse efeito de histerese pode ser utilizado para armazenamento ótico.

Dessa forma, percebemos que os efeitos de ancoramento e superfície são muito importantes no estudo das mesofases líquido-cristalinas e suas transições de fase. Nesse sentido, vários pesquisadores têm se dedicado ao estudo desses efeitos. No próximo capítulo analisaremos os efeitos causados pela adição de uma nanopartícula ferroelétrica imersa numa amostra na fase nemática. Suspensão de partículas coloidais em amostras de cristal líquido tem sido extensivamente estudada devido ao seu grande potencial de aplicação em diferentes áreas, tais como fotônica e biotecnologia.

Nanopartículas Imersas em uma Amostra de Cristal Líquido Nemático

Suspensões de partículas coloidais em amostras líquido-cristalinas tem sido extensivamente estudadas, sobretudo devido ao seu potencial de aplicação em diferentes áreas, tais como fotônica [122] e biotecnologia [123, 124]. Em particular, esses sistemas exibem uma grande variedade de fenômenos que estão associados com as distorções na ordem líquido-cristalina em torno dos colóides [125] como, por exemplo, a formação de estruturas auto-organizadas [126, 127], redução da tensão superficial [128] e interações de longo-alcance mediadas por forças elásticas [129, 130]. Recentemente, vários trabalhos teóricos e experimentais têm voltado a atenção para a investigação de fenômenos associados com a adição de nanopartículas ferroelétricas em compostos líquido-cristalinos [131, 132, 133, 134, 135].

Nesse capítulo, apresentaremos um estudo, através de simulações de dinâmica molecular, dos efeitos causados pela adição de uma nanopartícula ferroelétrica em uma amostra de cristal líquido na fase nemática. Para o melhor entendimento desses efeitos, inicialmente faremos uma breve revisão sobre o comportamento de partículas coloidais em amostras nemáticas.

3.1 Introdução

Dispersões de partículas em um meio fazem parte do nosso cotidiano. Entretanto, vale salientar que há diferenças entre emulsões, suspensões coloidais e aerossóis. Emulsões são formadas por gotículas líquidas, revestidas por um surfactante, dispersas em um meio fluido. Por outro lado, nas suspensões coloidais as partículas são sólidas e, nos aerossóis, partículas sólidas ou fluidos flutuam em uma fase gasosa.

Dispersões coloidais, onde o tamanho das partículas pode variar de 10 nm a $10\text{ }\mu\text{m}$, estão presentes na comida (o leite é a mais conhecida emulsão de gordura em água), em medicamentos, cosméticos, etc. Na natureza, o mais conhecido exemplo de colóide ordenado, um cristal coloidal, é a opala¹, formada por uma disposição uniforme de esferas de óxido de silício. Devido a sua grande variedade, as dispersões coloidais possuem

¹As opalas são pedras conhecidas pela grande variedade de cores numa mesma pedra. Seu jogo de cores varia segundo o ângulo em que se olha.

considerável importância tecnológica.

Na pesquisa fundamental, dispersões coloidais são sistemas ideais para o estudo do movimento Browniano e das interações hidrodinâmicas entre partículas suspensas.

Como vimos no capítulo anterior, quando o ancoramento superficial é forte, o vetor diretor faz um ângulo bem definido com a superfície e, nesse limite, as condições de contorno de $\vec{n}$ são fixas. Por outro lado, no limite de fraco ancoramento superficial, a competição entre a energia de ancoramento e a energia das distorções elásticas podem levar a diferentes orientações do diretor na interface e a comportamentos mais complexos [136]. A combinação da geometria do sistema e das condições de contorno impõe restrições topológicas que devem ser satisfeitas pelo diretor do cristal líquido. Esses defeitos topológicos² desempenham papel crucial nas interações elásticas entre partículas coloidais suspensas em amostras líquido-cristalinas. Dessa forma, dispersões coloidais em um meio nemático são ideais para o estudo da estática e dinâmica de defeitos topológicos.

3.1.1 Uma Partícula Coloidal Isolada num Cristal Líquido

O primeiro passo para o entendimento do comportamento de partículas coloidais dispersas em amostras nemáticas é determinar a estrutura do vetor diretor em torno de uma partícula isolada. A natureza dos defeitos topológicos e, conseqüentemente, o mapeamento das distorções de $\vec{n}$ pode ser feito utilizando polarizadores cruzados em microscopia ótica.

Uma partícula com ancoramento homeotrópico gera um defeito topológico denominado *ouriço ou porco espinho*, conforme é mostrado na figura 3.1. Nesses defeitos, o vetor diretor varre todas as direções em torno de uma esfera unitária. Esses defeitos podem ser caracterizados por uma carga topológica, que é uma medida de quanto o diretor gira em torno do defeito. A carga topológica do defeito tipo ouriço é $+1^3$. Se o campo diretor é uniforme longe da partícula, isto é, a carga total do sistema como um todo é nula, então um defeito adicional na amostra nemática deverá ser criado para compensar a carga topológica do sistema.

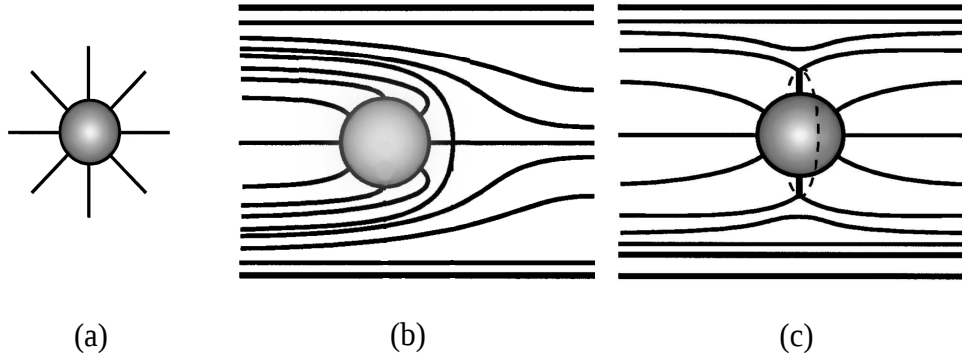
Dois tipos de defeitos podem surgir nesse caso. O primeiro deles é um defeito tipo *ouriço hiperbólico* (ver figura 3.1 (b)), que é um defeito caracterizado por uma carga topológica -1 e também denominado de defeito *satélite*. Esse par partícula-defeito é usualmente modelado como um dipolo topológico, pois o comportamento assintótico do campo diretor tem simetria dipolar. O outro defeito topológico, que deve satisfazer a restrição de carga topológica nula, é um defeito quadrupolar, conhecido como *anel de Saturno*, mostrado na figura 3.1 (c). Trata-se de um anel de disclinação que envolve a partícula, com carga topológica de $-1/2$.

Determinar a distribuição do diretor para cada um desses defeitos tem sido objeto de estudo de vários trabalhos. Alguns autores têm proposto modelos baseados na analogia en-

²Aqui entendemos defeitos topológicos como pontos, linhas ou paredes no espaço tridimensional, onde o parâmetro de ordem do sistema em consideração não é definido. Os mais comuns tipos de defeitos em cristal líquido são os defeitos tipo linha ou pontos, conhecidos como *disclinações*. Portanto, uma disclinação é uma descontinuidade na orientação, isto é, uma descontinuidade no campo diretor $\vec{n}(\vec{r})$.

³Em cristais líquidos, as direções $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ do diretor são equivalentes, logo defeitos tipo ouriço com cargas positivas ou negativas são indistinguíveis. Entretanto, por convenção, adota-se valor positivo para a carga topológica de uma partícula com forte ancoramento superficial.

Figura 3.1: Em (a) esquema do campo diretor de uma partícula com ancoramento homeotrópico. Em (b) e (c) esboços dos defeitos topológicos satélite ou ouriço hiperbólico e anel de saturno, respectivamente, numa dispersão coloidal.



Fonte: Poulin, 1998, [137] e Volz, 2006 [138].

tre o diretor $\vec{n}$ e um campo eletrostático [137, 139, 140]. Estudos teóricos tem investigado o efeito da intensidade do ancoramento na superfície da partícula sobre a configuração do diretor. Essa configuração também tem sido estudada usando dinâmica molecular [141], minimização da energia livre de Franck-Oseen⁴ e simulação de Monte Carlo [142].

Vários trabalhos teóricos e numéricos, baseados na energia livre elástica de Franck-Oseen [139, 142, 143], bem como observações experimentais [137, 138, 144] sugerem que a configuração dipolar é mais estável para partículas de tamanho micrométrico. Por outro lado, o defeito anel de saturno é favorecido quando o tamanho da partícula é reduzido. A aplicação de um campo externo [145] e condições de confinamento [144, 146] também estabilizam a configuração quadrupolar. Até aqui consideramos um forte ancoramento homeotrópico. Entretanto, se esse ancoramento homeotrópico na superfície da partícula for fraco, também é possível que exista defeito tipo anel de Saturno [136, 143].

Por outro lado, quando o ancoramento sobre a partícula é planar, uma configuração tangencial é esperada, conforme é mostrado na figura 3.2. As condições de contorno são satisfeitas com a criação de dois defeitos de superfície chamados *boojums*⁵, localizados nos polos da partícula [137, 149]. Eles são diametralmente opostos e alinhados ao longo do eixo da fase nemática

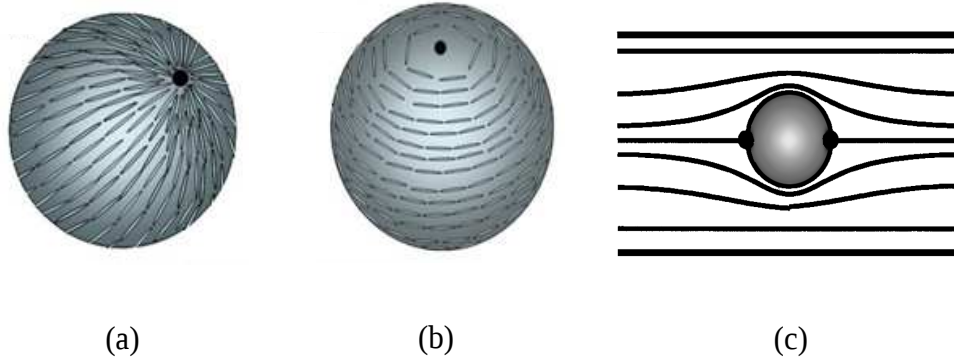
⁴As conhecidas distorções elásticas em cristais líquidos nemáticos são *splay*, *bend* e *twist*. A densidade de energia elástica livre resultante F , conhecida como energia de Franck-Oseen é:

$$F = \frac{1}{2}K_1 (\nabla \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2 (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_3 [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2$$

onde K_1 , K_2 e K_3 são as constantes das deformações *splay*, *bend* e *twist*, respectivamente.

⁵O termo *boojum* foi inicialmente introduzido por D. Mermin [148], quando estudava as fases de superfluido do He^3 . Ele se inspirou no poema *The hunting of the Snark*, de Lewis Carrol. Nesse poema *boojum* seria um tipo de Snark, um animal imaginário que pode fazer algo ir diminuindo até desaparecer. Inicialmente, o termo *boojum* não foi bem aceito. Após muita insistência, Mermin convenceu os editores da revista Physical Review Letters e esse termo foi utilizado no contexto de superfluido. Desde então é um termo bem aceito pelos físicos. Devido à dificuldade de tradução para o português, vamos utilizar a terminologia *boojum* para designar um defeito topológico em que o campo diretor, num determinado ponto, vai diminuindo até desaparecer.

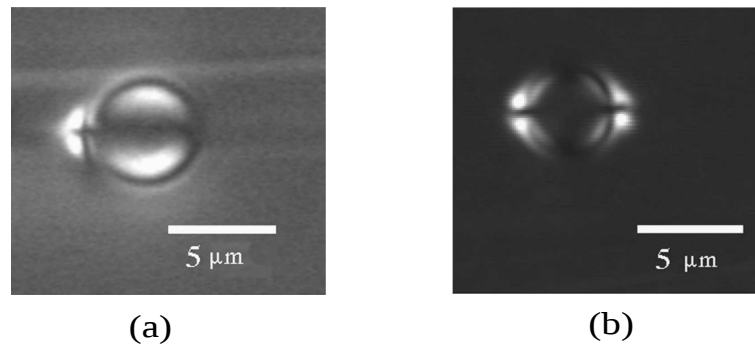
Figura 3.2: Em (a) e (b) esquemas do campo diretor de uma partícula com ancoramento planar. Em (c) esboços do defeito topológico tipo *boojum*.



Fonte: Poulin, 1998 [137] e Nieves, 2011 [147].

Em 1998, Poulin e Weitz [137] estudaram os efeitos de gotículas de água suspensas em um cristal líquido termotrópico. A estrutura do diretor foi determinada analisando os padrões de birrefringência em torno das gotículas de água. Esses padrões foram observados usando polarizadores cruzados. O cristal líquido foi confinado entre placas de vidro tratadas de forma a induzir um alinhamento homogêneo e paralelo à superfície. A espessura da amostra utilizada por eles foi de aproximadamente $30\ \mu\text{m}$. O tamanho da amostra era sempre muito maior do que as gotículas de água, garantindo assim as condições de contorno no infinito. Os resultados obtidos por Poulin e Weitz para diferentes condições de ancoramento superficial são mostrados na figura 3.3.

Figura 3.3: Imagem obtida por microscopia ótica, usando polarizadores cruzados, de uma gotícula de água suspensa em um cristal líquido nemático. Temos em (a) condição de contorno normal e em (b) condição de contorno planar. O fundo da imagem é uniformemente escuro, indicando que o cristal líquido está alinhado ao longo do eixo horizontal.



Fonte: Poulin, 1998 [137].

Podemos notar que, para uma gotícula de água com condição de contorno homeotrópica o padrão observado corresponde a uma estrutura de um dipolo topológico (ver figura 3.3 (a)). Na região distante da partícula, a imagem é escura, indicando que o diretor está alinhado paralelo à superfície das placas de vidro, como imposto pelo tratamento de su-

perfície. A região mais clara corresponde ao defeito tipo ouriço hiperbólico ou satélite, que deve ser induzido no cristal líquido para conservar a carga topológica total.

Por outro lado, a figura 3.3 (b), mostra que as restrições topológicas não são mais satisfeitas por um único defeito. De fato, duas regiões birrefringentes, diametralmente opostas e alinhadas paralelamente à superfície são observadas. Isso representa um par de defeitos topológicos pontuais conhecidos como boojums. Assim, ao contrário das condições de ancoramento normal, o par gotícula-defeito, com ancoramento planar, tem uma simetria quadrupolar.

3.1.2 Interações entre Partículas Coloidais

Uma vez que já sabemos como o vetor diretor de uma amostra nemática se comporta em torno de uma partícula isolada, podemos descrever o comportamento de partículas coloidais resultante da interação entre elas. Vários tipos de interações existem entre partículas numa suspensão coloidal como, por exemplo, interações de van der Waals, coulombiana, forças de Casimir, entre outras. Num solvente nemático, deformações elásticas do vetor diretor em torno das partículas levam a uma interação adicional de longo alcance. A primeira observação experimental dessas interações foi feita em um sistema de gotículas de água dispersas em um solvente nemático, uma emulsão nemática [140].

Considere agora um sistema formado por algumas partículas coloidais dispersas em uma amostra nemática. No decorrer do tempo, essas partículas se aproximam uma das outras e começam a formar aglomerados anisotrópicos. A formação dessas estruturas confirmam a existência de interações atrativas de longo alcance entre as partículas que são induzidas pela elasticidade da fase líquido-cristalina. Por outro lado, a estabilidade das partículas contra a coalescência⁶ demonstra a presença de forças repulsivas.

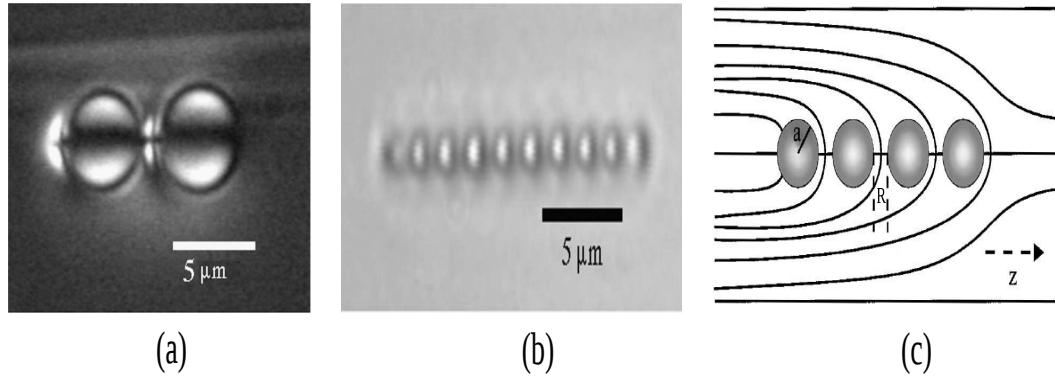
Se o ancoramento na superfície dos colóides for forte, a força atrativa tem um caráter dipolar e pode ser entendida usando um análogo eletrostático. Estudos experimentais de microscopia ótica [137] mostram que quando duas partículas coloidais estão dispersas em uma amostra nemática, elas se alinham ao longo do eixo de alinhamento do cristal líquido e há um defeito tipo ouriço hiperbólico entre eles, além de um defeito semelhante à esquerda de uma das partículas, conforme é mostrado na figura 3.4.

Se uma grande quantidade de partículas é colocada na amostra, é formada uma estrutura tipo cadeia, semelhante a que ocorre em fluidos dipolares. Nesses fluidos, as partículas são polarizadas por campos externos e elas se comportam como dipolos sujeitos a uma atração ao longo da direção do campo externo. No fluido nemático não há campos externos. Entretanto, gotículas com defeitos tipo ouriço hiperbólico se comportam, no limite de longas distâncias, como dipolos eletrostáticos.

Note que, dentro da cadeia, as gotículas não tocam umas nas outras, mas permanecem separadas. No limite de curto alcance, a repulsão elástica impõe uma separação de equilíbrio de alguns décimos de micrômetro entre as partículas. Essa repulsão surge da presença de um defeito topológico entre partículas vizinhas. De fato, entre as partículas, o vetor diretor muda sua orientação de vertical para horizontal numa distância da ordem de $R/2$, onde R é a separação entre as gotículas (ver figura 3.4 (c)). Essa mudança resulta

⁶Coalescência é a ação pela qual partículas em suspensão unem-se para formar partículas maiores.

Figura 3.4: Em (a) imagem de microscopia ótica, usando polarizadores cruzados, de duas gotículas de água com ancoramento homeotrópico suspensas em um cristal líquido nemático. As regiões mais claras representam os defeitos topológicos tipo ouriço hiperbólico. Em (b) temos uma estrutura tipo cadeia que é formada quando várias gotículas são suspensas numa amostra nemática. Em (c) uma representação esquemática do vetor diretor para uma cadeia de gotículas formadas pela interação entre os dipolos topológicos.

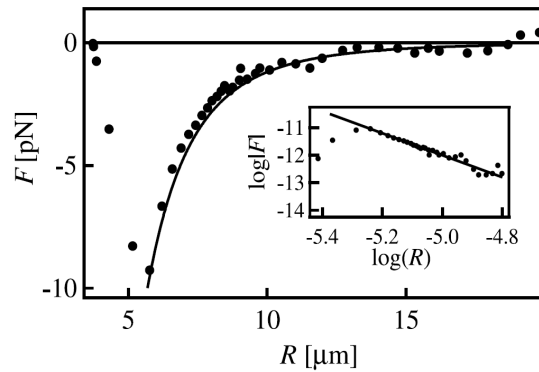


Fonte: Poulin, 1998 [137].

em um considerável custo energético. Assim, as gotículas não podem entrar em contato e coalescer mesmo que elas se aproximem ao longo da direção de máxima atração.

Inúmeros trabalhos tem mostrado que a força atrativa entre duas partículas coloidais é proporcional a R^{-4} [125, 129, 139, 150], apesar da magnitude da força variar a depender do método de medida utilizado. Em 2008, Takahashi e colaboradores [151] investigaram as forças entre duas partículas num cristal líquido nemático com um forte ancoramento homeotrópico. A figura 3.5 mostra os resultados obtidos por essa pesquisa. Note que a dependência teórica da força com a distância entre as partículas é confirmada.

Figura 3.5: Força entre as partículas coloidais suspensas em uma amostra nemática com a distância entre as partículas. O sinal negativo indica que a força é atrativa. A linha sólida é a curva $F = -\alpha R^{-4} + \beta R^{-6}$ proposta por Lubensky e colaboradores [139]. O *inset* mostra essa dependência numa escala logarítmica e a inclinação da linha sólida é -4 .

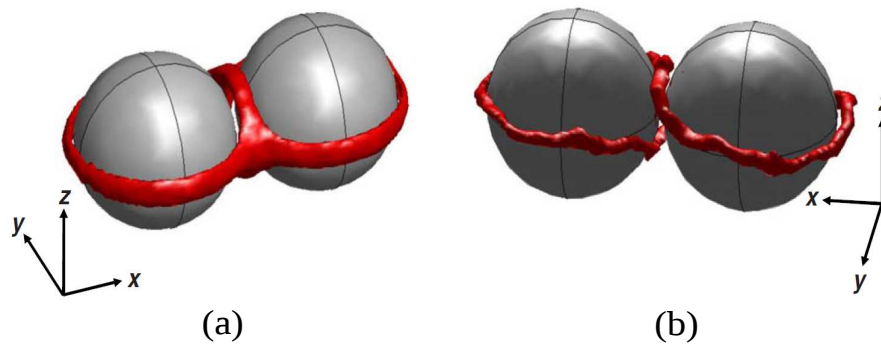


Fonte: Takahashi, 2008 [151].

Em 2009, Hung [152] mostrou que partículas coloidais com ancoramento superficial

forte, mas com defeito tipo anel de Saturno, podem interagir formando uma estrutura de um grande anel de Saturno, que surge da fusão dos anéis presentes em cada colóide, e de um outro anel de disclinação, que é ortogonal ao primeiro e forma-se no espaço entre as partículas (ver figura 3.6). Se o tamanho das partículas suspensas for da ordem de micrometros é possível que apareça uma torção no defeito, formando uma estrutura tipo um oito invertido. No caso de ancoramento planar, as gotículas formam agregados

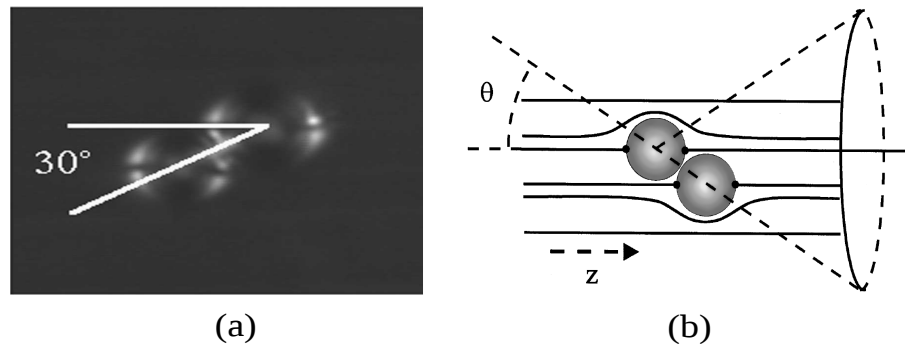
Figura 3.6: Visualização em 3D das estruturas de defeitos formados em torno de duas partículas esféricas com ancoramento superficial homeotrópico, mas que geram separadamente um defeito tipo anel de Saturno. Em (a) partículas com tamanho nanométrico e em (b) partículas com tamanho micrométrico.



Fonte: Hung, 2009 [152].

anisotrópicos, indicando que uma força atrativa ainda resulta das distorções elásticas do cristal líquido nemático. Entretanto, ao contrário do caso de ancoramento normal, as gotículas podem entrar em contato com gotículas vizinhas no equilíbrio. Isso indica que não há uma forte repulsão elástica. Dessa forma, surgem estruturas tridimensionais, onde as partículas estão em contato e a linha que une os centros dessas partículas faz um ângulo de 30° com o eixo de alinhamento do cristal líquido nemático, conforme mostra a figura 3.7.

Figura 3.7: Em (a) imagem de microscopia ótica de duas partículas com ancoramento superficial planar em uma amostra de cristal líquido nemático. Em (b) esquema representativo do diretor nas mesmas condições.



Fonte: Poulin, 1998 [137].

Esse comportamento ainda reflete a existência de interações anisotrópicas entre as partículas. Para o alinhamento planar, espera-se que a interação de longo alcance tenha um caráter quadrupolar. Porém, a formação dessas estruturas tridimensionais é dominada pela interação de curto alcance.

Como dito anteriormente, alguns pesquisadores têm investigado os efeitos da adição de uma partícula ferroelétrica em uma amostra nemática. Na seção seguinte, discutiremos esses efeitos e, em seguida, apresentaremos nossa contribuição para esse estudo.

3.1.3 Suspensões Nemáticas Ferroelétricas

Como discutido nas seções anteriores, muitos experimentos têm mostrado que partículas coloidais em cristais líquidos nemáticos exibem notáveis fenômenos físicos. Colóides em escala microscópica podem induzir uma distorção elástica no diretor do cristal líquido. Essa distorção leva a uma interação efetiva entre as partículas e, frequentemente, a possibilidade de organização de uma matriz periódica de partículas com possíveis aplicações fotônicas.

Por outro lado, pesquisas têm mostrado que, um cristal líquido com pequenas concentrações de partículas ferroelétricas suspensas se comporta como uma amostra pura, sem qualquer evidência de partículas dissolvidas, mas com pronunciadas propriedades físicas. Essas nanosuspensões diluídas são estáveis devido às fracas interações entre as partículas quando em baixas concentrações. As nanopartículas são tão pequenas que elas não alteram a orientação líquido-cristalina e, assim, estruturas macroscopicamente homogêneas são obtidas. Ao mesmo tempo, as nanopartículas são suficientemente grandes para manter as propriedades intrínsecas do material de que são feitas e compartilham essas propriedades com a matriz de cristal líquido devido ao ancoramento com o mesmo.

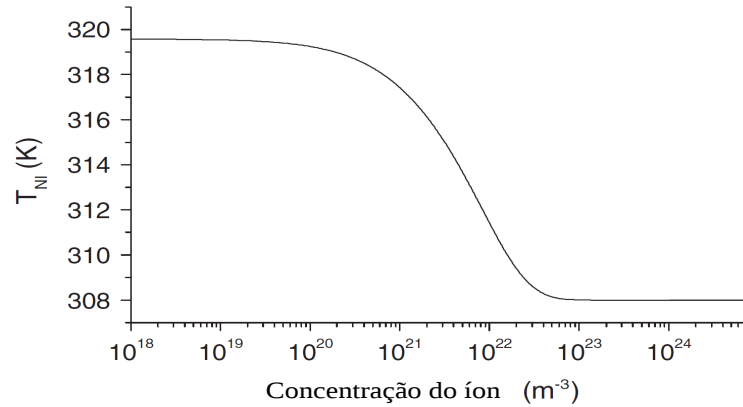
Experimentos tem mostrado que, em baixas concentrações, nanopartículas ferroelétricas podem alterar consideravelmente as propriedades físicas de cristais líquidos nemáticos [131, 133, 134, 153, 154]. Por exemplo, uma matriz de cristal líquido nemático dopado com nanopartículas ferroelétricas possui uma pronunciada anisotropia dielétrica e propriedades ferroelétricas inerentes às nanopartículas [131].

Em particular, nanopartículas de $Sn_2P_2S_6$ [131] e $BaTiO_3$ [133, 134] em concentrações menores do que 1% aumentam o parâmetro de ordem nemático e, conseqüentemente, aumentam a temperatura de transição isotrópico-nemático em torno de 5K e diminui a tensão crítica para a transição de Freedericksz [131].

Em 2009, Lopatina e Selinger [153] desenvolveram uma teoria para a mecânica estatística de partículas ferroelétricas em cristais líquidos. Usando parâmetros apropriados para nanopartículas de $Sn_2P_2S_6$ suspensas em uma amostra do cristal líquido 5CB na fase nemática, eles mostraram que a temperatura de transição nemático-isotrópica T_{NI} permanece praticamente inalterada até uma concentração em torno de 10^{20} íons/ m^3 , decaindo com o acréscimo dessa concentração (ver figura 3.8).

Outras propriedades que estão conectadas com o parâmetro de ordem nemático, também mostram grandes alterações. Ouskova e colaboradores [155] mostraram que, em uma suspensão de nanopartículas ferroelétricas de $Sn_2P_2S_6$ em cristal líquido nemático, há um acréscimo na constante de anisotropia dielétrica por um fator > 2 , o que resulta na

Figura 3.8: Temperatura de transição isotrópico-nemático em função da concentração de íons em um cristal líquido dopado com nanopartículas ferroelétricas.

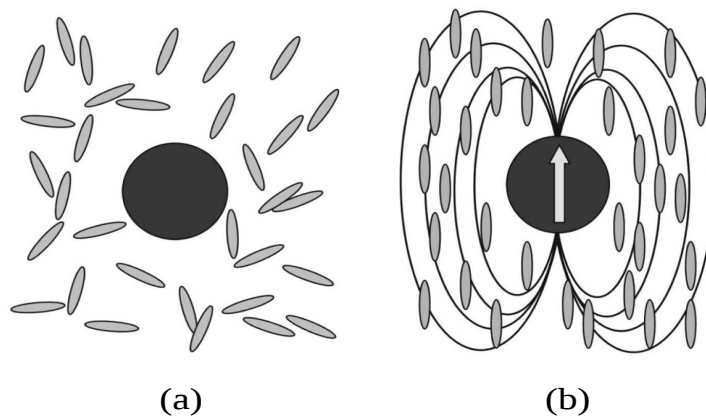


Fonte: Lopatina, 2009 [153].

diminuição da tensão crítica da transição de Freedericksz e, consequentemente, uma aceleração da reorientação do diretor quando o sistema está submetido a um campo elétrico.

A principal questão é como entender e controlar as propriedades líquido-cristalinas quando o sistema está dopado com nanopartículas ferroelétricas. Uma explicação natural para esse fenômeno é que um forte campo elétrico local surge em torno da nanopartícula ferroelétrica (ver figura 3.9), que polariza as moléculas de cristal líquido e, assim, aumenta a interação molecular [133, 134, 154]. Esse acréscimo na interação faz com que a temperatura de transição isotrópico-nemático aumente.

Figura 3.9: Nanopartículas em um cristal líquido. Em (a) uma partícula sem momento de dipolo elétrico. Em (b) uma partícula ferroelétrica com momento de dipolo elétrico, que produz um campo elétrico que interage com a ordem orientacional da fase nemática.



Fonte: Lopatina, 2009 [153].

No presente trabalho, nós investigamos os efeitos da adição de nanopartículas ferroelétricas esféricas em uma cristal líquido nemático. Para isso, utilizamos simulação de dinâmica molecular e um potencial de interação entre as partículas tipo Maier-Saupe.

Dessa forma, para um melhor entendimento sobre o modelo e formalismo utilizados nesse trabalho, apresentaremos nas próximas seções uma breve revisão sobre a teoria de Maier-Saupe, bem como uma breve introdução sobre o método de dinâmica molecular.

3.2 A Teoria de Maier-Saupe

A teoria molecular dos cristais líquidos tem como objetivo o entendimento do comportamento físico desses materiais durante as mudanças de fase e na vizinhança da temperatura de transição. Para a fase nemática, as teorias sobre o comportamento na vizinhança de suas transições de fase tem seguido várias direções. Uma das abordagens mais aplicadas usa a teoria fenomenológica de Landau-de Gennes, na qual a energia livre de Helmholtz é expressa em termos de potências e gradientes dos parâmetros de ordem. Nesse modelo, cinco ou mais parâmetros ajustáveis, associados com a simetria do sistema e processos físicos, são determinados experimentalmente. Os detalhes da Teoria de Landau-deGennes são mostrados no apêndice A.

Em uma outra aproximação, proposta inicialmente por Faber, a fase nemática é tratada como um meio contínuo, no qual um conjunto de modos envolvendo distorções periódicas de um campo diretor, a princípio uniforme, é termicamente excitado. Toda a ordem orientacional é devida aos modos de excitação. Para um sistema com $2N$ moléculas, $2N$ modos são esperados, correspondendo a todos os graus de liberdade rotacionais. Essa teoria funciona bem para a transição nemático-sólido, mas falha próximo à transição nemático-isotrópico.

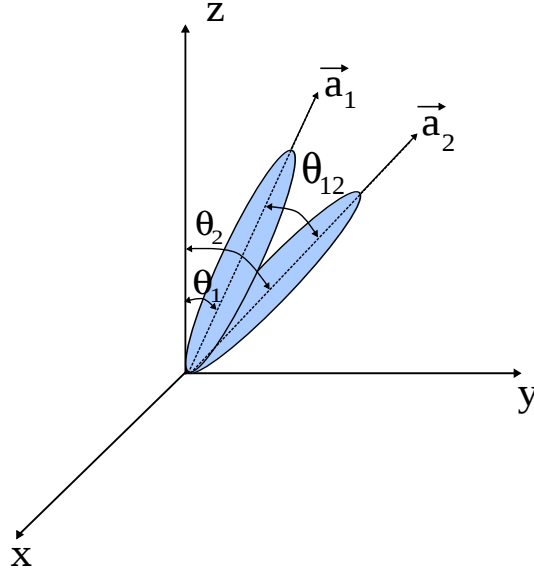
Uma abordagem que tem se mostrado bastante útil no desenvolvimento de uma teoria da ordem orientacional de longo alcance e relacionada com as propriedades da fase nemática é a *Teoria de Campo Molecular*, análoga àquela introduzida por Weiss para o magnetismo. A primeira teoria de campo molecular para a fase nemática foi proposta por Born [156], em 1916. Nessa teoria, Born tratou o meio como um conjunto de dipolos elétricos permanentes e demonstrou a possibilidade de transição de uma fase isotrópica para uma fase anisotrópica quando diminui-se a temperatura.

A mais conhecida teoria baseada na aproximação de campo molecular foi elaborada por Maier e Saupe [14, 15, 16]. No formalismo de Maier-Saupe, considera-se que cada molécula está sujeita a um campo interno médio que é independente de qualquer variação local ou ordenamento de curto alcance. A natureza exata das forças intermoleculares não precisa ser especificada para o desenvolvimento da teoria. Entretanto, no trabalho original, Maier e Saupe assumem que a estabilidade da fase nemática surge da parte anisotrópica das forças de dispersão.

Como relembra Collings [94], essas forças ocorrem entre duas moléculas que não possuem dipolos elétricos permanentes, mas que podem possuir dipolos elétricos induzidos. Se a estrutura eletrônica de uma das moléculas flutuar devido a efeitos térmicos, por exemplo, essa molécula pode ganhar um momento de dipolo momentâneo. O campo elétrico desse dipolo polariza ligeiramente a outra molécula. Como consequência, um dipolo induzido é criado na segunda molécula, produzindo um campo elétrico, que fortalece o dipolo original da primeira molécula. Assim, uma flutuação espontânea na estrutura eletrônica induz a

criação de dois dipolos, que tendem a atrair um ao outro e mantêm as duas moléculas alinhadas. Como a origem dessa força é a flutuação aleatória na estrutura eletrônica das moléculas, a força de dispersão não é muito forte.

Figura 3.10: Esquema representativo do ângulo entre duas moléculas calamíticas que interagem segundo um potencial tipo Maier-Saupe.



Fonte: Autora, 2011.

Na teoria de Maier-Saupe, a forma anisotrópica das moléculas é ignorada e as interações Coulombianas dipolo-dipolo são consideradas. Dessa forma, se considerarmos um par de moléculas, a interação entre elas é

$$V_{12} = -\frac{V_0}{N} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2} \right) = \frac{V_0}{N} P_2(\cos \theta_{12}), \quad (3.1)$$

onde V_0 é uma constante ou potencial característico, N representa o número de moléculas, $P_2(\cos \theta_{12})$ é o segundo polinômio de Legendre e θ_{12} é o ângulo entre os eixos mais longos das moléculas, conforme mostrado na figura 3.10.

O teorema da adição para harmônicos esféricos⁷, estabelece que

$$P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2), \quad (3.2)$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos entre o eixo maior de cada molécula e o eixo preferencial. Assim, o potencial de interação entre as moléculas é:

$$V_{12} = -\frac{V_0}{N} [P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2)]. \quad (3.3)$$

Numa aproximação de campo médio, cada molécula está sujeita a um campo devido

⁷O teorema da adição para harmônicos esféricos estabelece que:

$$P_n \cos(\theta_{12}) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^m(\theta_1, \phi_1) Y_n^{-m}(\theta_2, \phi_2)$$

a interação dessa com todas as outras moléculas do meio. Dessa forma, para determinar o potencial de interação entre duas moléculas, devemos realizar a seguinte integração:

$$V_1(\cos \theta) = \frac{N \int d^3 \vec{r}_2 V_{12}(\cos \theta_{12}) e^{\frac{-V_{12}}{k_B T}} d\Omega_2}{\int d^3 \vec{r}_2 e^{\frac{-V_{12}}{k_B T}} d\Omega_2}, \quad (3.4)$$

onde a integração em $\vec{r}_2$ refere-se à posição da partícula, enquanto que a integração no ângulo sólido Ω diz respeito às possíveis orientações da molécula 2.

Após um pouco de álgebra, é possível mostrar que o potencial de interação de uma única molécula é:

$$V_i = -V_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) s, \quad (3.5)$$

onde $s = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \rangle$ é o parâmetro de ordem que descreve o alinhamento médio das moléculas, definido na seção 2.4.1.

Nessa aproximação (Maier-Saupe), a energia de interação de uma molécula é:

$$u_i = -\frac{A}{V^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) s, \quad (3.6)$$

onde V é o volume molar e A é uma constante independente da pressão, volume e temperatura.

• Cálculo do Parâmetro de Ordem

Seja a energia interna por molécula

$$U = \frac{N}{2} \bar{u}_i, \quad (3.7)$$

onde $\bar{u}_i$ é o valor médio da energia de uma partícula. Desse modo, a energia interna é:

$$U = \frac{N}{2} \frac{A}{V^2} s \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle. \quad (3.8)$$

Por outro lado, a função de partição para uma única partícula é dada por

$$Z = \int e^{-\frac{u_i}{k_B T}} d(\cos \theta_i). \quad (3.9)$$

A entropia, por sua vez, é definida como $S_i = Nk_B (\ln Z + \beta u_i)$ e $\beta = \frac{1}{k_B T}$, então

$$S = -Nk_B \left\{ \frac{As}{2V^2 k_B T} [1 + 2 \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle] - \ln \int_0^1 e^{\frac{3As}{2V^2 k_B T} \cos^2 \theta_i} d(\cos \theta_i) \right\}. \quad (3.10)$$

Dessa maneira, a energia livre de Helmholtz, definida como $F = U - TS$, é dada por:

$$F = \frac{NAs}{2V^2} [1 + \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle] - Nk_B T \ln \int_0^1 e^{\frac{3As}{2V^2 k_B T} \cos^2 \theta_i} d(\cos \theta_i). \quad (3.11)$$

A condição para o equilíbrio é

$$\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{V,T} = 0 \quad \text{ou}$$

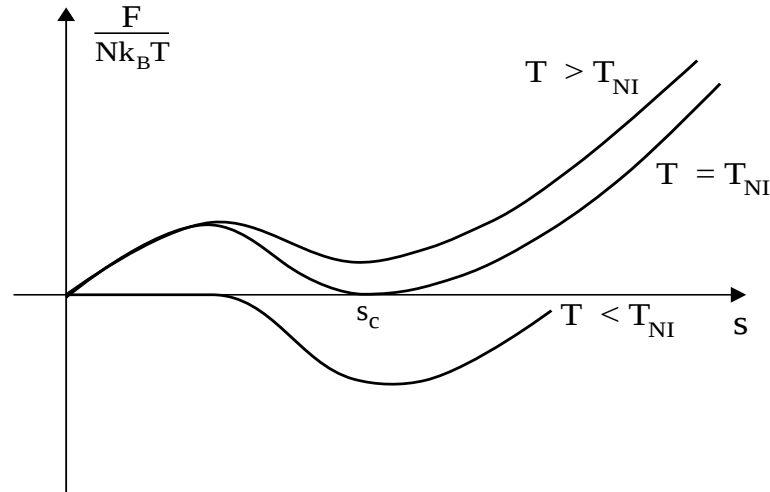
$$\frac{3s\partial\langle\cos^2\theta_i\rangle}{\partial s} - 3\langle\cos^2\theta_i\rangle + 1 = 0. \quad (3.12)$$

Essa equação é satisfeita quando $\langle\cos^2\theta_i\rangle = \langle\cos^2\theta\rangle$, ou seja, quando todas as moléculas estiverem alinhadas em média numa mesma direção preferencial. Essa relação pode ser chamada de relação de *consistência*. Portanto, o parâmetro de ordem nemático é:

$$s = \frac{3}{2}\langle\cos^2\theta_i\rangle - \frac{1}{2}. \quad (3.13)$$

Note que se trata de uma equação autoconsistente que minimiza a energia livre de Helmholtz.

Figura 3.11: Variação da energia livre com o parâmetro de ordem calculado através da teoria de Maier-Saupe, para diferentes valores de $\frac{A}{k_B T V^2}$.



Fonte: Autora, 2011.

A figura 3.11 mostra a dependência da energia livre com o parâmetro s para diferentes valores de temperatura. O mínimo na energia livre, portanto, ocorre no valor de s que satisfaz a relação de consistência 3.13.

Seja T_{NI} a temperatura da transição nemático-isotrópico, então para:

- $T < T_{NI}$ - há somente um mínimo que corresponde a fase ordenada, ou seja, $s \neq 0$;
- $T > T_{NI}$ - há dois mínimos. O mínimo absoluto corresponde a fase isotrópica ($s = 0$);
- $T = T_{NI}$ - há dois mínimos: um em $s = 0$ e o outro em $s = s_c$. Contudo, esses dois estados possuem a mesma energia. Nesta temperatura, portanto, uma transição

descontínua ocorre sem mudança de volume, mas com uma mudança abrupta no parâmetro de ordem;

Colocando $F = 0$ na transição, teremos:

$$\frac{A}{k_B T_{NI} V_c^2} = 4,541 \quad \text{e} \quad s_c = 0,4292, \quad (3.14)$$

onde V_c é o volume molar da fase nemática em T_{NI} .

Dados empíricos sugerem que a dependência da energia de interação u_i deve ser diferente da assumida por Maier e Saupe. Em geral, $u_i \propto V^{-m}$, onde m é um número inteiro. Dessa forma,

$$\frac{A}{k_B T_{NI} V_c^m} = 4,541, \quad (3.15)$$

mas o valor de s_c permanece o mesmo. O valor do parâmetro de ordem na temperatura de transição não depende da relação de u_i com o volume. Entretanto, o valor do expoente m torna-se muito importante quando analisa-se a influência da pressão sobre o parâmetros de ordem.

Existem vários aspectos desfavoráveis na teoria de Maier-Saupe. Um deles é a grande discrepância entre os valores teóricos e experimentais do calor específico e da compressibilidade isotérmica. Isso se deve ao fato de que teorias de campo molecular desprezam os efeitos da ordem de curto alcance. Outro aspecto desfavorável dessa teoria reside no fato de que não se leva em consideração a anisotropia de forma das moléculas. Ou seja, admite-se apenas que as moléculas tenham simetria cilíndrica. Em sistemas mais realísticos seria necessário assumir dois parâmetros de ordem para descrever a fase nemática uniaxial de moléculas biaxiais. Algumas teorias tem sido desenvolvidas para incorporar um termo adicional na função potencial de Maier-Saupe [157, 158, 159]. Esse termo seria proporcional a esse segundo parâmetro de ordem.

Como foi dito anteriormente, nesse trabalho utilizamos a técnica de simulação de dinâmica molecular para estudar os efeitos da adição de uma nanopartícula ferroelétrica num cristal líquido nemático. Na próxima seção, apresentaremos uma breve introdução sobre essa técnica.

3.3 Simulação por Dinâmica Molecular

Com a evolução da capacidade de processamento dos computadores nos últimos anos, os mais diferentes tipos de simulações computacionais tornaram-se métodos poderosos para o estudo científico da matéria condensada. Como áreas de aplicação podemos citar a modelagem molecular, modelos de spin, líquidos, dinâmica quântica e outras. O conhecimento exato do modelo utilizado para a descrição da matéria real é de fundamental importância no tratamento computacional do sistema de interesse. Em geral, pode-se diferenciar duas técnicas de simulação: o método de Monte Carlo e o método de Dinâmica Molecular. Aqui abordaremos apenas o último método.

Dinâmica molecular é um método extremamente utilizado no estudo de sistemas de muitas partículas. O objetivo básico da técnica de dinâmica molecular, assim como a de Monte Carlo, é observar a evolução do sistema dado através da determinação do movimento das partículas individuais. Devido às interações entre partículas, o sistema é capaz de manter tanto o equilíbrio mecânico quanto térmico, e no caso de perturbações externas o sistema pode atingir uma nova configuração de equilíbrio.

Esse método consiste em integrar as equações de movimento do sistema numericamente. O procedimento tradicional na resolução das equações de Newton baseia-se na discretização das equações diferenciais acopladas, ou seja, transformá-las em diferenças finitas. Partindo do pressuposto de que o potencial de interação e, portanto, as forças entre partículas, são funções contínuas e diferenciáveis temos que, dadas as condições iniciais em um instante t , a posição, a velocidade e qualquer outra variável dinâmica podem ser obtidas em um instante de tempo posterior $t + \delta t$ com a precisão adequada.

A grande vantagem do método de simulação por dinâmica molecular é que ele não somente prevê valores esperados para quantidades físicas estáticas, como também fenômenos dinâmicos, tais como transporte de carga ou calor e relaxação de sistemas longe do equilíbrio.

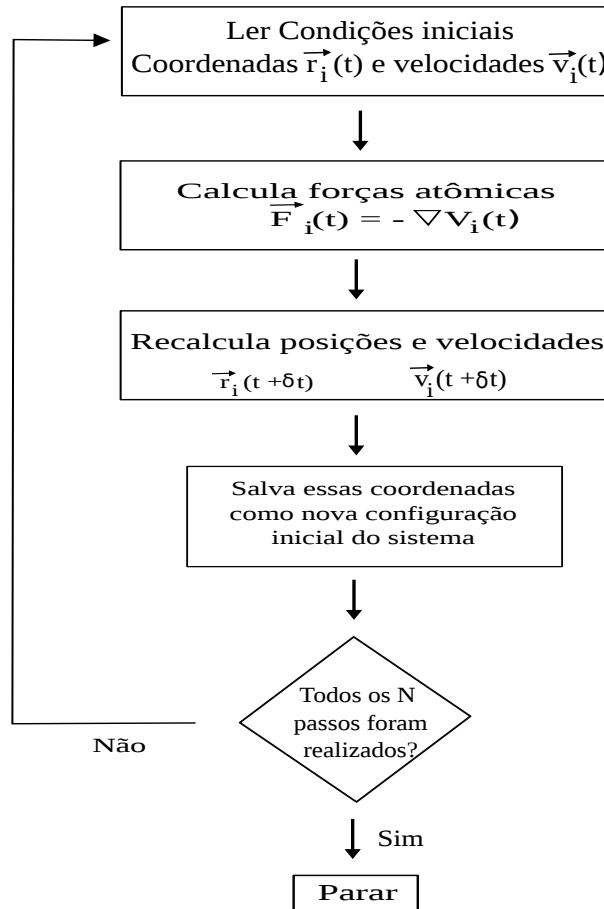
O primeiro trabalho utilizando simulação de dinâmica molecular foi proposto por Alder e Wainwright [160, 161], na década de 50, no estudo da dinâmica de um sistema constituído de esferas rígidas. Em 1964, Rahman [162] realizou a primeira simulação utilizando um potencial real para o argônio líquido. A primeira simulação por dinâmica molecular em uma proteína foi realizada em 1976 por A. McCammon [163]. Desde então muitos resultados importantes sobre o comportamento de líquidos simples e complexos surgiram a partir desses estudos. Além disso, sistemas simulados incluem DNA, polímeros, membranas lipídicas e cristais líquidos.

Em dinâmica molecular as equações de movimento de Newton são resolvidas para um sistema de partículas que interagem por meio de um potencial. Para cada partícula, a força F_i é dada por:

$$F_i = -\nabla V_i \quad (3.16)$$

onde V_i é a energia de interação da partícula i . As simulações são divididas em uma série de pequenos passos de tempo δt . Em cada passo de tempo, as forças são calculadas e usadas para determinar a velocidade e posição no momento posterior. Assim, dinâmica molecular é uma técnica que resolve as equações de Newton para cada molécula e gera uma nova configuração molecular partindo de uma anterior. A escolha do δt é fundamental: não deve ser tão pequeno, tal que o sistema não consiga evoluir (ou demore muito tempo para evoluir), e também não tão grande de modo que as constantes de movimento não se mantenham invariantes. Com a solução das equações do movimento, podemos realizar médias temporais e, assim, as grandezas macroscópicas podem ser calculadas. Na figura 3.12 temos um esquema representativo do método.

Figura 3.12: Representação esquemática de uma simulação por dinâmica molecular com N passos de tempo.



Fonte: Allen, 1989 [164].

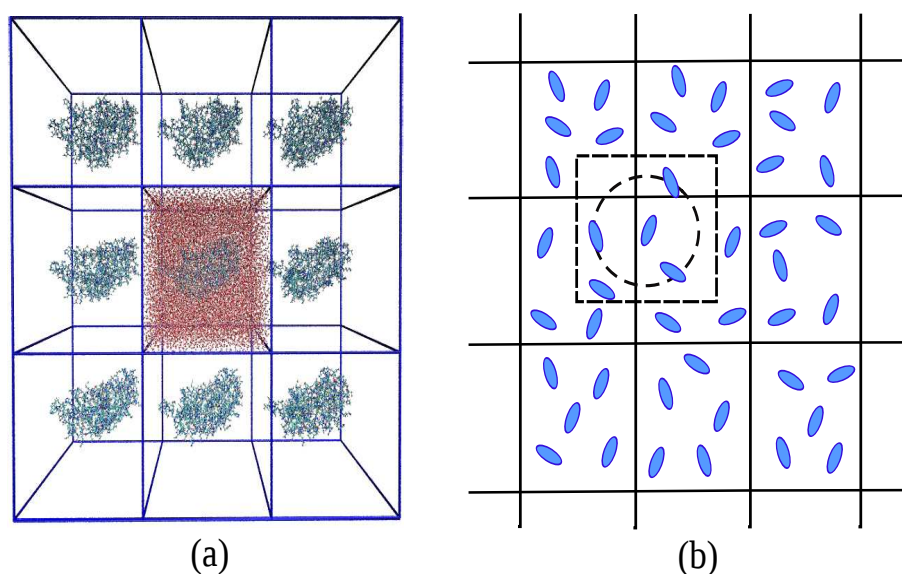
A solução das equações de movimento descreve uma evolução temporal de um sistema real, embora, obviamente, a abordagem de dinâmica molecular seja uma aproximação. As razões para isso são:

- Por simplicidade, nesse método nos restringimos a uma descrição clássica do sistema ao invés de uma descrição quântica mais precisa;
- As forças entre as partículas não são conhecidas exatamente. Para isso seria necessário realizar cálculos quânticos, embora para alguns sistemas tais forças sejam conhecidas com um alto grau de precisão como, por exemplo, sistemas envolvendo estrelas e galáxias;
- O tamanho do sistema nas simulações é muito menor do que o tamanho de sistemas experimentais. O tamanho finito dos sistemas é sentido pela presença de condições de contorno.
- A média no tempo deve, obviamente, ser avaliada ao longo de um tempo finito. Alguns efeitos ocorrem em uma escala de tempo muito maior do que aquela utilizada na simulação;

- O algoritmo de integração numérica não é infinitamente preciso. Isso força uma escolha entre velocidade e precisão de medidas. Quanto maior for o passo do tempo de integração, menos preciso é o resultado.

Na grande maioria das simulações moleculares, o problema dos efeitos de superfície é superado com a implementação de condições periódicas de contorno. Para garantir tais condições, o sistema de interesse é cercado por sistemas similares com a mesma configuração de partículas em qualquer tempo (ver figura 3.13 (a)).

Figura 3.13: Em (a) sistema periódico tridimensional. Moléculas podem entrar e sair de qualquer caixa. Em (b) representação da *convenção de imagem mínima* em um sistema bidimensional.



Fonte: Allen, 1989 [164].

Devemos lembrar que, numa simulação por dinâmica molecular devemos incluir as interações entre uma dada partícula e todas as demais, incluindo as partículas contidas nas réplicas (também chamadas imagens). Essa soma teria infinitos termos e, claro, seria impossível calcular o potencial de interação na prática. Para uma energia potencial de curto alcance, podemos restringir essa soma fazendo uma aproximação. Considere uma molécula no centro de uma região que tem o mesmo tamanho e forma da caixa de simulação (ver figura 3.13 (b)). Essa molécula interage com todas as moléculas cujos centros de massa estão nessa região. Essa técnica, conhecida como *convenção de imagem mínima*, é uma consequência natural das condições periódicas de contorno e foi primeiramente utilizada em simulações por Metropolis e colaboradores [165]. Dessa forma, reduzimos os termos na integração para obter o potencial de interação entre as partículas.

Para o cálculo das posições e velocidades num tempo posterior, também chamado de atualização das posições e velocidades, é realizada a integração das equações de movimento, usando diferentes algoritmos. Entre os algoritmos mais utilizados estão o de Verlet, o *Leap-frog* ou pulo de rã e o algoritmo *Velocity - Verlet* ou Verlet de Velocidade, além dos métodos de Runge-Kutta. Uma descrição detalhada desses algoritmos pode ser

encontrada nas referências [164] e [166]. Nesse trabalho utilizamos o algoritmo *Velocity-Verlet*⁸

Dessa forma, dinâmica molecular é uma simulação direta de um sistema de muitas partículas, mas como qualquer técnica computacional em física, deve ser utilizada com muito cuidado. Uma excelente revisão sobre simulações computacionais de cristais líquidos é feita nas referências [167], [168] e [164].

3.4 Um Estudo de Nanopartículas Ferroelétricas imersas em um Cristal Líquido Nemático usando Simulações de Dinâmica Molecular

Após uma breve revisão sobre os efeitos de partículas imersas em amostras líquido-cristalinas, bem como da Teoria de Maier-Saupe e da técnica de simulação computacional por dinâmica molecular, apresentaremos nossa contribuição para o estudo de nanopartículas ferroelétricas em um cristal líquido nemático. Esse trabalho foi realizado com a colaboração dos professores Dr. Leonid Mirantsev, da Academia de Ciências da Rússia, e do Dr. Askery Canabarro, da Universidade Federal de Alagoas, campus Arapiraca. Os resultados aqui apresentados foram publicados no periódico *The European Physical Journal E*, em 2010 [169]. Esse artigo está disponível na íntegra no anexo A.

3.4.1 Nosso Modelo e Formalismo

Nesse trabalho nós realizamos simulações por dinâmica molecular em uma *caixa* contendo cristal líquido nemático e nanopartículas ferroelétricas. A *caixa* da simulação foi considerada como um *ensemble* de moléculas alongadas (que representam o cristal líquido) modeladas como spins unitários. Os centros de massa desses spins podem se mover livremente no espaço e seus vetores unitários podem rotacionar em torno desses centros de massa.

Os movimentos translacional e rotacional do centro de massa do *i-ésimo* spin são governados pelas seguintes equações:

$$\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \frac{\vec{F}_i}{m} \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial \vec{e}_i}{\partial t} = \vec{\omega}_i \times \vec{e}_i \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \vec{\omega}_i}{\partial t} = \frac{\vec{\tau}_i}{I}, \quad (3.20)$$

⁸O algoritmo *Velocity-Verlet* é equivalente ao algoritmo de Verlet, no qual as posições, velocidades e acelerações são calculadas todas ao mesmo tempo t . Esse algoritmo usa a seguinte operação

$$\vec{x}(t + \delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{F}(t) \delta t^2 \quad (3.17)$$

onde $\vec{F}$ é a força de interação entre as partículas.

onde $\vec{r}_i$ é um vetor que descreve a posição do centro de massa do i -ésimo spin, $\vec{e}_i$ é um vetor unitário que define a orientação do spin. ω_i é a velocidade angular e t é o tempo. $\vec{F}_i$ e $\vec{\tau}_i$ são, respectivamente, a força e torque total sobre a i -ésima molécula de cristal líquido devido às outras moléculas de cristal líquido. m é a massa molecular e I é o momento de inércia.

Por simplicidade, assumimos que as moléculas nemáticas, embora alongadas, são descritas como spins não polares. Dessa forma, o tensor momento de inércia é isotrópico, podendo ser caracterizado por um único momento de inércia I . Consideramos o momento de inércia I e a massa m como sendo unitários na escala da simulação, como sugere a referência [164].

As interações entre as moléculas de cristal líquido são descritas por um potencial $V_{ij}(r_{ij}, \theta_{ij})$ composto de duas partes:

$$V_{ij}(r_{ij}, \theta_{ij}) = V_{iso}(r_{ij}) + V_{aniso}(r_{ij}, \theta_{ij}), \quad (3.21)$$

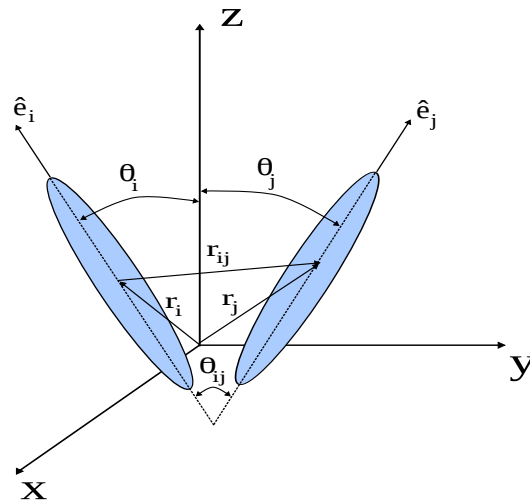
onde a parte isotrópica $V_{iso}(r_{ij})$, corresponde ao típico potencial de Lennard-Jones,

$$V_{iso}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{iso} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.22)$$

e a parte anisotrópica do potencial é representada por um potencial tipo Maier-Saupe,

$$V_{aniso}(r_{ij}, \theta_{ij}) = -4\varepsilon_{aniso} \left[\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{ij} - \frac{1}{2} \right] \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6. \quad (3.23)$$

Figura 3.14: Esquema representativo do ângulo entre duas moléculas alongadas que interagem segundo um potencial $V_{ij}(r_{ij}, \theta_{ij})$.



Fonte: Autora, 2011.

Aqui r_{ij} é a distância entre os centros de massa das duas partículas interagentes, θ_{ij} é o ângulo entre os eixos maiores dessas partículas, conforme mostrado na figura 3.14. Assim,

$\cos(\theta_{ij}) = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j$. As constantes ε_{iso} e ε_{aniso} representam as amplitudes das interações isotrópica e anisotrópica, respectivamente. Por fim, σ é o comprimento característico dessas interações, que é da ordem do tamanho molecular.

A força total $\vec{F}_i$ e o torque total $\vec{\tau}_i$ agindo na i -ésima molécula devido as outras moléculas são, respectivamente, iguais a

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{f}_{ij} \quad \text{e} \quad (3.24)$$

$$\vec{\tau}_i = \sum_{j \neq i} \vec{\tau}_{ij}, \quad (3.25)$$

sendo

$$\vec{f}_{ij} = - \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial r_{ij}} \right) \hat{r}_{ij} \quad \text{e} \quad (3.26)$$

$$(3.27)$$

$$\vec{\tau}_{ij} = - \left(\frac{\partial V_{ij}}{\partial \cos \theta_{ij}} \right) \vec{e}_i \times \vec{e}_j. \quad (3.28)$$

Aqui $\hat{r}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$, onde $\vec{r}_{ij}$ é o vetor que liga os centros de massa das duas moléculas.

Até aqui descrevemos um sistema contendo apenas um cristal líquido nemático. Contudo, se nanopartículas ferroelétricas forem inseridas nessa amostra líquido-cristalina, surgirá um campo elétrico que pode afetar a ordem nemática.

Assim, se a i -ésima molécula é colocada em um campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}_i)$ induzido por uma partícula ferroelétrica, então um termo adicional, que representa essa contribuição, deve ser acrescentado ao torque. Esse termo adicional é dado por:

$$\vec{\tau}_i^E = \vec{\mu}_i \times \vec{E}(\vec{r}_i), \quad (3.29)$$

onde $\vec{\mu}_i$ é o momento de dipolo da i -ésima molécula. Como consideramos que as moléculas do cristal líquido nemático são apolares, ou seja, não possuem momento de dipolo permanente, então o dipolo $\vec{\mu}_i$ é induzido pelo campo e pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_i &= \vec{\mu}_{i,\parallel} + \vec{\mu}_{i,\perp} \\ &= \alpha_{\parallel} \left[\vec{e}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right] \vec{e}_i + \alpha_{\perp} \vec{E}(\vec{r}_i) - \alpha_{\perp} \left[\vec{e}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right] \vec{e}_i \\ &= \alpha_{\perp} \vec{E}(\vec{r}_i) + \Delta\alpha \left[\vec{e}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right] \vec{e}_i. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Aqui, $\alpha_{\parallel}$ e $\alpha_{\perp}$ são as polarizabilidade paralela e perpendicular ao longo do eixo molecular, respectivamente. A anisotropia da polarizabilidade é definida como $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Dessa forma, temos que o torque devido à nanopartícula ferroelétrica é:

$$\vec{\tau}_i^E = \Delta\alpha \left[\vec{e}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right] \left[\vec{e}_i \times \vec{E}(\vec{r}_i) \right]. \quad (3.31)$$

De forma análoga, temos que a força adicional agindo sobre a i -ésima molécula, devido

à presença da nanopartícula ferroelétrica, é dada por:

$$\vec{F}_i^E = \alpha_{\perp} \left| \vec{E}(\vec{r}_i) \right| \nabla \left| \vec{E}(\vec{r}_i) \right| + \Delta\alpha \left| \vec{e}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right| \nabla \left| \vec{e}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) \right|. \quad (3.32)$$

3.4.2 Detalhes da Simulação

Em nossas simulações consideramos uma amostra de cristal líquido nemático incluso numa caixa cúbica, cujas dimensões são $19\sigma \times 19\sigma \times 19\sigma$, onde o comprimento característico σ foi adotado como sendo igual a 1 em unidade de dinâmica molecular. O número total de partículas na caixa de simulação foi $N = 6912$.

Usamos condições periódicas de contorno ao longo de todos os eixos x , y e z , volume constante e para vários valores constantes da temperatura reduzida, definida como $T^* = k_B T / \varepsilon_{iso}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema.

A configuração inicial do sistema em cada uma das simulações era uma distribuição aleatória dos centros de massa dos spins unitários na caixa. Além disso, consideramos que esses spins possuíam uma orientação quase perfeita na direção z . Tomamos o cuidado para que todas as simulações fossem executadas para um número suficiente de passos de tempo de forma que um estado de equilíbrio sempre fosse atingido. Usamos um passo de tempo $\delta t = 0,001$ em unidades adimensionais de dinâmica molecular. A cada passo de tempo as equações 3.18, 3.19 e 3.20 foram resolvidas numericamente. Além disso, a temperatura foi mantida constante reescalando apropriadamente as velocidades translacional v_i e angular ω_i .

Para descrever a ordem orientacional das moléculas de cristal líquido na caixa de simulação, calculamos o parâmetro de ordem nemático s . A média do vetor diretor $\vec{n}$ foi estimada em todas os passos do processo de simulação. Esses observáveis foram determinados a partir do tensor simétrico e com traço nulo, dado por:

$$\hat{Q}_{\alpha,\beta} = \left(\frac{1}{2N} \right) \sum_i (3e_{i\alpha}e_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}), \quad (3.33)$$

onde $e_{i\alpha,\beta}(\alpha, \beta = x, y, z)$ é a α, β -ésima componente cartesiana do vetor unitário ao longo do eixo maior da i -ésima molécula, $\delta_{\alpha,\beta}$ é a função delta de Kronecker e a soma é feita sobre todas as N moléculas na caixa da simulação. O parâmetro de ordem orientacional s é identificado como o maior autovalor desse tensor. O autovetor correspondente a esse autovalor representa o vetor diretor médio. O diretor $\vec{n}$ pode ainda ser representado em função dos ângulos polar θ e azimutal ϕ , ou seja,

$$\vec{n} = (\sin \theta \cos \phi) \vec{e}_x + (\sin \theta \sin \phi) \vec{e}_y + (\cos \theta) \vec{e}_z, \quad (3.34)$$

onde $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$ e $\vec{e}_z$ são os vetores unitários associados com as coordenadas cartesianas x , y e z , respectivamente.

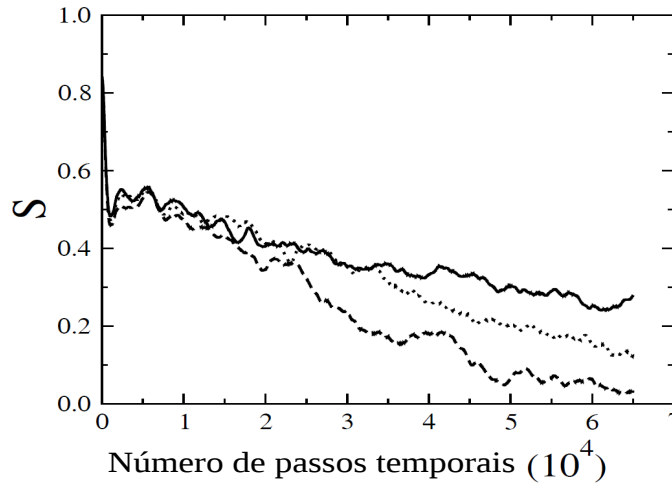
3.4.3 Resultados

Cristal Líquido Nemático Puro

Inicialmente, para determinar a temperatura reduzida da transição nemático-isotrópica T_{NI}^* , simulamos o comportamento de uma amostra pura de cristal líquido nemático. Na configuração inicial, as moléculas estavam espacialmente desordenadas, mas com um alto grau de ordem orientacional (todos os spins foram quase perfeitamente alinhados na direção z).

Já é bem estabelecido na literatura [81] que para cristais líquidos típicos, a amplitude da parte anisotrópica do potencial de interação intermolecular corresponde a cerca de 20 – 30% da parte isotrópica. Dessa forma, usamos $\varepsilon_{aniso}/\varepsilon_{iso} = 0,25$.

Figura 3.15: Evolução temporal do parâmetro de ordem s em uma amostra pura de cristal líquido nemático para diferentes valores de temperatura reduzida: $T^* = 1,05$ (linha sólida), $T^* = 1,07$ (linha pontilhada) e $T^* = 1,10$ (linha tracejada)



Fonte: Autora, 2010 [169].

Na figura 3.15 temos a evolução temporal do parâmetro de ordem nemático s para diferentes valores de temperatura reduzida. Note que, durante os primeiros mil passos de tempo, para todos os valores de temperatura representativos, o parâmetro de ordem s decaiu abruptamente de valores próximos a 0,85 para $\sim 0,50$. A explicação para essa acentuada queda no parâmetro s reside no fato de que a configuração inicial do sistema é um estado altamente ordenado e, portanto, muito distante do estado de equilíbrio correspondente às temperaturas aqui utilizadas.

Nos passos seguintes esse decaimento é mais lento. Para valores de $T^* = 1,07$ e $T^* = 1,10$, o parâmetro de ordem decai monotonicamente a zero, enquanto para $T^* = 1,05$, após mais de 50000 passos, o parâmetro de ordem alcança um valor de saturação em torno de $s \approx 0,35$. Esse valor está bem próximo dos valores obtidos experimentalmente para o parâmetro de ordem s na vizinhança da temperatura da transição de primeira ordem entre as fases nemática e isotrópica.

Dessa forma, vamos considerar $T_{NI}^* = 1,05$ como sendo a temperatura reduzida da

transição nemático-isotrópico numa amostra de cristal líquido puro. Lembrando que $T^* = k_B T / \varepsilon_{iso}$, podemos estimar o valor da amplitude de interação da parte isotrópica do potencial. Para isso, utilizamos o valor obtido para T_{NI}^* e assumimos que a temperatura T_{NI} da transição nemático-isotrópico como sendo igual a do composto *LC18523* usado na referência [154], ou seja, $T_{NI} = 328K$, temos que $\varepsilon \approx 4,3 \times 10^{-13} erg$.

Nanopartículas Ferroelétricas imersas no Cristal Líquido Nemático

Em seguida, realizamos uma simulação por dinâmica molecular de nanopartículas ferroelétricas, com diâmetro $d = 20 nm$, imersas em uma amostra de cristal líquido nemático. Como mostrado anteriormente, muitos trabalhos utilizam suspensões de nanopartículas de $BaTiO_3$ ou $Sn_2P_2S_6$. O valor da polarização espontânea para essas nanopartículas (no *bulk*) são de $P_s = 0,26 As/m^2$ e $P_s = 0,14 As/m^2$ [154], respectivamente. Em nossas simulações, assumimos que nossas partículas são feitas de materiais ferroelétricos com polarização espontânea semelhante ao $BaTiO_3$, ou seja, $P_s = 0,26 As/m^2$. Portanto, o valor absoluto do momento de dipolo permanente $\vec{M}_s$ ⁹ de cada nanopartícula ferroelétrica, que está alinhada ao longo do eixo z , é igual a

$$M_s = \frac{1}{6} \pi d^3 P_s. \quad (3.35)$$

Da mesma forma que no caso do cristal líquido nemático puro, nós começamos nossas simulações com uma configuração inicial onde as partículas do cristal líquido estavam espacialmente desordenadas, mas com um alto grau de orientação na direção z . Ao contrário das moléculas de cristal líquido, consideramos as nanopartículas ferroelétricas como dipolos elétricos pontuais, fixos e depositadas dentro de uma esfera de diâmetro $d = 20 nm$, com o centro coincidindo com o centro da caixa de simulação. Como definimos que o comprimento característico das interações, σ , é igual ao comprimento molecular de um típico cristal líquido nemático, ou seja, $l = 2,5 nm$, então temos que $d = 8\sigma$.

Seja N_s o número de partículas dentro da esfera, então o momento de dipolo de cada um desses dipolos pontuais é $\vec{\mu}_s = \vec{M}_s / N_s$. Por sua vez, o campo elétrico $\vec{E}_s(\vec{r}_{ij})$ criado por esses dipolos é dado por:

$$\vec{E}_s(\vec{r}_{ij}) = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{3(\vec{\mu}_s \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|^5} - \frac{\vec{\mu}_s}{|\vec{r}_{ij}|^3} \right], \quad (3.36)$$

onde $\vec{r}_{ij}$ é o vetor que liga um dado ponto $\vec{r}_i$ ao dipolo pontual situado em $\vec{r}_j$ dentro da esfera. ε é permissividade média do meio.

Para obter condições periódicas de contorno ao longo dos eixos x , y e z , assumimos que a nossa *caixa* de simulação está rodeada por outras caixas similares em todas as direções x , y e z , cada uma delas contendo nanopartículas ferroelétricas como a caixa original. Alguns autores chamam esse método de obtenção de condições periódicas de contorno de *método das réplicas*. Dessa forma, o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}_i)$ que age sobre a

⁹O momento de dipolo permanente de uma partícula ferroelétrica esférica é definido como $M_s = P_s \cdot V$, onde $V = 4/3\pi(d/2)^3$ é o volume e d é o diâmetro da esfera e P_s é a polarização espontânea.

i -ésima molécula é igual a soma dos campos $\vec{E}^{(k)}(\vec{r}_i)$ criados por todas as nanopartículas ferroelétricas situadas na caixa de simulação principal e em suas réplicas. Logo,

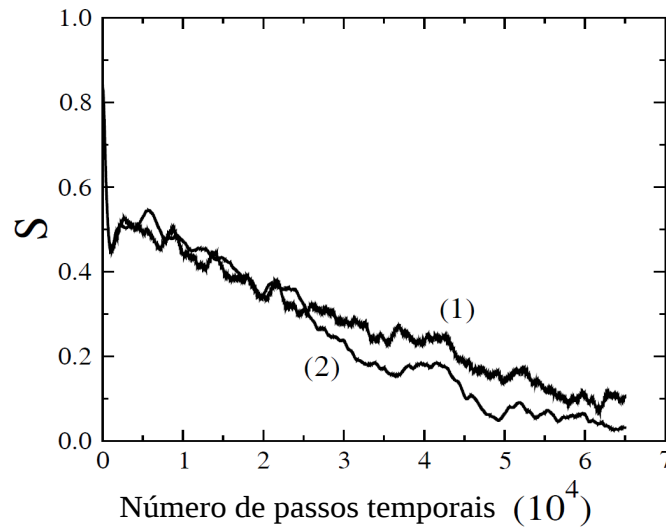
$$\vec{E}^{(k)}(\vec{r}_i) = \sum_j \vec{E}_s^{(k)}(\vec{r}_{ij}), \quad (3.37)$$

onde $\vec{E}_s(\vec{r}_{ij})$ é dado pela equação 3.36 e a soma é realizada sobre todos os dipolos pontuais da k -ésima nanopartícula ferroelétrica. Os campos elétricos criados pelas nanopartículas situadas nas réplicas vizinhas da caixa de simulação principal foram calculados como sendo aproximadamente iguais aos campos de um dipolo pontual com momento de dipolo igual a M_s . Em nossas simulações consideramos o campo elétrico criado por nanopartículas ferroelétricas situadas em $10 \times 10 \times 10$ réplicas da caixa de simulação principal.

Além disso, a amplitude da interação isotrópica, tipo Lennard-Jones, entre as moléculas do cristal líquido nemático e os dipolos pontuais das partículas ferroelétricas foi considerada igual a amplitude da interação isotrópica intermolecular, ε_{iso} . Entretanto, a parte anisotrópica dessa interação foi considerada nula. Além disso, assumimos que $\alpha_{\perp} = 1,19 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ e $\Delta\alpha = 3,4 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-3}$. Esses valores já são bem estabelecidos na literatura [81] para típicos cristais líquidos nemáticos. Como em [154] usamos o valor $\varepsilon = 7$ para a constante dielétrica do cristal líquido.

Na figura 3.16, temos a evolução temporal do parâmetro de ordem s tanto para um sistema com partículas ferroelétricas imersas num cristal líquido nemático (curva 1), como para uma amostra líquido-cristalina pura (curva 2).

Figura 3.16: Evolução temporal do parâmetro de ordem s para uma temperatura $T^* > T_{NI}^*$. A curva (1) representa um sistema com nanopartícula ferroelétricas imersas num cristal líquido nemático. A curva (2) representa uma amostra de cristal líquido nemático pura.



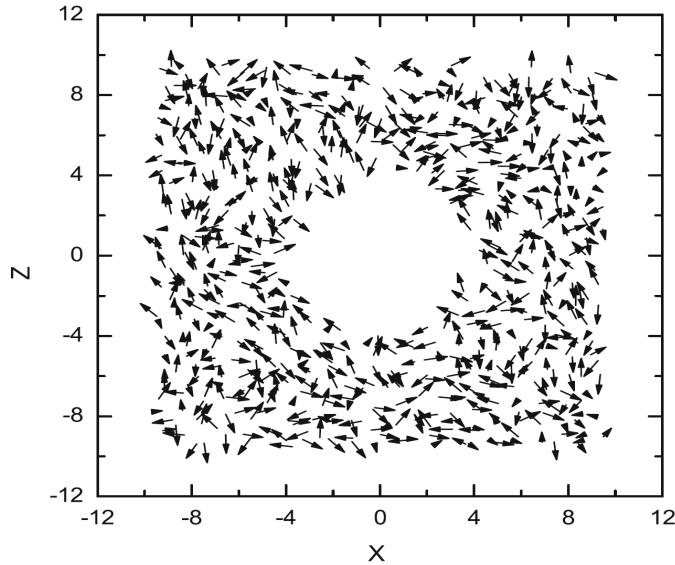
Fonte: Autora, 2010 [169].

Essas simulações foram realizadas para a temperatura reduzida $T^* = 1,10$. Note que essa temperatura é superior a temperatura da transição nemático-isotrópico obtida para uma amostra pura na seção anterior ($T^* > T_{NI}^*$). Podemos notar que a adição

de nanopartículas ferroelétricas no cristal líquido nemático faz com que o parâmetro de ordem decaia mais lentamente do que na amostra nemática pura. Observe que após aproximadamente 60000 passos, esse parâmetro satura num valor $s \approx 0,10$, enquanto que o valor de saturação para a amostra pura foi de $s \approx 0,35$. Assim, partículas ferroelétricas induzem uma ordem orientacional, denominada *paranemática* [170], para temperaturas significativamente acima do ponto de transição $N - Iso$. Nessa ordem, teríamos um estado intermediário entre o líquido isotrópico e a fase nemática verdadeira.

A configuração orientacional das moléculas de cristal líquido em uma camada plana central da caixa de simulação, paralela ao plano $x - z$ é mostrada na figura 3.17. Essa configuração foi obtida, após 60 mil passos de tempo. Aqui $T^* = 1,07$. Essa camada central tem uma espessura de 2σ e contém a parte central da caixa de simulação.

Figura 3.17: A orientação das moléculas líquido-cristalinas numa camada plana central da *caixa* de simulação, paralela ao plano xz . A temperatura utilizada foi $T^* = 1,07$.



Fonte: Autora, 2010 [169].

As barras denotam a projeção dos spins moleculares sobre o plano xz . Pode-se ver que esses spins exibem uma orientação preferencial, especialmente próximo às vizinhanças da *caixa* de simulação principal com as suas réplicas. Como cada réplica contém uma nanopartícula ferroelétrica semelhante àquela da caixa principal, então as regiões mais ordenadas do cristal líquido nemático não são aquelas próximas às nanopartículas, mas sim entre elas, onde o campo elétrico criado por essas nanopartículas reforçam uns aos outros.

Nós ainda analisamos os perfis da densidade reduzida $\rho^* = \rho\sigma^3$ das moléculas de cristal líquido, do parâmetro de ordem nemático s , do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ em função da distância r do centro da nanopartícula ferroelétrica. Para realizar essa análise, nós dividimos a região em torno da nanopartícula em dez cascas esféricas com espessura da ordem do comprimento característico das interações, σ . A densidade média ρ^* nessas

casca foi calculada como,

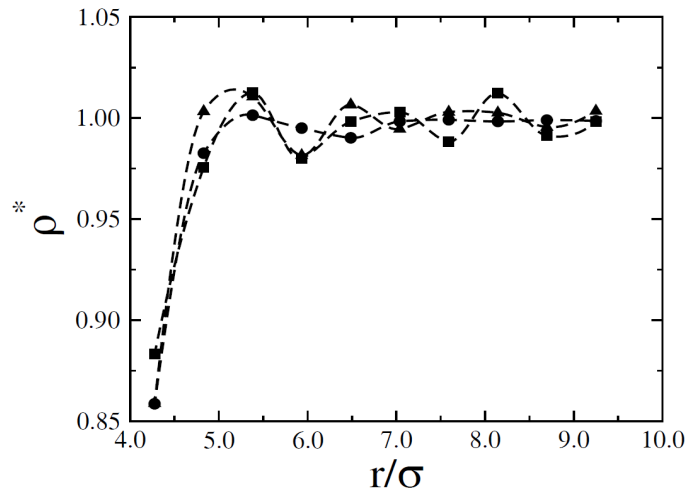
$$\rho^* = \frac{N_{casca}}{V_{casca}^*}, \quad (3.38)$$

onde N_{casca} é o número médio de moléculas de cristal líquido nemático dentro da casca, e V_{casca}^* é o volume reduzido. O parâmetro de ordem, a média do vetor diretor $\vec{n}$ e, portanto, os ângulos polar θ e azimutal ϕ foram calculados a partir das equações 3.33 e 3.34. Lembrando que a soma na equação 3.33 foi extendida sobre todas as moléculas dentro de cada casca.

Foi iniciada a simulação com uma configuração já equilibrada, obtida após 50000 – 60000 passos de tempo. Em seguida, calculamos todos os valores médios de ρ , s , θ e ϕ sobre mais 50000 passos de tempo adicionais. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras seguintes.

A figura 3.18 mostra a densidade reduzida de partículas ρ^* em função da distância r ao centro da nanopartícula ferroelétrica calculada para três valores representativos de temperatura T^* .

Figura 3.18: Perfil da densidade reduzida de moléculas de cristal líquido ρ^* em função da distância r ao centro da nanopartícula ferroelétrica. Aqui usamos três valores representativos de temperatura $T^* = 1,05$ (círculos), $T^* = 1,07$ (quadrados) e $T^* = 1,10$ (triângulos).



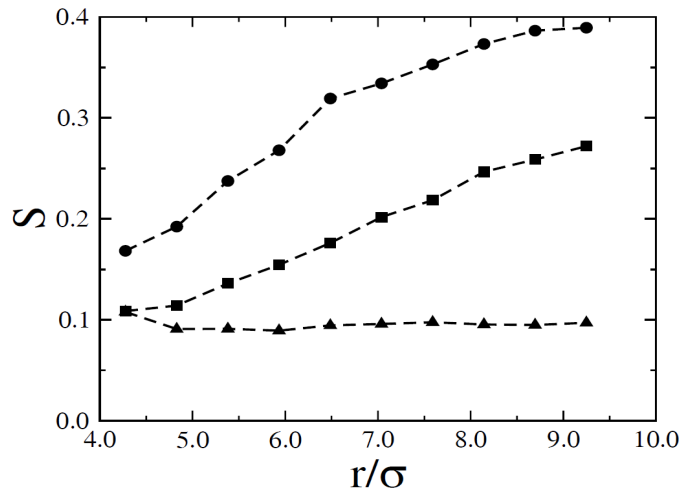
Fonte: Autora, 2010 [169].

Como podemos ver, para todos os valores de temperatura utilizados, a densidade reduzida é em torno de 10 – 13% menor na vizinhança da nanopartícula do que o valor médio para a amostra de cristal líquido nemático ($\rho^* = 1$). Dessa forma, a densidade aumenta à medida que a distância r cresce, e, suficientemente longe da nanopartícula, atinge o valor de saturação (aproximadamente 1). Portanto, a força de atração entre as moléculas de cristal líquido e as partículas ferroelétricas é mais fraca do que a força de atração entre as moléculas de cristal líquido nemático. A principal explicação para tal comportamento se deve ao fato de que assumimos que a parte anisotrópica da interação entre as moléculas líquido-cristalinas e os dipolos pontuais das nanopartículas ferroelétricas

cas é nula. Observamos, também, pequenas oscilações na densidade que parece indicar uma fraca onda de densidade, induzida pela presença das nanopartículas ferroelétricas. Essas oscilações se assemelham ao usual comportamento da função de distribuição radial em um líquido isotrópico comum.

Os perfis do parâmetro de ordem orientacional s para $T^* = 1,05$, $T^* = 1,07$ e $T^* = 1,10$ são mostrados na figura 3.19.

Figura 3.19: Perfil do parâmetro de ordem nemático s em função da distância r do centro da nanopartícula ferroelétrica. Aqui usamos três valores representativos de temperatura $T^* = 1,05$ (círculos), $T^* = 1,07$ (quadrados) e $T^* = 1,10$ (triângulos).



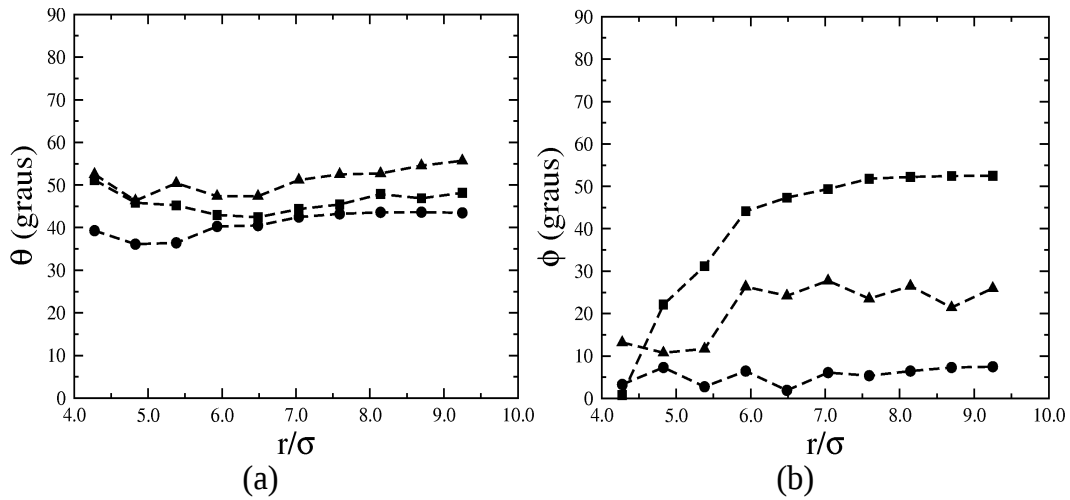
Fonte: Autora, 2010 [169].

Para $T^* = 1,10$ (curva com triângulos), o parâmetro de ordem é praticamente constante e bem próximo a 0,1, enquanto para as outras temperaturas representativas, o parâmetro de ordem tem um valor mínimo próximo às nanopartículas ferroelétricas e cresce com a distância r . O maior valor do parâmetro de ordem s ocorre na metade da distância entre as nanopartículas localizadas em caixas de simulação vizinhas. Assim, próximo à superfície das nanopartículas, o campo elétrico varia consideravelmente de ponto a ponto, por isso a enorme variação espacial da orientação das moléculas de cristal líquido. Como resultado, o parâmetro de ordem s , que é a medida da ordem orientacional média, torna-se pequeno. Por outro lado, na região entre as nanopartículas, os campos gerados por elas reforçam uns aos outros de forma que o campo efetivo age numa direção quase uniforme. Portanto, o parâmetro de ordem nessas regiões é consideravelmente maior do que nas vizinhanças das nanopartículas ferroelétricas.

Esses perfis corroboram com a configuração das moléculas de cristal líquido dentro de um plano central, paralelo ao plano xz , mostrado na figura 3.17. Tal comportamento demonstra que a região mais ordenada do sistema está situada entre as nanopartículas ferroelétricas, onde a orientação dos campos elétricos gerados reforçam uns aos outros.

Como mostrado para a orientação do vetor diretor $\vec{n}$, a projeção sobre o plano xz , para todos os valores de temperatura utilizados, é bem próxima de uma das diagonais desse plano. Isso pode ser visto na figura 3.20 (a), onde os valores para a média do ângulo

Figura 3.20: Perfil dos ângulos (a) polar θ e (b) azimutal ϕ em função da distância r do centro da nanopartícula ferroelétrica. Aqui usamos três valores representativos de temperatura $T^* = 1,05$ (círculos), $T^* = 1,07$ (quadrados) e $T^* = 1,10$ (triângulos).



Fonte: Autora, 2010 [169].

polar ficou em torno de 45° . No entanto, como podemos ver pela figura 3.20 (b), o vetor diretor $\vec{n}$ rotaciona em torno do eixo z e essa rotação depende tanto da temperatura T^* quanto da distância r ao centro da nanopartícula. Note que para $T^* = 1,05$ (curva com círculos) o perfil do ângulo azimutal mostra que sua variação ao longo das cascas esféricas é pequena. Ao contrário, para $T^* = 1,10$ (curva com triângulos) quanto mais distante da nanopartícula ferroelétrica maior é a liberdade do sistema para rotacionar em torno do eixo z .

3.5 Conclusões

Nesse trabalho nós realizamos um estudo dos efeitos de nanopartículas ferroelétricas imersas numa amostra de cristal líquido na fase nemática. Esse estudo foi feito através de simulações por dinâmica molecular de nanopartículas ferroelétricas esféricas de diâmetro $d = 20nm$. Calculamos a densidade, o parâmetro de ordem orientacional e o perfil dos ângulos polar e azimutal em função da distância ao centro da nanopartícula, para diferentes valores de temperatura.

Nossos resultados mostram que o campo elétrico criado pelas nanopartículas ferroelétricas pode manter a ordem nemática do cristal líquido mesmo numa temperatura superior (de cerca de 5%) à temperatura de transição nemática-isotrópica da amostra. Entretanto, no sistema em consideração, a concentração dessas nanopartículas é relativamente alta (uma nanopartícula ferroelétrica para cerca de 6000 moléculas de cristal líquido nemático) quando comparada com a concentração normalmente utilizada nos estudos experimentais [131, 133, 134, 154, 155]. Dessa forma, nossas simulações indicam que a interação direta entre os dipolos permanentes das nanopartículas ferroelétricas com as partículas de cristal líquido não é forte o suficiente para produzir a mudança na temperatura de transição que

é observada experimentalmente em concentrações muito baixas.

Para que um aumento de T_{NI} seja significativo, a interação adicional entre os dipolos das moléculas líquido-cristalinas, induzidos pelo campo, deve ser considerada. Essa interação é de longo alcance, decaindo com $1/r^3$, onde r é a distância entre as partículas de cristal líquido. Devido à presença de grupos polares, a magnitude individual do dipolo induzido pelo campo nas moléculas líquido-cristalinas é muito sensível ao campo local. Isso poderia explicar o aumento substancial na temperatura de transição de suspensões ferroelétricas. A inclusão dessa interação de longo alcance na simulação por dinâmica molecular exigirá um esforço computacional bem maior, sendo necessário métodos adicionais de soma para evitar aproximações devido ao uso de *cutoffs*, além de uma análise cuidadosa dos efeitos das condições de contorno.

Devemos lembrar ainda que em nossas simulações nós optamos, por simplicidade, em utilizar a parte anisotrópica do potencial de interação intermolecular tipo Maier-Saupe. Nesse potencial a parte angular é independente da posição relativa de uma molécula em relação a outra. Entretanto, há um grande número de outros modelos de potenciais intermoleculares anisotrópicos, tais como Nehring-Saupe e Gay-Berne, onde os parâmetros são dependentes da posição e, portanto, mais realísticos. Seria importante investigar a influência dessa dependência na ordem orientacional do sistema. Além disso, um estudo de como as diferentes condições de ancoramento pode afetar o acoplamento entre cristais líquidos e nanopartículas ferroelétricas seria interessante.

Finalmente, nanopartículas ferroelétricas imersas em cristais líquidos nemáticos podem formar estruturas auto-organizadas devido às interações dipolo-dipolo e às interações elasticamente induzidas. Para isso, seria necessário incluir nas simulações por dinâmica molecular, os graus de liberdade para posição e orientação das nanopartículas ferroelétricas. Experimentos recentes, realizados em sistemas com baixa concentração de nanopartículas, têm mostrado que, sob tais condições, a distância entre as partículas é muito grande, de tal forma que a ordem líquido-cristalina é fracamente afetada, resultando em interações interpartículas desprezíveis [131, 155]. Nesse caso, a eventual formação de aglomerados de nanopartículas pode não afetar significativamente as propriedades termodinâmicas do sistema.

Nesse trabalho, consideramos o caso mais simples de nanopartículas individuais periodicamente distribuídas em uma amostra de cristal líquido nemático. Por outro lado, seria interessante considerar outras configurações, a dinâmica de agrupamento, bem como os efeitos de memória, presentes em sistemas aleatoriamente perturbados com ordem orientacional [171]. Todos esses estudos nos proporcionaria um melhor conhecimento sobre o comportamento termodinâmico de suspensões de nanopartículas ferroelétricas em amostras de cristais líquidos nemáticos.

Nesse capítulo nos dedicamos ao estudo de nanopartículas ferroelétricas em uma amostra de cristal líquido na fase nemática. No próximo capítulo estudaremos as interações de longo alcance, mediadas por deformações elásticas, entre nanopartículas adsorvidas em filmes esméticos.

Nanopartículas Adsorvidas em Filmes Esméticos Livremente Suspensos

Filmes livremente suspensos representam uma forma peculiar de fluidos anisotrópicos, formados por mesofases termotrópicas e liotrópicas. Existe na literatura alguns estudos sobre filmes nemáticos livremente suspensos. Contudo, esses filmes, em geral, não são estáveis. A singularidade dos filmes esméticos livremente suspensos reside no fato de que eles servem como um modelo simples de fluido bidimensional.

Ao longo dos anos, investigações sobre as mesofases líquido-cristalinas em arranjos de camadas macroscopicamente ordenadas, bem como estudos sobre a termodinâmica e transição de fase em geometrias restritivas, têm sido realizados utilizando os filmes esméticos livremente suspensos como modelo de estudo.

Como vimos no capítulo anterior, dispersões de colóides em cristais líquidos mostram uma fascinante variedade de interações interpartículas que não são encontradas em outros sistemas coloidais. Investigações teóricas e experimentais têm mostrado que a adição de partículas coloidais esféricas em amostras nemáticas induzem a formação de defeitos topológicos na ordem nemática que dependem da magnitude e da direção de ancoramento na superfície do colóide.

Por outro lado, mais um exemplo de emulsão/suspensão coloidal com interações anisotrópicas entre as inclusões é um sistema onde um filme esmético livremente suspenso serve de hospedeiro para nanopartículas. Nesses sistemas, as interações efetivas podem ser controladas não somente pelas condições de ancoramento na superfície das gotas e/ou partículas, mas também pela simetria da mesofase, ou seja, usando as diferentes fases esméticas (SmA , SmC ou SmC^*).

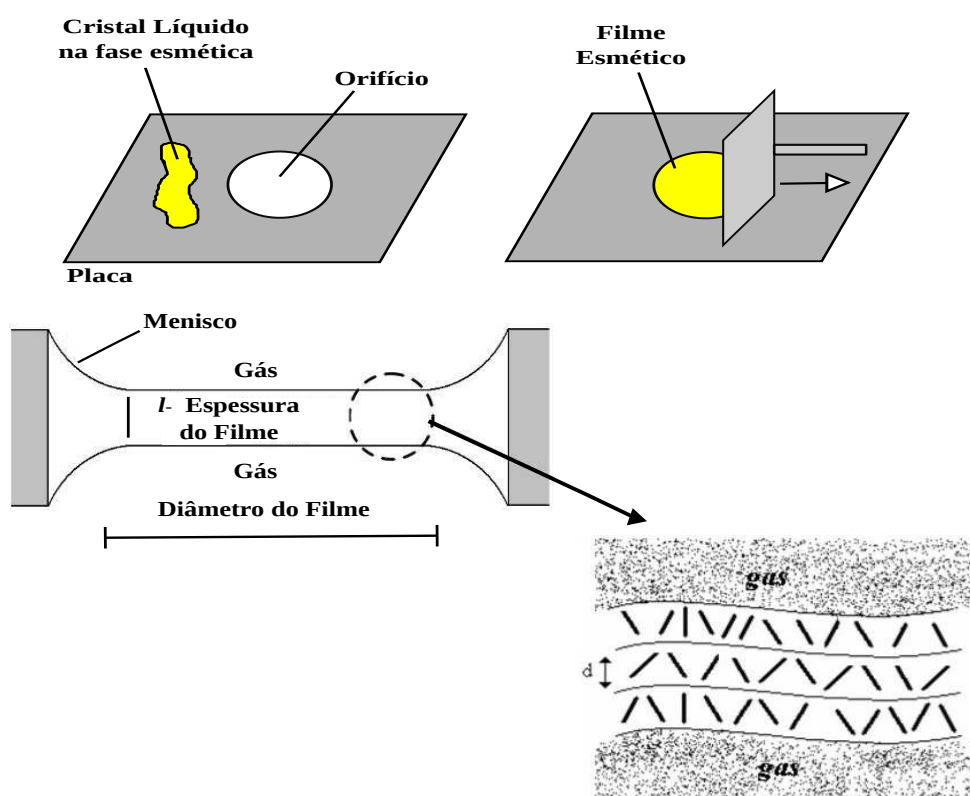
Nesse capítulo, apresentaremos um estudo sobre as interações de longo alcance, mediadas por deformações elásticas, entre nanopartículas adsorvidas em um filme esmético livremente suspenso. Para isso, inicialmente introduziremos o conceito de filmes livremente suspensos e faremos uma breve revisão sobre o estudo das inclusões coloidais, bem como o efeito de colóides adsorvidos nesses filmes. Em seguida, apresentaremos o modelo e técnica utilizados nesse trabalho e, por fim, os principais resultados obtidos.

4.1 Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos

Devido a sua estrutura lamelar, cristais líquidos esméticos podem formar filmes, semelhantes a bolhas de sabão. Essa propriedade das mesofases esméticas já era conhecida por Georges Friedel desde o começo do século XX, mas só no começo da década de 1970 estudos sistemáticos sobre a estrutura e propriedades físicas desses filmes foram realizados por Young e colaboradores [172].

Podemos descrever os filmes esméticos livremente suspensos como camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento bem definido, envoltas por um ambiente gasoso. Estes filmes são denominados de livremente suspensos devido à ausência de substratos sólidos para estabilizar a amostra. Dentro de uma abordagem hidrodinâmica, o acoplamento entre o filme e o ambiente gasoso é representado pela tensão superficial que reduz as flutuações próximas à superfície do filme, levando a uma ordem de quase longo alcance.

Figura 4.1: Geometria de um filme esmético livremente suspenso e arranjo experimental para produção desses filmes.



Fonte: Autora, 2011.

Existem diferentes formas de produção de filmes esméticos livremente suspensos, mas, em geral, a formação desses filmes consiste em depositar um material na fase esmética sob uma superfície plana (uma placa, por exemplo), dotada de um orifício, conforme ilustra a figura 4.1. Em seguida, o material é aquecido e espalhado sobre o orifício, cujo diâmetro pode variar entre 3 e 10 mm. Quanto maior o diâmetro do orifício, menor

a espessura do filme obtido. A extensão lateral desses filmes é usualmente da ordem de milímetros ou centímetros, enquanto que a sua espessura é da ordem de poucos nanômetros ou micrometros. Por isso, esses sistemas são ideais para o estudo de efeitos de baixa dimensionalidade.

Como nas bolhas de sabão, os efeitos gravitacionais nos filmes livremente suspensos são desprezíveis quando comparados às forças elásticas intrínsecas. Esses filmes são estáveis por dias e até mesmo semanas. Essa estabilidade se deve à tensão superficial na interface filme/gás, que penaliza variações na área superficial do filme. O valor da tensão superficial está diretamente relacionado às interações próximas à superfície [173]. É possível distinguir dois regimes de tensão superficial: o de forte ancoramento superficial, onde a tensão superficial induz uma maior organização nas proximidades da superfície do que no centro do filme e, o caso contrário, onde o centro do filme é mais organizado do que a superfície do mesmo, ou seja, um regime de fraco ancoramento superficial. Desta forma, filmes esméticos livremente suspensos constituem um sistema interessante para a investigação de efeitos de superfície [174].

Além disso, trabalhos recentes têm medido a tensão superficial em filmes esméticos livremente suspensos com espessuras entre 2 e 150 camadas. Esses trabalhos têm mostrado que para filmes muito finos (com apenas duas camadas moleculares) a tensão superficial é independente da espessura do filme [175]. Por outro lado, há um claro acréscimo da tensão superficial com a espessura para filmes um pouco mais espessos e um lento crescimento não-linear da tensão para filmes bastante espessos [176]. Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para medir a tensão superficial em filmes livremente suspensos [173, 176, 177].

A espessura ℓ dos filmes livremente suspensos é determinada por medidas de refletividade, a qual é dada pela interferência da luz refletida nas superfícies superior e inferior do filme [178, 179]. Essa espessura é controlada pelo aparato que mantém o material espalhado sobre o orifício. Nas bordas desse orifício há a formação de um menisco (ver figura 4.1) que serve de reservatório de material. Por meio de trações ou relaxações, exercidas pelo aparato, a área do filme pode aumentar ou diminuir e, conseqüentemente, a espessura do filme pode variar. Dessa forma, obtemos filmes com espessuras que variam desde duas ($\ell = 6 \text{ nm}$) até milhares de camadas moleculares ($\ell = 100 \text{ }\mu\text{m}$) [179].

Outro aspecto interessante dos filmes livremente suspensos é o fato de que efeitos de superfície podem estabilizar a ordem esmética para temperaturas superiores à temperatura de transição da amostra [63, 180]. Vários fenômenos não usuais podem ser observados nesses sistemas a depender da intensidade do ancoramento superficial. Em particular, uma transição por redução de camada, induzida pela superfície, tem sido observada em vários compostos [63, 65, 71, 181, 182, 183, 184]. Essa transição consiste numa redução, camada por camada, da espessura do filme com o acréscimo da temperatura [66]. Essa transição será estudada em detalhes nos capítulos seguintes.

Uma vez definido filme esmético livremente suspenso, podemos estudar os efeitos de inclusões coloidais nesses filmes. Na próxima seção apresentaremos uma breve revisão dos estudos mais recentes feitos nessa área.

4.2 Inclusões em Filmes Esméticos Livremente Suspensos

Como vimos, partículas dispersas em cristais líquidos têm sido objeto de vários estudos teóricos e experimentais devido à variedade de estruturas coloidais não usuais que esses sistemas apresentam. Em particular, gotículas isotrópicas (de óleo, água ou cristal líquido) em cristais líquidos nemáticos tem sido extensivamente analisados e alguns estudos descrevem fenômenos similares nas fases esméticas [185, 186, 178, 187, 188]

Entre os efeitos causados pelas partículas dispersas em cristal líquido estão os defeitos topológicos associados com as inclusões e as interações elásticas entre essas inclusões. Devido à ordem posicional em uma dimensão nos cristais líquidos esméticos, a interação entre as partículas adsorvidas ou incorporadas a esses materiais é completamente diferente da interação entre colóides sobre filmes líquidos isotrópicos [189]. Essas interações desempenham papel crucial na estabilidade das inclusões e levam a estruturas ordenadas em duas dimensões.

Na seção anterior, vimos que cristais líquidos esméticos, quirais ou não, podem formar filmes finos livremente suspensos. Esses filmes, definidos como camadas líquidas bidimensionais, podem suportar partículas de tamanho micrométrico e são sistemas ideais para estudos experimentais de colóides confinados em duas dimensões.

A depender do composto líquido-cristalino utilizado, diferentes tipos de inclusões podem ser feitas em filmes finos. Dessa forma, podemos ter gotículas isotrópicas em filmes de cristal líquido na fase esmética-C [185], gotículas nemáticas em filmes SmC próximo a transição SmC-N [190], gotículas colestéricas em filmes esméticos quirais próximo à correspondente temperatura de transição [191, 192] e ainda ilhas esméticas ou regiões circulares localizadas contendo um número adicional de camadas esméticas [190].

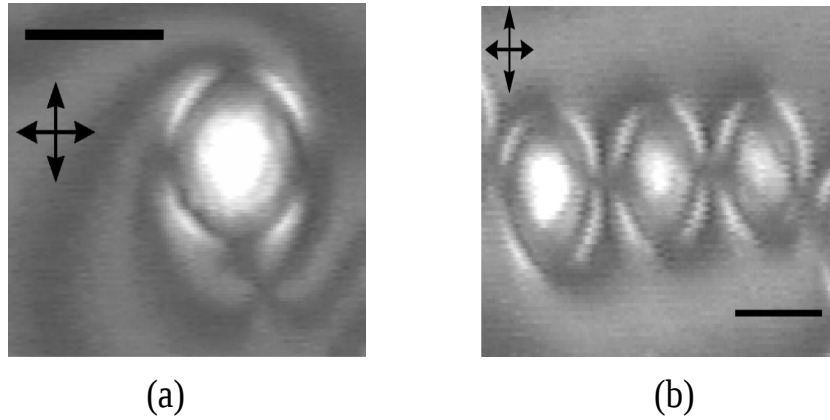
Dispersões são normalmente preparadas usando um ciclo bem controlado de aquecimento/resfriamento dos filmes esméticos livremente suspensos [193]. Inicialmente, o filme esmético é gradualmente aquecido até que a temperatura de incorporação da partícula seja atingida. Quando o processo de incorporação se inicia, a temperatura é mantida constante. Esse processo depende da espessura do filme. Para filmes finos, as gotículas incorporadas inicialmente continuam a crescer por coalescência até que seu diâmetro alcance o valor de $4 - 5 \mu m$. Para filmes mais espessos, as gotículas incorporadas raramente coalescem, mas continuam a crescer até que o equilíbrio dentro do filme seja atingido. Nesse caso, o diâmetro das gotículas pode atingir valores em torno de $18 - 20 \mu m$. Portanto, a concentração e tamanho das inclusões pode ser controlada pela diferença de temperatura, velocidade do ciclo de aquecimento e pelo tamanho inicial do filme. Após o resfriamento, as inclusões podem se transformar em ilhas esméticas [190].

Interações efetivas entre inclusões num filme são fortemente dependentes do tipo de cristal líquido. Num filme *SmA*, como o vetor diretor $\vec{n}$ é normal ao plano das camadas, as deformações elásticas induzem uma interação de longo alcance entre as inclusões. Por outro lado, na fase *SmC*, $\vec{n}$ está inclinado com relação ao plano das camadas. A projeção de $\vec{n}$ sobre o plano das camadas esméticas define um vetor bidimensional, o diretor $\vec{c}$. Devido a essa inclinação, filmes *SmC* fornecem um ambiente anisotrópico para as inclusões. Essa situação é ainda mais complicada para filmes *SmC**, pois a quiralidade das

moléculas induz uma rotação helicoidal do diretor $\vec{c}$ ao longo do eixo normal ao plano das camadas.

A interface entre o cristal líquido esmético e as inclusões impõe condições específicas de ancoramento sobre o diretor $\vec{c}$. Enquanto que inclusões, nemáticas ou isotrópicas, e ilhas esméticas favorecem o ancoramento planar do diretor $\vec{c}$ [190, 185], gotículas colestéricas incorporadas em filmes SmC^* favorecem o ancoramento homeotrópico [192]. Em alguns casos, as condições de ancoramento sobre o contorno das inclusões podem depender da temperatura e espessura do filme SmC^* ou mesmo da tensão superficial [191]. Uma série de transições do ancoramento planar para o ancoramento homeotrópico e vice-versa tem sido observadas em filmes onde a espessura atinge o valor crítico de $N_{camadas} \approx 9$. Abaixo dessa espessura somente o ancoramento planar é possível.

Figura 4.2: Imagem por microscopia ótica, na transmissão entre polarizadores cruzados. Em (a) temos uma gotícula colestérica incorporada a um filme esmético-C livremente suspenso. Em (b) temos três gotículas em equilíbrio. Os defeitos topológicos associados a essas partículas evitam o contato entre elas e, assim, a coalescência das partículas.



Fonte: Cluzeau, 2001 [192].

Usando microscopia ótica entre polarizadores cruzados, Cluzeau e colaboradores [192] investigaram o comportamento de gotículas colestéricas em filmes SmC^* . O tamanho das gotículas utilizadas nesse estudo variou entre 5 e 10 μm . Como mostrado na figura 4.2 (a), foram observadas distorções no vetor $\vec{c}$ em torno das partículas. Essas gotículas colestéricas, em torno das quais o vetor diretor $\vec{c}$ tem ancoramento homeotrópico, desempenham o papel de um defeito topológico conhecido como disclinação pontual radial¹, que tem carga topológica de +1. O defeito topológico que surge no filme, próximo a essa inclusão, é conhecido como *disclinação pontual hiperbólica*², e tem carga topológica -1. Dessa forma, o par gotícula-defeito permite que a carga topológica líquida do filme seja conservada e igual a zero.

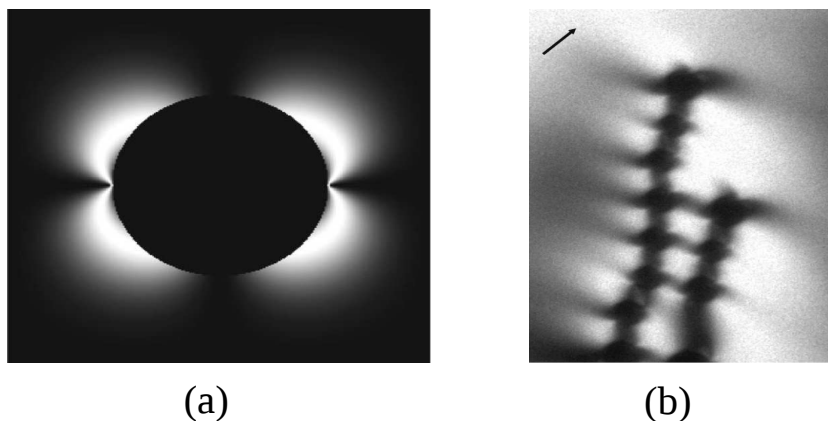
A associação da disclinação pontual hiperbólica com a partícula permite que o diretor $\vec{c}$, longe do par de defeitos, seja alinhado de forma homogênea, minimizando a energia

¹Esse defeito é análogo ao defeito tipo *radial hiperbólico* em sistemas tridimensionais

²Esse defeito, por sua vez, é análogo ao conhecido defeito tipo *ouriço hiperbólico* em sistemas 3D, já estudado no capítulo anterior

elástica de Frank associada com as distorções no plano do diretor $\vec{c}$. O par defeito-gotícula, como nos fluidos nemáticos, tem uma simetria dipolar. De fato, como mostrado na figura 4.2 (b), a formação de estruturas tipo cadeias é observada devido às interações efetivas, dipolo-dipolo, entre as inclusões. Essas interações elásticas são resultantes das distorções do vetor diretor $\vec{c}$. Os dipolos nas cadeias têm a mesma direção e, portanto, o defeito tipo disclinação pontual hiperbólico está localizado entre partículas vizinhas. A presença desses defeitos impede que as gotas entrem em contato umas com as outras, evitando assim a coalescência das partículas.

Figura 4.3: Imagem por microscopia ótica, na transmissão entre polarizadores cruzados. Em (a) temos uma gotícula isotrópica incorporada a um filme esmético-C livremente suspenso. Em (b) temos a formação de estruturas bidimensionais quando há uma alta concentração de partículas nucleadas.



Fonte: Voltz, 2004 [185].

Por outro lado, um ancoramento planar é observado para inclusões nemáticas e isotrópicas em filmes *SmC*. Nesses casos, como mostrado por Völtz e Stannarius [185], o campo diretor $\vec{c}$ ao redor de cada inclusão tem simetria quadrupolar, com carga topológica $-1/2$ (ver figura 4.3 (a)). Em baixa concentração, esse tipo de inclusão leva à formação de cadeias lineares ou ramificadas, enquanto que, em alta concentração, surgem estruturas bidimensionais [194, 195], como mostrado na figura 4.3 (b). Dessa forma, as condições de ancoramento determinam o tipo e a carga topológica dos defeitos que acompanham as inclusões.

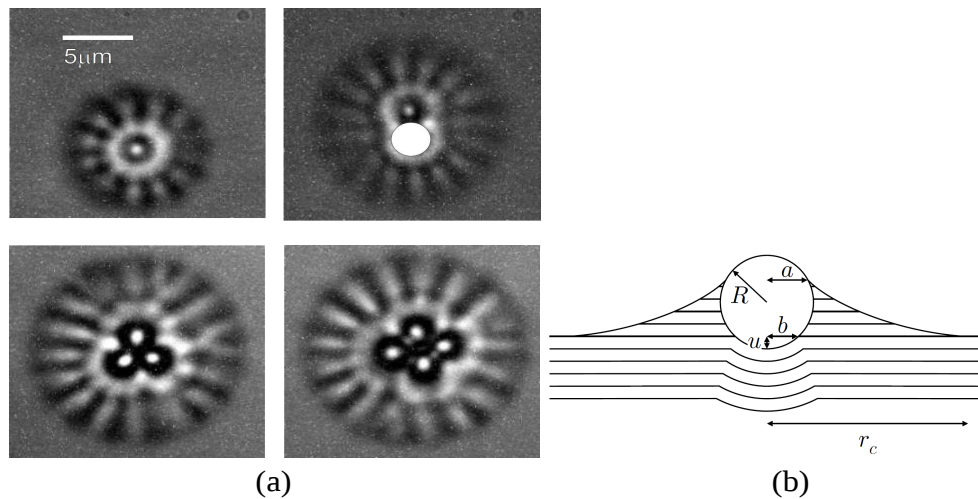
4.3 Partículas Coloidais Adsorvidas em Filmes Esméticos

É possível que os colóides sejam *adsorvidos* sobre filmes livremente suspensos, ou seja, as partículas estão agregadas na superfície do filme, mas não estão incorporadas ou nucleadas nesse filme. Nesse caso, a forma mais comum de preparação desse sistema seria dissolver essas partículas/colóides em um solvente de baixo ponto de ebulição e então borrifar essa solução sobre o filme livremente suspenso com o auxílio de um *spray*. Nesse

processo, o solvente evapora e os colóides aderem ao filme. As partículas coloidais não rompem o filme, que é estável por várias horas.

Em 2006, Conradi e colaboradores [186], estudaram a estrutura de filmes esméticos livremente suspensos com colóides, de tamanho micrométrico, adsorvidos sobre os filmes. Nesse trabalho, os filmes livremente suspensos foram preparados utilizando um material na fase SmA . O material utilizado para preparação dos filmes foi o $SCE9$, cuja sequência de fase no *bulk* é: $IsO - (119^\circ C) - N - (87.3^\circ C) - SmA^* - (56.2^\circ C) - SmC^*$. A espessura dos filmes variou entre 1.5 e 2 μm . Utilizando a técnica descrita no parágrafo anterior, esferas de poliestireno, de diâmetro igual a 2.8 μm , foram depositadas sobre o filme.

Figura 4.4: Em (a) imagens por microscópio de transmissão ótica de 1, 2, 3 e 4 esferas de poliestireno adsorvidas em uma membrana de cristal líquido SmA^* sobre polarizadores ligeiramente cruzados. O círculo branco indica o tamanho real do colóide. Em (b), a estrutura da coroa formada ao redor do colóide adsorvido num filme esmético livremente suspenso.



Fonte: Conradi, 2006 [186].

A figura 4.4 mostra as imagens óticas de um único colóide e de um grupo de colóides formados espontaneamente em áreas com uma alta densidade de colóides. Como podemos notar, o aspecto mais interessante nessas imagens é a presença de uma coroa circular ao redor dos colóides. Quando vistas sobre polarizadores ligeiramente cruzados, a coroa é caracterizada por uma alternância radial de regiões claras e escuras, indicando uma birrefringência modular no plano.

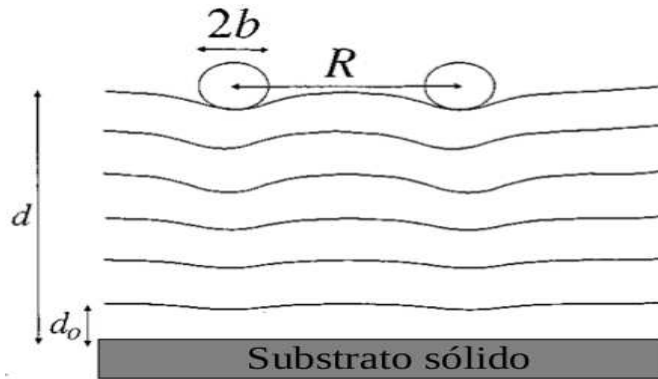
A largura da coroa é um pouco maior do que o diâmetro da partícula (em torno de 3 – 4 μm). Além disso, como podemos perceber, essa largura não depende do número de colóides no grupo. Ao comparar imagens de colóides sobre filmes de diferentes espessuras, esse estudo mostrou que a largura da coroa observada também não variava muito com a espessura do filme.

Para o entendimento da estrutura da coroa formada ao redor do colóide adsorvido, foi reconstruído o perfil da coroa através das franjas de interferência na imagem de reflexão ótica (ver figura 4.4 (b)). Analisando a forma desse perfil, Conradi e colaboradores associaram a formação dessa coroa ao menisco esmético que surge nas proximidades do

colóide. Isso seria consistente com o fato de que a largura da coroa ao redor do *cluster* é independente do número de colóides. A formação do menisco no colóide seria um modo de reduzir a energia superficial total. Nesse estudo, os autores sugerem que a interação atrativa entre as partículas coloidais estaria associada à superposição desses meniscos.

Peter Schiller [196], em 2000, investigou a interação entre partículas coloidais adsorvidas em filmes esméticos finos sobre um substrato sólido. Nesse trabalho, ele considerou uma pilha de camadas esméticas depositadas sobre um substrato sólido, conforme mostrado na figura 4.5. O autor considerou o eixo z normal ao substrato, com origem situada na superfície livre do filme $z = 0$, onde as partículas estariam adsorvidas. Partículas coloidais adsorvidas sobre a superfície exercem uma força que é a fonte das deformações elásticas.

Figura 4.5: Partículas coloidais adsorvidas sobre camadas esméticas ancoradas num substrato sólido. Aqui R é a distância entre os colóides, d é a espessura do filme e d_o é a espessura da camada esmética.



Fonte: Schiller, 2000 [196].

A principal contribuição desse estudo foi a previsão de que a força efetiva entre as partículas decai exponencialmente com a distância entre os colóides. Isso decorre do fato de que o substrato sólido reduz a deformação induzida pelo colóide;

Investigações experientais têm revelado que, em filmes esméticos livremente suspensos, a presença de colóides modifica a estrutura das camadas esméticas em torno deles. Em particular, as interações entre as inclusões em membranas ferroelétricas, é influenciada pelo rearranjo dos defeitos topológicos e ancoramento na vizinhança das inclusões [191]. Por outro lado, estudos teóricos têm mostrado que deformações nas camadas esméticas podem promover uma interação, mediada por deformações elásticas, entre partículas adsorvidas numa amostra esmética [197], bem como em membranas e filmes finos ancorados sobre um substrato sólido [196, 198, 199].

Na próxima seção apresentaremos o modelo que nós utilizamos para investigar a interação de longo alcance, mediada por deformações elásticas, entre nanopartículas adsorvidas sobre filmes esméticos livremente suspensos. Inicialmente, descreveremos o modelo e técnica utilizada e, em seguida, discutiremos nossos principais resultados.

4.4 Interações entre Nanopartículas Adsorvidas sobre Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos

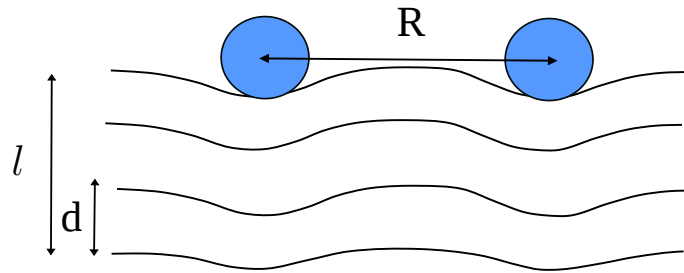
Como vimos, o comportamento coletivo de dispersões de partículas em um fluido tem sido objeto de grande interesse para a ciência e tecnologia desde a década passada. Nos últimos anos, sistemas líquido-cristalinos tornaram-se objetos modelos para essas investigações. A principal razão para isso é o fato de que em cristais líquidos as interações efetivas entre as partículas ocorrem via distorções na ordem molecular. Além disso, as inclusões e deformações elásticas resultantes podem ser facilmente visualizadas com técnica de microscopia ótica de luz polarizada.

Dentro desse contexto, nos propomos a estudar as interações entre nanopartículas adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos. Esse trabalho foi realizado com a colaboração dos professores Dr. Fernando Moraes, da Universidade Federal da Paraíba, Dr. Cleverson Filgueiras, da Universidade Federal de Campina Grande-PB, e Dr. Caio Sátiro, da Universidade Federal Rural de Pernambuco. Os resultados apresentados aqui foram publicados no periódico *Physical Review E*, em 2009 [200]. Esse artigo está disponível na íntegra no anexo B.

4.4.1 Nosso Modelo e Formalismo

Como vimos, filmes esméticos livremente suspensos podem ser descritos como um empilhamento bidimensional de camadas esméticas equidistantes, envoltas por um gás (ver figura 4.6). O acoplamento entre o filme e o gás é representado por uma tensão superficial que reduz as flutuações esméticas próximo à superfície do filme, levando a uma ordem de quase longo alcance.

Figura 4.6: Nanopartícula Coloidal adsorvida em um filme esmético livremente suspenso. Aqui R é distância entre os colóides, d é a espessura das camadas e l é a espessura do filme.



Fonte: Autora, 2009.

Para estimar a amplitude das flutuações das camadas esméticas, vamos introduzir o deslocamento dessas camadas, $u(\vec{r}_\perp, z)$, em relação à posição de equilíbrio. Dessa forma, segundo Holyst [201], numa aproximação harmônica a energia livre associada com a deformação das camadas esméticas é dada por:

$$H = H_B + H_S. \quad (4.1)$$

Na expressão 4.1, H_B representa a energia associada com as deformações na ordem esmética ao longo do filme e é dada por:

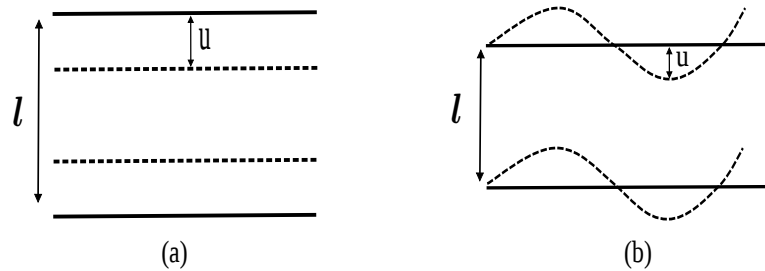
$$H_B = \frac{1}{2} \int d^3r \left\{ B \left[\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial z} \right]^2 + K [\Delta_{\perp} u(\vec{r})]^2 \right\}. \quad (4.2)$$

O primeiro termo da integral corresponde ao custo energético associado à compressão das camadas esméticas, onde a constante elástica B refere-se à compressão ou dilatação do filme. Essa constante tem como unidade de medida energia por unidade de volume. O segundo termo da integração, por sua vez, corresponde ao custo energético para ondular as camadas esméticas, com:

$$\Delta_{\perp} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}. \quad (4.3)$$

A constante elástica associada à ondulação das camadas esméticas é representada por K , sendo denominada de constante efetiva de Frank e tendo como unidade de medida energia por comprimento. A representação esquemática dos modos de compressão e ondulação do filme são mostradas na figura 4.7.

Figura 4.7: Representação esquemática das possíveis deformações da ordem esmética de um filme livremente suspenso. Em (a) uma compressão e em (b) uma ondulação no filme.



Fonte: Autora, 2011.

Na equação 4.1, o termo H_S está associado à contribuição de superfície para a energia livre do sistema, sendo definido por:

$$H_S = \frac{\gamma}{2} \int d^2r \left[|\nabla_{\perp} u(r_{\perp}, 0)|^2 + |\nabla_{\perp} u(r_{\perp}, \ell)|^2 \right], \quad (4.4)$$

onde ℓ é a espessura do filme e $\nabla_{\perp} = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}$ representa o operador gradiente no plano das camadas. $r_{\perp} = \sqrt{x^2 + y^2}$. γ é a tensão superficial que penaliza as variações na área da superfície do filme. Uma tensão superficial característica pode ser definida a partir das constantes elásticas da fase esmética como $\gamma_c = \sqrt{KB}$. Essa tensão define os regimes de alta ($\gamma > \gamma_c$) e baixa ($\gamma < \gamma_c$) tensão superficial.

Levando em consideração a presença de colóides adsorvidos na superfície de filmes esméticos livremente suspensos, é necessário introduzir um termo que representa a carga

massiva do colóide sobre as camadas superficiais do filme. Esse termo é definido como:

$$H_C = \int_{a_o}^L d^2r f(r_{\perp}) u(r_{\perp}, \ell), \quad (4.5)$$

onde $f(r_{\perp})$ é o *load* ou carga massiva do colóide que representa o estresse na superfície do filme devido à presença do mesmo. Aqui assumimos que o raio de ação de f é de poucos nanômetros, com magnitude que supera o custo energético para ondular a superfície do filme. L é o tamanho transversal do filme e a_o é o comprimento de *cutoff* que é da ordem do diâmetro molecular. Dessa forma, a energia livre total H_T é definida como:

$$H_T = H_B + H_S + H_C. \quad (4.6)$$

Existem outras contribuições para a energia livre do filme associada com a presença de colóides adsorvidos. Uma delas está relacionada ao fato de que um colóide distorce a distribuição homogênea das moléculas de cristal líquido ao seu redor. Dessa forma, quando dois colóides estão próximos, a superposição dessas regiões distorcidas leva a uma redução da energia livre na interface, a qual pode ser interpretada como uma interação efetiva entre as partículas. Outro mecanismo físico que pode levar a uma interação efetiva entre os colóides é devido à presença de defeitos topológicos induzidos por esses colóides na ordem nemática e que usualmente resultam em um acoplamento tipo dipolo-dipolo.

Nesse trabalho, restringimos nossa análise às interações efetivas entre os colóides resultantes do campo de pressão que eles exercem na superfície do filme, embora o acoplamento entre colóide e interface possa envolver termos adicionais, tais como deformações capilares e ordem esmética-C induzida.

O campo de pressão adicional sobre a superfície do filme, devido aos colóides adsorvidos, distorce a ordem esmética. Assim, o deslocamento das camadas esméticas que minimiza a energia livre elástica deve ser obtido a partir da equação de Euler-Lagrange³. Dessa forma, temos:

$$B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = K \Delta_{\perp}^2 u \quad (4.7)$$

que deve satisfazer às seguintes condições de contorno,

$$\gamma \Delta_{\perp} u(z = \ell) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=\ell} = -f(r_{\perp}); \quad (4.8)$$

$$\gamma \Delta_{\perp} u(z = 0) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0} = 0. \quad (4.9)$$

onde o primeiro termo se refere à contribuição da superfície e o segundo termo refere-se à

³A equação de Euler-Lagrange é dada por: $\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial f}{\partial y''} \right) = 0$.

O intuito aqui é usar o cálculo variacional para minimizar o Hamiltoniano do sistema. Portanto, H_{bulk} é o funcional a ser minimizado e as condições de contorno são obtidas a partir dos termos associados à superfície e aos colóides adsorvidos

contribuição do *bulk*. Note que para $z = \ell$ temos o efeito do *load* da partícula.

Realizando algumas integrações parciais e considerando que as deformações das camadas são nulas no suporte do filme, temos que a energia livre total, assim como no trabalho de Schiller [196], pode ser expressa como

$$H_T = -\frac{1}{2} \int_{a_o}^L d^2r [f(r_\perp)u(r_\perp, \ell)] \quad (4.10)$$

Dessa forma, a energia livre elástica depende da deformação induzida pelas partículas coloidais na superfície do filme, que é representada pelo *load* f . De fato, o deslocamento das camadas $u(\vec{r})$ é distorcido pela partícula adsorvida em $z = \ell$.

Usando o formalismo da Função de Green, podemos definir o deslocamento das camadas esméticas como,

$$u(r_\perp, z) = \int_{a_o}^L d^2\bar{r} [f(\bar{r}_\perp)G(|r_\perp - \bar{r}_\perp|, z)], \quad (4.11)$$

onde $G(|r_\perp - \bar{r}_\perp|, z)$ é a função de Green, que é obtida a partir das equações D.3, 4.8 e 4.9, para maiores detalhes ver apêndice D.

O *load* associado à presença dos dois colóides pode ser escrito como

$$f(r_\perp) = f_1(r_\perp) + f_2(r_\perp), \quad (4.12)$$

onde f_i representa a carga massiva do i -ésimo colóide. Assim, a energia livre elástica total pode ser escrita da seguinte maneira:

$$H_T = \frac{1}{2} [U_{1,1} + U_{2,2}] + U_{1,2}, \quad (4.13)$$

onde

$$U_{i,j} = - \int \int d^2r d^2\bar{r} f_i(r_\perp) f_j(\bar{r}_\perp) G(|r_\perp - \bar{r}_\perp|, \ell). \quad (4.14)$$

$U_{i,i}$ é a autoenergia associada com o i -ésimo colóide, enquanto $U_{1,2}$ representa a energia de interação, mediada por deformações elásticas, entre os colóides adsorvidos. A expressão 4.14 é obtida substituindo a equação 4.11 em 4.10.

A carga massiva do i -ésimo colóide f_i possui um pequeno raio de ação e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$f_i(r_\perp) = p_i (|r_\perp - r_\perp^i|). \quad (4.15)$$

Aqui p_i é não nulo para distâncias menores do que o comprimento de *cutoff* a_i que é da ordem de poucos nanômetros e $r_\perp^i$ é a posição do i -ésimo colóide. Como a Função de Green não varia significativamente para distâncias menores do que a_i , a energia de interação, mediada por deformações elásticas, pode ser escrita como

$$U_{1,2} = -P_1 P_2 G(R, z = \ell), \quad (4.16)$$

onde $P_i = \int_0^{a_i} p_i(r) 2\pi r dr$ representa o *load* efetivo do *i-ésimo* colóide adsorvido sobre a superfície do filme e R é a distância entre o colóides.

Dessa forma, o problema em determinar a interação, mediada por deformações elásticas, entre dois colóides adsorvidos sobre a superfície de um filme esmético livremente suspenso se reduz ao problema de encontrar a função de Green no espaço real.

Com um pouco de álgebra, é possível mostrar que a Função de Green $G(|r_\perp - \bar{r}_\perp|, z)$, no espaço de Fourier, é dada por:

$$G_q(z) = \frac{1}{q^2 \gamma_c} \left[\frac{\cosh(q^2 \lambda_c z) + \alpha \sinh(q^2 \lambda_c z)}{2\alpha \cosh(q^2 \lambda_c \ell) + (1 + \alpha^2) \sinh(q^2 \lambda_c \ell)} \right], \quad (4.17)$$

onde $\alpha = \gamma/\gamma_c$ e $\lambda_c = \sqrt{K/B}$. Todos os cálculos para obtenção das condições de contorno, bem como da função de Green, estão detalhados no apêndice D. A transformada inversa resulta em

$$G(R, z) = \int_{2\pi/L}^{2\pi/a_o} \frac{q dq}{2\pi} G_q(z) J_0(qR), \quad (4.18)$$

onde $R = |r_\perp - \bar{r}_\perp|$ e $J_0(qR)$ é a função de Bessel de ordem zero.

Uma vez que a função de Green no espaço real é conhecida, o cálculo da energia de interação é feito utilizando a expressão 4.16.

4.4.2 Resultados

Esse formalismo foi utilizado previamente por Schiller [196] para investigar a interação entre partículas coloidais adsorvidas sobre um filme esmético depositado sobre um substrato sólido, que suprime o deslocamento da camada esmética próximo de sua vizinhança. Nesse caso a função de Green obtida é dada por:

$$G_q^S(z) = \frac{\sinh(q^2 \lambda_c z)}{q^2 [\gamma_c \cosh(q^2 \lambda_c \ell) + \gamma \sinh(q^2 \lambda_c \ell)]}. \quad (4.19)$$

Essa expressão para a função de Green leva a uma força, mediada por deformações elásticas, que decai exponencialmente com a distância entre os colóides, como previsto por Schiller. Devemos notar que a presença de um substrato sólido faz com que a função de Green seja regular no limite de pequenos vetores de onda ($q \rightarrow 0$). Nesse caso,

$$\begin{aligned} \sinh(q^2 \lambda_c z) &\sim q^2 \lambda_c z + O(q^6) \\ \cosh(q^2 \lambda_c z) &\sim 1 + O(q^4), \end{aligned} \quad (4.20)$$

logo, $G_{q \rightarrow 0}^S(z) \rightarrow \text{constante}$. Esse comportamento regular para q pequeno é responsável pelo decaimento exponencial da energia de interação no regime de grandes distâncias interpartículas.

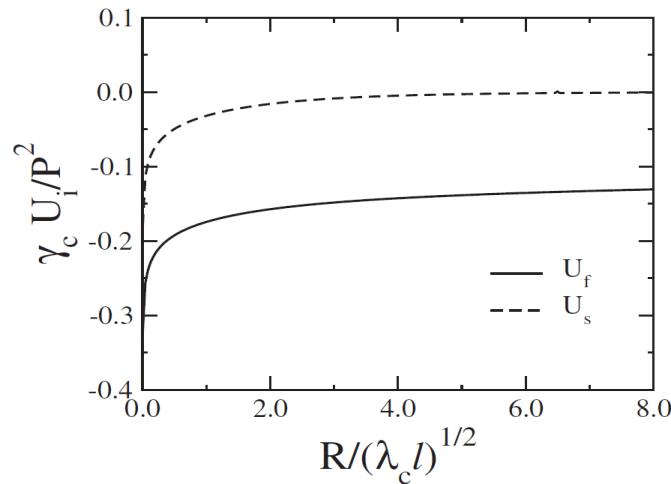
Por outro lado, para filmes livremente suspensos, essa dependência é completamente diferente. Como podemos notar a partir da expressão 4.17, a função de Green para filmes livremente suspensos é singular no limite de pequenos vetores de onda, divergindo com

$1/q^2$. Essa singularidade tem forte impacto na interação entre nanopartículas coloidais, como veremos a seguir.

Em nossas investigações utilizamos valores experimentais típicos para os parâmetros físicos. As constantes elásticas foram definidas como $K = 10^{-11} \text{ N}$, $B = 2.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$, logo $\gamma_c = \sqrt{KB} = 5 \times 10^{-3} \text{ N/m}$. Consideramos ainda que as partículas coloidais eram idênticas, ou seja, com o *load* efetivo dado por $P_1 = P_2 = P = 5 K$, o comprimento de *cutoff* é da ordem do diâmetro molecular, $a_o = 4 \text{ \AA}$. O espaçamento entre as camadas $d = 30 \text{ \AA}$ e um típico diâmetro do filme de $L = 4 \text{ mm}$.

Na figura 4.8, temos a dependência do potencial de interação com a distância entre as partículas tanto para um filme livremente suspenso U_f , quanto para um filme sob um substrato sólido U_s . U_f e U_s foram calculados numericamente a partir das equações 4.14, 4.17, 4.18 e 4.19. A distância entre as partículas está escalada por uma distância característica dada por $\sqrt{\ell\lambda_c}$. A tensão superficial ($\gamma = 25 \times 10^3 \text{ N/m}$) e espessura do filme (300 nm) são mantidas fixas.

Figura 4.8: Potencial de interação, mediado por deformações elásticas, *versus* a distância reescalada entre as nanopartículas. A linha tracejada representa o caso de um filme ancorado sobre um substrato sólido e a linha contínua representa um filme esmético livremente suspenso.



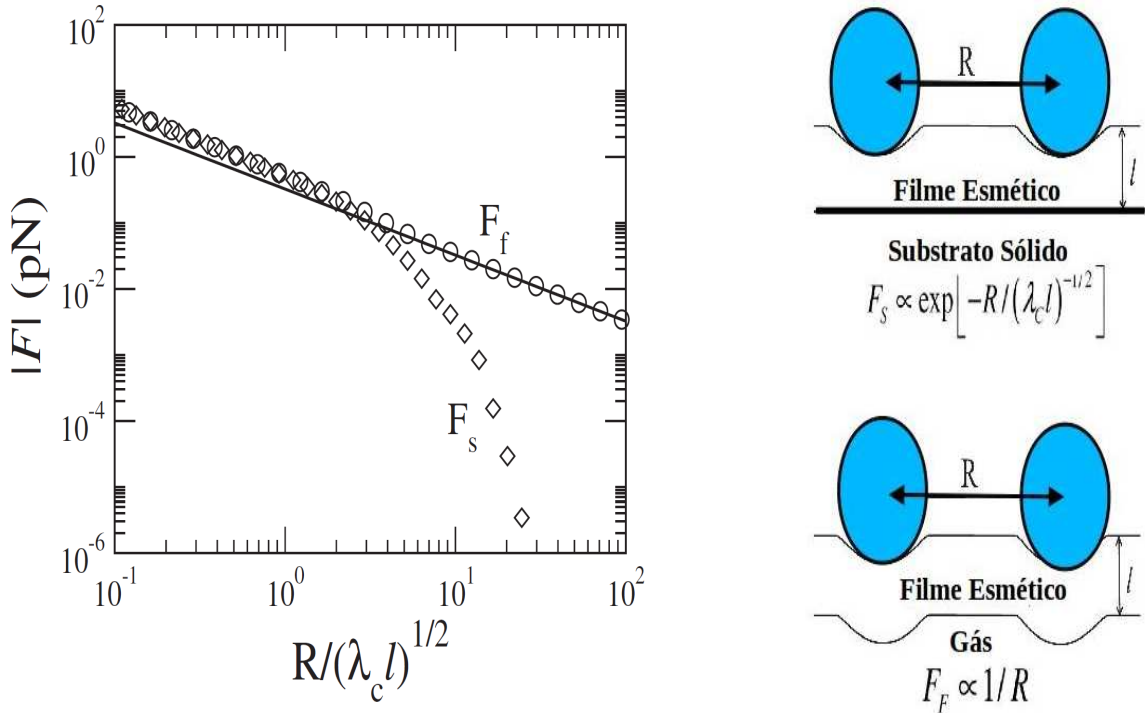
Fonte: Autora, 2009 [200].

Como podemos perceber, a interação é principalmente atrativa em ambos os casos, exceto pelo caráter oscilatório de U_s para grandes distâncias que não é visível na escala utilizada aqui. Note que o decaimento exponencial da interação para um filme sob um substrato sólido contrasta com o lento decaimento da energia de interação para um filme livremente suspenso.

A força efetiva entre as partículas é mostrada na figura 4.9. Os círculos representam um filme livremente suspenso e os diamantes um filme ancorado num substrato sólido. Foram usados os mesmos parâmetros físicos da figura anterior.

Observe que para pequenas distâncias entre as partículas, a força de interação tem um decaimento proporcional a $1/R$ para as duas configurações. Contudo, para o filme ancorado num substrato sólido, a interação passa a um decaimento exponencial da força

Figura 4.9: Amplitude da força de interação como função da distância entre as partículas adsorvidas em um filme esmético livremente suspenso (cículos) e em um filme sobre um substrato sólido (diamantes). A linha sólida representa a forma assintótica analítica $|F_f| = P_1 P_2 / 4\pi\gamma R$.



Fonte: Autora, 2009 [200].

no limite de grandes distâncias entre as partículas. Enquanto que, para filmes livremente suspensos, o lento decaimento $1/R$ persiste.

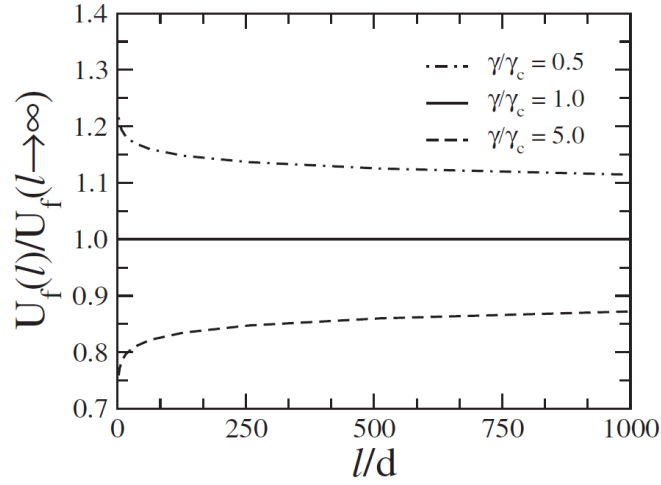
A partir da forma singular da função de Green no limite de pequenos vetores de onda ($G(R \gg a_0, z) \propto 1/q^2$), é possível encontrar a forma assintótica analítica da força de interação para longas distâncias entre as partículas. A expansão assintótica da força, mostrada na figura 4.9 (linha sólida), é $|F_f| = P_1 P_2 / 4\pi\gamma R$. O seu cálculo está detalhado no apêndice D. A dependência do potencial de interação com a espessura do filme livremente suspenso foi analisada para três valores representativos da tensão superficial. Aqui utilizamos os mesmos parâmetros físicos das figuras anteriores. Consideramos a distância entre as partículas igual a $R = 5a_0$.

Como mostra a figura 4.10, o potencial é completamente independente da espessura na tensão característica $\gamma = \gamma_c$ (linha sólida), mas exibe tendências opostas nos regimes de alta e baixa tensão superficial.

No limite de alta tensão superficial ($\gamma/\gamma_c = 5$ - linha tracejada), o potencial cresce lentamente com o acréscimo da espessura do filme. Por outro lado, para baixa tensão superficial ($\gamma/\gamma_c = 0.5$ - linha traço e ponto), o potencial diminui com a espessura do filme. Note que, em ambos os casos, há uma lenta convergência para um valor constante que é proporcional a $1/(\gamma + \gamma_c)$.

Por fim, a figura 4.11 mostra a dependência do potencial de interação com a tensão superficial para dois valores representativos da distância entre as partículas coloidais,

Figura 4.10: Potencial de interação, mediado por deformações elásticas, em filmes esméticos livremente suspensos em função da espessura do filme normalizada para três valores representativos de tensão superficial. Aqui $R = 5a_o$.

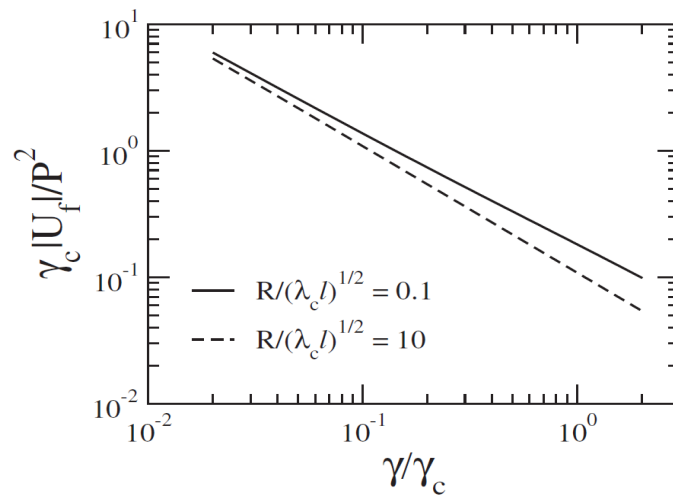


Fonte: Autora, 2009 [200].

reescalada com a espessura do filme e λ_c .

O típico decaimento $1/\gamma$ é observado no limite de grande tensão superficial, que é válido para diferentes distâncias interpartículas e espessuras do filme. Dessa forma, percebemos que a intensidade da interação mediada por deformações elásticas é fortemente afetada pelos efeitos de superfície.

Figura 4.11: Potencial de interação, mediado por deformações elásticas, em filmes esméticos livremente suspensos em função da tensão superficial para dois valores representativos da distância entre as partículas e espessura do filme.



Fonte: Autora, 2009 [200].

4.5 Conclusões

Neste capítulo, nós determinamos a interação mediada por deformações elásticas entre nanopartículas coloidais adsorvidas na superfície de um filme esmético livremente suspenso. Estávamos particularmente interessados em analisar a dependência dessa interação com a espessura do filme ℓ e com a distância R entre as nanopartículas. Filmes sobre diferentes regimes de tensão superficial foram considerados.

Nossos resultados mostraram que a interação entre colóides adsorvidos em filmes esméticos livremente suspensos tem um caráter atrativo e de longo alcance, com a força decaindo assintoticamente com $1/R$. Esse caráter de longo alcance contrasta com o decaimento exponencial da força mediada por deformações elásticas em filmes ancorados sob um substrato sólido.

Esses cenários opostos revelam o papel desempenhado pelo longo comprimento de onda das deformações elásticas em filmes sujeitos a diferentes condições de tensão superficial. Um substrato sólido regulariza a função de Green característica nesse regime, induzindo, portanto, uma energia de interação de curto alcance. Por outro lado, o termo de tensão superficial agindo em ambos os lados de um filme livremente suspenso leva a uma contribuição singular dos modos elásticos de grande comprimento de onda que são responsáveis pela natureza de longo alcance das interações efetivas entre nanopartículas adsorvidas em filmes suspensos.

Essa força mediada por deformações elásticas decai mais lentamente do que a força de Coulomb entre nanopartículas carregadas. Portanto, essa é a interação de longo alcance predominante entre nanopartículas adsorvidas e, conseqüentemente, desempenha papel importante na formação de estruturas auto-organizadas nesses sistemas. Essa força mediada por deformações elásticas pode em princípio ser medida experimentalmente usando técnicas magneto-ópticas [150, 202].

Observamos ainda que a interação entre as nanopartículas adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos é completamente independente da espessura do filme na tensão superficial característica, ou seja, quando $\gamma = \gamma_c$. Além disso, esse potencial apresenta o típico decaimento de $1/\gamma$ no regime de grande tensão superficial.

Assim, nesse capítulo finalizamos o estudo dos efeitos associados à adição de nanopartículas em amostras líquido-cristalinas. A partir do próximo capítulo estudaremos as transições de fase em filmes esméticos livremente suspensos, na ausência (capítulo 5) e presença (capítulo 6) de campos externos.

Transições de Fase em Filmes Esméticos Livrentemente Suspensos

Como vimos no capítulo 2, a natureza da transição nemático-esmético A tem sido estudada por diversos trabalhos teóricos e experimentais. A fase esmética caracteriza-se pela existência de uma ordem unidimensional de quase longo alcance que origina-se a partir da formação de camadas líquidas que tendem a manter um espaçamento bem definido. Por outro lado, na fase nemática as moléculas possuem uma ordem orientacional de longo alcance, mas o centro de gravidade dessas moléculas não apresenta nenhuma ordem, podendo as mesmas movimentar-se aleatoriamente dentro da amostra. Desta forma, a transição nemático-esmético A consiste no rearranjo das moléculas, com os centros de gravidade formando planos que tendem a manter uma distância média entre si. Em outras palavras, na transição $N \rightarrow SmA$ a densidade de moléculas deixa de ser homogênea e passa a ser periódica.

Nesse capítulo, investigaremos a transição nemático-esmético em filmes esméticos livremente suspensos a partir de uma abordagem de teoria de campo médio. A teoria mais utilizada no estudo dessa transição é a teoria de McMillan [39, 203], na qual a transição $SmA - N$ é estudada a partir do potencial efetivo de interação entre as moléculas. Investigaremos ainda os efeitos de superfície nas transições de fase em filmes esméticos. Para isso, utilizaremos uma extensão dessa teoria proposta por Mirantsev [66]. Por fim, mostraremos nossos principais resultados, onde é possível verificar que a ordem orientacional adicional, imposta pelo ancoramento superficial, estabiliza as fases esmética e nemática induzidas pela superfície, levando a um colapso do ponto tricrítico (previsto na teoria de McMillan) e ao surgimento de um ponto crítico terminal (*critical end point*).

5.1 Modelo de McMillan

Nas últimas décadas, diferentes modelos foram propostos para estudar como a interação entre moléculas calamíticas pode induzir a formação de camadas esméticas [204, 205]. Esses modelos mostram que as interações de curto alcance entre as moléculas podem favorecer a modulação na densidade da amostra, característica da fase esmética.

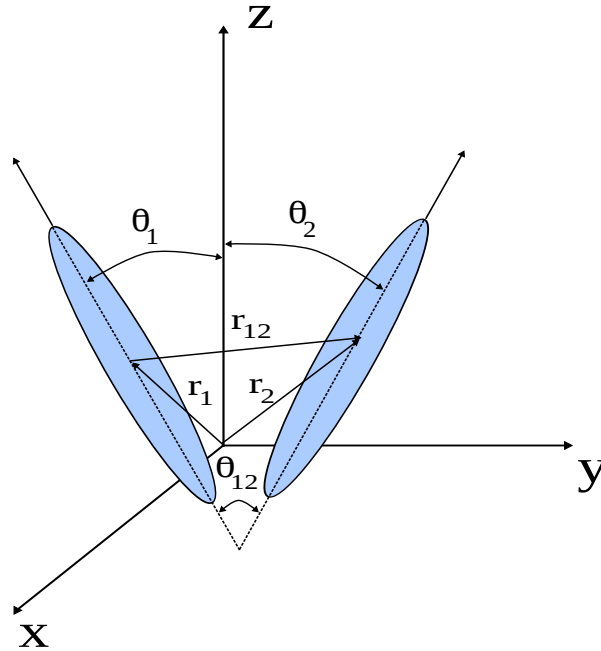
Dentro desse contexto, McMillan [203] propôs uma simples, mas elegante descrição da

fase esmética A. Esse modelo, que é uma extensão da Teoria de Maier-Saupe para a transição nemático-isotrópico (ver a seção 3.2), inclui um parâmetro de ordem adicional que caracteriza a periodicidade translacional unidimensional de uma estrutura em camadas.

Devemos lembrar que as moléculas calamíticas são formadas por uma estrutura rígida, constituída por anéis aromáticos unidos ou não por uma cadeia de ligação. A essa estrutura rígida estão ligadas cadeias alquila flexíveis. A região aromática central da molécula possui uma alta polarizabilidade, fazendo com que tais regiões de moléculas vizinhas interajam fortemente. Assim, a formação das camadas esméticas depende do tamanho da cadeia alquila, que deve ser suficientemente grande para separar as regiões aromáticas centrais, permitindo a formação das camadas.

No modelo de McMillan, as moléculas interagem segundo um potencial de curto alcance que depende da posição e orientação relativa das moléculas, conforme é mostrado na figura 5.1.

Figura 5.1: Esquema representativo da interação entre duas moléculas calamíticas.



Fonte: Autora, 2011.

A parte anisotrópica desse potencial pode ser escrita da seguinte forma:

$$V_{12}(r_{12}, \theta_{12}) = - \left(\frac{V_o}{Nr_o^3 \pi^{3/2}} \right) \exp \left[- \left(\frac{r_{12}}{r_o} \right)^2 \right] P_2(\cos \theta_{12}), \quad (5.1)$$

onde r_o é da ordem do comprimento da parte rígida da molécula, r_{12} é a distância entre os centros das moléculas, θ_{12} é o ângulo entre os eixos moleculares principais e N é o número de moléculas por unidade de volume. $P_2(\cos \theta_{12})$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem, V_o é a amplitude de interação. O termo gaussiano caracteriza a interação como sendo de curto alcance.

A fase esmética caracteriza-se pela existência de um espaçamento d bem definido

entre as camadas. Considerando que o alinhamento molecular é na direção z , normal ao plano das camadas, podemos expandir o termo gaussiano em série de Fourier. Se mantivermos apenas o primeiro termo da série e considerando que, pelo teorema da adição, $P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2)$, é possível mostrar que o potencial efetivo para uma partícula dentro de uma aproximação de campo médio é:

$$V_1(z, \cos \theta) = -V_o \left[s + \sigma \alpha \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2(\cos \theta), \quad (5.2)$$

onde $\alpha = 2 \exp [- (\pi r_o/d)^2]$. Aqui s e σ são os parâmetros de ordem nemático e esmético, respectivamente. A forma do potencial (equação 5.2) garante que um mínimo na energia livre é obtido quando a molécula está no plano da camada esmética com eixo ao longo da direção z .

A função de distribuição para uma única partícula é

$$f_1(z, \cos \theta) = \exp [-V_1(z, \cos \theta) / k_B T], \quad (5.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Os parâmetros de ordem são definidos como:

$$s = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad \text{e} \quad (5.4)$$

$$\sigma = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \right\rangle, \quad (5.5)$$

Aqui a notação $\langle A \rangle$ significa a média estatística sobre a função de distribuição f_1 . O parâmetro s define a ordem orientacional, como no modelo de Maier-Saupe. Por outro lado, σ é um novo parâmetro que representa a medida da amplitude da onda de densidade que descreve a estrutura em camadas. A partir das equações 5.2 e 5.3, podemos observar que os parâmetros de ordem são definidos a partir de relações de autoconsistência, uma vez que o potencial efetivo depende de s e σ . As equações 5.4 e 5.5 podem ser resolvidas numericamente e há três soluções possíveis. São elas:

- se $s = \sigma = 0 \rightarrow$ fase isotrópica;
- se $s \neq 0 \sigma = 0 \rightarrow$ fase nemática;
- se $s \neq 0 \sigma \neq 0 \rightarrow$ fase esmética.

Essas soluções são obtidas regulando os dois parâmetros livres do modelo: V_o e α . Para esse modelo, a energia livre de Helmholtz¹ pode ser escrita como

$$F = \frac{NV_o}{2} (s^2 + \alpha \sigma^2) - Nk_B T \ln \left[\frac{1}{d} \int_0^1 dz \int_0^1 d(\cos \theta) f_1(z, \cos \theta) \right]. \quad (5.6)$$

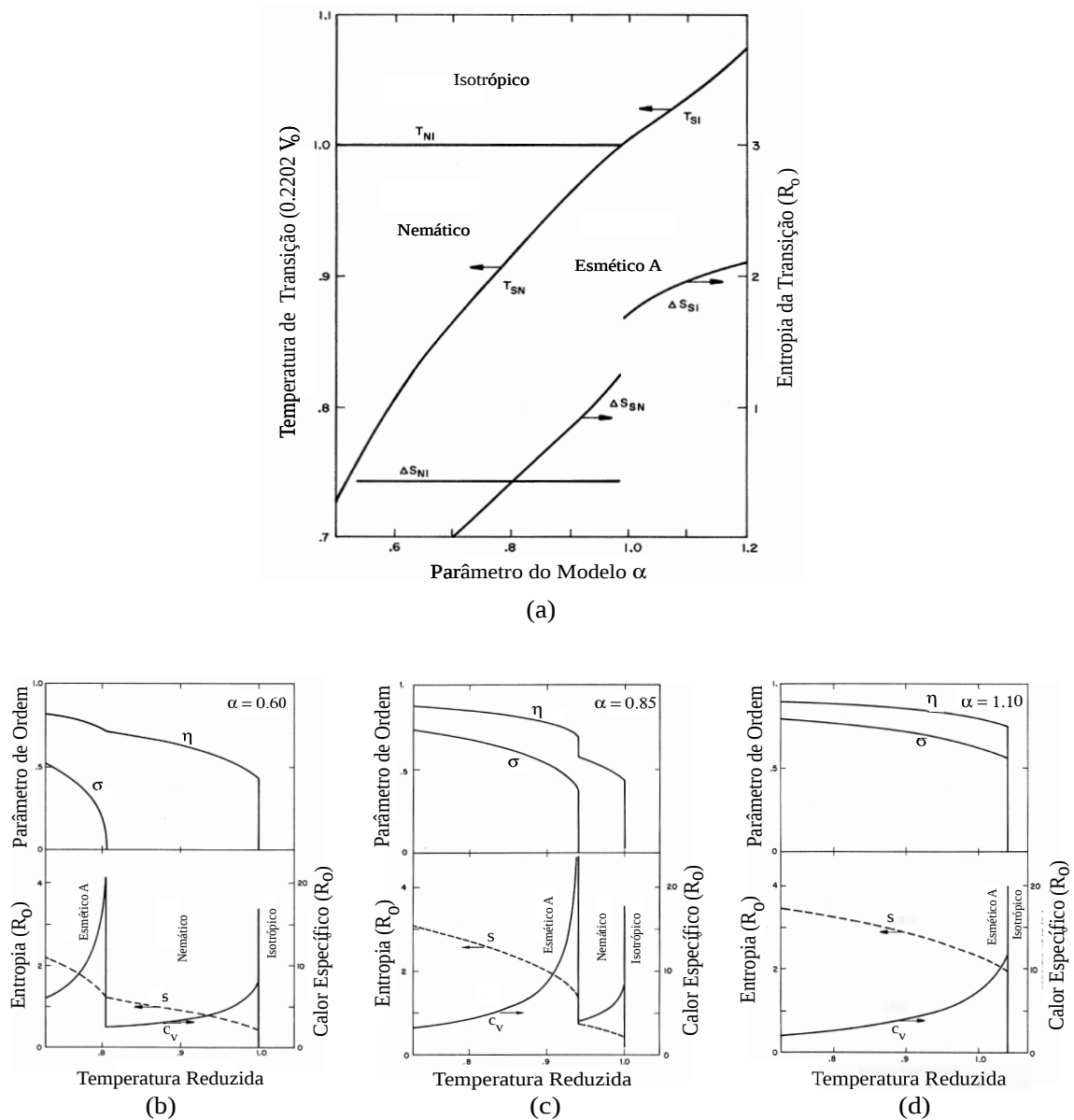
Os dois parâmetros que caracterizam o material são: V_o que determina a temperatura de transição nemático-isotrópico e o parâmetro α , que varia entre 0 e 2, estabelece a

¹Os cálculos detalhados de como obter o potencial efetivo para uma única partícula, bem como a energia livre de Helmholtz do modelo de McMillan podem ser encontrados nas referências [203] e [39].

intensidade da interação que induz a formação das camadas esméticas, uma vez que depende da razão entre o comprimento da parte rígida da molécula e a espessura das camadas. Experimentalmente, d é da ordem do comprimento molecular. Em geral, a energia associada com o ordenamento esmético tende a aumentar se α é maior. Portanto, α cresce com o aumento do comprimento da cadeia alquila.

Os resultados obtidos por McMillan no estudo sobre a fase esmética A estão resumidos na figura 5.2. Nesse trabalho, os parâmetros de ordem orientacional ou nemático e esmético são representados por η e σ , respectivamente.

Figura 5.2: Em (a) diagrama de fase para o modelo teórico de McMillan. Em (b), (c) e (d) os parâmetros de ordem nemático η e esmético σ , a entropia S e o calor específico c_v versus a temperatura reduzida para $\alpha = 0,60, 0,85$ e $1,10$, respectivamente.



Fonte: McMillan, 1971 [203].

Observando o diagrama de fases obtido por McMillan (figura 5.2), notamos que, para $\alpha > 0,98$ a fase esmética pode transformar-se diretamente na fase isotrópica, enquanto que para $\alpha < 0,98$ há uma transição esmética A - nemática seguida por uma transição nemática - isotrópica em temperaturas maiores. Além disso, para $\alpha < 0,70$, o modelo prevê uma transição esmética A - nemática de segunda ordem, ao passo que para $\alpha > 0,70$ essa transição é prevista como sendo de primeira ordem. Dessa forma, $\alpha = 0,70$ corresponde ao um ponto *tricrítico*, no qual uma linha de transição de primeira ordem encontra uma linha de transição de segunda ordem.

As figuras 5.2 (b), (c) e (d) mostram os parâmetros de ordem nemático (η) e esmético (σ), entropia e calor específico em função da temperatura para diferentes valores do parâmetro α . Na figura 5.2 (b) para $\alpha = 0,60$, podemos observar, pelo comportamento dos parâmetros de ordem e do calor específico, que a transição $SmA - N$ é de segunda ordem, enquanto que a transição $N - Iso$ é de primeira ordem. Já na figura 5.2 (c) para $\alpha = 0,85$, temos as transições $SmA - N$ e $N - Iso$ de primeira ordem. Por fim, na figura 5.2 (d) para $\alpha = 1,10$, podemos notar que há apenas a transição $SmA - Iso$ de primeira ordem.

Dessa forma, o modelo de McMillan descreve satisfatoriamente alguns aspectos das transições de fase em cristais líquidos observados experimentalmente, tais como a dependência de diferentes transições em séries homólogas. Contudo, apesar de elegante, esse modelo não permite distinguir diferentes fases esméticas, pois a parte espacial do potencial (equação 5.1) tem simetria esférica, o que impede que a direção preferencial das moléculas surja naturalmente do modelo. Além disso, todos os modelos que estudamos até aqui não incluem os efeitos das superfícies nas transições líquido-cristalinas.

Na próxima seção investigaremos uma extensão do modelo de McMillan que considera a existência de superfícies e, dessa forma, os resultados obtidos por esses modelos teóricos podem ser comparados aos resultados experimentais para filmes finos livremente suspensos ou ancorados por um substrato sólido.

5.2 Extensão do Modelo de McMillan

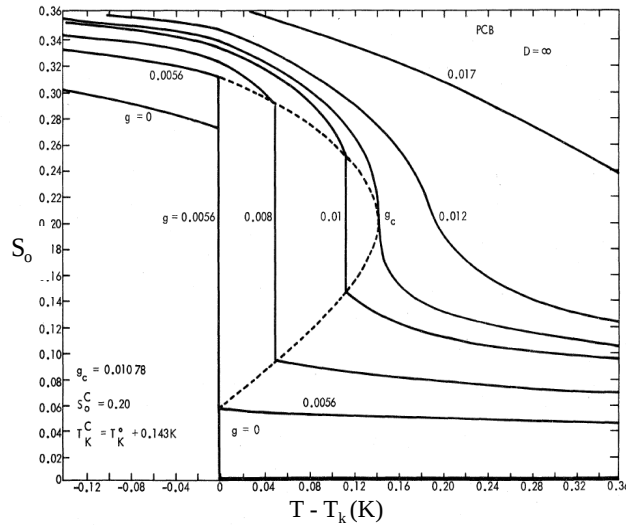
As propriedades da transição nemático-isotrópico em amostras de espessura finita foram estudadas pela primeira vez por Ping Sheng [87]. Nesse trabalho, foi investigada uma amostra de cristal líquido nemático, perfeitamente ordenada, ancorada por um substrato. Sheng considerou um potencial de interação entre o substrato e as moléculas localizadas somente na superfície. Esse potencial é dado por:

$$V = -g\delta(z)s, \quad (5.7)$$

onde g é uma constante que representa a amplitude da interação e s é o parâmetro de ordem nemático. A função $\delta(z)$ evidencia a natureza de curto alcance do potencial.

Usando a teoria de Landau de Gennes, ele demonstrou que esse efeito de ancoramento superficial induz uma camada limite na qual o parâmetro de ordem é maior do que o parâmetro de ordem da amostra (*bulk*). A figura 5.3 mostra o parâmetro de ordem na interface substrato-nemático (S_o) como função da temperatura. No resultado, obtido

Figura 5.3: Parâmetro de ordem na interface substrato - cristal líquido nemático em função da temperatura.



Fonte: Sheng, 1982 [87].

por Sheng, foram utilizados valores referenciais do composto 4 – *pentyl* – 4'*cianobifenil* (5CB).

Note que, para $0,0056 = g_o < g < g_c = 0,012$, a transição de S_o ocorre numa temperatura maior do que a da amostra ou *bulk*. Para $g > g_c$, a variação do parâmetro de ordem torna-se uma função contínua da temperatura. Isto significa que a transição nemática-isotrópica desaparece e uma fase paranemática induzida pelo termo de superfície pode ser observada.

Em 2004, Barbero e colaboradores [88] propuseram um estudo sobre a transição nemático-isotrópico em um filme de espessura d usando uma extensão do modelo de Maier-Saupe. Os autores consideraram uma amostra de cristal líquido nemático entre dois substratos localizados em $z = 0$ e $z = d$. A amostra foi assumida como uniforme nas direções x e y . Além disso, os substratos foram considerados idênticos e tratados de maneira a induzir um alinhamento superficial homeotrópico.

Para descrever o comportamento do parâmetro de ordem na superfície foi feito uma extensão do modelo de Maier-Saupe considerando duas contribuições para o potencial da superfície:

- a interação entre as moléculas do cristal líquido e os substratos. Essa interação é designada por μV_o . μ é um parâmetro ajustável do modelo;
- a interação experimentada por aquelas moléculas próximas à superfície. Essa interação foi denominada pelos autores como *interação incompleta*;

Nesse caso, o potencial de interação sentido por cada molécula dentro da amostra é:

$$V_{SL} = V_{MS} + V_S, \quad (5.8)$$

onde

$$V_{MS} = V_o P_2(\cos \theta) s \quad (\text{Potencial de Maier-Saupe}) \quad (5.9)$$

$$V_S = -V_o(\mu - s) \left\{ \frac{1}{Z^3} + \frac{1}{(D - Z)^3} \right\} P_2(\cos \theta) \quad (\text{Potencial da Superfície}), \quad (5.10)$$

onde $Z = 2z/r_o$ e $D = 2d/r_o$. Aqui d é a espessura da amostra e r_o é um parâmetro com dimensão molecular que representa o *cutoff* da interação de van der Waals. As interações Z^{-3} e $(D - Z)^{-3}$ representam a interação com o substrato e a interação incompleta, respectivamente.

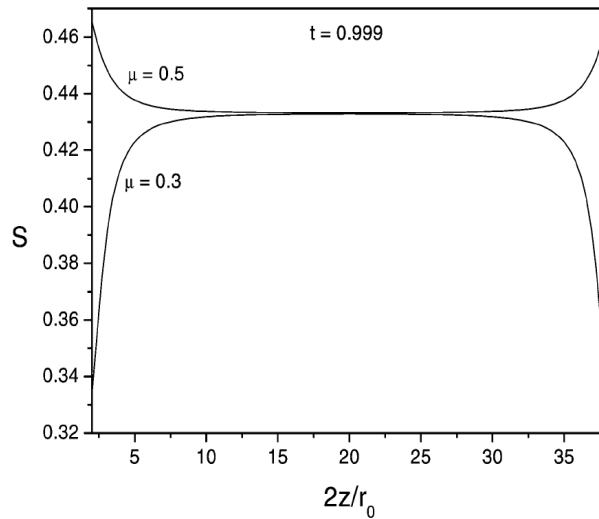
A energia livre pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = \frac{1}{2} N V_o s^2 - \frac{1}{2} N V_o \frac{s^2}{Z^3} - \frac{1}{2} N V_o \frac{s^2}{(D - Z)^3} - N k_B T \ln \left\{ 2 \int_0^1 d(\cos \theta) \exp \left(-\frac{V_{SL}}{k_B T} \right) \right\}, \quad (5.11)$$

onde V_{SL} é dado pela equação 5.8.

Observando a equação 5.10, temos que para $\mu > s$ a presença da superfície favorece a ordem nemática. Nesse caso, a temperatura de transição nemático-isotrópico T_{NI} é maior do que para o caso em que o ancoramento superficial é desprezado (T_{NI}^*). Por outro lado, se $\mu < s$ o potencial nemático efetivo é desfavorecido e $T_{NI} < T_{NI}^*$. Tal comportamento é observado na figura 5.4.

Figura 5.4: Dependência do parâmetro de ordem s com a coordenada espacial z para uma amostra de espessura $D = 40$ e dois valores representativos da amplitude de interação μ .



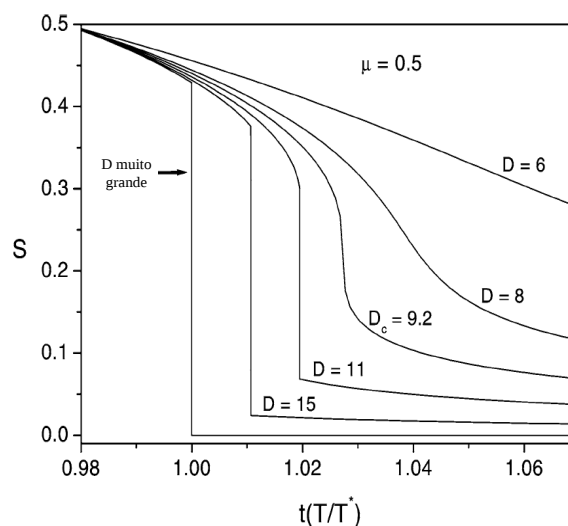
Fonte: Batalioto, 2004 [88].

Assim, para $\mu = 0, 5 > s$, o potencial de interação com o substrato é suficientemente forte para organizar as moléculas, embora o potencial de interação incompleto tenha direção oposta. Por essa razão o valor do parâmetro de ordem próximo à superfície é maior

do que no meio da amostra. Ao contrário, para $\mu = 0,3 < s$, a interação incompleta entre as moléculas desempenha papel dominante e faz com que o parâmetro de ordem próximo à superfície seja menor do que no centro.

Barbero e colaboradores estudaram ainda a dependência do parâmetro de ordem com a temperatura no meio da amostra para diferentes valores de espessura (ver figura 5.5). Para um dado valor de μ , a temperatura de transição de uma amostra finita é maior do que a de uma amostra de larga espessura. Essa temperatura de transição aumenta até um valor crítico da espessura $D = 9,2$, onde a transição de primeira ordem dá lugar a um comportamento contínuo do parâmetro de ordem. Esse comportamento é explicado pela competição entre o potencial de superfície e a interação incompleta.

Figura 5.5: Dependência do parâmetro de ordem s com a temperatura uma amplitude de interação $\mu = 0,5$ e diferentes valores de espessura.



Fonte: Batalioto, 2004 [88].

5.2.1 Modelo de McMillan-Mirantsev

Em 1995, com o objetivo de estudar as transições de fase em filmes finos, Mirantsev [66] propôs uma extensão do modelo de McMillan para transições envolvendo a fase esmética A. Nesse trabalho, o autor considerou um filme esmético livremente suspenso que consiste de N camadas líquido-cristalinas discretas com espessura d da ordem do comprimento molecular. Além disso, o filme é homeotropicamente orientado, ou seja, o diretor $\vec{n}$ está alinhado ao longo da normal ao plano das camadas. Nesse modelo, cada uma das camadas possui um par de parâmetros de ordem (orientacional e esmético) que está acoplado ao par de parâmetros das camadas vizinhas. Assim, as moléculas em cada camada podem interagir somente com as moléculas da mesma camada e com aquelas das duas camadas vizinhas mais próximas.

A interação entre as moléculas de cristal líquido e a superfície de contorno é simulada por um campo orientacional de curto alcance que age diretamente só na primeira e última

camadas do filme. A energia dessa interação pode ser escrita da seguinte forma

$$W_1(\theta_1) = -W_o \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \right) \quad \text{e} \quad W_N(\theta_N) = -W_o \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_N - \frac{1}{2} \right), \quad (5.12)$$

onde θ_1 e θ_N são os ângulos entre o eixo longo das moléculas na primeira e última camada, respectivamente, e a normal à superfície de contorno. W_o é uma constante ou amplitude de interação, que incorpora também os efeitos de interação incompleta ou volume excluído. Como as moléculas na *i-ésima* camada só interagem com as moléculas dessa camada e de camadas vizinhas, é possível associar um pseudopotencial $V_i(z_i, \theta_i)$ que descreve essa interação, dado por:

$$\begin{aligned} V_1(z_1, \theta_1) &= -\frac{1}{3} V_o \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \right) \left[s_1 + s_2 + \frac{3W_o}{V_o} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_1}{d} \right) (\sigma_1 + \sigma_2) \right], \\ V_{2 \leq i \leq N-1}(z_i, \theta_i) &= -\frac{1}{3} V_o \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} q_j + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j \right], \\ V_N(z_N, \theta_N) &= -\frac{1}{3} V_o \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_N - \frac{1}{2} \right) \left[s_{N-1} + s_N + \frac{3W_o}{V_o} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_N}{d} \right) (\sigma_{N-1} + \sigma_N) \right], \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde $\alpha = 2 \exp \left[- \left(\frac{\pi r_o}{d} \right)^2 \right]$. s_i e σ_i são os parâmetros de ordem orientacional (nemático) e esmético, respectivamente, para a *i-ésima* camada que são determinados pelas seguintes relações de autoconsistência:

$$s_i = \left\langle \frac{3}{2} \cos \theta_i - \frac{1}{2} \right\rangle_i. \quad (5.14)$$

$$\sigma_i = \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos \theta_i - \frac{1}{2} \right) \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \right\rangle_i. \quad (5.15)$$

Para determinar as equações 5.13 foi considerado que o sistema tem simetria axial e o número médio de moléculas em cada camada é constante. O valor médio de uma grandeza física B é dado por:

$$\langle B \rangle_i = \frac{\int_{(i-1)\ell}^{i\ell} \int_{-1}^1 B_i(Z_i, \theta_i) f_i(z_i, \theta_i) dz d(\cos \theta_i)}{\int_{(i-1)\ell}^{i\ell} \int_{-1}^1 f_i(z_i, \theta_i) dz d(\cos \theta_i)}, \quad (5.16)$$

onde $f_i(z_i, \theta_i)$ é a função de distribuição de uma única partícula para *i-ésima* camada dada por

$$f_i(z_i, \theta_i) = A_i^{-1} \exp[-V_i(z_i, \theta_i)/k_B T], \quad (5.17)$$

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

A energia livre de Helmholtz para um filme de camadas discretas é

$$F_1 = N_i V_0 \left[\frac{1}{6} s_1 (s_1 + s_2) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{k_B T}{V_o} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^1 dz_1 \int_{-1}^1 f_1(z_1, \theta_1) d \cos \theta_1 \right) \right], \quad (5.18)$$

$$F_{2 \leq i \leq N-1} = N_i V_0 \left[\frac{1}{6} s_i \sum_{j=i-1}^{i+1} s_j + \frac{1}{6} \alpha \sigma_i \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j - \frac{k_B T}{V_o} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^1 dz_i \int_{-1}^1 f_i(z_i, \theta_i) d \cos \theta_i \right) \right], \quad (5.19)$$

$$F_N = N_i V_0 \left[\frac{1}{6} s_N (s_{N-1} + s_N) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_N (\sigma_{N-1} + \sigma_N) - \frac{k_B T}{V_o} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^1 dz_N \int_{-1}^1 f_N(z_N, \theta_N) d \cos \theta_N \right) \right], \quad (5.20)$$

onde N_i é o número de moléculas dentro de uma única camada. A energia livre total F de um filme de N camadas é

$$F = \sum_{i=1}^N F_i. \quad (5.21)$$

Em seu trabalho, Mirantsev utilizou valores de $\alpha \geq 1$, uma vez que, de acordo com a teoria de McMillan, a transição $Sm - Iso$ ocorre para $\alpha > 0,98$. Além disso, o autor considerou que a interação entre as moléculas de cristal líquido e a superfície W_o deve ser maior do a interação intermolecular V_o . Esse autor usou o valor típico $W_o/V_o = 3,0$.

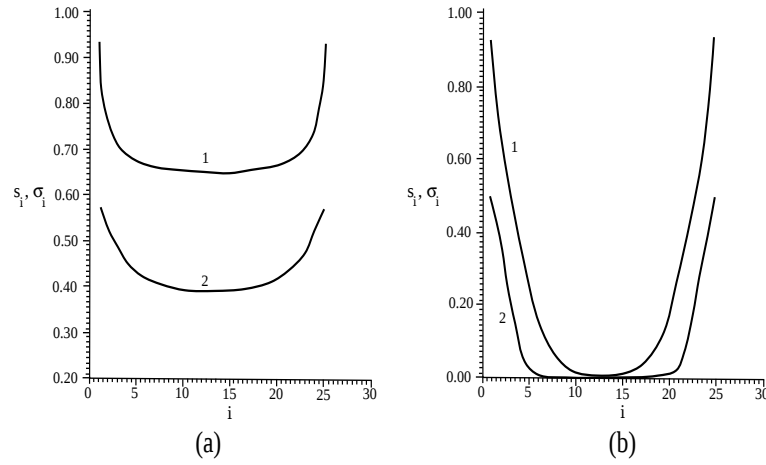
A figura 5.6 mostra os perfis dos parâmetros de ordem orientacional s (curva (1)) e esmético σ (curva (2)) para $T < T_c$ e $T > T_c$, onde T_c é a temperatura de transição $SmA - Iso$ da amostra ².

No primeiro caso, podemos perceber que tanto s quanto σ são não nulos e tem magnitude maior nas camadas mais externas. Isso demonstra que, para $T < T_c$ o filme continua na fase SmA . Por outro lado, quando $T = T_c$, a fase SmA torna-se instável, ou seja, não há solução local diferente de zero em cada camada do filme e o sistema passa por uma transição descontínua para uma fase quase esmética A ($QSmA$). Nessa fase, os parâmetros de ordem são diferentes de zero na superfície, decaindo rapidamente a zero no centro do filme.

Os perfis dos parâmetros de ordem da fase $QSmA$ são mostrados na figura 5.6 (b). Note que no interior do filme a fase isotrópica é a fase estável.

²Nesse trabalho, o perfil de um parâmetro de ordem representa o gráfico da variação desse parâmetro em função da camada i .

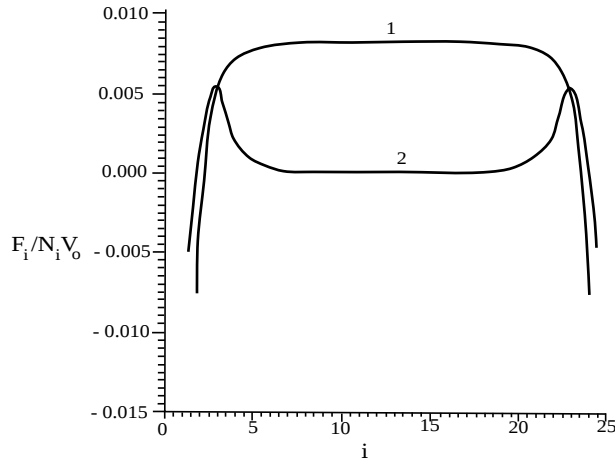
Figura 5.6: Perfis dos parâmetros de ordem orientacional s (curva 1) e esmético σ (curva 2) em (a) na fase SmA e em (b) na fase $QSmA$ em um filme esmético livremente suspenso. Em (a) $T = 0,2298V_o/k_B$ e em (b) $T = 0,2299V_o/k_B$. Aqui $N = 25$ e $\alpha = 1,05$.



Fonte: Mirantsev, 1995 [66].

Além do perfil para os parâmetros de ordem, Mirantsev também estimou o perfil da energia livre em um filme esmético livremente suspenso na fase SmA e $QSmA$ (ver figura 5.7).

Figura 5.7: Perfil da energia livre de um filme esmético livremente suspenso nas fases SmA (curva (1) em $T = 0,2298V_o/k_B$) e $QSmA$ (curva (2) em $T = 0,2299V_o/k_B$). Aqui $N_0 = 25$ e $\alpha = 1,05$.



Fonte: Mirantsev, 1995 [66].

Como podemos notar, na fase SmA (curva 1) todas as camadas do filme estão sujeitas às forças atrativas das superfícies de contorno. Para a fase a fase $QSmA$ (curva 2), a distribuição da energia livre sobre as camadas do filme tem dois picos máximos, simetricamente dispostos em relação ao centro do filme. A presença desses máximos indicam que as camadas mais externas, próximas à superfície, estão sujeitas a forças atrativas oriundas do efeito de superfície. Contudo, as camadas mais internas estão sujeitas a forças com

direção oposta. Como resultado, na fase $QSmA$, as camadas do interior do filme estão sendo comprimidas pelas camadas externas.

Usando valores típicos do composto mesogênico H_mF_nMOPP , obtidos da referência [63], Mirantsev estimou que a pressão média exercida nas camadas internas de um filme com $N = 25$ é da ordem de $8 \times 10^4 N/m^2$, o que é comparável com a pressão atmosférica. Consequentemente, a fase $QSmA$ em um filme líquido-cristalino livremente suspenso pode ser considerada como uma fase intermediária metaestável, não do ponto de vista energético, mas devido ao fato de que as camadas esméticas da interface tendem a comprimir as camadas isotrópicas internas para o reservatório no menisco. Assim, a transição $SmA - QSmA$ em um filme livremente suspenso pode ser acompanhada por uma redução na espessura da camada e, depois dessa redução, a fase SmA estável aparece novamente no filme.

O modelo de McMillan-Mirantsev foi proposto para explicar essa transição camada por camada que ocorre em filmes esméticos livremente suspensos. No próximo capítulo abordaremos em detalhes esse tipo de transição e retornaremos aos resultados obtidos por Mirantsev para a dependência da espessura do filme com a temperatura.

5.3 Transições de Fase em Filmes Esméticos

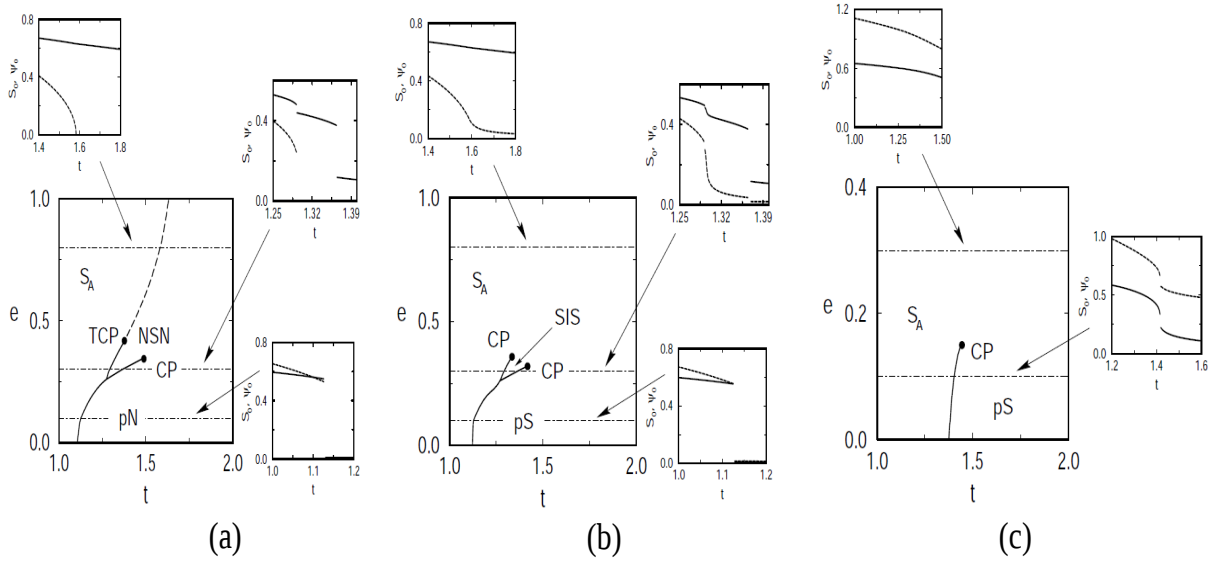
A observação de uma grande variedade de transições de fase associadas com efeitos de superfície em cristais líquidos, tem motivado uma imensa pesquisa sobre a influência das condições de contorno nas propriedades dos filmes esméticos tanto livremente suspensos quanto ancorados por substratos [63, 206, 207, 208]. Devido ao forte ancoramento das moléculas na interface, a ordem próximo à superfície é maior do que no *bulk*. Como visto na seção 2.7 do capítulo 2, os efeitos de campos externos também são muito importantes. A relação entre os efeitos de campo e superfície também tem sido objeto de estudo de muitos trabalhos científicos.

As transições de fase entre as várias fases líquido-cristalinas usualmente ocorrem quando a temperatura do sistema varia ou quando um campo externo é aplicado. Em particular, quando um material, com anisotropia dielétrica positiva, está sujeito a um campo elétrico, o grau de ordem é alterado. No caso de uma substância nematogênica, foi previsto por estudos teóricos [209, 210] e confirmados por trabalhos experimentais [98, 211], que surge uma fase *paranemática* e um ponto crítico na transição paranemático-nemático.

Em 1998, Galatola *et. al.* [208] realizaram um estudo sobre os efeitos de superfície em transições esméticas induzidas por um campo. Os autores mostraram que um comportamento mais rico surge quando compostos esmetogênicos são analisados. Usando a teoria de Landau-deGennes, eles estudaram o comportamento de superfície de uma amostra esmética semi-infinita ancorada sobre um substrato sólido, na presença de um campo elétrico. Por simplicidade, foi considerado somente o caso em que, na ausência do campo e de superfícies de contorno, a transição $Iso - SmA$ ocorre. Contudo, na presença do campo elétrico uma fase nemática não-espontânea aparece.

A figura 5.8 mostra alguns resultados obtidos por Galatola e colaboradores. Como podemos ver para a situação onde o acoplamento de superfície não está presente (figura

Figura 5.8: Diagramas de fase do campo e versus temperatura t para (a) acoplamento de superfície nulo ($h = 0$), (b) $h = 0,01$ e (c) $h = 0,35$. Os gráficos externos correspondem ao comportamento dos parâmetros nemático S_o (linha sólida) e esmético ψ_o (linha tracejada) em função da temperatura reduzida t para três valores de campo elétrico reduzido $e = 0, 1$, $e = 0,3$ e $e = 0,8$. Em (c) temos apenas os dois primeiros valores.



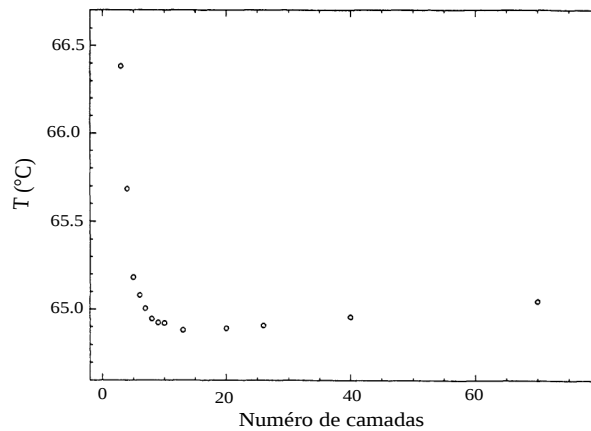
Fonte: Galatola, 1998 [208].

5.8 (a)), temos uma fase *paranemática* pN para valores de campos pequenos. A temperatura de transição $pN - SmA$ aumenta à medida que o campo aumenta. Acima de um determinado valor de campo, a fase nemática não-espontânea NSN aparece entre as fases paranemática e esmética, separadas por transições de primeira ordem. Por outro lado, as fases pN e NSN são delimitadas por um ponto crítico CP , enquanto que uma linha de transição de segunda ordem surge acima de um ponto tricrítico TCP .

Quando um pequeno acoplamento de superfície $h = 0,01$ é considerado, as fases pN e NSN do *bulk* são trocadas pelas fases *paraesmética* pS e *esmética induzida por superfície* SIS (ver figura 5.8 (b)). O ponto tricrítico transforma-se em um novo ponto crítico. À medida que esse acoplamento de superfície cresce, somente as fases esmética e paraesmética estão presentes, separadas por uma linha de transição de primeira ordem que termina num ponto crítico (ver figura 5.8 (c)).

Muitos outros trabalhos analisam os efeitos de campo e superfície sobre a ordem líquido-cristalina [212]. Em 1992, Geer e colaboradores [213] mostraram uma dependência não usual da temperatura com a espessura de filmes líquido-cristalinos livremente suspensos. Os autores utilizaram o composto *75OBC* (*n-heptyl-4'-n-pentyloxybiphenyl-4-carboxylate*), que exibe uma transição entre as fases esmética A e hexática B numa temperatura próxima a $65^\circ C$. Em filmes livremente suspensos, o forte ancoramento superficial na interface vapor-filme induz transições $SmA - HexB$, que ocorrem em temperaturas diferentes no interior e na superfície do filme. Para o *75OBC*, há pelo menos três transições $SmA - HexB$: nas camadas superficiais, nas camadas intermediárias adjacentes à superfície e nas camadas internas do filme.

Figura 5.9: Temperatura de transição $SmA - HexB$ para o interior do filme em função do número de camadas. Aqui foi utilizado o composto 75OCB.



Fonte: Geer, 1992 [213]

A figura 5.9 mostra a temperatura de transição das camadas internas em função do número de camadas. Note que, para filmes relativamente espessos ($N > 20$), a temperatura de transição cresce gradualmente em decorrência da redução dos efeitos de tamanho finito. Contudo, abaixo de uma espessura mínima ($N \approx 15$), os efeitos de superfície predominam e aumentam drasticamente as temperaturas de transição. Assim, há uma dependência não-monotônica da transição $SmA - HexB$ com a espessura do filme livremente suspenso.

Dessa forma, as transições de superfície em cristais líquidos e, especialmente em filmes livremente suspensos, mostram uma rica fenomenologia tais como o surgimento de uma fase esmética induzida pela superfície e uma dependência não usual da espessura do filme com a temperatura de transição. Mais recentemente, uma nova família de transições de fase foram descobertas em filmes esméticos A. Essa transição consiste em uma redução espontânea, camada por camada do filme quando a temperatura aumenta lentamente a partir da temperatura de transição do *bulk*. Tal transição é conhecida como *Transição por redução de camadas* e será tratada em detalhes no próximo capítulo.

A seguir, apresentamos o nosso estudo sobre a transição $SmA - N$ que ocorre no centro de um filme esmético livremente suspenso. Nesse estudo utilizamos o modelo de McMillan-Mirantsev, descrito anteriormente, para analisar os efeitos do ancoramento superficial nos perfis dos parâmetros de ordem nemático e esmético, além de estudar esses efeitos no diagrama de fase do sistema.

5.4 Diagrama de Fases de Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos: mudança do comportamento tricrítico para um ponto crítico terminal.

Como vimos, os efeitos de superfície na interface influenciam fortemente o comportamento das transições de fase em cristais líquidos. Usualmente, a tensão superficial representa o acoplamento efetivo entre as camadas esméticas e o gás ao seu redor. Essa tensão reduz as flutuações na ordem esmética e fornece a bem conhecida característica de ordem de quase longo alcance com flutuações divergindo logaritmicamente [201, 214].

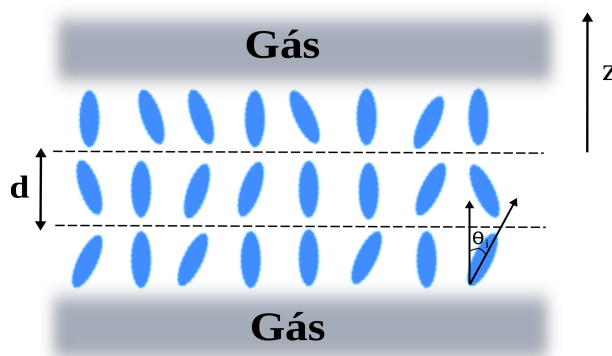
Nesse trabalho, nós estudamos a transição de fase $SmA - N$ que ocorre no centro de um filme esmético livremente suspenso. Devido ao ancoramento na interface filme-gás, o filme é mais ordenado na superfície. A aproximação usual de campo médio do modelo de McMillan prevê que a transição $SmA - N$ no *bulk* pode ser contínua ou descontínua, dependendo basicamente da geometria do composto molecular. Esses dois regimes são separados por um ponto tricrítico (ver diagrama de fase de McMillan na figura 5.2). Aqui nós mostramos que uma ordem orientacional adicional, imposta pelo ancoramento superficial, estabiliza as fases esmética induzida pela superfície ($si - SmA$) e nemática (N). Isso leva a um colapso do ponto tricrítico e ao surgimento de um ponto crítico terminal (*critical end point*).

Os resultados aqui apresentados foram publicados no periódico *Physical Review E*, em 2011 [215]. Esse artigo está disponível na íntegra no anexo C.

5.4.1 Nosso Modelo e Formalismo

Os filmes esméticos livremente suspensos, inicialmente observados em cristais líquidos liotrópicos, são definidos como camadas líquidas bidimensionais que tendem a manter um espaçamento bem definido e que estão envoltas por um ambiente gasoso. Assim, o nosso sistema pode ser descrito como uma pilha de N camadas bidimensionais com normal ao longo do eixo z , conforme mostrado na figura 5.10.

Figura 5.10: Esquema representativo de um filme esmético livremente suspenso. Aqui d é a espessura das camadas esméticas.



Fonte: Autora, 2011.

Como previsto pelo modelo de McMillan-Mirantsev³, cada camada possui seus próprios parâmetros de ordem nemático s_N e esmético σ_N . O potencial efetivo sentido por uma molécula no interior de uma camada localizada em z_i e orientada com um ângulo azimutal θ_i , pode ser escrito como:

$$V(z_i, \theta_i) = -V_0 \left[\bar{s}_i + \alpha \bar{\sigma}_i \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \right] P_2(\cos \theta_i), \quad (5.22)$$

onde V_0 é uma energia típica de interação que determina a escala da temperatura de transição nemático-isotrópico na amostra. $P_2(\cos \theta_i)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem. α é um parâmetro geométrico definido como $\alpha = 2e^{-(\pi r_0/d)^2}$, onde r_0 é o comprimento da parte rígida da molécula calamítica e d é a espessura da camada. De fato, o parâmetro α pode ser diretamente relacionado ao comprimento da cadeia alquila em diferentes compostos de uma série homogênea.

Nessa aproximação, o potencial é escrito em termos das médias dos parâmetros de ordem nemático $\bar{s}_i$ e esmético $\bar{\sigma}_i$ sobre a i -ésima camada e as duas camadas vizinhas. Como nas referências [68] e [216], nas camadas mais externas do filme, os efeitos do ancoramento e do volume excluído são efetivamente representados por um campo de superfície de orientação homeotrópica, cuja amplitude é dada por W_0 . Dessa forma, podemos afirmar que o parâmetro W_0 corresponde à força do ancoramento superficial, que é considerada de curto alcance. Em particular, W_0 acopla com o parâmetro de ordem orientacional e representa o alinhamento homeotrópico, induzido pela superfície, no vetor diretor $\vec{n}$.

Para as camadas externas o potencial para um molécula é semelhante a equação 5.22, mas a média dos parâmetros de ordem deve incluir o termo de ancoramento superficial. Logo, os parâmetros de ordem para a primeira e última camadas esméticas são, respectivamente:

$$\bar{s}_1 = \frac{s_1 + s_2 + 3W_0}{3} \quad \text{e} \quad \bar{\sigma}_1 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{3}. \quad (5.23)$$

$$\bar{s}_N = \frac{s_N + s_{N-1} + 3W_0}{3} \quad \text{e} \quad \bar{\sigma}_N = \frac{\sigma_N + \sigma_{N-1}}{3}. \quad (5.24)$$

Como descrito anteriormente, os parâmetros s_i e σ_i devem satisfazer às seguintes equações de autoconsistência:

$$s_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_i \quad \text{e} \quad \sigma_i = \left\langle P_2(\cos \theta_i) \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \right\rangle_i, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.25)$$

Foram realizadas médias termodinâmicas a partir da função de distribuição da i -ésima camada esmética,

$$f_i(z_i, \theta_i) \propto \exp \left[-\frac{V_i}{k_B T} \right], \quad (5.26)$$

³Alguns autores descrevem esse modelo como sendo uma versão discreta do modelo de McMillan que inclui o ancoramento da interface cristal líquido-gás.

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Nos casos para os quais as equações autoconsistentes fornecem múltiplas soluções para os perfis do parâmetro de ordem (próximo a transições de primeira ordem), a solução termodinamicamente estável corresponde ao mínimo global da energia livre de Helmholtz, definida nas equações 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21.

5.4.2 Resultados

Esse modelo prevê um diagrama de fases nas camadas centrais semelhante ao de McMillan quando a espessura do filme é muito maior do que o comprimento de penetração superficial [91]. Entretanto, devido à forte influência do ordenamento superficial, o comportamento é bem diferente em filmes finos como veremos a seguir. Vale ressaltar que toda a análise realizada aqui leva em conta os dados no centro de um filme esmético livremente suspenso.

Em nossas investigações reportamos a dependência com a temperatura dos parâmetros de ordem nemático s e esmético σ na camada central para uma série de valores do parâmetro α e filmes de diferentes espessuras. Além disso, o diagrama de fases também é analisado. Em todos os diagramas de fases, a linha sólida representa uma transição de segunda ordem, enquanto a linha pontilhada representa uma transição descontínua ou de primeira ordem⁴.

- $N = 101$ camadas

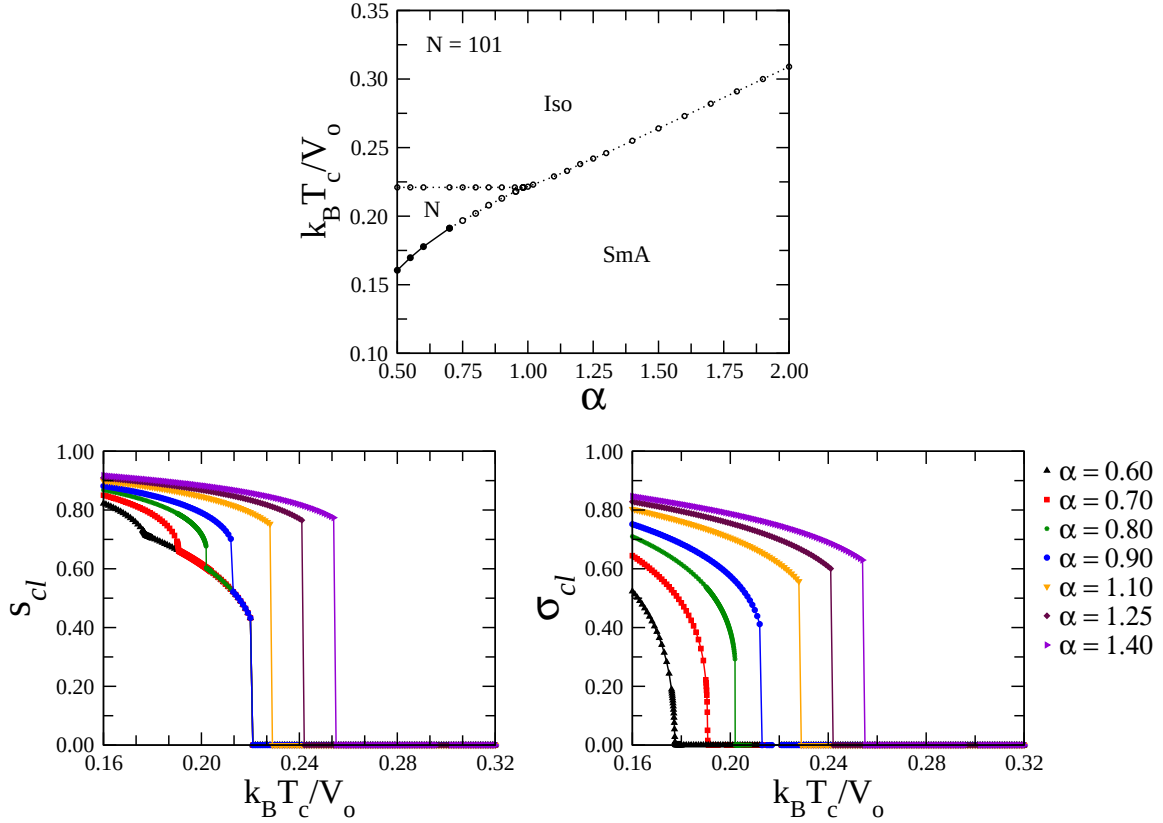
Para filmes espessos, é observada uma sequência de transições similares às previstas pela teoria de McMillan para amostras no *bulk*. Esse comportamento para um filme esmético livremente suspenso com $N = 101$ pode ser observado na figura 5.11. Na parte superior dessa figura, temos o diagrama de fases (T versus α). Os parâmetros de ordem orientacional (s_{cl}) e esmético (σ_{cl}) no centro do filme em função da temperatura são mostrados na parte inferior da figura, à esquerda e à direita, respectivamente. Foram considerados diferentes valores do parâmetro α .

Como pode ser observado, para pequenos valores do parâmetro α ($\alpha = 0,60$, por exemplo), o parâmetro de ordem esmético decai continuamente, enquanto que o parâmetro de ordem nemático possui um valor finito. Tal comportamento caracteriza uma transição esmético-nemático de segunda ordem nesse regime de α , como mostrado na linha sólida do diagrama de fase. Em temperaturas mais elevadas, o parâmetro de ordem nemático exibe uma descontinuidade na transição nemático-isotrópico. Na prática, a transição para a fase nemática leva a uma redução ou ruptura do filme, uma vez que filmes nemáticos livremente suspensos são instáveis.

Para $\alpha > 0,70$ ($\alpha = 0,80$, por exemplo), o parâmetro de ordem esmético desenvolve uma descontinuidade na transição, resultando também num salto do parâmetro de ordem

⁴Uma breve revisão sobre as principais diferenças entre as transições contínuas e descontínuas é feita no apêndice A.

Figura 5.11: Na parte superior temos o diagrama de fase T versus α para um filme esmético livremente suspenso com $N = 101$. A linha sólida representa uma transição de segunda ordem, enquanto que a linha pontilhada representa uma transição de primeira ordem. Na parte inferior temos os parâmetros de ordem nemático (à esquerda) e esmético (à direita) no centro do filme em função da temperatura para diferentes valores de α .



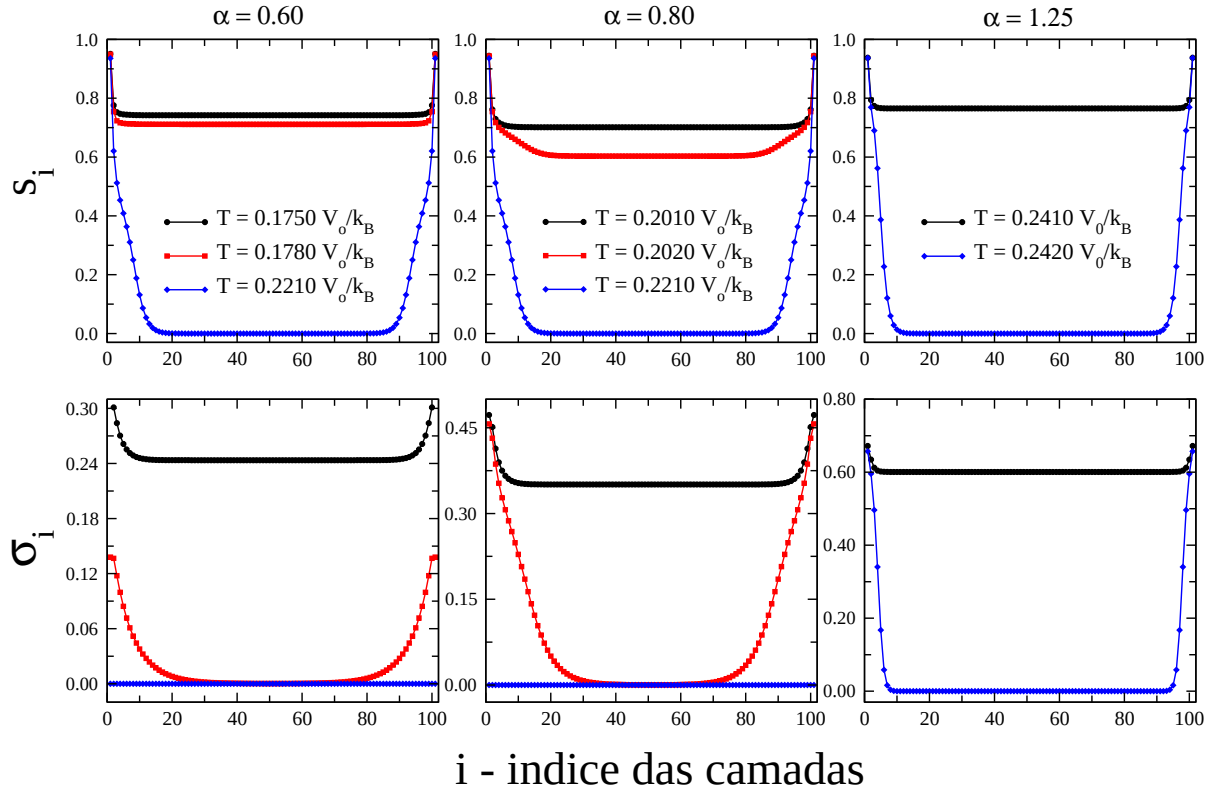
Fonte: Autora, 2011 [215]

nemático para um valor menor, mas finito. Esse cenário corresponde a transição esmético-nemático de primeira ordem (ver no diagrama de fase). Em seguida, para temperaturas maiores a transição nemático-isotrópico é observada. Para $\alpha > 1,00$, apenas a transição esmético-isotrópica é observada. Note que essa última transição é de primeira ordem, conforme indica as descontinuidades nos parâmetros s e σ .

Na figura 5.12 temos os perfis dos parâmetros de ordem para diferentes valores de temperatura e do parâmetro α : $\alpha = 0,60$, $\alpha = 0,80$ e $\alpha = 1,25$. Observe que para $\alpha = 0,60$ e baixa temperatura, os dois parâmetros de ordem são finitos em toda a extensão do filme, caracterizando uma fase esmética bem definida (linha preta/círculo) com o centro do filme sendo menos ordenado do que a superfície. Variando continuamente a temperatura de $T = 0,1750V_o/k_B$ para $T = 0,1780V_o/k_B$ (não mostrado), o parâmetro de ordem esmético no centro do filme decai continuamente a zero, enquanto o parâmetro de ordem nemático tem um valor menor, mas ainda finito. Em temperaturas mais elevadas, os parâmetros de ordem σ e s são nulos no centro do filme, embora o parâmetro nemático seja finito nas camadas mais externas.

Para $\alpha = 0,80$ verifica-se um comportamento similar, exceto pelo fato de que a tran-

Figura 5.12: Perfis dos parâmetros de ordem nemático (primeira linha) e esmético (linha inferior) para diferentes valores de temperatura. Aqui $N = 101$. Diferentes valores do parâmetro α também foram considerados: na coluna a esquerda $\alpha = 0,60$, ao centro $\alpha = 0,80$ e à direita $\alpha = 1,25$.



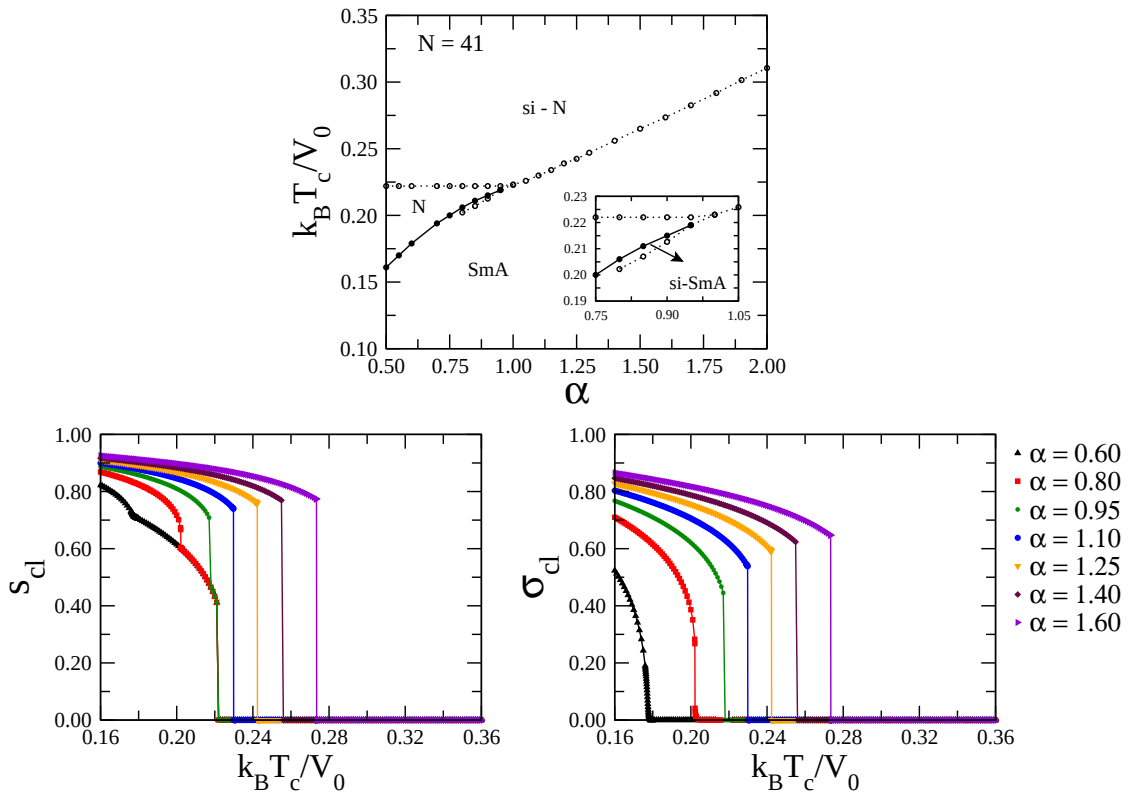
Fonte: Autora, 2011 [215]

sição entre as fases esmética e nemática é uma transição de primeira ordem. Para $\alpha = 1.25$, por exemplo, há apenas a transição esmético-isotrópico de primeira ordem. Vale salientar que para $\alpha = 0,60$ e $\alpha = 0,80$ a transição $N - Iso$ ocorre na mesma temperatura (cerca de $T = 0,2210V_o/k_B$), o que demonstra que essa transição parece não depender do parâmetro α .

- $N = 41$ camadas

O diagrama de fase para um filme com $N = 41$ é mostrado na figura 5.13. Além disso, temos na mesma figura a dependência dos parâmetros de ordem nemático e esmético no centro do filme para diferentes valores do parâmetro α .

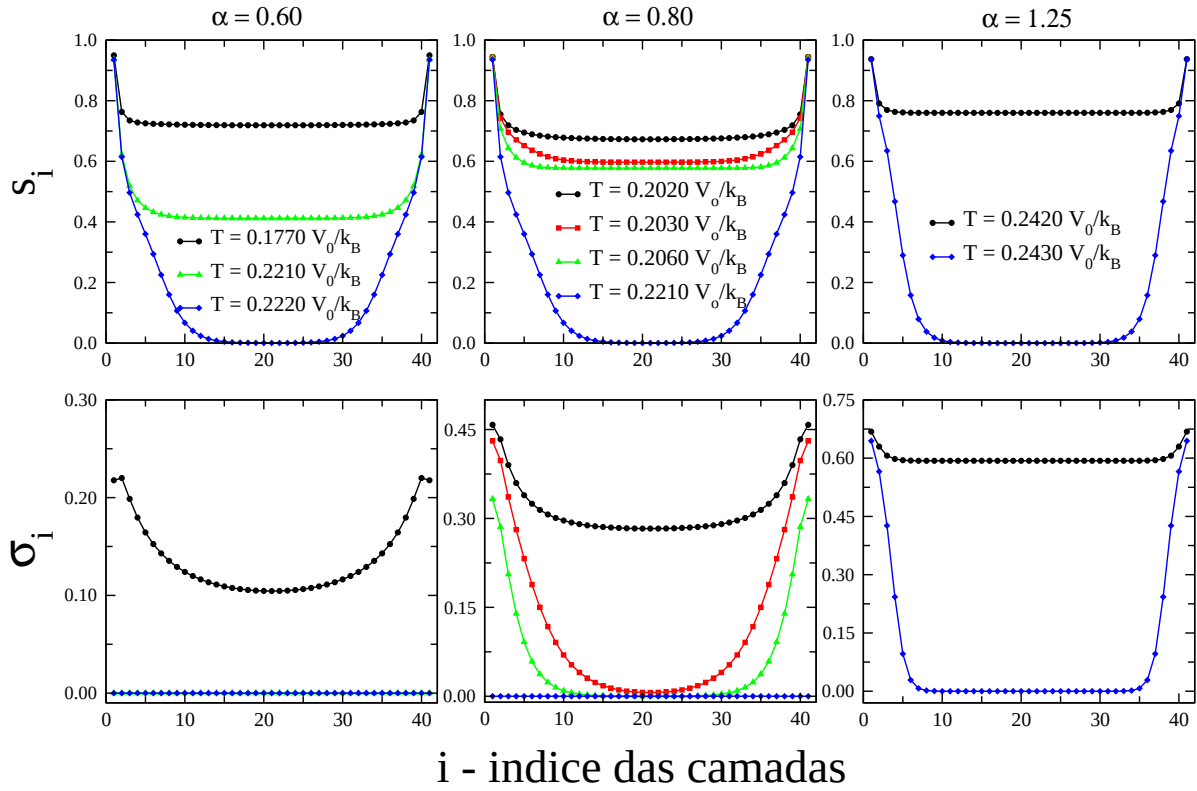
Figura 5.13: Na parte superior temos o diagrama de fase T versus α para um filme esmético livremente suspenso com $N = 41$. A linha sólida representa uma transição de segunda ordem, enquanto que a linha pontilhada representa uma transição de primeira ordem. Na parte inferior temos os parâmetros de ordem nemático (à esquerda) e esmético (à direita), no centro do filme, em função da temperatura para diferentes valores de α .



Fonte: Autora, 2011 [215]

Como podemos ver o comportamento é semelhante ao filme analisado anteriormente com a transição $N - Iso$ sendo independente do parâmetro α . No regime de pequenos valores de α , temos uma transição $SmA - N$ de segunda ordem e no regime de elevados valores do parâmetro geométrico, temos uma transição $SmA - Iso$ de primeira ordem. Entretanto, para valores intermediários de α , como $\alpha = 0,80$, por exemplo, o parâmetro de ordem esmético exibe um valor residual. Tal fato caracteriza a existência de uma nova fase, denominada de *fase esmética induzida pela superfície*, *si-SmA*. Assim, temos uma transição $SmA - si-SmA$ antes da transição para a fase nemática, diferente do que é observado no diagrama de fases obtido pelo modelo de McMillan. Como veremos a seguir, tal comportamento é mais evidente em filmes mais finos.

Figura 5.14: Perfis dos parâmetros de ordem nemático (primeira linha) e esmético (linha inferior) para diferentes valores de temperatura. Aqui $N = 41$. Diferentes valores do parâmetro α também foram considerados: na coluna a esquerda $\alpha = 0,60$, ao centro $\alpha = 0,80$ e à direita $\alpha = 1,25$.



Fonte: Autora, 2011 [215]

A seguir, analisamos os perfis dos parâmetros de ordem para um filme com $N = 41$ (ver figura 5.14). Note que para $\alpha = 0,60$, em $T = 0,1770V_0/k_B$ temos s e σ não nulos no centro do filme e, portanto, uma fase esmética (linha preta/círculo). O comportamento é similar ao observado em um filme com 101 camadas, ou seja, há uma transição $Sm - N$ contínua ($T = 0,2210V_0/k_B$ - linha verde/triângulo). Em seguida, há uma transição nemático-isotrópico de primeira ordem (linha azul/diamante), onde o parâmetro de ordem nemático também se anula no centro do filme.

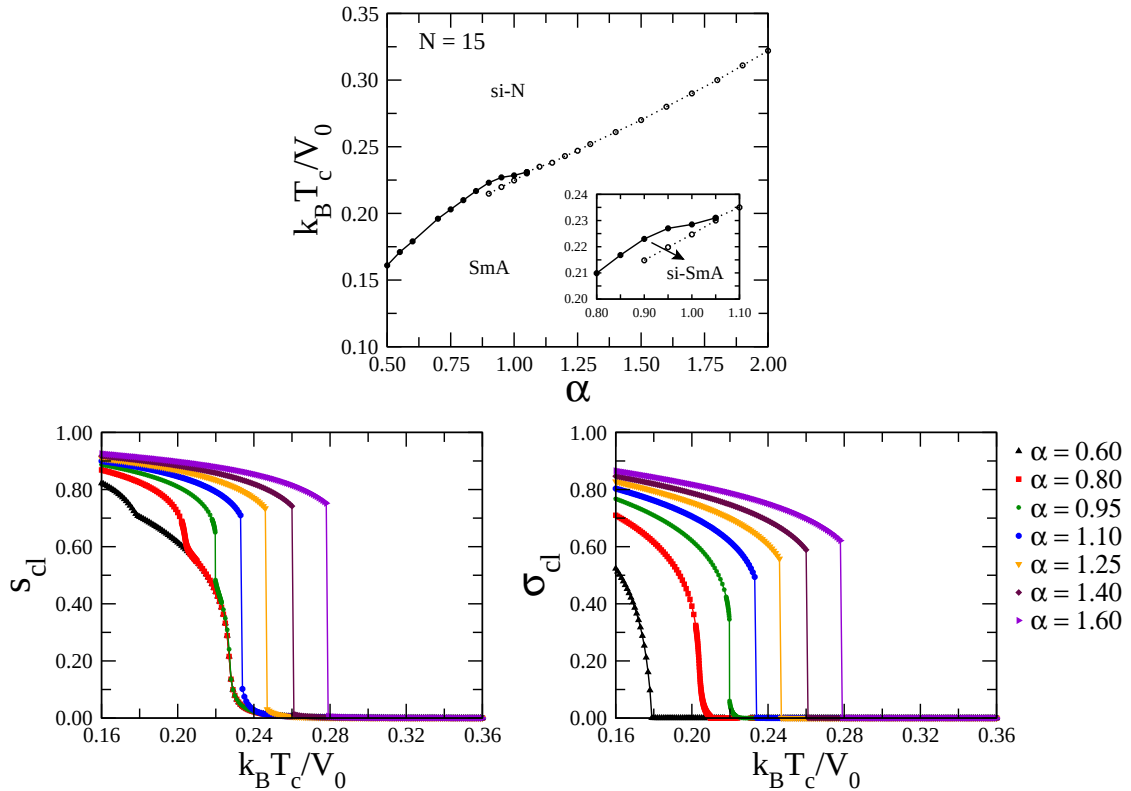
Para, $\alpha = 0,80$, notamos que inicialmente a fase esmética é bem definida ($T = 0,2020V_0/k_B$ linha preta/círculo) com s e σ não nulos no centro do filme. Para uma temperatura ligeiramente superior ($T = 0,2030V_0/k_B$ linha vermelha/quadrado) há uma redução nos parâmetros de ordem. Apesar de bem menor, o parâmetro de ordem esmético possui um valor residual no centro do filme. A essa fase denominamos de fase esmética induzida pela superfície (*si-SmA*). A transição $SmA - si-SmA$ é, portanto, de primeira ordem. Em seguida, temos a transição $si-SmA - N$ (linha verde/triângulo), onde o parâmetro σ se anula no centro do filme, mas s ainda tem valor finito. Em temperaturas mais elevadas temos a transição $N - Iso$, quando os dois parâmetros de ordem se anulam.

Novamente, para valores elevados do parâmetro α ($\alpha = 1,25$, por exemplo) temos apenas a transição $SmA - Iso$, que é de primeira ordem como mostrado na última coluna da figura 5.14.

- $N = 15$ camadas

Na figura 5.15, temos o diagrama de fase e os parâmetros de ordem em função da temperatura no centro de um filme mais fino ($N = 15$). Lembrando novamente que a linha sólida representa uma transição de segunda ordem, enquanto que a linha pontilhada representa uma transição de primeira ordem. Observe que, mesmo para $\alpha = 0,80$, a

Figura 5.15: Na parte superior temos o diagrama de fase T versus α para um filme esmético livremente suspenso com $N = 15$. A linha sólida representa uma transição de segunda ordem, enquanto que a linha pontilhada representa uma transição de primeira ordem. Na parte inferior temos os parâmetros de ordem nemático (à esquerda) e esmético (à direita) no centro do filme em função da temperatura para diferentes valores de α .



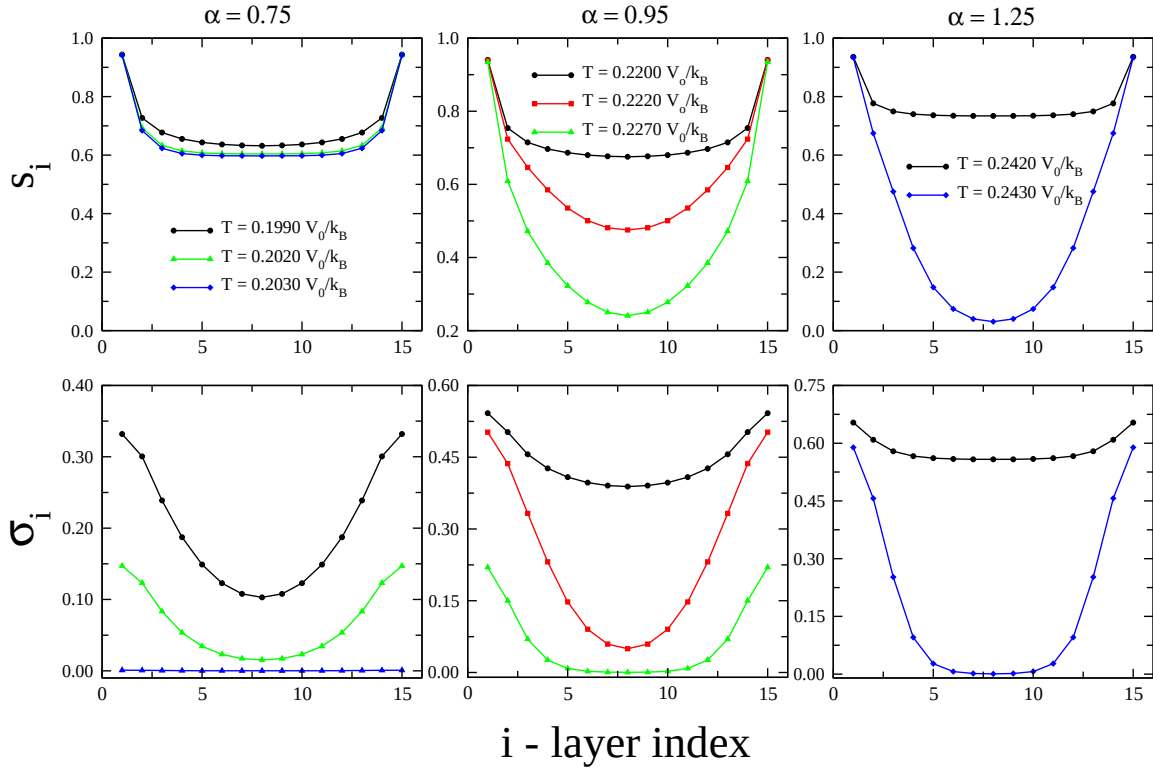
Fonte: Autora, 2011 [215]

transição $SmA - N$ ainda é contínua ao contrário do que prevê a teoria de McMillan para amostras no *bulk*⁵. Por outro lado, para $\alpha = 0,95$, há um salto no parâmetro de ordem esmético, embora um valor residual persista, indicando uma fase esmética induzida pela superfície *si-SmA*. A transição $SmA - si-SmA$ é uma transição de primeira ordem como pode ser observado a partir da curva verde/círculo na figura 5.15.

Para valores ainda maiores de α ($\alpha = 1,10$ e $\alpha = 1,25$, por exemplo), nota-se um valor residual também do parâmetro de ordem nemático, caracterizando uma fase denominada de *fase nemática induzida pela superfície, si-N*. Em temperaturas mais elevadas,

⁵A teoria de McMillan prevê um ponto tricrítico em $\alpha = 0,70$ para amostras no *bulk*.

Figura 5.16: Perfis dos parâmetros de ordem nemático (primeira linha) e esmético (linha inferior) para diferentes valores de temperatura. Aqui $N = 15$. Diferentes valores do parâmetro α também foram considerados: na coluna a esquerda $\alpha = 0,75$, ao centro $\alpha = 0,95$ e à direita $\alpha = 1,25$.



Fonte: Autora, 2011 [215]

o parâmetro de ordem nemático diminui lentamente, sinalizando a ausência da transição nemático-isotrópico. O forte ancoramento superficial é responsável por essa ordem residual no centro do filme. Por fim, para valores elevados do parâmetro α , o parâmetro σ vai a zero bruscamente, enquanto o parâmetro s mantém sempre um valor residual, ou seja, temos uma transição de primeira ordem da fase esmética para a fase $si-N$.

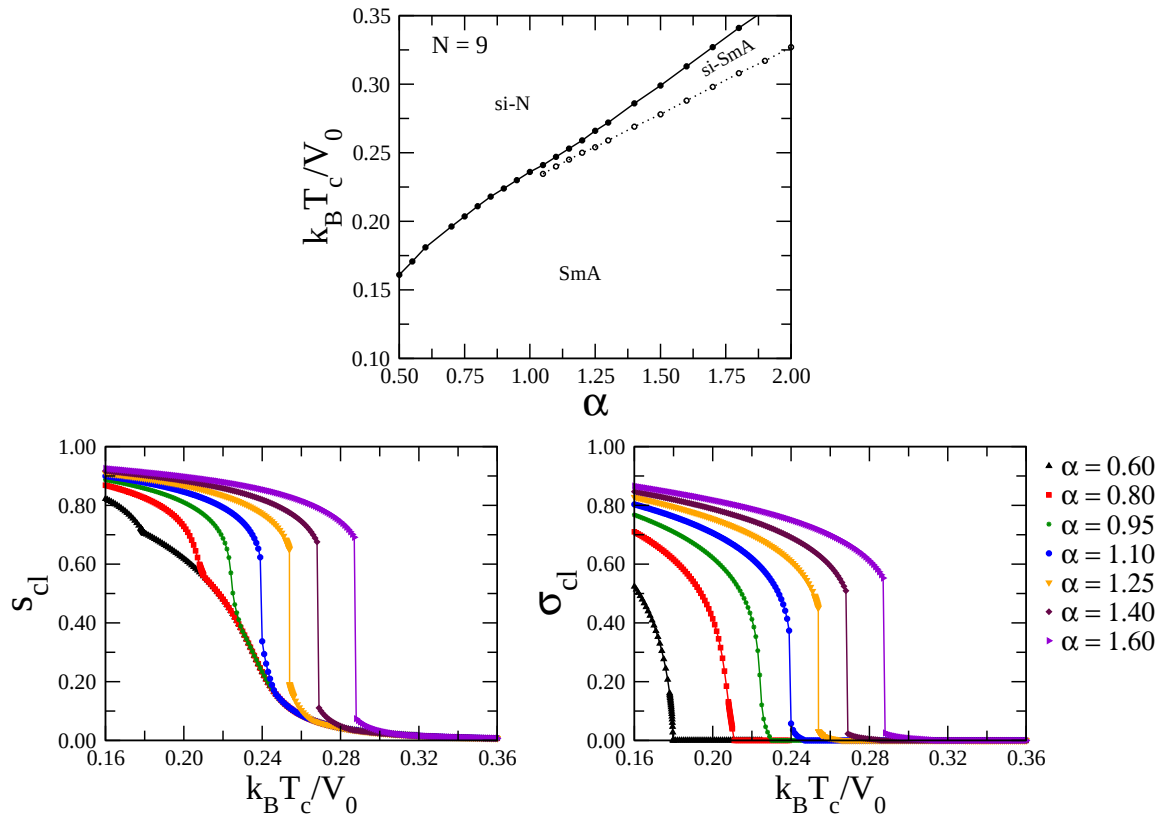
Os perfis dos parâmetros de ordem para um filme com $N = 15$ são mostrados na figura 5.16. Como podemos observar, para valores pequenos de α , como mostrado na primeira coluna da figura 5.16 ($\alpha = 0,75$), tem-se apenas uma transição contínua da fase esmética-A para uma fase nemática induzida pela superfície ($si-N$), onde sempre há um valor residual de s e σ vai continuamente a zero na temperatura de transição.

Para $\alpha = 0,95$ (coluna do meio), inicialmente há uma transição para a fase $si-SmA$, como mostrado pela linha vermelha/quadrado. Aqui, σ tem um valor pequeno, mas finito no centro do filme. Em seguida, temos a transição $si-SmA - si-N$ (linha verde/triângulo), com $\sigma = 0$ e $s \neq 0$ nas camadas internas. No regime de elevados valores de α (ilustrado por $\alpha = 1,25$), temos apenas a transição $SmA - si-N$. Uma mudança brusca no comportamento dos parâmetros s e σ ocorre em $T = 0,2430V_0/k_B$, conforme mostra a terceira coluna da figura 5.16. Portanto, trata-se de uma transição de primeira ordem. Veja ainda que, embora decresça rapidamente, sempre temos um valor residual para o parâmetro s . Uma ordem nemática residual deve persistir mesmo em filmes mais espessos, mas é muito pequena no centro do filme para ser notado na escala mostrada.

- $N = 9$ camadas

Na figura 5.17, temos os parâmetros de ordem e o diagrama de fases para um filme esmético livremente suspenso com $N = 9$. Nesse caso, não há transição de primeira ordem direta entre as fases esmética e nemática induzida pela superfície. Para pequenos valores de α temos uma transição $SmA - si-N$ contínua, evidenciada na dependência dos parâmetros de ordem com a temperatura (ver $\alpha = 0,80$ ou $\alpha = 0,95$, por exemplo). Há sempre uma fase esmética induzida pela superfície ($si-SmA$) intermediária para $\alpha \gtrsim 1,05$.

Figura 5.17: Na parte superior temos o diagrama de fase T versus α para um filme esmético livremente suspenso com $N = 9$. A linha sólida representa uma transição de segunda ordem, enquanto que a linha pontilhada representa uma transição de primeira ordem. Na parte inferior temos os parâmetros de ordem nemático (à esquerda) e esmético (à direita) no centro do filme em função da temperatura para diferentes valores de α .

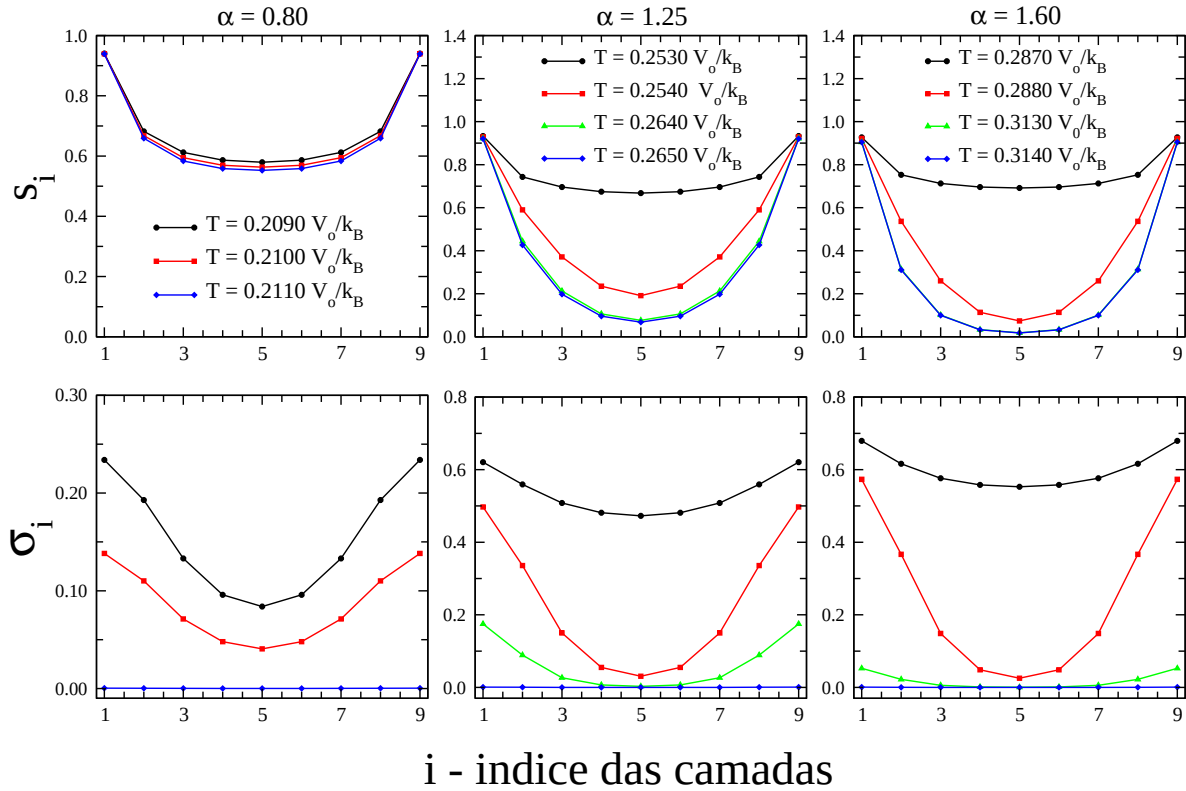


Fonte: Autora, 2011 [215]

Além disso, o parâmetro de ordem nemático, no limite de altas temperaturas e pequenos valores de α , sempre possui um valor residual, caracterizando uma fase nemática induzida pela superfície.

Tal comportamento é comprovado com a análise dos perfis dos parâmetros de ordem, mostrados na figura 5.18. Na coluna a esquerda temos $\alpha = 0,80$. Note que há uma

Figura 5.18: Perfis dos parâmetros de ordem nemático (primeira linha) e esmético (linha inferior) para diferentes valores de temperatura. Aqui $N = 9$. Diferentes valores do parâmetro α também foram considerados: na coluna a esquerda $\alpha = 0,80$, ao centro $\alpha = 1,25$ e à direita $\alpha = 1,60$.



Fonte: Autora, 2011 [215]

pequena variação do parâmetro s , enquanto o parâmetro σ vai continuamente a zero. Nesse caso, temos uma transição contínua entre as fases SmA e $si-N$.

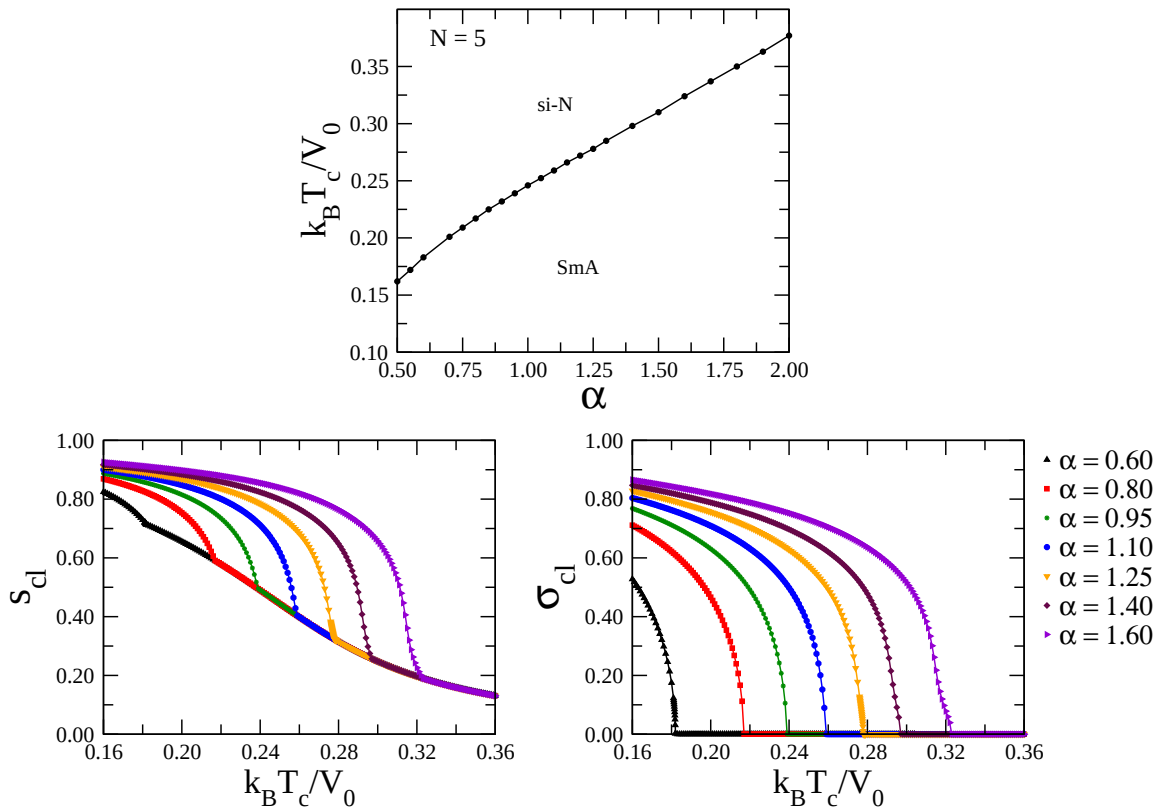
Tanto para $\alpha = 1,25$ (coluna central) quanto para $\alpha = 1,60$ (coluna a direita), há uma transição de primeira ordem intermediária entre as fases SmA e $si-SmA$. A temperatura dessa transição cresce com o parâmetro α . No primeiro caso, em $\alpha = 1,25$ a temperatura da transição é $T_{SmA-si-SmA} = 0,2540V_0/k_B$ e para $\alpha = 1,60$, $T_{SmA-si-SmA} = 0,2880V_0/k_B$.

Após a transição $SmA-si-SmA$, temos novamente uma transição contínua para a fase nemática induzida pela superfície $si-N$. Nesse caso, o parâmetro de ordem esmético vai continuamente a zero, enquanto o parâmetro nemático possui um valor finito, decaindo muito lentamente. Tal fato pode ser observado no perfil do parâmetro s para $\alpha = 1,60$. Note que há uma superposição das curvas que representam s para $T = 0,3130V_0/k_B$ (curva verde/triângulo) e $T = 0,3131V_0/k_B$ (curva azul/diamante). Nessa mesma faixa de temperatura, o parâmetro esmético se anula ao longo do filme, indicando o desaparecimento de qualquer ordem esmética.

- $N = 5$ camadas

Finalmente, para filmes esméticos livremente suspensos muito finos (ver figura 5.19 para um filme com $N = 5$), somente a transição contínua da fase esmética para a fase nemática induzida pela superfície é observada. Essa transição é facilmente observada nos gráficos dos parâmetros de ordem em função da temperatura. Percebe-se que σ vai continuamente a zero na temperatura de transição, enquanto existe sempre um valor residual para o parâmetro nemático s .

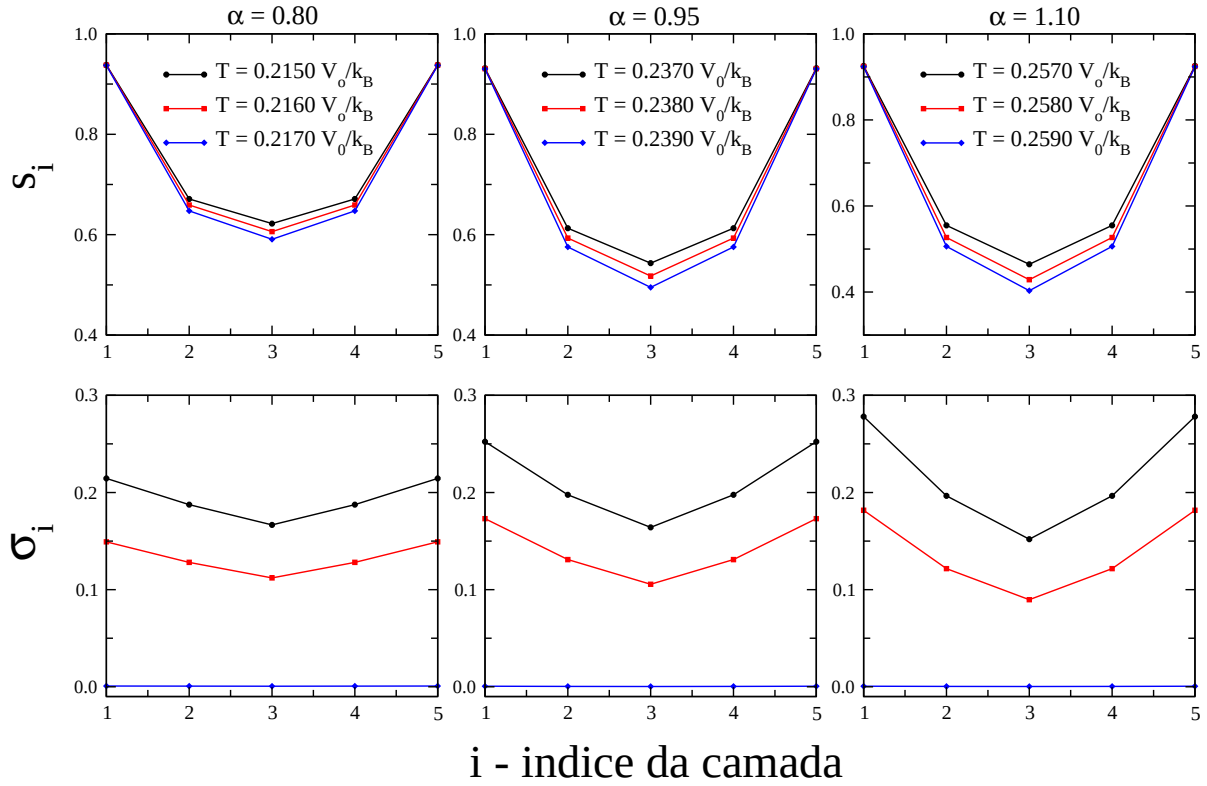
Figura 5.19: Na parte superior temos o diagrama de fase T versus α para um filme esmético livremente suspensos com $N = 5$. A linha sólida representa uma transição de segunda ordem. Na parte inferior temos os parâmetros de ordem nemático (à esquerda) e esmético (à direita) no centro do filme em função da temperatura para diferentes valores de α .



Fonte: Autora, 2011 [215]

Os perfis dos parâmetros de ordem, figura 5.20, mostram a lenta queda do parâmetro s , independente do valor de α . Por outro lado, o parâmetro de ordem esmético, no limite de temperaturas elevadas, se anula ao longo de todo o filme. Como nos casos anteriores, percebe-se que as camadas mais externas são mais ordenadas do que o centro do filme, devido aos efeitos de superfície.

Figura 5.20: Perfis dos parâmetros de ordem nemático (primeira linha) e esmético (linha inferior) para diferentes valores de temperatura. Aqui $N = 5$. Diferentes valores do parâmetro α também foram considerados: na coluna a esquerda $\alpha = 0,80$, ao centro $\alpha = 0,95$ e à direita $\alpha = 1,10$.



Fonte: Autora, 2011 [215]

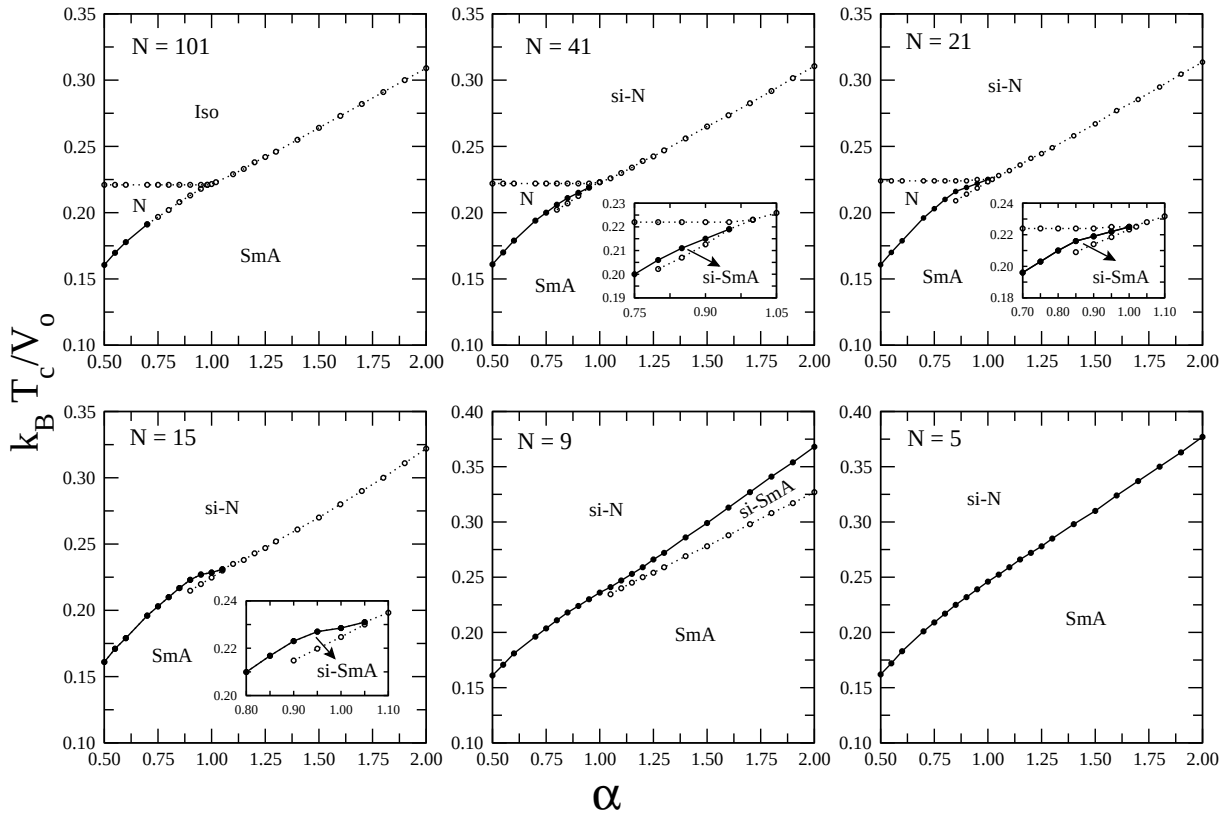
Toda a discussão feita até aqui pode ser resumida analisando a evolução do diagrama de fase em função do número de camadas ou da espessura do filme esmético. Essa evolução é mostrada na figura 5.21.

Para filmes mais espessos ($N = 101$ camadas), o diagrama de fases é completamente similar ao diagrama de um volume, conforme previsto pela teoria de McMillan (ver figura 5.2). Entretanto, para filmes livremente suspensos um pouco mais finos ($N = 41$ ou $N = 21$, por exemplo), há uma considerável mudança em relação ao ponto tricrítico que delimita as transições de segunda e primeira ordem do *bulk*. Em particular, nesses filmes, o ponto tricrítico se divide em:

- um ponto crítico, que corresponde ao final da linha de coexistência entre as fases esmética SmA e esmética induzida pela superfície $si-SmA$;
- um ponto crítico terminal⁶ (*critical end point*), no qual a linha de transição de fase de 2ª ordem (linha sólida na figura 5.21), entre as fases SmA e $si-SmA$, encontra a linha de coexistência entre as fases SmA , $si-SmA$ e $si-N$;

⁶O ponto crítico terminal é um ponto num diagrama de fase, no qual uma linha de segunda ordem termina numa linha de primeira ordem que continua em uma região ordenada, terminando num ponto crítico, semelhante ao ponto crítico da transição líquido-gás [217].

Figura 5.21: Diagramas de fase, T versus α , para filmes de diferentes espessuras: $N = 101$, $N = 41$, $N = 21$, $N = 15$, $N = 9$ e $N = 5$ camadas. As linhas sólidas e pontilhadas representam transições de segunda e primeira ordem, respectivamente.



Fonte: Autora, 2011 [215]

O surgimento de pontos críticos terminais tem sido observado em outros cenários físicos, tais como misturas de fluidos [218], fenômenos de umidecimento [219], sistemas desordenados [220], materiais magnéticos [221], metais [222], supercondutores [223], entre outros.

À medida que o filme fica ainda mais fino (ver $N = 15$ camadas), o ponto crítico terminal se move em direção ao ponto triplo (ponto de coexistência entre as fases esmética SmA , nemática N e nemática induzida pela superfície $si-N$). Quando o ponto crítico terminal encontra o ponto triplo, a transição descontínua entre as fases N e $si-N$ desaparece. Nesse caso, a ordem nemática decai lentamente com o acréscimo da temperatura.

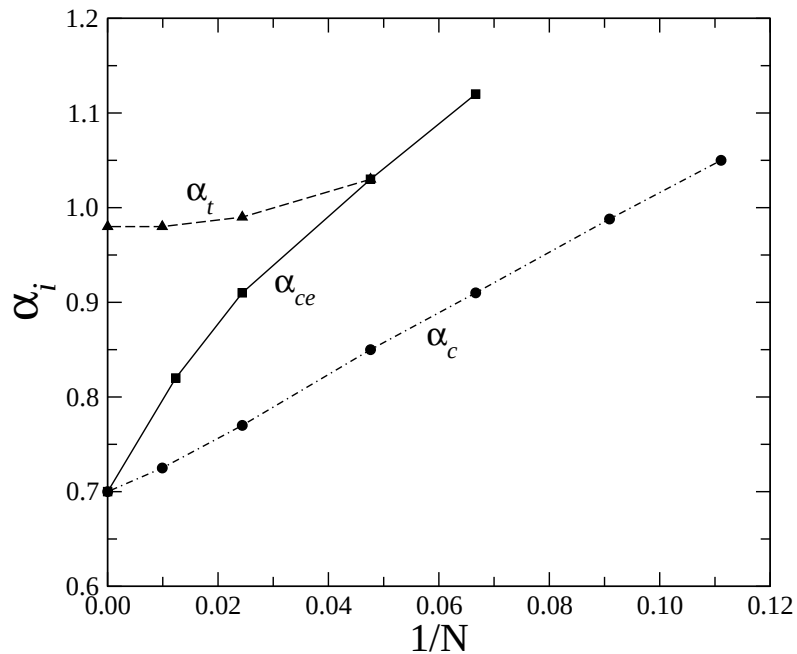
Em filmes finos, como $N = 9$ camadas, por exemplo, as linhas de transição de segunda e primeira ordem não se encontram. O diagrama de fase, nesse caso, tem apenas um único ponto crítico no final da linha de coexistência entre as fases SmA (esmética) e $siSmA$ (esmética induzida pela superfície). Por fim, para filmes muito finos, somente a transição $SmA - siN$ persiste, como exemplificado com um filme de apenas $N = 5$ camadas no último quadro da figura 5.21.

Dessa forma, o diagrama de fases para filmes esméticos livremente suspensos pode ter até três pontos especiais: um ponto triplo, um ponto crítico e um ponto crítico terminal. Com o acréscimo da espessura do filme, os dois últimos pontos (ponto crítico e ponto

crítico terminal) se unem, formando um ponto tricrítico. Por outro lado, todos eles desaparecem no limite de filmes muito finos devido aos efeitos da ordem orientacional da superfície.

A seguir, na figura 5.22, temos a dependência com a espessura do filme do valor do parâmetro geométrico α para cada um desses pontos especiais. Para filmes bem espessos ($1/N \rightarrow 0$), os dois pontos especiais α_c e α_{ce} surgem a partir do ponto tricrítico do *bulk*. Com o decréscimo da espessura, o diagrama de fase mostra todos os três pontos especiais, uma vez que todas as quatro possíveis fases podem ser alcançadas (filmes com $N = 41$ camadas, por exemplo).

Figura 5.22: Dependência com a espessura do valor do parâmetro geométrico α no ponto triplo α_t , no ponto crítico terminal α_{ce} e no ponto crítico α_c .



Fonte: Autora, 2011 [215]

Há um regime intermediário, para $15 < N < 21$, no qual o ponto triplo desaparece com a fase nemática. Para $9 < N < 15$, o ponto crítico terminal também está ausente, por causa da divisão entre as linhas de transição de primeira e segunda ordem. Nesse regime de espessura intermediária, somente três fases são estáveis: esmética (*SmA*), esmética e nemática induzidas pela superfície (*si-SmA* e *si-N*).

Por fim, o diagrama de fase não tem ponto especial para $N < 9$ e somente duas fases (esmética e nemática induzida pela superfície) mantêm-se estáveis, sendo sempre contínua a transição entre elas. A espessura do filme na qual ocorre a mudança para cada regime depende da amplitude do ancoramento superficial, mas os aspectos principais reportados aqui geralmente permanecem válidos.

5.5 Conclusões

Em suma, nós fornecemos uma descrição detalhada dos principais aspectos das transições de fase que ocorrem no interior de um filme esmético livremente suspenso. Utilizando uma extensão da teoria, tipo campo médio, de McMillan, também conhecida como Modelo de McMillan-Mirantsev, nós mostramos que as camadas internas de um filme esmético livremente suspenso podem exibir uma sequência de transições de fase, dependente da espessura do filme, em virtude do ancoramento superficial na interface filme/gás.

Em particular, nós vimos que a camada central pode exibir uma transição descontínua de uma fase esmética usual para uma *fase esmética induzida pela superfície*, onde o parâmetro de ordem esmético σ é pequeno, mas não nulo. Essa fase torna-se mais proeminente no regime de espessuras intermediárias. Por outro lado, para filmes muito finos, há somente uma transição contínua direta entre as fases esmética e uma fase onde o parâmetro de ordem nemático s também tem um valor pequeno, mas finito. A essa fase, denominamos de *fase nemática induzida pela superfície*.

Associado ao surgimento da fase esmética induzida pela superfície, surgem três pontos especiais no diagrama de fase desses filmes. O bem conhecido ponto tricrítico, que separa as transições de fase $SmA - N$ contínua e descontínua no *bulk*, divide-se em dois pontos especiais: o ponto crítico e o ponto crítico terminal.

A transição descontínua $SmA - N$ original é fortemente afetada quando a espessura do filme é reduzida. De fato, tal transição divide-se no ponto crítico terminal em uma transição $SmA - si-SmA$ descontínua, seguida por uma transição $si-SmA - si-N$ contínua. Entretanto, quando a espessura do filme esmético se torna muito pequena, a fase esmética induzida pela superfície é suprimida e uma única transição contínua entre as fases SmA e $si-N$ é observada.

É importante ressaltar que os valores do parâmetro de ordem geométrico α aqui utilizados e que está relacionado ao comprimento da parte rígida da molécula, são compatíveis com algumas séries homólogas, tais como nCB (*n-cianobifenil*) e $nPySO_4m$ (*N-alquilpiridínio dodecilsulfato*) [224, 225].

Nossos resultados indicam que os filmes esméticos livremente suspensos são sistemas ideais para a investigação do comportamento do ponto crítico terminal, sem a necessidade de controle de campos externos ou concentração de misturas.

No próximo capítulo, analisaremos a influência dos efeitos de campos externos numa típica transição que ocorre em filmes esméticos livremente suspensos: a transição por redução de camadas.

Transição por Redução de Camadas em Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos

No capítulo 2 mostramos que a ordem orientacional em cristais líquidos é fortemente influenciada pela aplicação de campos externos, principalmente elétricos ou magnéticos (ver seção 2.7). Quando um material líquido-cristalino está na fase nemática, rotações no vetor diretor $\vec{n}$ podem ser causadas por campos relativamente pequenos. De fato, como vimos na seção 1.2, o mecanismo básico de praticamente todo mostrador de cristal líquido (LCD) é a rotação do eixo diretor devido a um campo elétrico externo. Já na fase isotrópica de um material líquido-cristalino, é bem estabelecido que um campo externo é capaz de induzir uma ordem orientacional nemática [226]. Embora os efeitos de campo externo tenham sido bem explorados nas fases nemática e isotrópica, poucos trabalhos se dedicaram ao estudo desses efeitos na fase esmética.

Como vimos no capítulo anterior, uma extensão da teoria de McMillan, proposta por Mirantesev em 1995, dá uma descrição teórica das transições de fase em filmes esméticos A livremente suspensos. O modelo de McMillan-Mirantesev prevê uma sequência de transições por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos, muito semelhante às que são observadas experimentalmente [63].

Nesse capítulo, investigaremos como um campo externo pode influenciar a transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos, com anisotropia dielétrica negativa, mesmo acima da temperatura de transição esmético-isotrópico da amostra. Para isso, inicialmente descreveremos a transição por redução de camadas e faremos uma breve revisão sobre os efeitos de campos externos nesse tipo de transição.

6.1 Transição por Redução de Camadas

As propriedades líquido-cristalinas são fortemente influenciadas por efeitos de superfície e campos externos. Em particular, esses sistemas possuem uma rica fenomenologia que está associada ao ancoramento superficial e também ao acoplamento da ordem orientacional com campos elétricos e magnéticos [1]. Vários fenômenos envolvendo cristais líquidos como, por exemplo, transições de fase, ótica não-linear e dispersões coloidais, são explicados por esses mecanismos.

Já é bem estabelecido na literatura que efeitos de superfície podem estabilizar a ordem esmética de filmes livremente suspensos bem acima da temperatura de transição da amostra [180]. A depender da intensidade do ancoramento, vários fenômenos podem ser observados nesses sistemas. Um exemplo importante de fenômeno induzido por superfície é a transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos. Essa transição consiste basicamente na redução, camada por camada, na espessura do filme quando a temperatura aumenta acima da temperatura de transição da amostra.

Em 1994, Stoebe *et. al.*, [63], observaram, através de dados de calorimetria e refletividade ótica, um fenômeno de derretimento não usual em filmes esméticos acima da temperatura de transição $SmA - Iso$ da amostra. Nesse trabalho, Stoebe e colaboradores utilizaram filmes do composto líquido-cristalino H_mF_nMOPP (5-nalkyl-2-[4-n-(perfluoroalkyl-metheleneoxy)phenyl] piridine), uma série homóloga da pirimidina, parcialmente fluorada. Aqui m e n indicam o número de carbonos na cadeia de hidrocarboneto (fluorocabono).

Esses filmes tinham inicialmente 25 camadas e estavam a uma temperatura inicial de $\approx 85^\circ C$, que corresponde a uma fase SmA . Ao aquecer esses filmes livremente suspensos, foi observada uma redução gradativa na espessura do filme a partir de $88^\circ C$. Assim, a espessura do filme foi reduzida sequencialmente para $N = 25 \rightarrow 15 \rightarrow 11 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ camadas, antes de finalmente romper próximo a $112^\circ C$. De fato, o filme SmA com apenas 2 camadas permaneceu estável em uma temperatura $25K$ acima da temperatura de transição isotrópica. Ainda segundo os autores, as camadas mais internas passam pela transição $SmA - Iso$ e as interações de van der Waals entre as superfícies livres empurram a fase isotrópica para o menisco do filme (região que serve como reservatório do material), enquanto um filme menos espesso se forma. Dessa forma, a redução na espessura do filme se deve ao derretimento das camadas centrais do filme. O fato do filme não romper durante a transição é verdadeiramente notável.

Além de ocorrer de forma discreta, a transição por redução de camadas parece obedecer a uma lei de potência, dada por:

$$L(t) = L_0 t^{-\nu}, \quad (6.1)$$

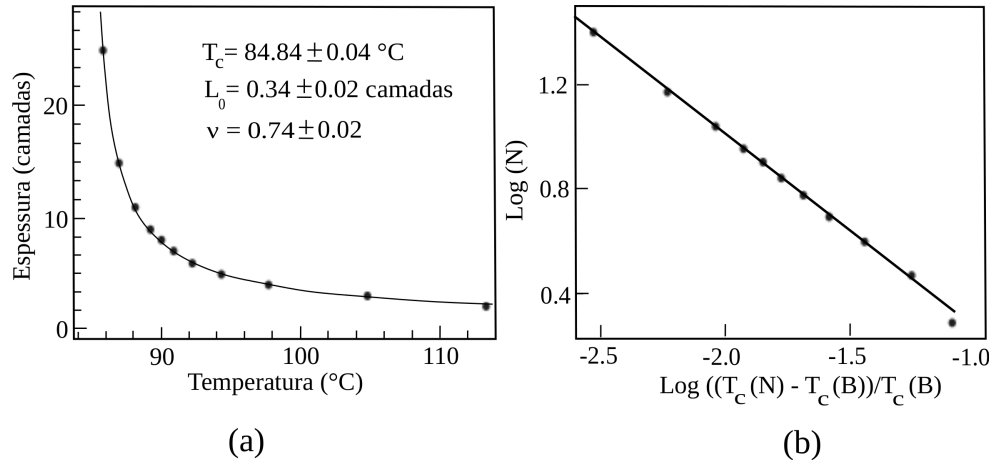
onde L é a espessura do filme, $t = (T_c(N) - T_0)/T_0$ é a temperatura reduzida. Aqui $T_c(N)$ representa a máxima temperatura na qual N camadas do filme existem e T_0 é a temperatura de transição $SmA - Iso$ da amostra. L_0 e ν são parâmetros ajustáveis. É importante salientar que a transição $SmA - Iso$ é de primeira ordem e a lei de potência da equação 6.1 não está associada a qualquer fenômeno crítico.

A figura 6.1 mostra claramente a dependência da espessura de um filme esmético livremente suspenso com a temperatura numa transição por redução de camadas.

Diversos trabalhos experimentais em compostos com diferentes estruturas têm confirmado esse tipo incomum de transição [65, 71, 181, 183]. Esses trabalhos mostram que o expoente ν varia entre 0, $52 < \nu < 0,82$, não sendo, portanto, universal. Isto corrobora com o fato de que este fenômeno não está associado a nenhum fenômeno crítico.

Desde a sua primeira observação experimental, diferentes modelos teóricos têm sido propostos para descrever esse tipo de transição. Em 1995, Mirantsev [66], usando uma

Figura 6.1: Em (a) dependência da espessura do filme com a maior temperatura na qual um filme com N camadas é estável (círculo). Em (b) o gráfico log-log da mesma dependência anterior.



Fonte: Stoebe, 1994 [63].

extensão do modelo de McMillan, analisou a transição por redução de camadas em um filme esmético livremente suspenso, inicialmente com $N = 25$ camadas e num regime de forte ancoramento superficial¹.

Na figura 6.2, temos a dependência da espessura de um filme esmético com a temperatura reduzida $t = [T_c(N) - T_c(B)]/T_c(B)$. Aqui $T_c(N)$ é temperatura de transição para um filme com N camadas e $T_c(B)$ é a temperatura de transição do *bulk*. A linha sólida representa o estudo teórico com base no modelo de McMillan-Mirantsev [66] e a linha tracejada representa os resultados experimentais da referência [63]. Note que, para filmes com $N \leq 13$, os resultados obtidos por Mirantsev mostram-se compatíveis com os resultados experimentais. Contudo, a temperatura de transição obtida pela teoria de McMillan-Mirantsev é bem maior do que os resultados experimentais.

Para filmes mais espessos ($N > 13$), o trabalho de Mirantsev prevê que a dependência da temperatura reduzida com a espessura do filme, durante a transição por redução de camadas, segue a bem conhecida lei de Kelvin, ou seja,

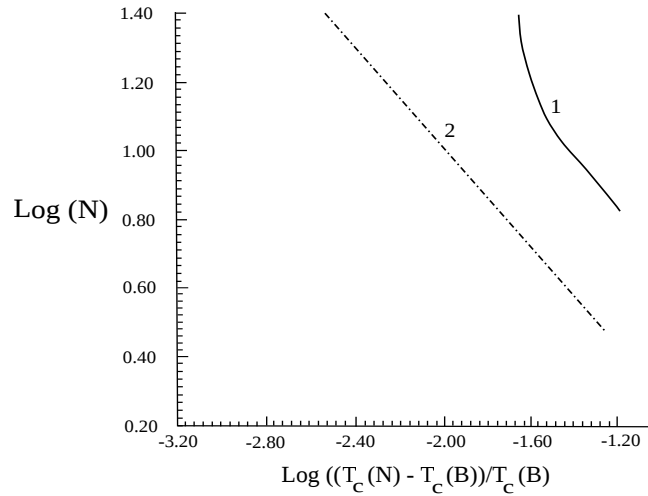
$$t(N) \sim N^{-1} \quad (6.2)$$

Segundo Mirantsev, essa discrepância entre os resultados teóricos e experimentais para filmes mais espessos se deve ao uso da aproximação de campo médio que é a aproximação mais simples para o fenômeno em consideração.

Alguns anos depois, Canabarro e colaboradores [68] investigaram a relação entre os efeitos de ancoramento superficial e de tamanho finito na transição $Sm - Iso$ de filmes esméticos livremente suspensos. Resolvendo as equações autoconsistentes para os parâmetros de ordem nemático e esmético do modelo de McMillan-Mirantsev (ver seção 5.2.1) e tomando o cuidado de selecionar a solução correspondente ao mínimo global da ener-

¹Os detalhes da extensão da teoria de McMillan, porposta por Mirantsev, em 1995 (Modelo de McMillan-Mirantsev), está detalhado no capítulo 5, seção 5.2.

Figura 6.2: Dependência da temperatura de transição por redução de camadas com a espessura do filme. (1) é a curva teórica ($\alpha = 1,05$, $T_0 = 0,2249V_o/k_B$; (2) dados experimentais da referência [63].



Fonte: Mirantsev, 1995 [66].

gia livre de Helmholtz, esses autores mostraram que um filme esmético com N camadas torna-se metaestável em temperaturas menores. Assim, comparando a energia livre de Helmholtz das duas soluções localmente estáveis, eles puderam determinar o perfil dos parâmetros de ordem que correspondem ao verdadeiro estado de equilíbrio do sistema.

Os autores sugerem ainda que a discrepância da dependência da espessura do filme com a temperatura reduzida para filmes mais espessos, observada no trabalho de Mirantsev [66], se deve a forma como a temperatura de transição foi estimada². Na verdade, em seu trabalho, Mirantsev superestimou o valor da temperatura de transição por redução de camadas.

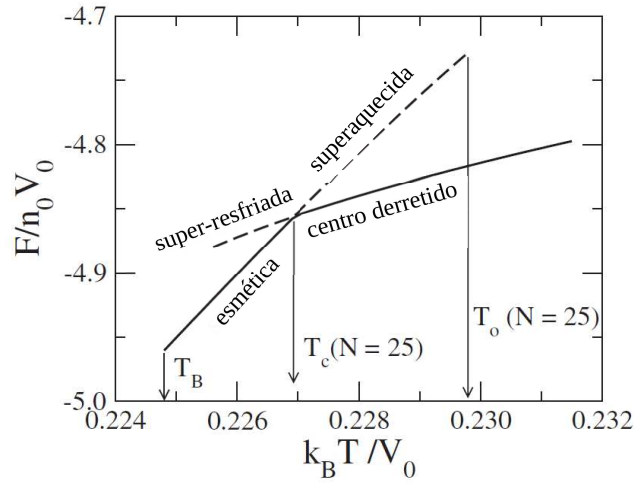
Na figura 6.3 temos a energia livre de Helmholtz em função da temperatura obtida por Canabarro e colaboradores, num regime de forte ancoramento superficial.

Note que o filme permanece na fase esmética mesmo acima da temperatura de transição da amostra T_B . Assim, seja $T_c(N)$ a máxima temperatura onde um filme com N camadas é estável, então para $T \ll T_c(N)$, as equações autoconsistentes têm uma única solução, onde os parâmetros de ordem (s e σ) são não nulos ao longo do filme. Além disso, temos que para $T \gg T_c$, temos uma única solução, mas o parâmetro de ordem esmético é nulo no centro do filme, ou seja, a ordem esmética desaparece no centro do filme. Para temperaturas intermediárias, ambos os tipos de soluções são localmente estáveis. A temperatura na qual observamos a mesma energia livre para ambas as soluções localmente estáveis define a temperatura de transição, onde a ordem esmética começa a derreter no centro do filme.

Para temperaturas próximas, mas acima da transição, observamos que a solução com

²No trabalho de Mirantsev, a temperatura de transição por redução de camadas foi considerada para ocorrer numa temperatura na qual o conjunto de equações autoconsistentes fossem uma solução com a ordem esmética não nula na camada central de um filme com N camadas. Nesse ponto, assume-se que o filme é mais fino com $N - n$ camadas e energia livre menor.

Figura 6.3: Energia livre de Helmholtz *versus* temperatura para as soluções das equações autoconsistentes que são localmente estáveis. Aqui temos: $N = 25$, $W_0 = 3,0V_0$ e $\alpha = 1,05$. A temperatura de transição da amostra é $T_B = 0,22782V_0/k_B$.

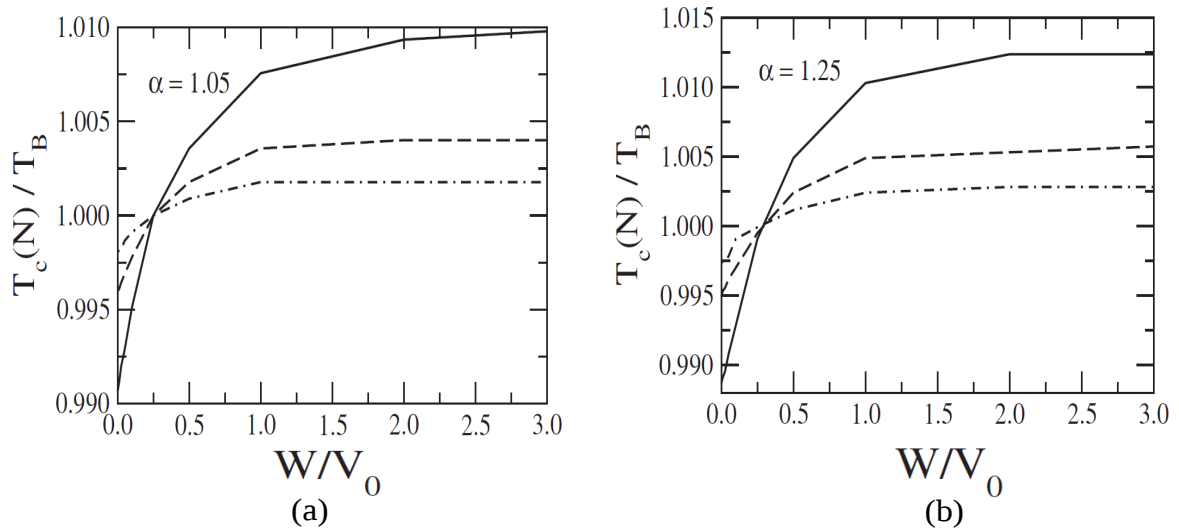


Fonte: Canabarro, 2008 [68].

ordem esmética não nula no centro do filme corresponde a uma fase esmética *superaquecida*.

Ainda nesse trabalho, Canabarro e colaboradores mostraram a dependência da temperatura de transição $T_c(N)$ com o ancoramento superficial para filmes com diferentes espessuras (ver figura 6.4).

Figura 6.4: Temperatura de transição $T_c(N)$ em função do ancoramento superficial para filmes de diferentes espessuras ($N = 25$ - linha sólida, $N = 50$ - linha tracejada e $N = 100$ - linha traço-ponto). Aqui temos dois valores representativos do parâmetro geométrico α : em (a) $\alpha = 1,05$ e em (b) $\alpha = 1,25$.

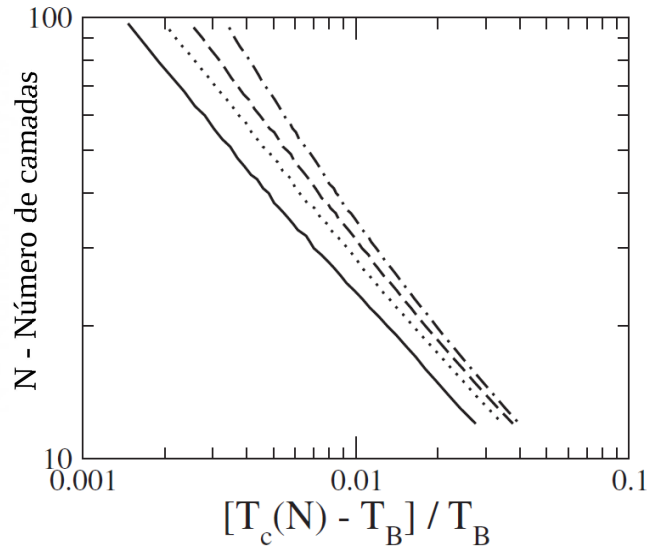


Fonte: Canabarro, 2008 [68].

Note que $T_c(N)$ cresce monotonicamente com o ancoramento superficial W_0 , apresentando um valor finito no limite de $W_0/V_0 \rightarrow \infty$. Além disso, há um ancoramento superficial característico W_0^* , que define dois regimes qualitativamente distintos. No limite de fraco ancoramento superficial ($W_0 < W_0^*$), observa-se que $T_c(N)$ cresce com o aumento do número de camadas. Nesse caso o filme tende a derreter a partir da superfície. Por outro lado, acima de W_0^* , a temperatura de transição decresce com o acréscimo da espessura do filme. Esse é o típico sistema com ordem induzida pela superfície, onde a transição por redução de camadas deve ocorrer. O ancoramento característico W_0^* parece não depender do parâmetro α^3 e representa a situação física na qual o ordenamento induzido pela superfície e os efeitos de tamanho finito estão perfeitamente balanceados. Talvez a principal contribuição do trabalho de Canabarro e colaboradores tenha sido a reprodução teórica da lei de potência $L(t) = L_0 t^{-\nu}$, prevista experimentalmente para a espessura do filme esmético livremente suspenso na transição por redução de camadas.

Na figura 6.5, tem-se a dependência da espessura do filme com a temperatura reduzida para diferentes valores de α . Ao contrário dos resultados obtidos por Mirantsev [66], essa

Figura 6.5: Dependência da temperatura da transição por redução de camadas para diferentes valores do parâmetro α : $\alpha = 1,05$ (linha sólida), $1,25$ (linha pontilhada), $1,50$ (linha tracejada) e $2,00$ (linha traço-ponto).



Fonte: Canabarro, 2008 [68].

dependência não segue a Lei de Kelvin para filme finos. De fato, observa-se uma típica lei de potência,

$$N = N_0 \left(\frac{T_c(N) - T_B}{T_B} \right)^{\nu}, \quad (6.3)$$

onde N_0 é um parâmetro de ajuste, T_B é a temperatura de transição da amostra. O

³Devemos ressaltar que o parâmetro α está relacionado ao comprimento da parte rígida da molécula calamítica de cristal líquido.

expoente ν tem uma fraca dependência com o parâmetro α . Para grandes valores de α , a energia térmica necessária para destruir a ordem esmética é maior. Nota-se ainda que o expoente ν não é constante ao longo de cada curva, variando continuamente.

6.2 Efeitos de Campos Externos na Transição por Redução de Camadas

Recentemente, os efeitos de um campo externo sobre as transições de fase em cristais líquidos tem sido sistematicamente investigadas. Em particular, estudos experimentais tem reportado que um campo externo pode promover o surgimento de fases ordenadas bem acima das temperaturas das transições $Iso - N$ e $Iso - Sm$ em amostras líquido-cristalinas [95, 96].

Lelidis [227] mostrou que, próximo à transição nemático-esmético A, medidas de birrefringência revelam que um forte campo elétrico suprime as flutuações nemáticas em sistemas com anisotropia dielétrica positiva, resultando num cruzamento de uma transição de primeira para segunda ordem. Um cruzamento inverso também foi identificado na transição de Fréederricksz em células homeotrópicas e finas de um cristal líquido com anisotropia dielétrica negativa [99]. Em filmes esméticos livremente suspensos, foi observado que um campo ótico pode induzir um crescimento do número de camadas em amostras fotossensíveis [228]. Tais resultados demonstram que os efeitos de campo alteram drasticamente as propriedades dos filmes esméticos livremente suspensos.

Por outro lado, investigações teóricas têm mostrado que um campo magnético pode afetar a transição por redução de camadas, alterando a temperatura de transição de filmes com anisotropia de susceptibilidade magnética positiva. Nesse trabalho, publicado em 1997, Mirantsev [67] analisa um filme esmético livremente suspenso, homeotropicamente orientado sujeito a um campo magnético aplicado na direção normal ao plano das camadas.

Dessa forma, a energia da interação entre as moléculas de cristal líquido na i -ésima camada e esse campo é dada por;

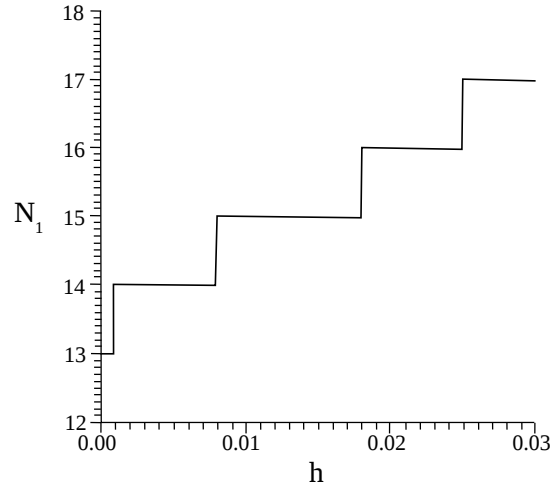
$$\Delta V_i(H, \theta_i) = -\frac{1}{3}\chi_a H^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right), \quad (6.4)$$

onde χ_a é a anisotropia na susceptibilidade magnética por molécula, H é o campo magnético aplicado e θ_i é o ângulo entre o eixo maior da molécula calamítica e a normal ao plano das camadas. Essa interação com o campo deve ser adicionada ao pseudopotencial $V_i(z_i, \theta_i)$ para moléculas da i -ésima camada do modelo de McMillan-Mirantsev (ver equação 5.13 no capítulo 5).

Segundo Mirantsev, ao contrário do caso onde o campo é nulo, na presença do campo externo há a indução de uma fase *paraesmética* no reservatório. Nessa fase o parâmetro de ordem orientacional $s(H)$ não é nulo, logo a energia livre no reservatório é diferente de zero.

Na figura 6.6, temos a dependência de N_1 (número de camadas remanescentes no filme após a primeira transição por redução de camadas) com o parâmetro $h = \chi_a H^2 / 3V_0$. Aqui foram considerados um filme com $N = 25$, $\alpha = 1,05$ e forte ancoramento superficial

Figura 6.6: Dependência do número N_1 com o parâmetro h . N_1 é o número de camadas remanescentes no filme após a primeira transição por redução de camadas e $h = \chi_a H^2 / 3V_0$. Foi considerado um filme com $N = 25$, $\alpha = 1,05$ e $W_0/V_0 = 3,00$.

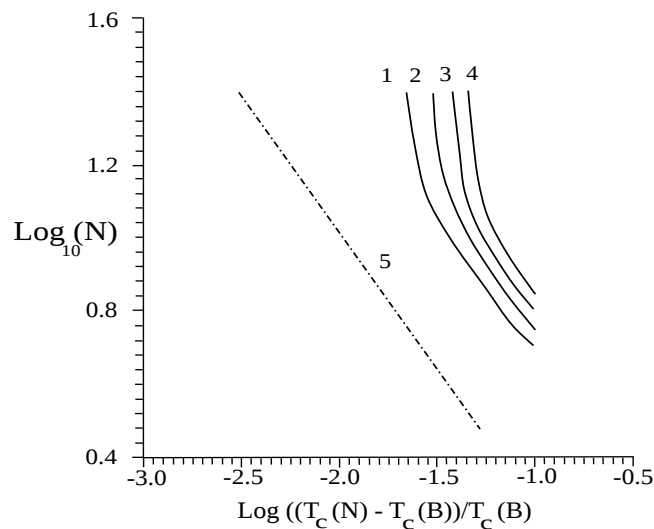


Fonte: Mirantsev, 1997 [67].

($W_0/V_0 = 3,00$). Note que essa dependência é um acréscimo discreto (tipo escada) em função do parâmetro h . Como o crescimento de N_1 com o campo é equivalente ao decréscimo do primeiro e muito brusco salto na espessura do filme, podemos concluir que o campo externo modela essa transição por redução de multicamadas em filmes esméticos A livremente suspensos.

A relação entre a espessura do filme e a temperatura da transição por redução de camada para diferentes valores de campo é mostrada na figura 6.7.

Figura 6.7: Dependência da espessura do filme com a temperatura da transição por redução de camadas para diferentes valores do parâmetro h . Em (1) $h = 0$, (2) $h = 0,01$, (3) $h = 0,02$, (4) $h = 0,03$. Em (5) temos dos dados experimentais da referência [63]. Novamente foi considerado um filme com $N = 25$, $\alpha = 1,05$ e $W_0/V_0 = 3,00$.



Fonte: Mirantsev, 1997 [67].

De fato, no limite de filmes muito finos $N \leq 10$, os resultados teóricos apresentados por Mirantsev são compatíveis com os resultados experimentais (curva 5). Por outro lado, para filmes mais espessos a dependência teórica não obedece a uma simples lei de potência. Novamente, o autor sugere que a razão para tal diferença entre resultados experimentais e teóricos se deve ao uso de uma teoria de campo médio. Além disso, foi feita uma estimativa da magnitude do campo (magnético ou elétrico) necessário para a observação experimental do efeito de campo externo na transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos. Considerando os compostos utilizados no experimento realizado por Stoebe *et. al* [63], foram obtidos os valores de $H \sim 3,0 \times 10^6 G$ e $E \approx 5 \times 10^5 V/cm$ para os campos elétrico e magnético respectivamente. Segundo experimentos recentes [96, 98, 211], estes são valores completamente viáveis.

6.3 Transição por Redução de Camadas Induzida pelo Campo em Filmes Esméticos Livrentemente Suspensos

Como vimos, filmes esméticos livremente suspensos fortemente ancorados usualmente apresentam uma redução gradativa do número de camadas quando a temperatura é aumentada acima da temperatura de transição esmético-isotrópico da amostra.

Nesse trabalho, nós demonstramos que uma transição por redução de camadas induzida por um campo pode ocorrer em filmes esméticos com anisotropia dielétrica negativa, mesmo abaixo da temperatura de transição da amostra. Usando o modelo extendido de McMillan (o modelo de McMillan-Mirantesev), nós exibimos o diagrama de fase dessa transição e mostramos ainda que, quando o campo aumenta acima do campo de transição da amostra, a redução na espessura do filme é bem descrita por uma lei de potência com um expoente que depende da temperatura e das características da molécula do cristal líquido. Os resultados aqui apresentados foram publicados no periódico *Physical Review Letters*, em 2009 [100]. Esse artigo está disponível na íntegra no anexo D.

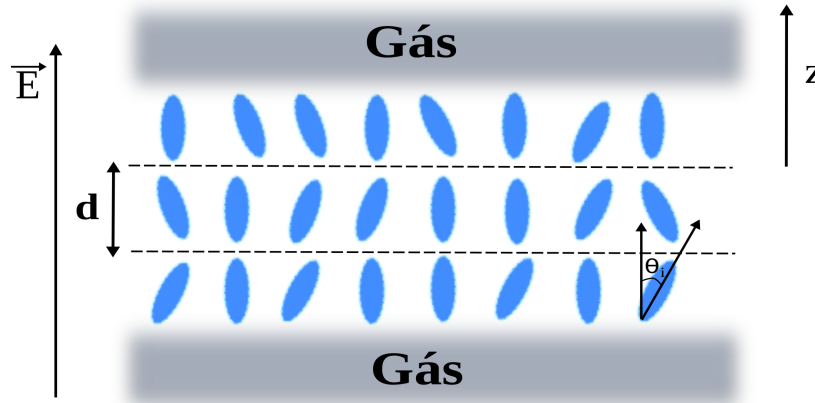
6.3.1 Nosso Modelo e Formalismo

Um filme esmético livremente suspenso, como já mencionado aqui, é descrito como um empilhamento de camadas esméticas envoltas por um gás (ver figura 6.8). Devido ao forte ancoramento superficial, o alinhamento molecular tende a ser normal ao plano das camadas e o filme pode ser considerado como um monodomínio esmético.

Por outro lado, um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas, como mostrado na mesma figura, pode induzir uma reorientação molecular no sistema com anisotropia dielétrica negativa. Numa aproximação de campo médio para um filme com N camadas discretas, o potencial efetivo sentido por uma molécula localizada na i -ésima camada esmética pode ser escrito como:

$$V_1(z_1, \theta_1) = -\frac{V_0}{3} \left[s_1 + s_2 + \frac{3W_0}{V_o} + \frac{\varepsilon_0^* E^2}{V_0} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_1}{d} \right) (\sigma_1 + \sigma_2) \right] P_2(\cos \theta_1), \quad (6.5)$$

Figura 6.8: Esquema ilustrativo de um filme esmético livremente suspenso, com anisotropia dielétrica negativa, sujeito a um campo elétrico $\vec{E}$ perpendicular ao plano das camadas.



Fonte: Autora, 2011.

$$V_{2 \leq i \leq N-1}(z_i, \theta_i) = -\frac{V_0}{3} \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} s_j + \frac{\varepsilon_0^* E^2}{V_0} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j \right] P_2(\cos \theta_i), \quad (6.6)$$

$$V_N(z_N, \theta_N) = -\frac{V_0}{3} \left[s_{N-1} + s_N + \frac{3W_o}{V_o} + \frac{\varepsilon_0^* E^2}{V_0} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_N}{d} \right) (\sigma_{N-1} + \sigma_N) \right] P_2(\cos \theta_N), \quad (6.7)$$

onde $P_2(\cos \theta_i)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem com θ_i sendo o ângulo entre o eixo maior da molécula na i -ésima camada e a direção z . s_i e σ_i são os parâmetros de ordem orientacional e translacional na i -ésima camada, respectivamente. V_0 é um parâmetro do modelo microscópico que determina a escala da temperatura de transição nemático-isotrópico [203]. O parâmetro α está relacionado com o comprimento da cadeia alquila das moléculas calamíticas pela relação $\alpha = 2 \exp [-(\pi r_0/d)^2]$, onde r_0 é o comprimento característico associado com a parte rígida da molécula. d é o espaçamento entre as camadas esméticas e W_0 corresponde à intensidade do ancoramento superficial que assumimos ser de curto alcance, atingindo apenas a primeira e a última camadas, conforme mostra as equações acima.

O campo elétrico externo, representado por E , é aplicado perpendicular ao plano das camadas. $\varepsilon_a^* = \varepsilon_a/4\pi n_0$, onde ε_a é a anisotropia dielétrica do sistema e n_0 é a densidade de partículas.

Seguindo o modelo de McMillan-Mirantsev, os parâmetros de ordem s_i e σ_i satisfazem

as seguintes equações autoconsistentes:

$$s_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_i, \quad (6.8)$$

$$\sigma_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \cos(2\pi z_i/d) \rangle_i. \quad (6.9)$$

Aqui a média termodinâmica foi realizada a partir da função de distribuição de uma única partícula na i -ésima camada esmética, dada por

$$f_i(z_i, \theta_i) \propto \exp[-V_i/k_B T], \quad (6.10)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Devemos lembrar que as soluções das equações autoconsistentes 6.8 e 6.9 devem minimizar a energia livre de Helmholtz.

Na ausência de campo externo, vimos que esse modelo prevê um diagrama de fase para camadas internas semelhante ao obtido por McMillan [203] quando a espessura do filme ℓ é muito maior do que o comprimento de penetração δ . Contudo, esse cenário muda completamente quando filmes finos sobre um forte ancoramento são considerados (ver capítulo 5). Em particular, nesse trabalho nos restringimos ao limite em que $\ell \gg 2\delta$.

Na presença de um campo externo, uma amostra líquido-cristalina com anisotropia dielétrica positiva tende a reforçar os parâmetros de ordem nemático e esmético. Entretanto, em compostos com anisotropia negativa, um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas reduz a ordem esmética através da reorientação do alinhamento molecular, conforme visto no capítulo 2.

Aqui consideramos apenas o limite em que o parâmetro geométrico $\alpha > 0,98$, que corresponde à transição de fase de primeira ordem esmético-isotrópico de acordo com a aproximação de campo médio de McMillan. Como mostrado por Canabarro e colaboradores [68], nesse limite as equações autoconsistentes exibem duas soluções localmente estáveis, correspondendo às fases esmética e de centro derretido. Nessa última fase, o parâmetro de ordem esmético é próximo de zero no centro do filme. O estado de equilíbrio é determinado a partir do mínimo global na energia livre de Helmholtz, que é obtido de maneira semelhante a que foi feita nos capítulos anteriores.

A seguir, apresentamos os principais resultados obtidos nesse trabalho de investigação sobre a transição por redução de camadas, induzida por um campo externo, em filmes esméticos livremente suspensos.

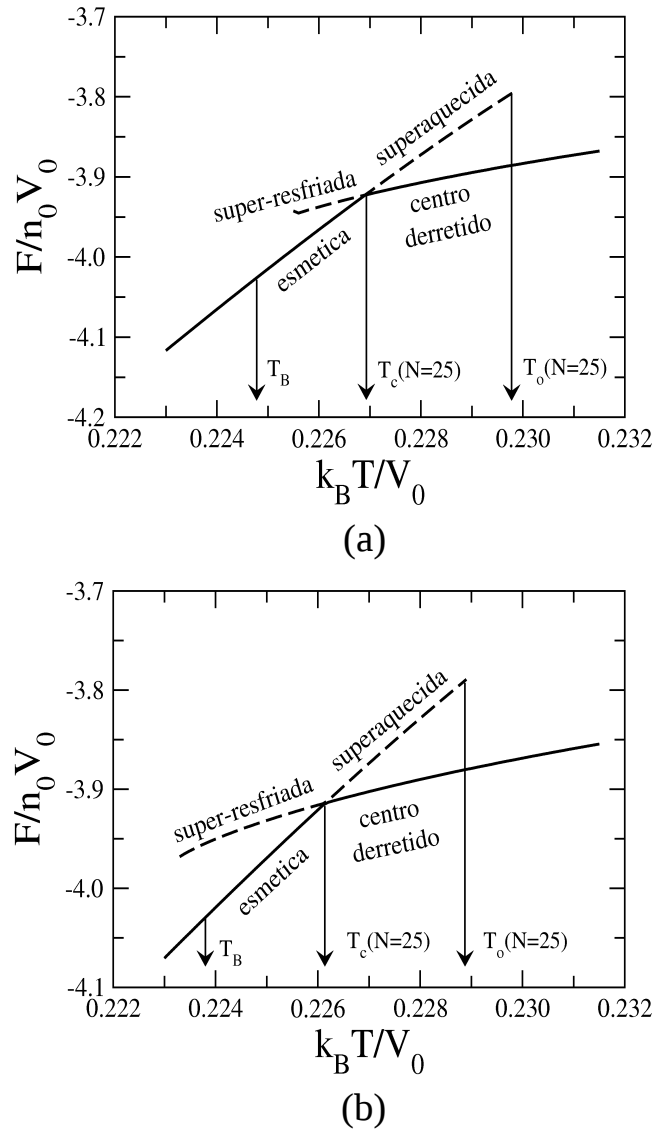
6.3.2 Resultados

Inicialmente, analisamos a dependência da energia livre de Helmholtz com a temperatura para soluções localmente estáveis das relações autoconsistentes nas equações 6.8 e 6.9 (ver figura 6.9). Aqui consideramos um filme com $N = 25$ camadas, $W_0/V_0 = 2,5$ (regime de forte ancoramento superficial) e $\alpha = 1,05$. Para esses parâmetros, a temperatura de transição da amostra a campo nulo é $T_B = 0,2248V_0/k_B$, segundo o diagrama de McMillan.

Para campo nulo, o filme exibe uma temperatura de transição em torno de $T_c = 0,2269V_0/k_B$ como mostra a figura 6.9 (a). Note que, para temperaturas maiores do que T_c , a solução com uma ordem não nula no centro do filme corresponde a uma fase esmética metaestável que, seguindo a nomenclatura da referência [68], denominamos de *fase esmética superaquecida*. No entanto, a solução do equilíbrio é a fase de *centro derretido*, com parâmetro de ordem esmético bem próximo de zero nas camadas centrais do filme.

Por outro lado, para $T < T_c$, uma fase metaestável super-resfriada pode ser encontrada. As duas soluções metaestáveis somente aparecem em uma variação finita em torno da temperatura de transição T_c , como esperado próximo a uma transição de primeira ordem. Veja que, em linhas gerais o diagrama de fases, para campo nulo, obtido aqui é bem

Figura 6.9: Energia livre de Helmholtz em função da temperatura para as soluções das equações autoconsistentes que são localmente estáveis. Aqui temos: $N = 25$, $W_0 = 2,5V_0$ e $\alpha = 1,05$. Em (a) $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0$ e em (b) $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,12$. No primeiro caso a temperatura de transição da amostra é $T_B = 0,22482V_0/k_B$.



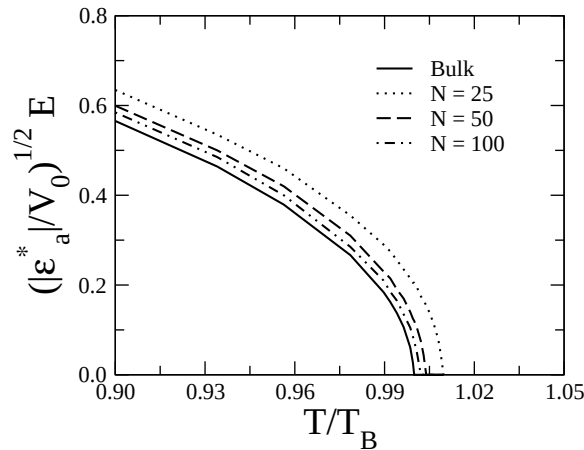
Fonte: Autora, 2009 [100].

semelhante ao obtido por Canabarro e colaboradores [68]⁴.

No caso da presença de um campo elétrico externo $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,12$ (figura 6.9 (b)), há uma redução na temperatura de transição associada com o derretimento das camadas centrais do filme, que passa a ter um valor em torno de $T_c = 0,2261V_0/k_B$. Além disso, a temperatura de transição da amostra no bulk T_B e a temperatura T_0 acima do qual a fase esmética superaquecida se torna instável também sofrem uma redução. Os valores dessas temperaturas, para o campo considerado, são aproximadamente $T_B = 0,2238V_0/k_B$ e $T_0 = 0,2289V_0/k_B$, respectivamente. Tal comportamento se deve à reorientação do alinhamento molecular devido ao campo elétrico externo. Assim, um campo externo, aplicado perpendicular ao plano das camadas, pode promover uma transição de Fréedericksz no centro do filme.

A figura 6.10 reporta o diagrama de fase mostrando a relação entre o campo externo e a temperatura de transição para filmes com diferentes espessuras. Aqui usamos os mesmos parâmetros da figura anterior.

Figura 6.10: Diagrama de fase E versus T para $W_0 = 2,5V_0$, $\alpha = 1,05$ e diferentes espessuras: $N = 25$ (linha pontilhada), $N = 50$ (linha tracejada) e $N = 100$ (linha traço e ponto). A linha sólida representa uma amostra no *bulk*. T_B é a temperatura de transição da amostra a campo nulo.



Fonte: Autora, 2009 [100].

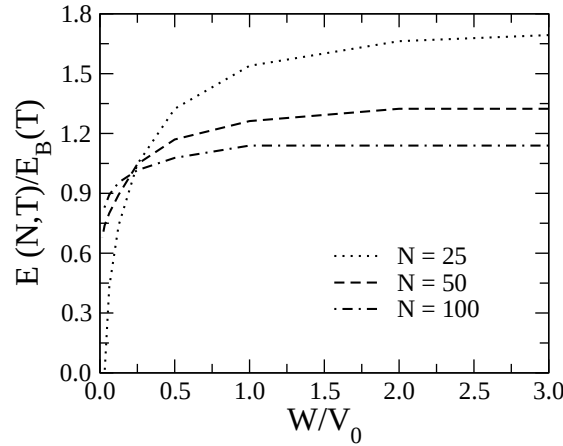
A partir desse diagrama, podemos observar que a temperatura de transição, para campo nulo, é maior para filmes mais finos, o que era de se esperar, uma vez que estamos considerando um regime de forte ancoramento superficial. Todavia, a reorientação molecular induzida pelo campo diminui a temperatura de transição para todas as espessuras analisadas. Esse diagrama, portanto, corrobora o comportamento já observado na dependência da energia livre com a temperatura, mostrado anteriormente.

A figura 6.11 mostra o campo de transição $E(N, T)$ como função do ancoramento para filmes de diferentes espessuras e para $T = 0,2230V_0/k_B$, abaixo da temperatura de

⁴As diferenças entre os valores das temperaturas de transição T_c e T_0 (temperatura na qual a fase esmética superaquecida ainda existe) obtidas aqui e da referência acima, se devem ao fato de que usamos um ancoramento superficial um pouco menor

transição da amostra a campo nulo ($T_B = 0,2248V_0/k_B$). Perceba que há dois regimes de ancoramento superficial bem distintos.

Figura 6.11: Campo de transição em função do ancoramento superficial para $T = 0,2230V_0/k_B$, $W_0 = 2,5V_0$ e $\alpha = 1,05$. Diferentes espessuras foram consideradas: $N = 25$ (linha pontilhada), $N = 50$ (linha tracejada) e $N = 100$ (linha traço e ponto).



Fonte: Autora, 2009 [100].

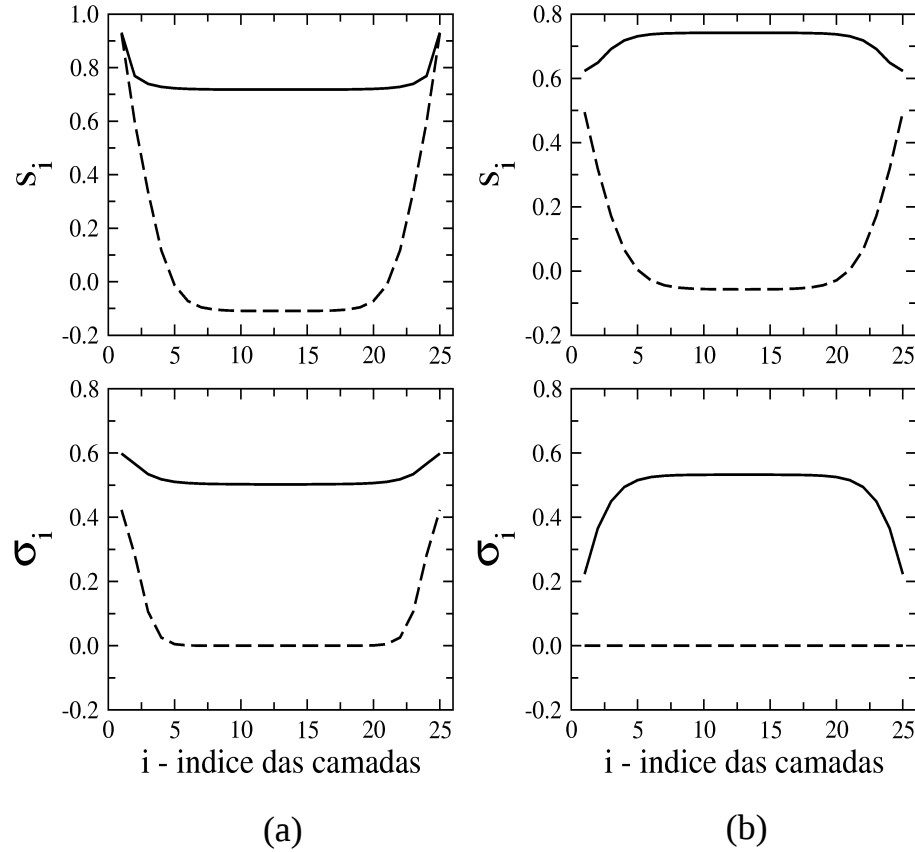
Esses dois regimes são separados por um ponto, onde as curvas grosseiramente se cruzam na figura 6.11. Abaixo desse ponto, no limite de fraco ancoramento, o campo de transição cresce com a espessura do filme. Tal comportamento leva ao derretimento do filme como um todo. Entretanto, no limite de forte ancoramento o campo de transição é maior para filmes finos. Assim, a transição induzida pelo campo nesse regime corresponde ao derretimento das camadas internas do filme, como pode ser comprovado nos perfis mostrado a seguir.

Os perfis dos parâmetros de ordem nos regimes de forte e fraco ancoramento superficial é ilustrado na figura 6.12. Nesses perfis, as linhas sólidas representam valores de campo menores do que o campo de transição e as linhas tracejadas representam valores de campo iguais ao de transição. Além disso, em (a) temos $W_0 = 2,5V_0$ (forte ancoramento) e em (b) $W_0 = 0,25V_0$ (fraco ancoramento).

Vamos começar nossa análise pelo regime de forte ancoramento (figura 6.12 (a)). Observe que, para $E < E(N,T)$ (linha sólida), os perfis possuem concavidade positiva, indicando que o filme é mais ordenado nas camadas mais superficiais. Os parâmetros de ordem nemático e esmético são finitos no centro do filme, o que define uma ordem esmética. No campo de transição (linha tracejada), nota-se que, ao contrário do parâmetro de ordem esmético σ_i que é nulo no centro do filme, o parâmetro de ordem nemático s_i é negativo, o que reflete a reorientação do alinhamento molecular induzido pelo campo [216].

O comportamento é bem diferente no regime de fraco ancoramento superficial (ver figura 6.12 (b)). A concavidade dos perfis é negativa para $E < E(N,T)$ (linha sólida), o que mostra que o filme é mais ordenado no interior do que na superfície. Por outro lado, no campo de transição (linha tracejada), o parâmetro de ordem nemático s_i tem

Figura 6.12: Perfis dos parâmetros de ordem nemático (s_i) e esmético (σ_i) para $T = 0,2230V_0/k_B$ e $\alpha = 1,05$. Aqui temos os dois regimes de ancoramento: em (a) $W_0 = 2,5V_0$ e em (b) $W_0 = 0,25V_0$. Além disso, consideramos diferentes valores do campo. A linha sólida representa um campo menor do que o campo de transição (em (a) $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,270$ e em (b) $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,165$) e a linha tracejada representa o campo de transição (em (a) $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,275$ e em (b) $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,170$).



Fonte: Autora, 2009 [100].

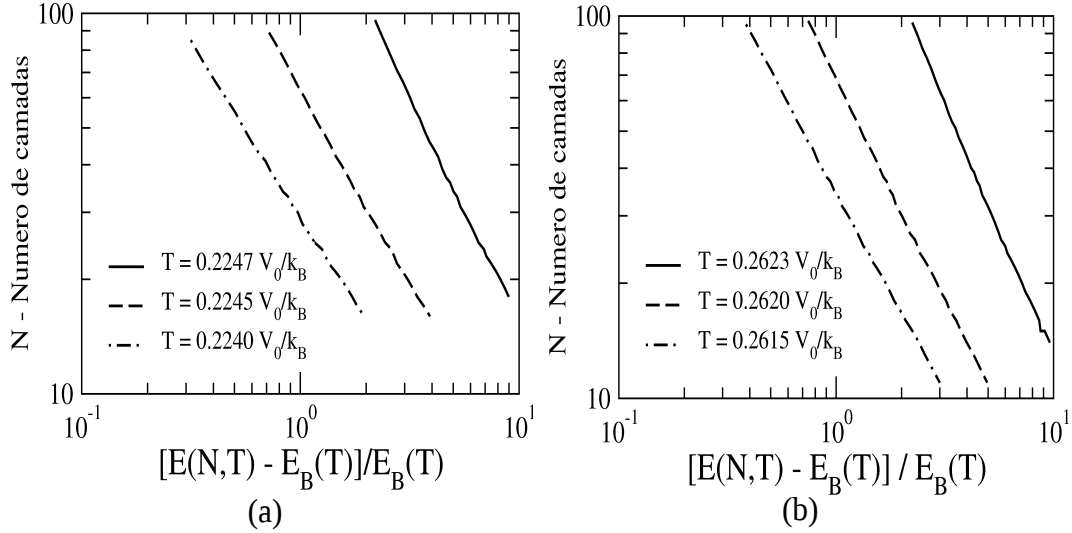
concavidade positiva, resultado da reorientação induzida pelo campo. Nesse cenário, a ordem esmética é nula em todo o filme. Dessa forma, o ambiente propício para ocorrer a transição por redução de camadas seria no regime de forte ancoramento superficial. Percebe-se ainda que, conforme esperado, o campo de transição é menor no regime de fraco ancoramento para um filme com $N = 25$ camadas. De fato, para $W_0 = 0,25V_0$ temos $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,170$, enquanto que para $W_0 = 2,5V_0$, o valor do campo de transição é $\sqrt{|\varepsilon_a^*|/V_0}E = 0,275$.

Vimos que, na ausência de campo externo, a transição por redução de camadas corresponde a uma redução discreta na espessura do filme quando aumenta-se a temperatura acima da temperatura de transição da amostra. Os resultados mostrados até aqui sugerem que uma transição por redução de camadas similar pode surgir abaixo da temperatura de transição da amostra, com a espessura do filme sendo controlada por um campo externo.

A figura 6.13 exhibe a dependência do número de camadas de um filme esmético livremente suspenso para diferentes valores de temperatura. Aqui consideramos um regime de

forte ancoramento e dois valores representativos do parâmetro α : em (a) $\alpha = 1,05$ e em (b) $\alpha = 1,50$.

Figura 6.13: Dependência com o campo externo da espessura do filme livremente suspenso para diferentes valores de temperatura. Em (a) $\alpha = 1,05$ e em (b) $\alpha = 1,50$. Aqui $W_0 = 2,5V_0$, $E_B(T)$ é o campo de transição da amostra na temperatura T .



Fonte: Autora, 2009 [100].

Como podemos notar, há uma redução contínua da espessura do filme quando o campo excede o campo de transição do bulk $E_B(T)$. Essa redução pode ser razoavelmente descrita pela seguinte lei de potência:

$$N(E) \propto [E(T) - E_B(T)]^{-\nu}. \quad (6.11)$$

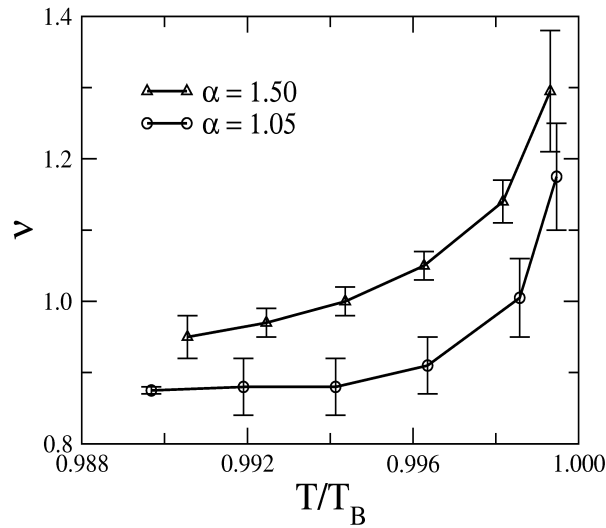
Essa dependência da espessura com o campo externo é de grande importância para o desenvolvimento de dispositivos óticos baseados em filmes esméticos livremente suspensos. No usual processo de fabricação de filmes esméticos livremente suspensos não há controle no número de camadas, sendo, portanto, feito na base de tentativa e erro. Nossos resultados abrem a possibilidade de se controlar a espessura desses filmes com grande precisão a partir de um campo elétrico.

A partir da análise da figura 6.13, percebe-se uma ligeira dependência do expoente ν com a temperatura.

A figura 6.14 mostra a relação do expoente efetivo ν da lei de potência com a temperatura. Note que, o expoente ν é menor do que a unidade longe da temperatura de transição da amostra T_B , tornando-se maior próximo à essa temperatura. Portanto, o expoente ν cresce monotonicamente com a temperatura da amostra.

Nossos resultados também indicam que o expoente efetivo ν depende do parâmetro geométrico α . De fato, a redução na espessura do filme é mais rápida em compostos líquido-cristalinos com cadeias alquila mais longas, ou seja, com α maior. Além disso, como vemos, o expoente ν não é constante ao longo de cada curva, variando continuamente entre ν_{min} (filmes finos) e ν_{max} (filmes mais espessos).

Figura 6.14: Expoente ν da transição por redução de camadas, induzida pelo campo, *versus* temperatura. Foram considerados dois valores representativos do parâmetro geométrico: em (a) $\alpha = 1,05$ e em (b) $\alpha = 1,50$. Aqui $W_0 = 2,5V_0$.



Fonte: Autora, 2009 [100].

As barras de erro na figura 6.14 levam em conta a pequena variação do expoente ν ao longo da linha de transição para a variação de espessura do filme considerada na figura 6.13. A tabela 6.1 resume essa variação no expoente da lei de potência ao longo da transição por redução de camadas.

Tabela 6.1: Variação do expoente ν ao longo da linha de transição por redução de camadas para dois valores do parâmetro geométrico α .

$\alpha = 1,05$					$\alpha = 1,50$				
Temperatura	ν_{max}	ν_{min}	$\bar{\nu}$	$\Delta\nu$	Temperatura	ν_{max}	ν_{min}	$\bar{\nu}$	$\Delta\nu$
0,2247	1,25	1,10	1,175	0,075	0,2623	1,38	1,21	1,295	0,085
0,2245	1,06	0,95	1,005	0,055	0,2620	1,17	1,11	1,140	0,030
0,2240	0,95	0,87	0,910	0,040	0,2615	1,07	1,03	1,050	0,020
0,2235	0,92	0,84	0,880	0,040	0,2610	1,02	0,98	1,000	0,020
0,2230	0,92	0,84	0,880	0,040	0,2605	0,99	0,95	0,970	0,020
0,2225	0,88	0,87	0,875	0,005	0,2600	0,98	0,92	0,950	0,030

6.4 Conclusões

Nesse capítulo, vimos que um dos mais importantes fenômenos induzidos por superfície em filmes esméticos livremente suspensos é a transição por redução de camadas. Como explicado anteriormente, essa transição consiste basicamente em uma redução camada

por camada na espessura do filme quando a temperatura aumenta acima da temperatura de transição da amostra.

Em nosso trabalho, demonstramos que uma transição por redução de camadas pode ser induzida por um campo elétrico externo num filme esmético livremente suspenso sob um regime de forte ancoramento superficial, mesmo numa temperatura abaixo da temperatura de transição da amostra. Nós consideramos um sistema com anisotropia dielétrica negativa, no qual um campo externo perpendicular ao plano das camadas pode promover uma transição de Fréedericksz no centro do filme.

A reorientação induzida pelo campo no alinhamento molecular é acompanhada pelo derretimento das camadas internas do filme, levando à transição por redução de camadas. Além disso, nossos resultados mostram que o número de camadas esméticas decai monotonicamente com o campo externo obedecendo uma simples lei de potência, dada por:

$$N(E) \propto [E(T) - E_B(T)]^{-\nu}, \quad (6.12)$$

onde $E_B(T)$ é o campo capaz de reorientar amostras no bulk em uma temperatura T . Note que essa dependência é similar à dependência do número de camadas com a variação de temperatura da transição por redução de camadas original [68]. O expoente efetivo ν cresce à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição da amostra, sendo maior em compostos com longas cadeias alquila. Considerando típicos parâmetros físicos de compostos líquido-cristalinos, estimamos que o campo elétrico necessário para que a transição por redução de camadas seja experimentalmente observado seja da ordem de 10^5V/cm , que é um valor perfeitamente viável segundo as referências [227] e [99]. Dessa forma, os filmes esméticos livremente suspensos são excelentes sistemas para o estudo da relação entre três importantes efeitos: de superfície, de tamanho finito e de campos externos.

Considerações Finais e Perspectivas

Nesta tese de doutorado nos propomos a investigar alguns fenômenos relacionados à ordem líquido-cristalina tanto em amostras nemáticas quanto em filmes esméticos livremente suspensos.

Um grande número de fenômenos interessantes relacionados com a inserção de partículas coloidais em cristais líquidos têm sido extensivamente investigados. Em particular, as suspensões coloidais têm mostrado grande potencial de aplicabilidade em diferentes áreas como fotônica e biotecnologia. Aqui nós investigamos os efeitos causados pela adição de nanopartículas ferroelétricas em uma amostra de cristal líquido na fase nemática. Para isso, usamos a técnica de simulação por dinâmica molecular, que tem sido largamente utilizada no estudo das propriedades físicas de cristais líquidos e sistemas poliméricos.

A densidade, o parâmetro de ordem orientacional e os perfis dos ângulos polar e azimutal desse sistema foram estimados em função da distância ao centro da nanopartícula. Nossos resultados mostram que o campo criado pelas nanopartículas ferroelétricas pode manter a ordem orientacional em temperaturas maiores do que a temperatura da transição $N - Iso$ da amostra. Contudo, a concentração dessas nanopartículas no sistema em consideração, é relativamente maior do que a normalmente utilizada em trabalhos experimentais. Dessa forma, nosso trabalho sugere que a interação direta entre as nanopartículas ferroelétricas e o cristal líquido não é forte o suficiente para produzir a mudança na temperatura de transição, observada experimentalmente, em sistemas com concentração de nanopartículas bem menor. Para que um aumento na temperatura de transição $N - Iso$ seja significativo, a interação entre os dipolos das moléculas líquido-cristalinas, induzidos pelo campo, deveria ser considerada.

Além disso, em nossas simulações, nós consideramos o potencial de Maier-Saupe para descrever a interação intermolecular. Esse potencial possui restrições, pois a parte angular é independente da posição de uma molécula em relação à outra. Portanto, como extensão desse trabalho, utilizando potenciais mais realísticos, poderíamos investigar a influência da posição relativa entre as moléculas na ordem orientacional do sistema. Além disso, uma análise dos efeitos de ancoramento superficial no acoplamento entre cristais líquidos e nanopartículas ferroelétricas poderia ser realizada.

Recentemente, temos desenvolvido, em cooperação com o Prof. Leonid Mirantsev, uma simulação por dinâmica molecular que permite calcular a força entre duas partículas

imersas em uma amostra de cristal líquido nemático sob diferentes condições de ancoramento. Além disso, estamos realizando um estudo sobre os defeitos topológicos num sistema formado por uma casca nemática envolta por água. Todos esses trabalhos estão em fase inicial. Alguns resultados já foram obtidos, mas há a necessidade de uma análise mais criteriosa.

Por outro lado, em filmes esméticos, investigações experimentais têm revelado que a presença de colóides em filmes esméticos pode modificar a estrutura das camadas esméticas em torno deles. Estudos teóricos têm mostrado que deformações elásticas pontuais nessas camadas promovem uma interação entre as partículas coloidais tanto em amostras no *bulk* quanto em membranas e filmes finos ancorados sob um substrato sólido. Nesse último caso, foi previsto que a força de interação entre os colóides decai exponencialmente com a distância entre eles.

No presente trabalho, determinamos a interação efetiva, mediada por deformações elásticas, entre nanopartículas coloidais adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos. Em particular, nós analisamos a dependência da interação entre as nanopartículas com a espessura do filme ℓ e com a distância R entre os colóides.

Um termo que representa o custo energético associado com as deformações na ordem esmética, devido aos colóides na superfície do filme, foi adicionado na energia livre do sistema. E, dentro de uma aproximação harmônica, nós determinamos a força efetiva dentre dois colóides adsorvidos usando a técnica de função de Green.

Dentre os resultados obtidos com esse trabalho, destaca-se o fato de que a interação atrativa entre os colóides tem um caráter de longo alcance, com a força decaindo assintoticamente com $1/R$. Como vimos, esse caráter de longo-alcance contrasta com o decaimento exponencial da força, mediada por deformações elásticas, em filmes sob um substrato sólido. Esses cenários opostos estão relacionados com o papel desempenhado pelos modos de longo comprimento de onda da deformação elástica para filmes sob diferentes condições de tensão superficial. Em princípio, a força reportada nesse trabalho, pode ser diretamente medida usando pinça ótica [229, 230] ou técnicas magneto-óticas combinadas [202, 150].

Ainda foi analisada a dependência do potencial de interação com a tensão superficial γ e com a espessura do filme. Nós mostramos que esse potencial decai com $1/\gamma$ no regime de grande tensão superficial e torna-se independente da espessura do filme numa tensão característica.

Como extensão desse trabalho, estamos analisando os possíveis efeitos de campos externos na interação entre partículas coloidais adsorvidas em um filme esmético livremente suspenso. Para isso, um termo, relacionado ao campo externo, deve ser adicionado na energia livre associada às deformações das camadas esméticas. Esse termo adicional teria a seguinte forma:

$$H_{campo} = \frac{\varepsilon_a E^2}{4\pi} |\Delta_{\perp} u|^2, \quad (7.1)$$

onde ε_a é a anisotropia dielétrica, $u(r_{\perp}, z)$ é o deslocamento da camada esmética no ponto $\vec{r}$ e E é o campo externo. Resultados preliminares mostram algumas alterações na função de Green característica do sistema, que podem alterar o comportamento da força de interação entre os colóides devido à presença de um campo externo. Apesar de bem

encaminhada, a análise dos resultados obtidos nesse trabalho ainda está incompleta.

Em seguida, nós fornecemos uma descrição detalhada das transições de fase no interior de um filme esmético livremente suspenso. Utilizando uma extensão da teoria de McMillan, mostramos que as camadas internas desses filmes podem exibir uma sequência de transições de fase que depende da espessura do filme e que se deve ao ancoramento superficial na interface filme/gás.

Em particular, para filmes com espessuras intermediárias, vimos que as camadas centrais do filme podem sofrer uma transição entre a fase esmética usual e uma fase esmética induzida pela superfície. Essa transição $Sma - siSmA$ seria de primeira ordem. Por outro lado, para filmes extremamente finos, a fase esmética induzida por superfície desaparece e temos apenas uma transição de segunda ordem entre as fases esmética usual e nemática induzida pela superfície.

A aproximação de campo McMillan prevê que a transição de fase esmética-nemática ($Sm - N$) para amostras no *bulk* pode ser contínua ou descontínua, dependendo do aspecto geométrico da molécula. Um ponto tricrítico separa esses dois tipos de transição. No entanto, um dos resultados mais interessantes do trabalho aqui apresentado, é o fato de que o bem conhecido ponto tricrítico dá lugar a um ponto crítico terminal, definido como o ponto, dentro de um diagrama de fases, onde uma transição de segunda ordem termina numa linha de transição de primeira ordem que, por sua vez, continua em uma região ordenada até terminar num ponto crítico convencional.

É importante lembrar que, os dados utilizados aqui para o parâmetro α , que está relacionado à parte rígida da molécula líquido-cristalina, é compatível com algumas séries homólogas largamente utilizadas em trabalhos experimentais. Assim, com o advento das técnicas experimentais para o estudo de transições de fase em filmes esméticos livremente suspensos, os resultados mostrados aqui sugerem esse sistema como cenário ideal para investigação do comportamento de ponto crítico terminal, sem a necessidade de controlar campos externos ou concentração de misturas.

Nesse trabalho, nos restringimos à análise das camadas internas do filme, mas uma discussão similar poderia ser feita considerando outras partes do filme esmético.

Finalmente, investigamos a transição por redução de camadas, induzida por um campo, em filmes esméticos livremente suspensos.

Considerando um filme com anisotropia dielétrica negativa num regime de forte ancoramento superficial, mostramos que uma transição por redução de camadas pode ser induzida pelo campo mesmo em temperaturas menores do que a temperatura de transição da amostra.

Vimos ainda que, um campo externo perpendicular ao plano das camadas pode promover uma transição de Fréedericksz no centro do filme. O derretimento das camadas internas, responsável pela transição por redução de camadas, se deve a reorientação do alinhamento molecular induzida pelo campo.

Além disso, demonstramos que a redução no número de camadas esméticas decai monotonicamente com o campo externo. Considerando os valores de espessuras dos filmes investigados, essa redução no número de camadas é bem descrita pela simples lei de potência $N(E) \propto [E(T) - (E_B(T))]^\nu$, acima do campo $E_B(T)$ capaz de reorientar a amostra na temperatura T . Nossos resultados mostram que o expoente ν não é universal, possuindo

uma dependência com o parâmetro α . Compostos com cadeia alquila maior, possuem um expoente maior. Por fim, utilizando parâmetros físicos de compostos líquido-cristalinos típicos, estimamos que o valor experimental do campo necessário para promover uma transição por redução de camadas em filmes é da ordem de $10^5 V/cm$. De acordo com a literatura, esse é um valor viável experimentalmente, embora o aparato para esse tipo de experimento seja um pouco complexo.

Diante do que foi apresentado aqui, percebemos que os filmes esméticos livremente suspensos são ambientes ideais para o estudo da relação entre efeitos de superfície, efeitos de tamanho finito e também, efeitos de campos externos.

Em resumo, os resultados obtidos nesse trabalho de doutorado permitiram uma melhor compreensão dos mais variados fenômenos associados à transições de fase em sistemas líquido-cristalinos, especialmente os filmes esméticos livremente suspensos. Por outro lado, também contribuíram no entendimento dos fenômenos relacionados a inserção de partículas coloidais em cristais líquidos, além, claro, de permitir o contato com outras técnicas computacionais como, por exemplo, a dinâmica molecular.

Esperamos que os trabalhos aqui apresentados incentivem futuras investigações de forma a contribuir para o melhor entendimento das transições de fase em filmes esméticos, bem como dos efeitos da adsorção de partículas colóidais em amostras líquido-cristalinas.

Referências Bibliográficas

- [1] de Gennes, P. G. and Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 2^a edition, (1993).
- [2] Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [3] Reinitzer, F. *Liquid Crystals* **5**, 7 (1989).
- [4] Lehmann, O. *Z. Phys. Chem* **4**, 462 (1889).
- [5] Vorlander, D. *Z. Phys. Chem.* **105**, 211 (1923).
- [6] Friedel, G. *Ann. Physique* **18**, 273 (1922).
- [7] Oseen, C. W. *Arkiv För Matematik, Astronomi Och Fysik* **19A**, 1 (1925).
- [8] Oseen, C. W. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
- [9] Frank, F. C. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [10] Brown, G. H. and Shaw, W. G. *Chem. Rev.* **57**, 1049 (1957).
- [11] Fergason, J. L. *Molecular Crystals* **1**, 293 (1966).
- [12] Fergason, J. L. *Applied Optics* **7**, 1729 (1968).
- [13] Heilmeyer, G., Zanoni, L., and Barton, L., editors. *Dynamic scattering: A new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals*, volume 56. Proceedings of the IEEE, Julho (1968).
- [14] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 13**, 564 (1958).
- [15] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 14**, 882 (1959).
- [16] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 15**, 287 (1960).
- [17] Schadt, M. and Helfrich, W. *Applied Physics Letters* **18**, 127 (1971).
- [18] Andrienko, D. *Introduction to Liquid Crystals*. International Max Planck Research School, Bad Marienberg, Setembro (2006).

- [19] Takatoh, K., Hasegawa, M., Kodan, M., Itoh, N., Hasegawa, R., and Sakamoto, M. *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Device*. Taylor & Francis, New York, 1^a edition, (2005).
- [20] Clark, N. A. and Lagerwall, S. T. *Applied Physics Letters* **36**, 899 (1980).
- [21] de Oliveira, R., Lourenco, B. H. G., Jr., J. S., Andery, N. P., and Jr., L. S. In *Termômetro de Cristal Líquido Colestérico* (, Salvador - Brasil, 2008).
- [22] Palanna, O. G. *Engineering Chemistry*. Tata McGraw Hill Education Pvt. Ltd., New Delhi, 1^a edition, (2009).
- [23] Formariz, T. P., Urban, M. C. C., Júnior, A. A. S., Gremiao, M. P. D., and Oliveira, A. G. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **41**, 301 (2005).
- [24] Goymann, C. C. M. *European Journal os Pharmaceutics and Biophaemaceutics* **58**, 343 (2004).
- [25] Stevenson, C. L., Bennett, D. B., and Lechuga-Ballesteros, D. *Jounal os Pharmaceutical Sciences* **94**, 1861 (2005).
- [26] Woltman, S. J., Jay, G. D., and Crawford, G. P. *Nature Materials* **6**, 929 (2007).
- [27] Funahashi, M. and Hanna, J. *Physical Review Letters* **78**, 2184 (1997).
- [28] Khoo, I. C. and Wu, S. T. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, volume 1 of *Series in Nonlinear Optics*. World Scientific, Singapore, 1^a edition, (1993).
- [29] Khoo, I. C. *Liquid Crystals*. Jonh Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2^a edition, (2007).
- [30] Khoo, I. C. *Liquid Crystal - Physical Properties ans Nonlinear Optical Phenomena*. Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 1^a edition, (1995).
- [31] Elliott, A. and Ambrose, E. J. *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 246 (1950).
- [32] Fernandes, P. R. G. and Neto, A. M. F. *Physical Review E* **56**, 6185 (1997).
- [33] Nunes, A. and da Gama., M. T. Agosto (2011).
- [34] Bechtold, I. H. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **27**, 333 (2005).
- [35] Cheng, M., Ho, J. T., Hui, S. W., and Pindak, R. *Physical Review Letters* **59**, 1112 (1987).
- [36] Kumar, S. *Liquid Crystals - Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions*. Cambridge University Press, Cambrifge, 1^a edition, (2001).
- [37] Singh, S. *Physics Report* **324**, 107 (2000).
- [38] Meyer, R. B., Liébert, L., Strzelecki, L., and Keller, P. *J. de Physique Lett.* **36**, L69 (1975).

- [39] McMillan, W. L. *Physical Review A* **8**, 1921 (1973).
- [40] Leadbetter, A. J., Frost, J. C., and Mazid, M. A. *Journal Physics (Paris) Letters* **40**, 325 (1979).
- [41] Pindak, R., Moncton, D. E., Davey, S. C., and Goodby, J. W. *Physical Review Letters* **46**, 1135 (1981).
- [42] Huang, C. C., Jiang, I. M., Jin, A. J., Stoebe, T., Geer, R., and Dasgupta, C. *Physical Review E* **47**, 2938 (1993).
- [43] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B. K., and Suresh, K. A. *Pramana* **9**, 471 (1977).
- [44] Neto, A. M. F. Agosto (2011).
- [45] Neto, A. M. F. and Salinas, S. R. A. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Phase Transitions and Structural Properties, (Monographs on Physics and Chemistry of Materials 62, Oxford Science Publications)*. Oxford University Press, Oxford, 1^a edition, (2005).
- [46] Lüders, D. D. *Caracterização ótica de uma fase nemática calamítica situada entre duas fases isotrópicas*. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, (2010).
- [47] Huang, K. *Statistical Mechanics*. John Wiley & Sons, Inc., 2^a edition, (1987).
- [48] Domb, C. and Green, M. S. *Phase Transitions and Critical Phenomena*, volume 6. Academic Press Inc. Ltda., New York, 1^a edition, (1976).
- [49] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*. 3^a edition, (1980).
- [50] de Gennes, P. G. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **12**, 193 (1971).
- [51] Onsager, L. *Ann. N Y Acad. Sci.* **51**, 627 (1949).
- [52] Sheng, P. and Wojtowicz, P. J. *Physical Review A* **14**, 1883 (1976).
- [53] Garland, C. W. and Nounesis, G. *Physical Review E* **49**, 2964 (1994).
- [54] Garland, C. W., Nounesis, G., Young, M. J., and Birgeneau, R. J. *Physical Review E* **47**, 1918 (1993).
- [55] Nounesis, G., Blum, K. I., Young, M. J., Garland, C. W., and Birgeneau, R. J. *Physical Review E* **47**, 1910 (1993).
- [56] Halperin, B. I., Lubensky, T. C., and Ma, S. K. *Physical Review Letters* **32**, 292 (1974).
- [57] Yethiraj, A., Mukhopadhyay, R., and Bechhoefer, J. *Physical Review E* **65**, 021702 (2002).

- [58] Oweimreen, C. A. *Journal of Physical Chemistry B* **105**, 8417 (2001).
- [59] Lucht, R., Bahr, C., Heppke, G., and Goodby, J. W. *The Journal of Chemical Physics* **108**, 3716 (1998).
- [60] Somoza, A. M., Mederos, L., and Sullivan, D. E. *Physical Review E* **52**, 5017 (1995).
- [61] Lucht, R., Marczuk, P., Bahr, C., and Findenegg, G. H. *Physical Review E* **63**, 041704 (2001).
- [62] Lucht, R. and Bahr, C. *Physical Review Letters* **78**, 3487 (1997).
- [63] Stoebe, T., Mach, P., and Huang, C. C. *Physical Review Letters* **73**, 1384 (1994).
- [64] Pankratz, S., Johnson, P. M., HoÅyst, R., and Huang, C. C. *Physical Review E* **60**, R2456 (1999).
- [65] Johnson, P. M., Mach, P., Wedell, E. D., Lintgen, F., Neubert, M., and Huang, C. C. *Physical Review E* **55**, 4386 (1997).
- [66] Mirantsev, L. V. *Physics Letters A* **205**, 412 (1995).
- [67] Mirantsev, L. V. *Physical Review E* **55**, 4816 (1997).
- [68] Canabarro, A. A., de Oliveira, I. N., and Lyra, M. L. *Physical Review E* **77**, 011704 (2008).
- [69] Geer, R., Huang, C. C., Pindak, R., and Goodby, J. W. *Physical Review Letters* **63**, 540 (1989).
- [70] Li, H., Paczuski, M., Kardar, M., and Huang, K. *Physical Review E* **44**, 8274 (1991).
- [71] Jin, A. J., Veum, M., Stoebe, T., Chou, C. F., Ho, J. T., Hui, S. W., Surendranath, V., and Huang, C. C. *Physical Review E* **53**, 3639 (1996).
- [72] Geer, R., Stoebe, T., and Huang, C. C. *Physical Review E* **48**, 408 (1993).
- [73] Fera, A., Ostrovskii, B. I., Sentenac, D., Samoilenko, I., and de Jeu, W. H. *Physical Review E* **60**, R5033 (1999).
- [74] Cladis, P. E. *Physical Review Letters* **35**, 48 (1975).
- [75] Cladis, P. E., Bogardus, R. K., Daniels, W. B., and Taylor, G. N. *Physical Review Letters* **39**, 720 (1977).
- [76] Chen, N. R., Hark, S. K., and Ho, J. T. *Physical Review A* **24**, 2843 (1981).
- [77] Sigaud, G., Hardouin, F., and Achard, M. F. *Solid State Communications* **23**, 35 (1977).
- [78] Johnson, D., Allender, D., deHoff, R., Maze, C., Oppenheim, E., and Reynolds, R. *Physical Review B* **16**, 470 (1977).

- [79] Brisbin, D., Johnson, D. L., Fellner, H., and Neubert, M. E. *Physical Review Letters* **50**, 178 (1983).
- [80] Shashidhar, R., Ratna, B. R., and Prasad, S. K. *Physical Review Letters* **53**, 2141 (1984).
- [81] Chandrasekhar, S. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2^a edition, (1992).
- [82] Mauguin, C. *C. R. Acad. Sci. Paris* **156**, 1246 (1913).
- [83] Ouchi, Y., Lee, J., Takezoe, H., Fukuda, A., Kondo, K., Kitamura, T., and Mukoh, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, L1993 (1988).
- [84] Rieker, T. P., Clark, N. A., Smith, G. S., Parmar, D. S., Sirota, E. B., and Safinya, C. R. *Physical Review Letters* **59**, 2658 (1987).
- [85] Ouchi, Y., Lee, J., Takezoe, H., Fukuda, A., Kondo, K., Kitamura, T., and Mukoh, A. *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, L725 (1988).
- [86] Nielsen, J. A., Christensen, F., and Pershan, P. S. *Physical Review Letters* **48**, 1107 (1982).
- [87] Sheng, P. *Physical Review A* **26**, 1610 (1982).
- [88] Batalioto, F., Evangelista, L. R., and Barbero, G. *Physics Letters A* **324**, 198 (2004).
- [89] Barbero, G. and Evangelista, L. R. *Physical Review E* **65**, 031708 (2002).
- [90] Pawlowska, Z., Kventsel, G. F., and Sluckin, T. J. *Physical Review A* **36**, 992 (1987).
- [91] Selinger, J. V. and Nelson, D. R. *Physical Review A* **37**, 1736 (1988).
- [92] Jerome, B. *Reports on Progress in Physics* **54**, 391 (1991).
- [93] Sonin, A. A. *The surface Physics of Liquid crystals*. Gordon and Breach Publishers, Luxembourg, 1^a edition, (1995).
- [94] Collings, P. J. *Liquid Crystals: nature's delicate phase of matter*. Princeton Science Library, New Jersey, 1^a edition, (1947).
- [95] Ostapenko, T., Wiant, D. B., Sprunt, S. N., Jákli, A., and Gleeson, J. T. *Physical Review Letters* **101**, 247801 (2008).
- [96] Lelidis, I. and Durand, G. *Physical Review Letters* **73**, 672 (1994).
- [97] Primak, A., Fisch, M., and Kumar, S. *Physical Review Letters* **88**, 035701 (2002).
- [98] Lelidis, I. and Durand, G. *Physical Review E* **48**, 3822 (1993).
- [99] Wen, B. and Rosenblatt, C. *Physical Review Letters* **89**, 195505 (2002).

- [100] Pereira, M. S. S., Lyra, M. L., and de Oliveira, I. N. *Physical Review Letters* **103**, 177801 (2009).
- [101] Stewart, I. W. *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals*. Taylor & Francis, London, 1^a edition, (2004).
- [102] Freedericks, V. and Zolina, V. *Trans. Faraday Soc* **29**, 919 (1933).
- [103] Rapini, A. and Papoular, M. *Journal de Physique* **30**, C-4 (1969).
- [104] Rapini, A. *Journal de Physique* **33**, 237 (1972).
- [105] Meirovitch, E., Luz, Z., and Alexander, S. *Physical Review A* **15**, 408 (1977).
- [106] Helfrich, W. *Journal of Chemical Physics* **55**, 839 (1971).
- [107] Hurault, J. P. *Journal of Chemical Physics* **59**, 2068 (1973).
- [108] Ishikawa, T. and Lavrentovich, O. D. *Physical Review E* **63**, 030501 (2001).
- [109] Freedericks, V. and Tsvetkov, V. *Phy. Z. Soviet Union* **6**, 490 (1934).
- [110] Gruler, H., Scheffer, T. J., and Meier, G. *Z. Naturforsch* **27A**, 966 (1972).
- [111] Grossman, L. *Physical Review Focus* **28**, 5 (2011).
- [112] Meyer, R. B. *Physical Review Letters* **22**, 918 (1969).
- [113] Prost, J. and Marcerou, J. P. *Journal de Physique* **38**, 315 (1977).
- [114] Deuling, H. *Molecular Crystals* **26**, 281 (1974).
- [115] Meyer, R. B. *Applied Physics Letters* **14**, 208 (1969).
- [116] Wysocki, J. J., Adams, J., and Haas, W. *Physical Review Letters* **20**, 1024 (1968).
- [117] de Gennes, P. G. *Solid State Communications* **6**, 163 (1968).
- [118] Meyer, R. B. *Applied Physics Letters* **12**, 281 (1968).
- [119] Durand, G., Leger, L., Rondelez, F., and Veyssie, M. *Physical Review Letters* **22**, 227 (1969).
- [120] Kahn, F. J. *Physical Review Letters* **24**, 209 (1970).
- [121] Mochizuki, A., Gondo, H., Watanula, T., Saito, K., Ikegami, K., and Okuyama, H. *SID Technical Digest* **16**, 135 (1985).
- [122] Edrington, A. C., Urbas, A. M., DeRege, P., Chen, C. X., Swager, T. M., Hadjichristidis, N., Xenidou, M., Fetters, L. J., Joannopoulos, J. D., Fink, Y., and Thomas, E. L. *Advanced Materials* **13**, 421 (2001).

- [123] Gupta, V. K., Skaife, J. J., Dubrovsky, T. B., and Abbott, N. L. *Science* **279**, 2077 (1998).
- [124] Araki, T. and Tanaka, H. *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, L193 (2006).
- [125] Stark, H. *Physics Reports* **351**, 387 (2001).
- [126] Nazarenko, V. G., Nych, A. B., and Lev, B. I. *Physical Review Letters* **87**, 075504 (2001).
- [127] Loudet, J. C., Barois, P., and Poulin, P. *Letters to nature* **407**, 611 (2000).
- [128] Popa-Nita, V. and Oswald, P. *The Journal of Chemical Physics* **127**, 104702 (2007).
- [129] Noel, C. M., Bossis, G., Chaze, A., Giulieri, F., and Lacis, S. *Physical Review Letters* **96**, 217801 (2006).
- [130] Takahashi, K., Ichikawa, M., and Kimura, Y. *Physical Review E* **77**, 020703 (R) (2008).
- [131] Reznikov, Y., Buchnev, O., Tereshchenko, O., Reshetnyak, V., Glushchenko, A., and West, J. *Applied Physics Letters* **82**, 1917 (2003).
- [132] Kaczmarek, M., Buchnev, O., and Nandhakumar, I. *Applied Physics Letters* **92**, 103307 (2008).
- [133] Li, F., Buchnev, O., Cheon, C. I., Glushchenko, A., Reshetnyak, V., Reznikov, Y., Sluckin, T. J., and West, J. L. *Physical Review Letters* **97**, 147801 (2006).
- [134] Li, F., Buchnev, O., Cheon, C. I., Glushchenko, A., Reshetnyak, V., Reznikov, Y., Sluckin, T. J., and West, J. L. *Physical Review Letters* **99**, 219901 (2007).
- [135] Kralj, S., Bradac, Z., and Popa-Nita, V. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 244112 (2008).
- [136] Kuksenok, O. V., Ruhwandl, R. W., Shiyanovskii, S. V., and Terentjev, E. M. *Physical Review E* **54**, 5198 (1996).
- [137] Poulin, P. and Weitz, D. A. *Physical Review E* **57**, 626 (1998).
- [138] Völtz, C., Maeda, Y., Tabe, Y., and Yokoyama, H. *Physical Review Letters* **97**, 227801 (2006).
- [139] Lubensky, T. C., Pettey, D., Currier, N., and Stark, H. *Physical Review E* **57**, 610 (1998).
- [140] Poulin, P., Stark, H., Lubensky, T. C., and Weitz, D. A. *Science* **275**, 1770 (1997).
- [141] Andrienko, D., Germano, G., , and Allen, M. P. *Physical Review E* **63**, 041701 (2001).

- [142] Ruhwandl, R. W. and Terentjev, E. M. *Physical Review E* **56**, 5561 (1997).
- [143] Stark, H. *European of Physics Journal B* **10**, 311 (1999).
- [144] Gu, Y. and Abbott, N. L. *Physical Review Letters* **85**, 4719 (2000).
- [145] Loudet, J. C. and Poulin, P. *Physical Review Letters* **87**, 165503 (2001).
- [146] Grollau, S., Abbott, N. L., and de Pablo, J. J. *Physical Review E* **67**, 011702 (2003).
- [147] Nieves, A. F. and Leon, T. L. Agosto (2011).
- [148] Mermin, N. D. *Physica B+C* **90**, 1 (1977).
- [149] Lev, B. I., Chernyshuk, S. B., Tomchuk, P. M., and Yokoyama, H. *Physical Review E* **65**, 021709 (2002).
- [150] Poulin, P., Cabuil, V., and Weitz, D. A. *Physical Review Letters* **79**, 4862 (1997).
- [151] Takahashi, K., Ichikawa, M., and Kimura, Y. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 075106 (2008).
- [152] Hung, F. R. *Physical Review E* **79**, 021705 (2009).
- [153] Lopatina, L. M. and Selinger, J. V. *Physical Review Letters* **102**, 197802 (2009).
- [154] Copic, M., Mertelj, A., Buchnev, O., and Reznikov, Y. *Physical Review E* **76**, 011702 (2007).
- [155] Ouskova, E., Buschnev, O., Reshetnyak, V., Resnikov, Y., and Kresse, H. *Liquid Crystals* **30**, 1235 (2003).
- [156] Born, M. *Sitz d, Phys. Math.* **25**, 614 (1916).
- [157] Luckhurst, G., Zannoni, C., Nordio, P., and Segre, U. *Molecular Physics* **30**, 1345 (1975).
- [158] Bunning, J. D., Crellin, D. A., and Faber, T. E. *Liquid Crystals* **1**, 37 (1986).
- [159] Bergersen, B., Palffy-muhoray, P., and Dunmur, D. A. *Liquid Crystals* **3**, 347 (1988).
- [160] Alder, B. J. and Wainwright, T. E. *Journal of Chemical Physics* **27**, 1208 (1957).
- [161] Alder, B. J. and Wainwright, T. E. *Journal of Chemical Physics* **31**, 459 (1959).
- [162] Rahman, A. *Physical Review* **136**, A405 (1964).
- [163] McCammon, J. A., Gelin, B. R., and Karplus, M. *Nature* **267**, 585 (1977).
- [164] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications, New York, 1^a edition, (1989).

- [165] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. *Journal of Chemical Physics* **21**, 1087 (1953).
- [166] Scherer, C. *Métodos Computacionais da Física*. São Paulo, 1^a edition, (2005).
- [167] Care, C. M. and Cleaver, D. J. *Reports on Progress in Physics* **68**, 2665 (2005).
- [168] Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 2^a edition, (2004).
- [169] Pereira, M. S. S., Canabarro, A. A., de Oliveira, I. N., Lyra, M. L., and Mirantsev, L. *European Physical Journal E* **31**, 81 (2010).
- [170] Sheng, P. *Physical Review Letters* **37**, 1059 (1976).
- [171] Cvetko, M., Ambrozic, M., and Kraljc, S. *Liquid Crystals* **36**, 33 (2009).
- [172] Young, C. Y., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. *Physical Review Letters* **40**, 773 (1978).
- [173] Mach, P., Huang, C. C., Stoebe, T., Wedell, E. D., Nguyen, T., de Jeu, W. H., Guittard, F., Naciri, J., Shashidhar, R., Clark, N., Jiang, I. M., Kao, F. J., Liu, H., and Nohira, H. *Langmuir* **14**, 4330 (1998).
- [174] Stoebe, T., Mach, P., Grantz, S., and Huang, C. C. *Physical Review E* **53**, 1662 (1996).
- [175] Stoebe, T., Mach, P., and Huang, C. C. *Physical Review E* **49**, R3587 (1994).
- [176] Jaquet, R. and Schneider, F. *Physical Review E* **67**, 021707 (2003).
- [177] Veum, M., Pettersen, C., Mach, P., Crowell, P. A., and Huang, C. C. *Physical Review E* **61**, R2192 (2000).
- [178] Bohley, C. and Stannarius, R. *Soft Matter* **4**, 683 (2008).
- [179] Oswald, P. and Pieranski, P. *Smectic and Columnar Liquid Crystal: concepts and physical properties illustrated by experiments*. Taylor & Francis, Boca Raton, 1^a edition, (2006).
- [180] Barh, C. *International Journal of Modern Physics B* **8**, 3051 (1994).
- [181] Mol, E. A. L., Wong, G. C. L., Petit, J. M., Rieutord, F., and de Jeu, W. H. *Physica B* **248**, 191 (1998).
- [182] Demikhov, E. I., Pikin, S. A., and Pikina, E. S. *Physical Review E* **52**, 6250 (1995).
- [183] Pankratz, S., Johnson, P. M., Nguyen, H. T., and Huang, C. C. *Physical Review E* **58**, R2721 (1998).
- [184] Picano, F., Oswald, P., and Kats, E. *Physical Review E* **63**, 021705 (2001).

- [185] Völtz, C. and Stannarius, R. *Physical Review E* **70**, 061702 (2004).
- [186] Conradi, M., Zihlerl, P., Sarlah, A., and Musevic, I. *European Physical Journal E* **20**, 231 (2006).
- [187] Stannarius, R. and Völtz, C. *Physical Review E* **72**, 032701 (2005).
- [188] Bohley, C. and Stannarius, R. *The European Physical Journal E* **23**, 25 (2007).
- [189] Sur, J. and Pak, H. K. *Physical Review Letters* **86**, 4326 (2001).
- [190] Dolganov, P. V. and Dolganov, V. K. *Physical Review E* **73**, 041706 (2006).
- [191] Dolganov, P. V., Nguyen, H. T., Kats, E. I., Dolganov, V. K., , and Cluzeau, P. *Physical Review E* **75**, 031706 (2007).
- [192] Cluzeau, P., Poulin, P., Joly, G., and Nguyen, H. T. *Physical Review E* **63**, 031702 (2001).
- [193] Tasinkevych, M. and Andrienko, D. *Condensed Matter Physics* **13**, 33603:1 (2010).
- [194] Cluzeau, P., Joly, G., Nguyen, H. T., and Dolganov, V. K. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **75**, 482 (2002).
- [195] Cluzeau, P., Joly, G., Nguyen, H. T., and Dolganov, V. K. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* **76**, 351 (2002).
- [196] Schiller, P. *Physical Review E* **62**, 918 (2000).
- [197] Turner, M. S. and Sens, P. *Physical Review E* **55**, R1275 (1997).
- [198] Schiller, P., Wahab, M., and Mögel, H. J. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **119**, 145 (2004).
- [199] Blinov, L. M., Kats, E. I., and Sonin, A. A. *Soviet Physics Uspekhi* **30**, 604 (1987).
- [200] de Oliveira, I. N., Pereira, M. S. S., Lyra, M. L., Filgueiras, C., Sátiro, C., and Moraes, F. *Physical Review E* **80**, 042702 (2009).
- [201] Holyst, R. *Physical Review A* **44**, 3692 (1991).
- [202] Kotar, J., Vilfan, M., Osterman, N., Babic, D., Copic, M., and Poberaj, I. *Physical Review Letters* **96**, 207801 (2006).
- [203] McMillan, W. L. *Physical Review A* **A 4**, 1238 (1971).
- [204] Priest, R. G. *Journal of Chemical Physics* **65**, 408 (1976).
- [205] Senbetu, L. and Woo, C.-W. *Physical Review A* **17**, 1529 (1978).
- [206] Ocko, B. M., Braslau, A., Pershan, P. S., Als-Nielsen, J., and Deutsch, M. *Physical Review Letters* **57**, 94 (1986).

- [207] Ocko, B. M., Braslau, A., Pershan, P. S., Als-Nielsen, J., and Deutsch, M. *Physical Review Letters* **57**, 923 (1986).
- [208] Galatola, P., Zelazna, M., and Lelidis, I. *The European Physical Journal B* **2**, 51 (1998).
- [209] Wojtowicz, P. and Sheng, P. *Physics Letters A* **48**, 235 (1974).
- [210] Hornreich, R. M. *Physics Letters A* **109**, 232 (1985).
- [211] Lelidis, I., Nobili, M., and Durand, G. *Physical Review E* **48**, 3818 (1993).
- [212] Torikaia, M. and Yamashita, M. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **441**, 59 (2005).
- [213] Geer, R., Stoebe, T., and Huang, C. C. *Physical Review B* **45**, 13055 (1992).
- [214] de Oliveira, I. N. and Lyra, M. L. *Physical Review E* **65**, 051711 (2002).
- [215] Pereira, M. S. S., de Oliveira, I. N., and Lyra, M. L. *Physical Review E* **86**, 061706 (2011).
- [216] Li, Z. and Lavrentovich, O. D. *Physical Review Letters* **73**, 280 (1994).
- [217] Chaikin, P. M. and Lubensky, T. C. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1^a edition, (1995).
- [218] Wilding, N. B. *Physical Review Letters* **78**, 1488 (1997).
- [219] Rafai, S., Bonn, D., Bertrand, E., Meunier, J., Weiss, V. C., and Indekeu, J. O. *Physical Review Letters* **92**, 245701 (2004).
- [220] Falicov, A. and Berker, A. N. *Physical Review Letters* **76**, 4380 (1996).
- [221] Demkó, L., Kézsmárki, I., Mihály, G., Takeshita, N., Tomioka, Y., and Tokura, Y. *Physical Review Letters* **101**, 037206 (2008).
- [222] Dzero, M., Norman, M. R., Paul, I., Péin, C., and Schmalian, J. *Physical Review Letters* **185701**, 2006 (97).
- [223] Rueff, J.-P., Raymond, S., Taguchi, M., Sikora, M., Itié, J.-P., Baudelet, F., Braithwaite, D., Knebel, G., and Jaccard, D. *Physical Review Letters* **106**, 186405 (2011).
- [224] Cruz, C., Heinrich, B., Ribeiro, A. C., Bruce, D. W., and Guillon, D. *Liquid Crystals* **27**, 1625 (2000).
- [225] Urban, S., Przedmojski, J., and Czub, J. *Liquid Crystals* **32**, 619 (2005).
- [226] Helfrich, W. *Physical Review Letters* **24**, 201 (1970).
- [227] Lelidis, I. *Physical Review Letters* **86**, 1267 (2001).

- [228] Bougrioua, F., Cluzeau, P., Dolganov, P., Joly, G., Nguyen, H. T., and Dolganov, V. *Physical Review Letters* **95**, 027802 (2005).
- [229] Yada, M., Yamamoto, J., and Yokoyama, H. *Physical Review Letters* **92**, 185501 (2004).
- [230] Smalyukh, I. I., Lavrentovich, O. D., Kuzmin, A. N., Kachynski, A. V., and Prasad, P. N. *Physical Review Letters* **95**, 157801 (2005).
- [231] Reichl, L. E. *A modern course in statistical physics*. Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 2^a edition, (1997).
- [232] Landau, L. D. *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 26 (1937).

Transições de Fase - Uma breve revisão

Em uma transição de fase, um sistema passa de um estado menos ordenado (mais simétrico) para um estado mais ordenado (menos simétrico) e vice-versa. Assim, normalmente, as transições de fase envolvem mudanças de simetria. Geralmente, a fase mais simétrica corresponde a uma temperatura maior, enquanto a fase menos simétrica corresponde a uma temperatura menor. Como vimos no capítulo 2, a diferença de simetria entre duas fases pode ser representada por um parâmetro de ordem que é construído de tal maneira que seja nulo na fase mais simétrica.

O parâmetro de ordem pode ser um escalar, um vetor, um tensor, um número complexo ou outra quantidade. A forma do parâmetro de ordem é determinada pelo tipo de simetria que é quebrada. Por exemplo, na transição de um sistema paramagnético para um ferromagnético, a simetria rotacional é quebrada devido ao surgimento de uma magnetização espontânea, a qual é definida em uma única direção no espaço. Nesse caso o parâmetro de ordem é um vetor. No caso da transição do He^4 líquido normal para o He^4 líquido superfluido, o parâmetro de ordem é um número complexo, pois a simetria de *gauge* é quebrada.

Durante a transição de fase, se o valor do parâmetro de ordem η for continuamente a zero na temperatura de transição (T_c), a transição é dita de *segunda ordem* (ver figura A.1 (a)). Por outro lado, se o valor do parâmetro de ordem vai a zero descontinuamente em $T = T_c$, a transição é denominada de *primeira ordem* (ver figura A.1 (b)).

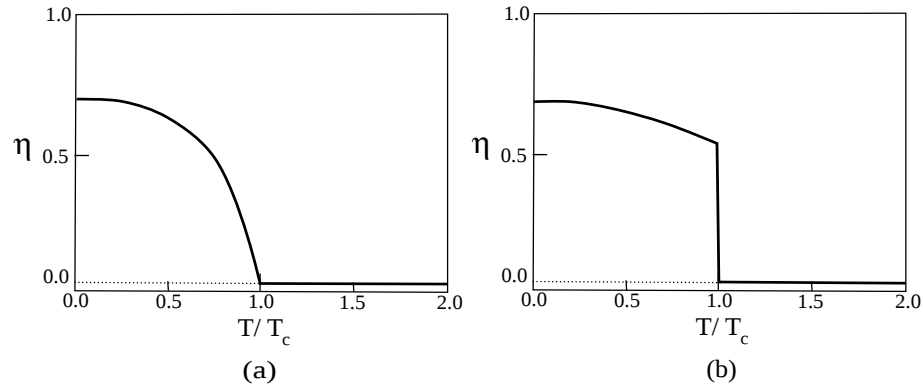
Todas as transições que envolvem uma quebra de simetria e uma mudança contínua na inclinação da curva da energia livre pode ser descrita no âmbito de uma teoria de campo médio desenvolvida por Ginzburg e Landau [231].

A.0.1 Teoria Fenomenológica de Landau-Ginzburg

No final da década de 1930, Ginzburg e Landau [49, 232] propuseram uma teoria de campo médio para as transições fase contínuas que relaciona o parâmetro de ordem para as simetrias do sistema. A teoria de Landau-Ginzburg está preocupada com uma descrição fenomenológica das transições de fase.

A descrição matemática dessa teoria é baseada na expansão em séries de potências da energia livre em termos do parâmetro de ordem para a transição de interesse. Esse parâmetro deve ser pequeno próximo a T_c . Dessa forma, seja $\eta(P, T)$ o parâmetro de ordem que descreve a quebra de simetria do sistema durante a transição de fase, então a

Figura A.1: Parâmetro de ordem em função da temperatura para (a) uma transição de segunda ordem e (b) para uma transição de primeira ordem.



Fonte: Autora, 2011.

energia livre $G(P, T, \eta)$ pode ser expandida em termos de η da seguinte maneira:

$$G(P, T, \eta) = G_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \dots, \quad (\text{A.1})$$

onde os coeficientes na expansão de Landau α, A, B e C são funções da pressão e temperatura. G_0 é uma função de P e T , mas por definição é independente do parâmetro de ordem η .

Sabemos que acima de T_c , η é nulo e abaixo de T_c , η tem um valor finito. Portanto, o mínimo da energia livre abaixo de T_c deve ocorrer em $\eta \neq 0$ e acima de T_c em $\eta = 0$. A partir disso, podemos concluir imediatamente que $\alpha = 0$ (para sistemas sem campos externos), pois, caso contrário, $\eta \neq 0$ em todas as temperaturas. O coeficiente A do termo quadrático também deve ser positivo para $T > T_c$ (mínimo em $\eta = 0$) e negativo em $T < T_c$ (mínimo de G em $\eta \neq 0$). Assim, a escolha mais simples é

$$A(P, T) = a(T - T_c), \quad (\text{A.2})$$

que é válida próximo de T_c

Para que η seja finito em $T < T_c$, exige que $C(P, T) > 0$. Considerando, inicialmente, que $B = 0$, temos

$$G(P, T) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 + C\eta^4. \quad (\text{A.3})$$

O comportamento de η pode ser encontrado minimizando a energia livre, ou seja,

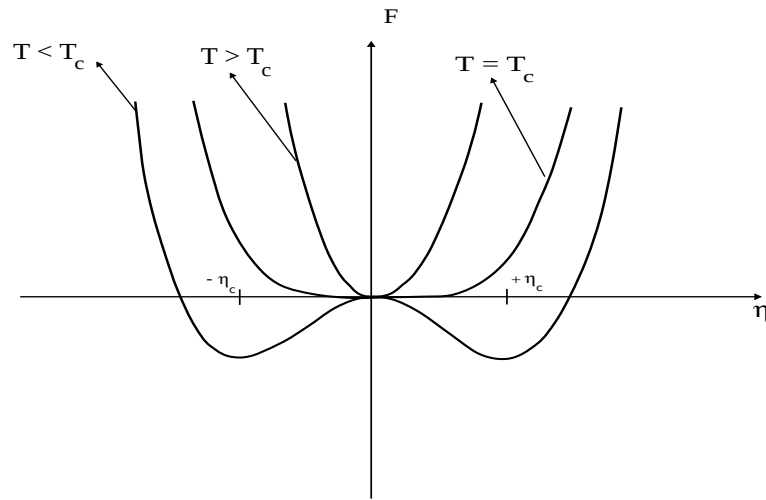
$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial \eta} = 0 &\Rightarrow 2a(T - T_c)\eta = -4C\eta^3 \\ \eta^2 &= \frac{a(T - T_c)}{2C} \quad (T < T_c) \\ \eta &= 0 \quad (T > T_c). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

O mínimo na energia livre seria

$$G(P, T)_{min} = A\eta^2 + C\eta^4 = -\frac{a^2}{4B}(T - T_c)^2. \quad (A.5)$$

Assim G é contínua na transição de fase, mas as derivadas de alta ordem da energia livre não são contínuas. Dessa maneira, as funções termodinâmicas de estado são contínuas no ponto crítico, enquanto as funções respostas do sistema são descontínuas em $T = T_c$. Em particular, o calor específico, a susceptibilidade magnética e o coeficiente de expansão térmica podem divergir na transição. Isso define uma transição de fase de *Segunda Ordem*.

Figura A.2: Energia livre em função do parâmetro de ordem para três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$.



Fonte: Autora, 2011.

A figura A.2 mostra a dependência da energia livre com o parâmetro de ordem para diferentes valores de temperatura. Para $T > T_c$ há um único mínimo em $\eta = 0$. No ponto crítico, a energia livre apresenta uma curvatura suave, com o estado de equilíbrio ainda permanecendo em $\eta = 0$. Quanto $T < T_c$, vemos que $\eta = 0$ torna-se um máximo local, correspondendo a um estado instável do sistema e surgem dois mínimos simétricos em $\eta = \pm\eta_c$.

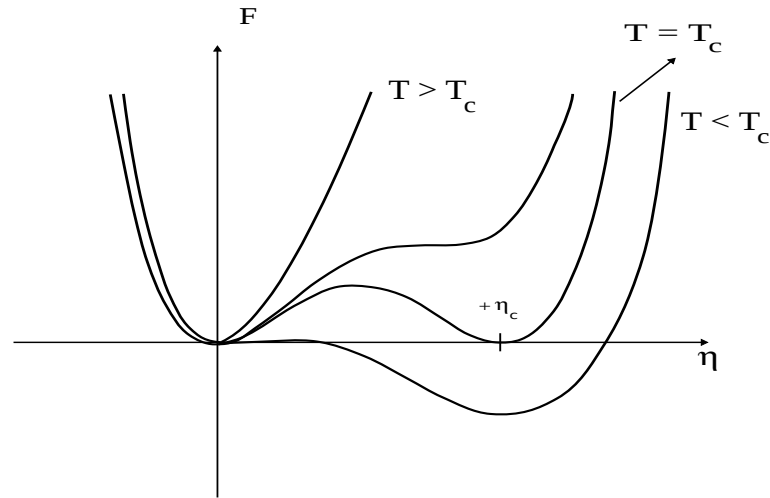
Considerações de simetria revelam quais os termos que devem aparecer na expansão da energia livre na teoria de Landau-Ginzburg. Por exemplo, se o parâmetro de ordem é um vetor, mas o hamiltoniano do sistema não depende da direção de η , então os termos de menor ordem que podem aparecer na expansão são η^2, η^4, η^6 etc. Entretanto, por simetria, é possível que o termo η^3 seja permitido. Nesse caso, vamos assumir que a constante $B < 0$ na expansão A.1, ou seja, o termo cúbico não é nulo.

$$G(P, T) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 - B\eta^3 + C\eta^4. \quad (A.6)$$

A dependência da energia livre com o parâmetro de ordem (ver figura A.3) mostra que para $T > T_c$ há um mínimo em $\eta = 0$ correspondente à fase mais simétrica. À medida

que a temperatura se aproxima da temperatura de transição, um segundo mínimo (local) na energia livre, em $\eta = \eta_c$, começa a se desenvolver. Porém, o estado de menor energia continua sendo em $\eta = 0$. Em $T = T_c$ há dois mínimos, separados por um pico (*hump*), mas com igual energia. Isso demonstra a coexistência de fases. Para $T < T_c$, o mínimo em η_c é o mínimo absoluto da energia livre. Como resultado, há uma transição de fase de *Primeira Ordem* em T_c , com o parâmetro de ordem variando descontinuamente de $\eta = 0$ para algum valor finito de η quando a temperatura decresce.

Figura A.3: Energia livre em função do parâmetro de ordem para três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$.



Fonte: Autora, 2011.

Uma outra forma de obter uma transição de fase de primeira ordem é supor que o termo cúbico seja nulo na expansão, mas que o termo de quarta ordem tem coeficiente negativo, ou seja, $G(P, T) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 - C\eta^4$. Nesse caso, teríamos uma situação sem um mínimo de energia livre em qualquer valor finito do parâmetro η . A energia livre decai mais e mais a medida que η se torna maior. Portanto, para manter a estabilidade, é necessário termos de ordem maior em η na expansão, isto é,

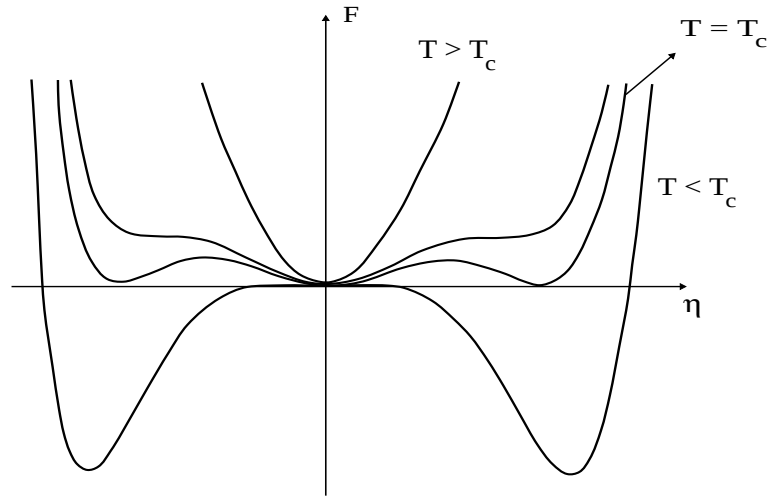
$$G(P, T) = G_0 + a(T - T_c)\eta^2 - C\eta^4 + D\eta^6, \quad (\text{A.7})$$

com $D > 0$. Dessa forma, a dependência da energia livre com o parâmetro de ordem passa a ter a forma mostrada na figura A.4.

Observe que na temperatura $T = T_c$ há três mínimos absolutos na energia livre. Quando a energia livre do mínimo secundário em $\eta \neq 0$ passa por zero, há uma transição de primeira ordem. Alguns autores afirmam que nesse caso teríamos uma transição *fracamente de primeira ordem*. Podemos concluir que o ponto onde o coeficiente de Landau $B(P, T)$ muda de sinal uma transição de segunda ordem passa a ser de primeira ordem. Esse é o chamado ponto tricrítico.

Todo o desenvolvimento da teoria de Landau-Ginzburg está baseado na hipótese de que a expansão A.1 possa ser usada e que a energia livre $G(P, T)$ seja uma função analítica de P , T e η . Contudo, nem sempre esses requisitos são satisfeitos, pois na vizinhança do ponto

Figura A.4: Energia livre para uma transição de primeira ordem devido a presença do termo de quarta ordem na expansão de Landau. São mostrados três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$.



Fonte: Autora, 2011.

crítico, as correlações entre flutuações do parâmetro de ordem são relevantes. Na verdade, os coeficientes de Landau são fenomenológicos e sua dependência com as propriedades moleculares não são determinadas. Além disso, as singularidades do parâmetro de ordem em função da pressão e temperatura são desprezadas por essa teoria. Apesar dessas dificuldades, a teoria de Landau-Ginzburg tem sido aplicada com sucesso em uma grande variedade de fenômenos físicos. Isso revela o grande papel desempenhado pela simetria na física

A primeira indicação sobre uma extensão da teoria de Landau para cristais líquidos pode ser vista ainda no trabalho original de Landau [232], onde um curto parágrafo é dedicado a forma da densidade de probabilidade que define o estado nemático. Tendo como base essa teoria, vários trabalhos foram desenvolvidos para fornecer justificativas fenomenológicas, explicando muitos fatos observados em cristais líquidos como ordenamento em multicamadas na fase esmética, ferroeletricidade, efeitos de interface, etc.

A.0.2 Teoria de Landau-de Gennes: Transição fase nemática-isotrópica

Como discutido no capítulo 2, na fase isotrópica não há ordem posicional ou orientacional. Por outro lado, na fase nemática há uma ordem orientacional, embora as posições das moléculas continuem aleatórias. Dessa forma, a transição de fase nemática-isotrópica é caracterizada por uma quebra de simetria rotacional, mas não há mudança na simetria translacional.

O parâmetro de ordem que descreve a ordem nemática é um tensor simétrico, de traço

nulo, dado por:

$$Q_{\alpha\beta} = s(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}), \quad (\text{A.8})$$

onde $s = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$, $\vec{n}$ é o vetor diretor que representa a orientação média das moléculas e θ é o ângulo entre o eixo molecular e o vetor diretor.

De acordo com a teoria de Landau-Ginzburg, a expansão da energia livre é:

$$g = g_0 + \frac{1}{2}ATr(Q^2) - \frac{1}{3}BTr(Q^3) + \frac{1}{4}CTr(Q^4) + \dots, \quad (\text{A.9})$$

onde g e g_0 representam a densidade de energia livre de Gibbs das fases nemática e isotrópica, respectivamente. Note que:

- Como por definição o parâmetro Q é um tensor de traço nulo, então não há termo linear em Q na expansão. A ausência do termo linear permite a existência da fase isotrópica. No caso de campos externos estarem presentes, um termo linear deve ser incluído na expansão;
- A presença do termo cúbico e ordens superiores indica que a transição $N - I$ é uma transição de primeira ordem;
- Se estivermos tratando da fase nemática biaxial, deve-se incluir os termos de sexta ordem;

Como feito anteriormente, vamos assumir que a dependência da temperatura na energia livre está contida somente no coeficiente A e que os outros coeficientes são considerados independentes da temperatura. Dessa forma, temos que:

$$A = a(T - T^*), \quad (\text{A.10})$$

onde a é uma constante positiva e T^* é a temperatura próxima a temperatura de transição T_c . No intuito de comparação com os cálculos estatísticos, que frequentemente são feitos em densidade constante, vamos considerar a densidade de energia livre de Helmholtz, ou seja,

$$f = f_0 + \frac{1}{2}ATr(Q^2) - \frac{1}{3}BTr(Q^3) + \frac{1}{4}CTr(Q^4) + \dots \quad (\text{A.11})$$

Escolhendo a fase uniaxial ordenada ao longo do eixo z , podemos reescrever a densidade de energia livre de Helmholtz em função do parâmetro escalar s . Assim

$$f = f_0 + \frac{3}{2}a(T - T^*)s^2 - \frac{1}{4}Bs^3 + \frac{9}{16}Cs^4 + O(s^5). \quad (\text{A.12})$$

Minimizando essa energia livre, temos três possíveis soluções:

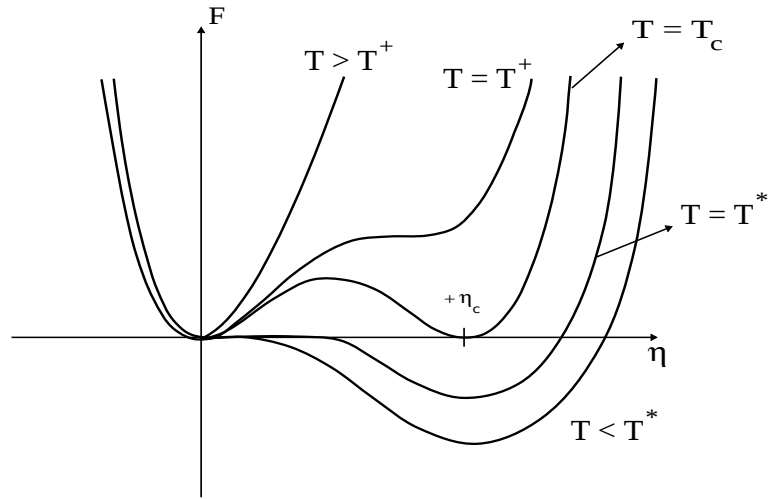
$$T^* = T_{NI}^*. \quad (\text{A.13})$$

$$T_c = T_{NI}^* + \frac{B^2}{27aC}. \quad (\text{A.14})$$

$$T^+ = T_{NI}^* + \frac{B^2}{24aC}. \quad (\text{A.15})$$

Dessa forma é possível mostrar que a teoria de Landau-de Gennes distingue quatro diferentes regimes de temperaturas, conforme mostra a figura A.5:

Figura A.5: Energia livre como função do parâmetro de ordem para uma transição nemático-isotrópico. Vários regimes de temperatura são considerados. A temperatura T^* corresponde ao desaparecimento do termo quadrático na expansão de Landau.



Fonte: Autora, 2011.

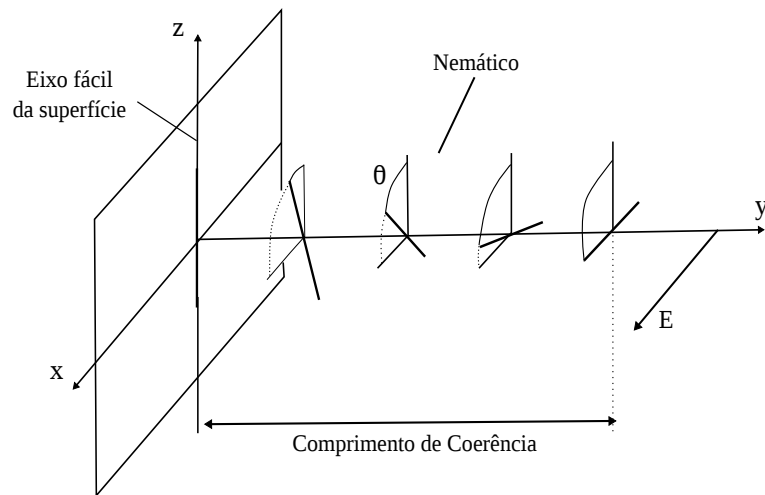
- $T > T^+$ - o único mínimo ocorre em $s = 0$ e corresponde a fase isotrópica;
- $T_c < T < T^+$ - há um mínimo local em $s \neq 0$ correspondente a uma fase nemática metaestável, mas o mínimo absoluto continua sendo em $s = 0$, o que garante que a fase termodinamicamente estável é a fase isotrópica;
- $T^* < T < T_c$ - o mínimo de energia corresponde a fase nemática, mas há um mínimo local correspondendo a um possível estado isotrópico super-resfriado;
- $T < T^*$ - o mínimo corresponde à fase nemática e a fase isotrópica é completamente instável;

Efeitos do Campo Magnético - Definição do Comprimento de Coerência Magnética

Para determinar o comprimento de correlação magnética, vamos considerar a competição entre os efeitos de superfície e do campo magnético sobre o alinhamento de uma amostra nemática.

Seja uma superfície ou parede no plano xz , conforme mostrado na figura B.1. O cristal líquido está na região $y > 0$. Aqui vamos considerar um regime de forte ancoramento na direção $\pm z$, isto é, o eixo fácil é o eixo z . O campo por sua vez é aplicado na direção x .

Figura B.1: Esquema representativo da competição entre o alinhamento na superfície e o alinhamento devido ao campo magnético. Esse é um caso puro do tipo twist.



Fonte: Referência [1].

Dessa forma, para

- $y \gg 0$ - o alinhamento nemático é na direção do campo $\vec{H}$, ou seja, para distâncias muito grandes não há influência da superfície;
- $y = 0$ - o alinhamento será na direção $\pm z$, ou seja, para distâncias pequenas, o efeito da superfície é grande;

Portanto, a direção preferencial rotaciona segundo um função $\theta(y)$, onde θ é o ângulo entre o vetor diretor e o eixo z . Nesse caso o torque magnético é:

$$\tau_M = \chi_a \left(\vec{n} \cdot \vec{H} \right) \vec{n} \times \vec{H}. \quad (\text{B.1})$$

Como $|\vec{n} \times \vec{H}| = H \sin \theta$ e $\vec{n} \cdot \vec{H} = H \cos \theta$, então,

$$\tau_M = \chi_a H^2 \cos \theta \sin \theta. \quad (\text{B.2})$$

O volume da amostra sofre um torque dado por:

$$\tau_{Bulk} = K_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2}, \quad (\text{B.3})$$

onde K_2 é a constante elástica responsável pela deformação tipo *twist*.

Na situação de equilíbrio,

$$K_2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \chi_a H^2 \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (\text{B.4})$$

Definindo

$$\xi_2(H) = \left(\frac{K_2}{\chi_a} \right)^{1/2} \frac{1}{H} \quad (\text{B.5})$$

temos,

$$\xi_2^2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (\text{B.6})$$

Multiplicando a equação anterior por $\frac{d\theta}{dy}$, obtemos após alguma álgebra,

$$\xi_2^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 = \cos^2 \theta + \text{const}. \quad (\text{B.7})$$

Para $y \rightarrow \infty$, $\theta = \pi/2$ (alinhamento paralelo ao campo) e $\frac{d\theta}{dy} = 0$, pois $\cos^2 \pi/2 = 0$. Assim a constante é nula e

$$\xi_2^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 = \cos^2 \theta. \quad (\text{B.8})$$

Ou melhor,

$$\xi_2^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 = \pm \cos^2 \theta. \quad (\text{B.9})$$

Os sinais $\pm$ são permitidos, pois o giro pode ocorrer para direita ou para esquerda. Es-

colhendo o lado positivo, temos:

$$\xi_2 \frac{\partial \theta}{\partial y} = \cos \theta \quad \Rightarrow \quad \frac{dy}{\xi_2} = \frac{d\theta}{\cos \theta}. \quad (\text{B.10})$$

Fazendo as seguintes mudanças de variáveis,

$$t = tg\left(\frac{u}{2}\right), \quad \text{onde} \quad u = \frac{\pi}{2} - \theta$$

e após alguns cálculos, teremos:

$$d\theta = -\frac{2dt}{1+t^2} \quad \text{e} \quad \cos \theta = \frac{2t}{1+t^2}.$$

Assim, a equação B.10 pode ser reescrita como:

$$\frac{dy}{\xi_2} = -\frac{dt}{t} \quad \Rightarrow \quad t = e^{y/\xi_2}. \quad (\text{B.11})$$

Há, portanto, mudanças significativas em torno do comprimento ξ_2 . Para valores típicos, como por exemplo, $\chi_a = 10^7$, $K_2 = 10^6$ e $H = 1T$, temos $\xi_2 \sim 3\mu m$. Assim, podemos ver que uma fraca perturbação externa pode induzir distorções na escala do comprimento de onda ótico. Esse comprimento ξ_2 , apresentado na equação B.5, é conhecido como *comprimento de coerência magnética*. Numa aproximação de uma única constante ($K_1 = K_2 = K_3 = K$), temos que o comprimento de coerência é definido como:

$$\xi_i(H) = \left(\frac{K_i}{\chi_a}\right)^{1/2} \frac{1}{H}. \quad (\text{B.12})$$

A competição entre os efeitos de superfície e de campo podem ser estudadas em diversas geometrias. Em geral, as distorções decaem exponencialmente com a distância.

Efeitos do Campo Magnético - Cálculo do Campo Crítico ou Campo de Freedericksz

Vamos considerar um material na fase nemática, de espessura $d \sim 20\mu m$ entre duas superfícies planas (pedaços de vidro, por exemplo) e $\chi_a > 0$. Essas superfícies são tratadas de forma a produzirem um forte ancoramento. Seja um campo magnético aplicado na direção normal ao eixo fácil, ou seja, um campo perpendicular ao alinhamento da superfície.

Definindo um estado não perturbado do diretor como $\vec{n}_0$, então o estado ligeiramente deformado é

$$\vec{n} = \vec{n}_0 + \delta\vec{n}(\vec{r}), \quad (C.1)$$

onde $\delta\vec{n}$ é normal a $\vec{n}_0$ ($|\vec{n}|^2 = 1$) e paralelo ao campo. É natural assumir que a distorção seja dependente somente do eixo z .

Dessa forma, a energia de distorção se reduz a,

$$F_d = \frac{1}{2} K_i \left(\frac{\partial \delta\vec{n}}{\partial z} \right)^2. \quad (C.2)$$

A contribuição magnética, por sua vez, é dada por:

$$F_M = -\frac{1}{2} \chi_a \left(\vec{H} \cdot \vec{n} \right)^2 = -\frac{1}{2} \chi_a \left(\vec{H} \cdot \delta\vec{n} \right)^2 = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \delta\vec{n}^2. \quad (C.3)$$

Na condição de forte ancoramento superficial $\delta\vec{n}(z=0)$ e $\delta\vec{n}(z=d)$ são nulos, pois não há distorção próximo a superfície. Aqui d é a espessura da amostra. É conveniente analisar $\delta\vec{n}(z)$ em série de Fourier. Assim, analisando as componentes de Fourier para pequenas distorções, temos:

$$\delta\vec{n}(z) = A \cos(qz) + B \sin(qz). \quad (C.4)$$

Como $\cos(0) = 1$ e $\delta\vec{n}(z=0) = 0$, então $A = 0$. Por outro lado, $\delta\vec{n}(z=d) = 0$, logo,

$$B \sin(qd) = 0 \quad \Rightarrow \quad qd = \nu\pi \quad \Rightarrow \quad q = \nu \frac{\pi}{d}, \quad \nu = 1, 2, \dots \quad (C.5)$$

Dessa forma,

$$\delta\vec{n}(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \delta\vec{n}_{\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi z}{d}\right). \quad (\text{C.6})$$

Usando as equações C.2 e C.3, a energia total do sistema, por unidade de volume, $f = d(F_d + F_M)$ é

$$\begin{aligned} f &= d \left\{ \frac{K_i}{2} \left[\frac{\partial}{\partial z} \sum_{\nu=1}^{\infty} \delta\vec{n}_{\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi}{d} z\right) \right]^2 - \frac{\chi_a H^2}{2} \left[\sum_{\nu=1}^{\infty} \delta\vec{n}_{\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi}{d} z\right) \right]^2 \right\} \\ &= d \left\{ \frac{K_i}{2} \left[\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\nu\pi}{d} \delta\vec{n}_{\nu} \cos\left(\frac{\nu\pi}{d} z\right) \right]^2 - \frac{\chi_a H^2}{2} \left[\sum_{\nu=1}^{\infty} \delta\vec{n}_{\nu} \sin\left(\frac{\nu\pi}{d} z\right) \right]^2 \right\}. \quad (\text{C.7}) \end{aligned}$$

Assim a energia total é:

$$\begin{aligned} F &= \int \frac{d^3r}{2} \left\{ \sum_{\nu, \nu'} \delta\vec{n}_{\nu} \delta\vec{n}_{\nu'} \left[K_i \left(\frac{\nu\pi}{d} \right) \left(\frac{\nu'\pi}{d} \right) \cos\left(\frac{\nu\pi}{d} z\right) \cos\left(\frac{\nu'\pi}{d} z\right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \chi_a H^2 \sin\left(\frac{\nu\pi}{d} z\right) \sin\left(\frac{\nu'\pi}{d} z\right) \right] \right\}. \quad (\text{C.8}) \end{aligned}$$

Sabendo que,

$$\begin{aligned} \int_0^d \cos\left(\frac{\nu\pi z}{d}\right) \cos\left(\frac{\nu'\pi z}{d}\right) dz &= \begin{cases} 0, & \text{se } \nu \neq \nu', \\ d/2, & \text{se } \nu = \nu' \end{cases} \quad \text{e} \\ \int_0^d \sin\left(\frac{\nu\pi z}{d}\right) \sin\left(\frac{\nu'\pi z}{d}\right) dz &= \begin{cases} 0, & \text{se } \nu \neq \nu', \\ d/2, & \text{se } \nu = \nu' \end{cases} \quad (\text{C.9}) \end{aligned}$$

então, a energia livre por unidade de área é

$$\begin{aligned} F &= \frac{d}{4} \sum_{\nu} \sum_{\nu'} \delta\vec{n}_{\nu} \delta\vec{n}_{\nu'} \left[K_i \left(\frac{\nu\pi}{d} \right) \left(\frac{\nu'\pi}{d} \right) - \chi_a H^2 \right] \delta_{\nu, \nu'} \\ &= \frac{d}{4} \sum_{\nu=1}^{\infty} \delta\vec{n}_{\nu}^2 \left[K_i \left(\frac{\nu\pi}{d} \right)^2 - \chi_a H^2 \right]. \quad (\text{C.10}) \end{aligned}$$

Para que o estado perturbado seja estável, o acréscimo na energia livre deve ser positivo para todos os valores do parâmetro $\delta\vec{n}_{\nu}$, logo

$$\chi_a H^2 < K_i \left(\frac{\nu\pi}{d} \right)^2. \quad (\text{C.11})$$

Como o menor valor de $q = \frac{\nu\pi}{d}$ é $q = \frac{\pi}{d}$ ($\nu = 1$), que corresponde a uma distorção de

comprimento de onda igual a metade da espessura d , o campo crítico é:

$$H_c = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K_i}{\chi_a} \right)^{1/2}. \quad (\text{C.12})$$

Observando a equação anterior e lembrando que o comprimento de coerência é dado pela equação B.12, então

$$\xi_i(H) = \left(\frac{K_i}{\chi_a} \right)^{1/2} \frac{1}{H} \Rightarrow H = \frac{1}{\xi_i} \left(\frac{K_i}{\chi_a} \right)^{1/2}, \quad (\text{C.13})$$

logo, o comprimento de coerência magnética no campo crítico é:

$$\xi_i(H_c) = \frac{d}{\pi}. \quad (\text{C.14})$$

Note que a expressão para o campo crítico mostra uma dependência com o inverso da espessura $1/d$. Essa foi a relação encontrada experimentalmente por Freedericksz.

Nanopartículas Adsorvidas em Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos - Cálculo da Função de Green

Em alguns problemas da Física matemática, nos deparamos com equações diferenciais parciais e, menos frequentemente, com equações diferenciais ordinárias. Na resolução desses problemas é possível substituir o problema de integrar uma equação diferencial por um problema equivalente de encontrar a função que faz com que certa integral tenha o mínimo valor possível. Problemas como esses são chamados de *Problemas Variacionais* e os métodos que nos permitem reduzir o problema de integrar uma equação diferencial em um problema variacional equivalente é denominado de *Métodos Variacionais*.

O problema básico do cálculo variacional é determinar uma função $y(x)$, tal que a integral

$$J = \int_{x_1}^2 f \{y(x), y'(x), y''(x); x\} dx \quad (\text{D.1})$$

seja um extremo, isto é, um mínimo ou um máximo. Para minimizar J , faremos a seguinte parametrização

$$y(x, \alpha) = y(0) + \eta(x)\alpha, \quad (\text{D.2})$$

onde $\eta(x)$ é uma função tal que $\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0$ e $\eta'(x_1) = \eta'(x_2) = 0$. Portanto J será um mínimo se $\frac{\partial J}{\partial \alpha}|_{\alpha=0} = 0$. Após alguns cálculos, é possível mostrar que essa condição leva a

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\partial f}{\partial y''} \right) = 0. \quad (\text{D.3})$$

Essa expressão é conhecida como Equação de *Euler - Lagrange*.

No nosso caso, o intuito é usar a equação de Euler -Lagrange para minimizar o Hamiltoniano do sistema (nanopartículas adsorvidas em filmes esméticos livremente suspensos).

A energia livre do *bulk* é dada por:

$$H_{bulk} = \int d^3r \left\{ \frac{B}{2} \left[\frac{\partial u(\vec{r})}{\partial z} \right]^2 + \frac{K}{2} [\Delta u(\vec{r})]^2 \right\}. \quad (D.4)$$

Usando o cálculo variacional, H_{bulk} é o funcional a ser minimizado e o termo entre chaves representa a função f que depende de $u(\vec{r})$, ou seja, $u(\vec{r})$ é a função $y(x)$ na equação D.3. Assim, a equação de Euler-Lagrange para o *bulk* é

$$K \Delta^2 u - B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0. \quad (D.5)$$

Vamos considerar agora as contribuições externas,

$$H_{ext} = \underbrace{\frac{\gamma}{2} \int d^2r [|\nabla_{\perp} u(r_{\perp}, 0)|^2 + |\nabla_{\perp} u(r_{\perp}, \ell)|^2]}_{H_{superfície}} - \underbrace{\int_{aO}^L d^2r f(r_{\perp}) u(r_{\perp}, \ell)}_{H_{colóide}} \quad (D.6)$$

Como condições de contorno, a equação de Euler-Lagrange, estabelece que:

- $z = \ell$

$$\gamma \Delta u(z = \ell) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \Big|_{z=\ell} = -f. \quad (D.7)$$

- $z = 0$

$$\gamma \Delta u(z = 0) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} = 0. \quad (D.8)$$

Note que em $z = 0$ não há termo correspondente ao colóide adsorvido, uma vez que o mesmo se encontra na superfície do filme, em $z = \ell$.

Usando o método de Função de Green, podemos escrever o deslocamento das camadas $u(\vec{r})$ da seguinte maneira:

$$u(r_{\perp}, z) = \int d^2r'_{\perp} G(|r'_{\perp} - r_{\perp}|, z) f(r'_{\perp}) \quad (D.9)$$

onde $G(|r'_{\perp} - r_{\perp}|, z)$ é a Função de Green. Dessa forma as equações D.5, D.7 e D.8 são dadas por:

$$K \Delta (\Delta G) - B \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} = 0. \quad (D.10)$$

$$\gamma \Delta G(z = \ell) - B \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right) \Big|_{z=\ell} = -\delta(r'_{\perp} - r_{\perp}). \quad (D.11)$$

$$\gamma \Delta G(z = 0) + B \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} = 0. \quad (D.12)$$

Inserindo a Transformada de Fourier,

$$G(|r'_\perp - r_\perp|, z) = \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} G_q(z) e^{i(r_\perp - r'_\perp)q}. \quad (\text{D.13})$$

então

$$\Delta G = \int \frac{d^2q}{(2\pi)^2} (-q^2) G_q(z) e^{i(r_\perp - r'_\perp)q}. \quad (\text{D.14})$$

Substituindo D.14 em D.10, D.11 e D.12, temos:

$$Kq^4 G_q(z) - B \frac{\partial^2 G_q(z)}{\partial z^2} = 0. \quad (\text{D.15})$$

$$\gamma q^2 G_q(z = \ell) + B \left(\frac{\partial G_q(z)}{\partial z} \right) \Big|_{z=\ell} = 1. \quad (\text{D.16})$$

$$\gamma q^2 G_q(z = 0) - B \left(\frac{\partial G_q}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} = 0. \quad (\text{D.17})$$

A solução da equação D.15 tem a seguinte forma

$$G_q(z) \propto e^{\beta z}. \quad (\text{D.18})$$

Assim usando o método da substituição, temos:

$$Kq^4 e^{\beta z} - B\beta^2 e^{\beta z} = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta = \pm \sqrt{K/Bq^2}, \quad (\text{D.19})$$

a constante $\lambda_c = \sqrt{k/B}$ é o comprimento de penetração.

Dessa forma, a solução da equação D.15 é:

$$G_q(z) = Ae^{\lambda_c q^2 z} + Ce^{-\lambda_c q^2 z}, \quad (\text{D.20})$$

onde A e C são constantes a serem determinadas. Assim, a partir da condição de contorno D.17 e usando D.20, temos:

$$\begin{aligned} \gamma q^2 (A + C) - B(\lambda_c q^2 A - \lambda_c q^2 C) &= 0 \\ \gamma q^2 (A + C) - B\lambda_c q^2 (A - C) &= 0 \\ (\gamma - B\lambda_c) q^2 A + (\gamma + B\lambda_c) q^2 C &= 0 \end{aligned}$$

$$A = -\frac{(\gamma + \gamma_c)}{(\gamma - \gamma_c)} C, \quad (\text{D.21})$$

onde $\gamma_c = B\lambda_c = \sqrt{BK}$ é a tensão característica que delimita os regimes de alta e baixa

tensão superficial.

Por outro lado, usando a condição de contorno D.16,

$$\begin{aligned}\gamma q^2 \left(A e^{\lambda_c q^2 \ell} + C e^{-\lambda_c q^2 \ell} \right) + B \lambda_c q^2 \left(A e^{\lambda_c q^2 \ell} - C e^{-\lambda_c q^2 \ell} \right) &= 1 \\ (\gamma q^2 + B \lambda_c q^2) A e^{\lambda_c q^2 \ell} + (\gamma q^2 - B \lambda_c q^2) C e^{-\lambda_c q^2 \ell} &= 1 \\ (\gamma + \gamma_c) q^2 A e^{\lambda_c q^2 \ell} + (\gamma - \gamma_c) q^2 C e^{-\lambda_c q^2 \ell} &= 1\end{aligned}\quad (\text{D.22})$$

Substituindo a constante A , dada pela equação D.21, então:

$$\begin{aligned}-\frac{(\gamma + \gamma_c)}{(\gamma - \gamma_c)} q^2 e^{-\lambda_c q^2 \ell} C + (\gamma - \gamma_c) q^2 e^{-\lambda_c q^2 \ell} C &= 1 \\ q^2 C \left[-(\gamma^2 + \gamma_c^2) \underbrace{\left(e^{\lambda_c q^2 \ell} - e^{-\lambda_c q^2 \ell} \right)}_{2 \sinh(\lambda_c q^2 \ell)} - 2 \gamma \gamma_c \underbrace{\left(e^{\lambda_c q^2 \ell} + e^{-\lambda_c q^2 \ell} \right)}_{2 \cosh(\lambda_c q^2 \ell)} \right] &= (\gamma - \gamma_c).\end{aligned}\quad (\text{D.23})$$

Logo,

$$C = \frac{-(\gamma - \gamma_c)}{2q^2 \{(\gamma^2 + \gamma_c^2) \sinh(\lambda_c q^2 \ell) + 2\gamma\gamma_c \cosh(\lambda_c q^2 \ell)\}} \quad \text{e} \quad (\text{D.24})$$

$$(\text{D.25})$$

$$A = \frac{(\gamma + \gamma_c)}{2q^2 \{(\gamma^2 + \gamma_c^2) \sinh(\lambda_c q^2 \ell) + 2\gamma\gamma_c \cosh(\lambda_c q^2 \ell)\}}. \quad (\text{D.26})$$

Assim a Função de Green no espaço de Fourier (equação D.20) é:

$$G_q(z) = \frac{\gamma \sinh(\lambda_c q^2 z) + \gamma_c \cosh(\lambda_c q^2 z)}{q^2 \{(\gamma^2 + \gamma_c^2) \sinh(\lambda_c q^2 \ell) + 2\gamma\gamma_c \cosh(\lambda_c q^2 \ell)\}}. \quad (\text{D.27})$$

Ou ainda,

$$G_q(z) = \frac{\gamma_c \left\{ \frac{\gamma}{\gamma_c} \sinh(\lambda_c q^2 z) + \cosh(\lambda_c q^2 z) \right\}}{q^2 \gamma_c^2 \left\{ \left(\frac{\gamma^2}{\gamma_c^2} + 1 \right) \sinh(\lambda_c q^2 \ell) + 2 \frac{\gamma}{\gamma_c} \cosh(\lambda_c q^2 \ell) \right\}} \quad (\text{D.28})$$

$$= \frac{\alpha \sinh(\lambda_c q^2 z) + \cosh(\lambda_c q^2 z)}{q^2 \gamma_c \{(\alpha^2 + 1) \sinh(\lambda_c q^2 \ell) + 2\alpha \cosh(\lambda_c q^2 \ell)\}}, \quad (\text{D.29})$$

onde $\alpha = \gamma/\gamma_c$.

Utilizando a transformada inversa de Fourier, a função de Green no espaço real, $G(R = |r'_\perp - r_\perp|, z)$, é dada por:

$$G(R, z) = \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} G_q(z) e^{i\vec{R} \cdot \vec{q}} \quad (D.30)$$

$$= \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} G_q(z) e^{iRq \cos \theta} \quad (D.31)$$

$$= \int_{2\pi/L}^{2\pi/a_o} \int_0^{2\pi} q dq d\theta \frac{G_q(z)}{(2\pi)^2} e^{iRq \cos \theta} \quad (D.32)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi/L}^{2\pi/a_o} q dq G_q(z) \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{iqR \cos \theta} d\theta \right]}_{J_o(qR)} \quad (D.33)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi/L}^{2\pi/a_o} q dq G_q(z) J_o(qR), \quad (D.34)$$

onde $J_o(qR)$ é a função de Bessel de ordem zero.

Podemos ainda escrever a função de Green acima utilizando as funções de Hankel, que podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} H_\nu^{(1)}(x) &= J_\nu(x) + iN_\nu(x) \\ H_\nu^{(2)}(x) &= J_\nu(x) - iN_\nu(x), \end{aligned} \quad (D.35)$$

onde $J_\nu(x)$ são as funções de Bessel e $N_\nu(x)$ são as funções de Neuman. Dessa forma $2J_\nu(x) = H_\nu^{(1)}(x) + H_\nu^{(2)}(x)$.

Para valores reais do argumento x , tem-se que $H_\nu^{(2)}(x) = -H_\nu^{(1)}(-x)$, logo

$$J_o(qR) = \frac{H_o^{(1)}(qR) - H_o^{(1)}(-qR)}{2}. \quad (D.36)$$

Portanto, podemos escrever $G(R, z)$ da seguinte forma:

$$\begin{aligned} G(R, z) &= \frac{1}{4\pi} \int q dq G_q(z) [H_o^{(1)}(qR) - H_o^{(1)}(-qR)] \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty q G_q(z) H_o^{(1)}(qR) - \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty q G_q(z) H_o^{(1)}(-qR) dq. \end{aligned}$$

Fazendo $q \rightarrow -q$ na segunda integral, temos:

$$G(R, z) = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^\infty q G_q(z) H_o^{(1)}(qR) dq, \quad (D.37)$$

onde $G_q(z)$ é dada pela equação D.27.

D.0.3 Forma assintótica analítica da Função de Green no limite de pequenos vetores de onda.

Sabendo que a função de Green no espaço de Fourier $G_q(z)$ é dada pela expressão D.27 e que a função de Green no espaço real $G(R, z)$ é definida pela equação D.34, então podemos encontrar a forma singular da função de Green no limite de pequenos vetores de onda e $R \gg a_o$. Assim, a partir das equações D.27 e D.34, temos:

$$G(R, z = \ell) = \frac{1}{2\gamma} \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi R/L}^{2\pi/a_o} \frac{J_0(qR)}{q} dq. \quad (D.38)$$

Fazendo $x = qR$ e considerando que $L \gg R \gg a_o$, então

$$G(R \gg a_o, z = \ell) = \frac{1}{2\gamma} \frac{1}{2\pi} \int_{2\pi R/L}^{\infty} \frac{J_0(x)}{x} dx. \quad (D.39)$$

Lembrando que a energia de interação é $U_{1,2} = -P_1 P_2 G(R, z = l)$ e que a força é definida como o negativo do gradiente do potencial de interação, então:

$$F = +P_1 P_2 \frac{dG}{dR} = P_1 P_2 \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{d}{dR} \int_{2\pi R/L}^{\infty} \frac{J_0(x)}{x} dx. \quad (D.40)$$

Seja $u = 2\pi R/L$, então

$$\begin{aligned} F = +P_1 P_2 \frac{dG}{dR} &= P_1 P_2 \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{2\pi}{L} \frac{d}{du} \int_u^{\infty} \frac{J_0(x)}{x} dx \\ &= P_1 P_2 \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{2\pi}{L} \left[-\frac{J(u)}{u} \right] \\ &= P_1 P_2 \frac{1}{4\pi\gamma} \frac{2\pi}{L} \left[-\frac{J(2\pi R/L)}{2\pi R/L} \right] \\ &= -\frac{1}{4\pi\gamma R} P_1 P_2. \end{aligned} \quad (D.41)$$

Anexos **A**

Um Estudo de Dinâmica Molecular de Nanopartículas Ferroelétricas Imersas em um Cristal Líquido Nemático

A molecular dynamics study of ferroelectric nanoparticles immersed in a nematic liquid crystal

M.S.S. Pereira¹, A.A. Canabarro¹, I.N. de Oliveira^{1,a}, M.L. Lyra¹, and L.V. Mirantsev^{1,2}

¹ Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil

² Institute of the problems of Mechanical Engineering, Academy of Sciences of Russia, St. Petersburg 199178, Russia

Received 7 July 2009

Published online: 27 January 2010 – © EDP Sciences / Società Italiana di Fisica / Springer-Verlag 2010

Abstract. A large number of interesting phenomena related to the insertion of colloidal particles in liquid crystals (LC) have recently been reported. Here, we investigate effects caused by the addition of spherically shaped ferroelectric nanoparticles to a nematic liquid crystal. Using molecular dynamics (MD) simulations, the density of LC molecules, the orientational order parameter, and the polar and azimuthal angle profiles are calculated as functions of the distance to the center of the immersed nanoparticle for different temperatures of the system. We observe that the assembly of ferroelectric nanoparticles enhances the nematic order in the LC medium changing many properties of its host above the nematic-isotropic transition temperature T_{NI}^* .

1 Introduction

In the past decade, suspensions of colloidal particles in liquid crystal samples have been extensively studied due to their potential application on different subject areas such as photonics [1] and biotechnology [2,3]. In particular, these systems exhibit a rich variety of phenomena which are associated with distortions of the liquid crystalline order around the colloids [4], such as formation of self-organized structures [5,6], surface tension reduction [7], long-range elastic-mediated interactions [8,9], and tunable photonic properties [10]. In fact, colloidal liquid crystal systems constitute a new class of soft materials where the optical, mechanical and thermal properties are governed by the effective guest-host interaction [4].

Recently, several theoretical and experimental works have been devoted to the investigation of the phenomena associated with the addition of ferroelectric nanoparticles to liquid crystal compounds [11–18]. For very small concentrations of ferroelectric particles in nematic samples, measurements of the Fredericksz transition threshold have revealed a significant enhancement of the dielectric anisotropy in comparison with the pure liquid crystal host [11,12]. Similar results were reported by dielectric spectroscopy experiments which have observed a pronounced modification in the typical adsorption bands of the system [13]. Such sensitivity of electro-optical properties of the liquid crystal host was directly attributed to the intrinsic dipole moment of the ferroelectric nanoparticles. Indeed, the high polarisability of the ferroelectric colloids

affects the electro-optical response of the host, resulting in a huge enhancement of the birefringence and dielectric anisotropy of the sample. As a consequence, the characteristic gain of photorefractive liquid crystal cells was observed to increase as ferroelectric particles were added to the sample [14,15]. Further, a reverse photorefractive response was reported when the guest concentration was increased which suggests a reorientation of the nematic director [15].

Although the electro-optical response of liquid crystal samples has been magnified by the addition of ferroelectric particles in small concentrations, a significant alteration in the elastic and anchoring properties of the sample has not been reported [11]. However, measurements of the orientational order parameter have revealed that the ferroelectric colloids reinforce the nematic order, even at temperatures where the nematic phase was well stabilised [16,17]. Indeed, the enhancement of the nematic-isotropic transition temperature has been observed in a large set of suspensions of ferroelectric particles in nematic hosts [11,14,12,16,17,19]. Such an augmentation of the clearing point was qualitatively associated with the permanent dipole moment of the colloids which supports the nematic order well above the bulk transition temperature of the host. Further, the relaxation dynamics of the nematic order was observed to be affected by the ferroelectric particles which introduced an additional fluctuation mode due to the coupling between the nematic director and the permanent dipole moment of the guest [19].

In the present work, we investigate the effects associated with addition of ferroelectric particles to a nematic sample by using molecular dynamic (MD) simulations,

^a e-mail: italo@if.ufal.br

which have been extensively used to investigate the physical properties of liquid crystals [20,21] and polymeric systems [22,23]. Introducing the local electric field generated by ferroelectric particles in the equation of motion of liquid crystal molecules, we compute several quantities associated with the liquid crystalline ordering. We are particularly interested in the enhancement of the nematic ordering above the clearing point of the pure host and in the comparison of our simulation results with recent experimental findings.

2 Model and formalism

3 Model and simulation details

We performed MD simulations in a simulation box containing NLC which is considered as an ensemble of elongated molecules modeled as unit spins. Centres of mass of these spins can freely move in space and their unit vectors can rotate about these centres. The translational motion of the centre of mass of the i -th spin and its rotation are governed by the following equations:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \mathbf{e}_i}{\partial t} = \boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{e}_i, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\omega}_i}{\partial t} = \frac{\boldsymbol{\tau}_i}{I}. \quad (3)$$

Here, $\mathbf{r}_i$ is a radius-vector describing the position of the centre of mass of the i -th spin, and $\mathbf{e}_i$ is a unit vector that defines the spin orientation. $\boldsymbol{\omega}_i$ is the corresponding angular velocity and t is time. $\mathbf{F}_i$ and $\boldsymbol{\tau}_i$ are, respectively, the total force and the total torque exerted on the i -th LC molecule by other LC molecules and the electric field produced by the ferroelectric particles. m is the molecular mass, while I is the moment of inertia. Though nematic molecules are elongated, we have described them as non-polar spins, for simplicity. In order to make this assumption plausible, the molecular tensor of inertia is assumed to be isotropic. Thus, it can be characterised by a single moment of inertia, I , which is taken to be the unit in the scaled MD, as well as the molecular mass m [24].

The interaction between LC molecules is described by a model pair potential $V_{ij}(r_{ij}, \theta_{ij})$ composed of two parts, namely, isotropic Lennard-Jones potential $V_{\text{iso}}(r_{ij})$ and anisotropic Maier-Saupe-like one $V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \theta_{ij})$. These potentials are given by the following equations:

$$V_{ij}(r_{ij}, \theta_{ij}) = V_{\text{iso}}(r_{ij}) + V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \theta_{ij}), \quad (4)$$

$$V_{\text{iso}}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{\text{iso}}[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6], \quad (5)$$

$$V_{\text{aniso}}(r_{ij}, \theta_{ij}) = -4\varepsilon_{\text{aniso}} \left[\frac{3}{2} \cos^2(\theta_{ij}) - \frac{1}{2} \right] (\sigma/r_{ij})^6, \quad (6)$$

where r_{ij} is the distance between the centres of mass of the two interacting molecules, θ_{ij} is the angle between their long axes, *i.e.* $\cos(\theta_{ij}) = (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j)$, ε_{iso} and $\varepsilon_{\text{aniso}}$ are

the isotropic and anisotropic interaction strengths, respectively, and σ is the characteristic length of these interactions which is of the order of the molecular size.

The total force $\mathbf{F}_i$ and the total torque $\boldsymbol{\tau}_i$ acting on the i -th molecule due to the other molecules are given by

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}; \quad \boldsymbol{\tau}_i = \sum_{j \neq i} \boldsymbol{\tau}_{ij}, \quad (7)$$

respectively, with

$$\mathbf{f}_{ij} = -(\partial V_{ij}/\partial r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij}; \quad \hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}, \quad (8)$$

$$\boldsymbol{\tau}_{ij} = -(\partial V_{ij}/\partial \cos \theta_{ij}) \mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j. \quad (9)$$

$\mathbf{r}_{ij}$ is the vector drawn from the centre of mass of the j -th molecule to the centre of mass of the i -th molecule. If the i -th molecule is placed into an electric field $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ produced, for example, by ferroelectric particles immersed into NLC, this contribution must be added to the torque $\boldsymbol{\tau}_i$ as

$$\boldsymbol{\tau}_i^{(E)} = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{E}(\mathbf{r}_i), \quad (10)$$

where $\boldsymbol{\mu}_i$ is the dipole of the i -th molecule. If the NLC under consideration is non-polar and its molecules do not possess a permanent dipole, then the dipole $\boldsymbol{\mu}_i$ is the field-induced one given by

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_i &= \boldsymbol{\mu}_{i\parallel} + \boldsymbol{\mu}_{i\perp} \\ &= \alpha_{\parallel}(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i))\mathbf{e}_i + \alpha_{\perp}\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) - \alpha_{\perp}(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i))\mathbf{e}_i \\ &= \alpha_{\perp}\mathbf{E}(\mathbf{r}_i) + \Delta\alpha(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i))\mathbf{e}_i. \end{aligned} \quad (11)$$

Here, $\alpha_{\parallel}$ and $\alpha_{\perp}$ are the molecular polarisabilities parallel and perpendicular to the long molecular axis, respectively. $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ is the molecular polarisability anisotropy. Then

$$\boldsymbol{\tau}_i^{(E)} = \Delta\alpha(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i))(\mathbf{e}_i \times \mathbf{E}(\mathbf{r}_i)). \quad (12)$$

The corresponding additional force acting on the i -th molecule is given by

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^{(E)} &= \alpha_{\perp}|\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)|\nabla|\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)| \\ &\quad + \Delta\alpha|\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i)|\nabla|\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_i)|. \end{aligned} \quad (13)$$

The NLC sample is enclosed in a cubic simulation box $19\sigma \times 19\sigma \times 19\sigma$ in size, where the characteristic length σ is taken to be 1 (in MD units). The total number of molecules in the simulation box is equal to $N = 6912$. MD simulations were performed under periodic boundary conditions along all x , y , and z axes, at constant volume and for various constant reduced temperatures $T^* = k_B T/\varepsilon_{\text{iso}}$, where T is the temperature of the system, and k_B is the Boltzmann constant. Each single simulation was started from a random distribution of the centres of mass of the spins units in the box, which were almost perfectly oriented along the z -direction. All simulations were run for a number of time steps (one time step is equal to 0.001 in dimensionless MD units) necessary to reach an equilibrium state of the system. At each time step, eqs. (1)–(3) were solved numerically by using the procedure described in [24]. Further, the temperature of the system was kept

constant by appropriately rescaling both the translational velocities $\mathbf{v}_i$ and angular velocities $\boldsymbol{\omega}_i$.

To describe the orientational order of the LC molecules in the simulation box, we computed the orientational order parameter S , and the average nematic director $\mathbf{n}$, which were evaluated at all steps of the simulation process. As in [24], these observables were derived from the symmetric, traceless order tensor

$$\hat{Q}_{\alpha\beta} = \left(\frac{1}{2N} \right) \sum_i (3e_{i\alpha}e_{i\beta} - \delta_{\alpha\beta}), \quad (14)$$

where the sum is extended over all the N molecules in the simulation box. The orientational order parameter S is identified with the largest eigenvalue λ_1 of this tensor. The average nematic director $\mathbf{n}$ is the eigenvector of $\hat{Q}$ corresponding to λ_1 . The director $\mathbf{n}$ can be represented in terms of a polar angle θ and an azimuthal angle ϕ by the following formula:

$$\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi) \mathbf{e}_x + (\sin \theta \sin \phi) \mathbf{e}_y + (\cos \theta) \mathbf{e}_z, \quad (15)$$

where $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ is the frame of unit vectors associated with the Cartesian coordinates (x, y, z) .

4 Computational results

4.1 Pure nematic liquid crystal

First of all, we simulated the behavior of a pure NLC sample without ferroelectric particles to determine the reduced nematic-isotropic (NI) phase transition temperature T_{NI}^* . We started the simulations from a spatially disordered and highly orientationally ordered state (all spins were almost perfectly oriented along the z -axis) and followed the time evolution of the orientational order parameter S averaged over all molecules of the system. In typical liquid crystals, it is known that the strength of an anisotropic part of the intermolecular interaction corresponds to 20–25% of that of the isotropic one [25]. Therefore, we set $\varepsilon_{\text{aniso}}/\varepsilon_{\text{iso}} = 0.25$. The time evolutions of the order parameter S calculated for $T^* = 1.10$, 1.07, and 1.05, respectively, are shown in fig. 1. One can see that, during the first thousand of steps, in all the three cases, the order parameter decays very sharply from ~ 0.85 to ~ 0.5 . This very sharp decay might be explained by the fact that the starting highly ordered configuration is very far from the equilibrium state corresponding to the above-mentioned temperatures. Then, in all the cases under consideration, a sufficiently slow decay occurs. However, for $T^* = 1.10$ and 1.07, the order parameter S decays monotonically to almost zero, whereas for $T^* = 1.05$, after about 50000 time steps, the order parameter reaches saturation at the value $S \approx 0.35$. This value is in good agreement with typical experimentally determined values of the orientational order parameter S in the vicinity of the first-order (NI) phase transition temperature. In addition, it is very close to the corresponding value of the order parameter predicted by the Mayer-Saupe mean-field

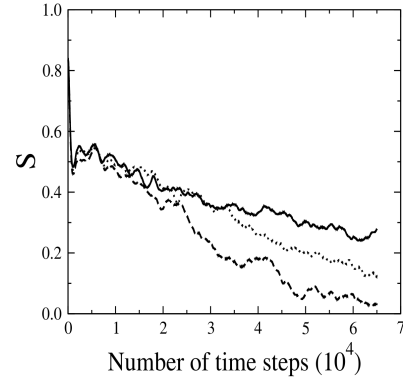


Fig. 1. The time evolution of the orientational order parameter S in the pure NLC sample for different temperatures: $T^* = 1.05$ (solid), $T^* = 1.07$ (dotted) and $T^* = 1.10$ (dashed).

theory [25,26]. In what follows, we will consider the temperature $T_{\text{NI}}^* = 1.05$ as the reduced (NI) phase transition temperature in the pure nematic material. We can also estimate the strength ε_{iso} of the isotropic part of the intermolecular interaction. Using the obtained value of T_{NI}^* , and assuming the temperature T_{NI} of the NI phase transition to be equal to that for the compound LC18523 used in [16,17], namely, $T_{\text{NI}} = 328\text{ K}$, one can obtain $\varepsilon_{\text{iso}} \approx 4.3 \times 10^{-13}\text{ erg}$.

4.2 Nematic liquid crystal with immersed ferroelectric nanoparticles

Now, let us turn to MD simulations of ferroelectric nanoparticles of a diameter $d = 20\text{ nm}$ immersed in a nematic liquid crystal. As in refs. [11,13,16,17,19], these particles were assumed to be made of ferroelectric material having the spontaneous polarisation $P_s = 0.26\text{ C/m}^2$. Therefore, an absolute value for the permanent dipole moment $\mathbf{M}_s$ of each ferroelectric nanoparticle, which is assumed to be aligned along the z -axis, is equal to

$$M_s = (1/6)\pi d^3 P_s. \quad (16)$$

As in the case of the pure nematic sample, we started our simulations from the spatially disordered and highly orientationally ordered configuration of NLC particles. However, the ferroelectric particles are assumed to be disposed inside a sphere of the diameter $d = 20\text{ nm}$ with the centre coinciding with that of the simulation box. In contrast with nematic LC molecules, these particles are considered as fixed point-like electric dipoles belonging to this sphere. Since we set the characteristic length σ to be equal to the typical NLC molecular length $l = 2.5\text{ nm}$, the diameter is $d = 8\sigma$. If N_s is the number of particles within this sphere, the dipole moment $\boldsymbol{\mu}_s$ of each of these point-like dipoles is equal to $\boldsymbol{\mu}_s = \mathbf{M}_s/N_s$. Therefore, the electric field $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}_{ij})$ created by such dipole is equal to

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}_{ij}) = [3(\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{r}_{ij})\mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|^5 - \boldsymbol{\mu}_s/|\mathbf{r}_{ij}|^3]/\varepsilon, \quad (17)$$

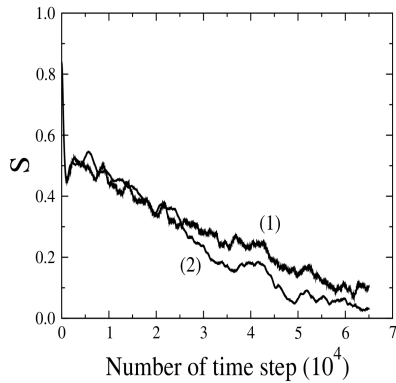


Fig. 2. The time evolution of the orientational order parameter S for a temperature $T > T_{\text{NI}}^*$: (1) with ferroelectric nanoparticles immersed in NLC and (2) in the case of pure NLC sample.

where $\mathbf{r}_{ij}$ is the radius vector connecting the given point $\mathbf{r}_i$ with the point-like dipole situated at the point $\mathbf{r}_j$ inside the sphere, and ϵ is the average permittivity of the medium. Since we performed our MD simulations under the periodic boundary conditions along all x , y , and z axes, we actually simulated the behavior of a net of ferroelectric nanoparticles immersed in nematic LC. Indeed, our simulation box is assumed to be surrounded by similar boxes in all x , y , and z directions, each one containing a ferroelectric nanoparticle as in the original box. As a result, the electric field $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$ acting on the i -th molecule is the sum of fields $\mathbf{E}^{(k)}(\mathbf{r}_i)$ created by all ferroelectric nanoparticles situated in the principal simulation box and in all its surrounding replicas. In our MD simulations, the electric field $\mathbf{E}^{(k)}(\mathbf{r}_i)$ created by the ferroelectric nanoparticles situated within the principal simulation box and those situated within its nearest replicas is calculated exactly as

$$\mathbf{E}^{(k)}(\mathbf{r}_i) = \sum_j \mathbf{E}_s^{(k)}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (18)$$

where the field $\mathbf{E}_s(\mathbf{r}_{ij})$ is given by eq. (17), and summing is performed over all point-like dipoles belonging to the k -th ferroelectric nanoparticle. The electric fields created by the ferroelectric nanoparticles situated in the simulation box replicas besides the nearest ones are calculated approximately as the fields created by the point-like dipoles with the permanent dipole moment M_s . In our calculations, we took into account the electric field created by the ferroelectric nanoparticles situated in $10 \times 10 \times 10$ replicas of the principal simulation box. The molecular polarisabilities $\alpha_{\perp}$ and $\Delta\alpha$ used in our computations were set $1.19 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ and $3.4 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-3}$, respectively, which are typical values for NLCs [25]. As in [16,17], we also used the value $\epsilon = 7$. The strength of the direct isotropic Lennard-Jones interactions between NLC molecules and point-like dipoles of the ferroelectric particles was assumed to be equal to the intermolecular isotropic interaction strength ϵ_{iso} , whereas the anisotropic part of such interaction was assumed to be zero.

In fig. 2, we show the time evolution of the order parameter S for the NLC with immersed ferroelectric

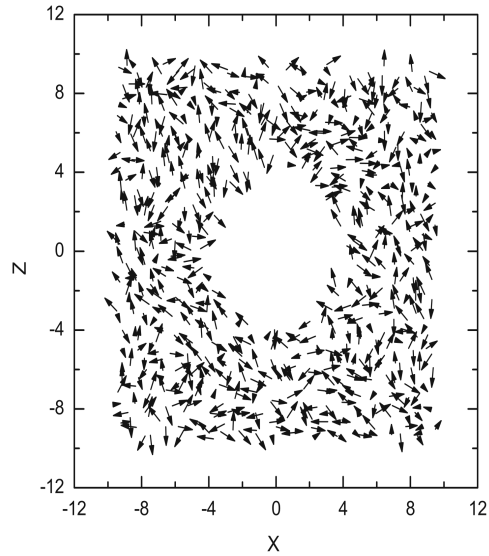


Fig. 3. The orientation of the LC molecules inside the central flat layer of the simulation box parallel to the $(x; z)$ plane after running over 60000 time steps starting from the initial configuration steps. The arrows denote projections of molecular spins on the $(x; z)$ plane $T^* = 1.07$.

nanoparticles after starting from the highly orientationally ordered configuration of NLC molecules. This time evolution (curve 1) was obtained from the MD simulation performed at the reduced temperature $T^* = 1.10$ significantly higher than the temperature $T_{\text{NI}}^* = 1.05$ of the NI phase transition in the pure nematic material. In the same figure, we also show the analogous time evolution for the pure NLC sample (curve 2) obtained at the same temperature. One can see that, for the addition of ferroelectric nanoparticles in NLC, the order parameter S decays more slowly than in the pure nematic, and, after about 60000 time steps, it reaches saturation at the value $S \approx 0.10$, whereas for the pure NLC it decays to almost zero. Though this value is different from zero, it is significantly lower than that of the orientational order in the ordinary NLCs ($S \geq 0.35$). Thus, one can say that the ferroelectric nanoparticles immersed in NLC maintain the so-called “paranematic” orientational order [27] in the mesogenic material at temperatures significantly above the NI transition point. This type of the orientational ordering can be considered as some intermediate state between the isotropic liquid and the true nematic phase. It should be noted that the time evolution of the order parameter S for the NLC with immersed ferroelectric nanoparticles obtained from the MD simulation performed at a slightly lower normalised temperature $T^* = 1.07$ exhibits a similar behavior with a higher saturation value $S \approx 0.20$.

The results obtained are also illustrated by fig. 3 showing the orientational configuration of the LC molecules inside the central flat layer of the simulation box parallel to the $(x; z)$ plane after running over 60000 time steps starting from the initial configuration at the reduced temperature $T^* = 1.07$. This layer has the thickness of 2σ

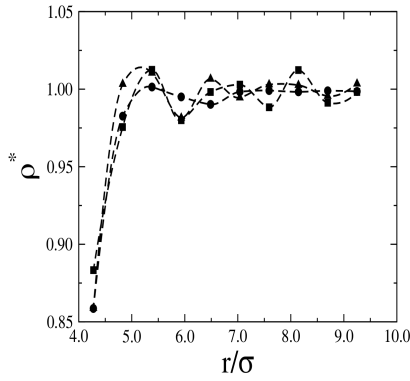


Fig. 4. The reduced density ρ^* profiles as functions of the distance r from the centre of the ferroelectric nanoparticle for different temperatures: $T^* = 1.05$ (circles), $T^* = 1.07$ (squares), $T^* = 1.10$ (triangles).

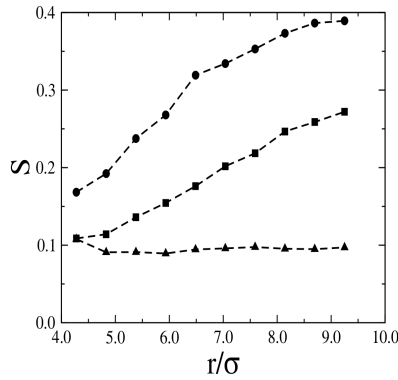


Fig. 5. The profiles of the orientational order parameter S as functions of distance r from the center of the ferroelectric nanoparticles for different temperatures: $T^* = 1.05$ (circles), $T^* = 1.07$ (squares), $T^* = 1.10$ (triangles).

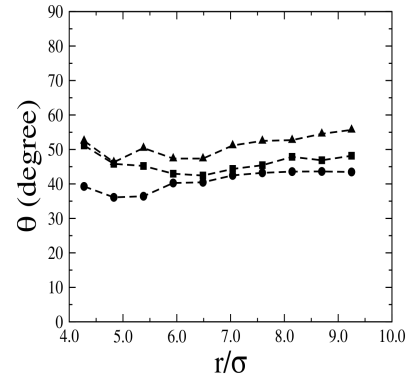


Fig. 6. The polar angle θ profiles as functions of the distance r from the center of the ferroelectric nanoparticles for different temperatures: $T^* = 1.05$ (circles), $T^* = 1.07$ (squares), $T^* = 1.10$ (triangles).

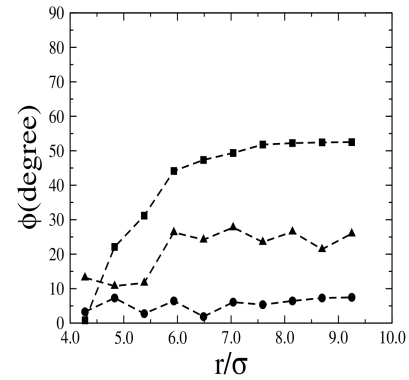


Fig. 7. The polar angle ϕ profiles as functions of the distance r from the center of the ferroelectric nanoparticles for different temperatures: $T^* = 1.05$ (circles), $T^* = 1.07$ (squares), $T^* = 1.10$ (triangles).

and contains the central part of the simulation box. The bars depicted in fig. 3 denote projections of the molecular spins on the $(x; z)$ plane. One can see that these spins exhibit the presence of some preferred orientation especially near the borders of the principal simulation box with its surrounding replicas. Since each replica contains the ferroelectric nanoparticle similar to that localised within the principal simulation box, it means that the most ordered regions of the NLC sample containing immersed ferroelectric nanoparticles are not situated close to these particles but rather between them, where orienting electric fields created by the particles enforce each other.

We also calculated the reduced density $\rho^* = \rho\sigma^3$ of NLC molecules, the orientational order parameter S , the polar angle θ , and the azimuthal angle ϕ profiles as functions of the distance r from the center of the ferroelectric nanoparticle.

The space of the shell around the immersed nanoparticle was resolved into ten spherical shells with thickness of the order of σ . The average density ρ^* in such shells was calculated as the ratio (N_{sh}/V_{sh}^*) , where N_{sh} is the average number of NLC molecules within the shell, and V_{sh}^* its reduced volume. The orientational order parameter

S , the average nematic director $\mathbf{n}$, and hence, the polar θ and azimuthal ϕ angles were calculated from eqs. (14) and (15). However, the sum in eq. (14) was extended over molecules within each shell. After starting from an equilibrated configuration, obtained from the initial one after running over 50000–60000 time steps, all values of ρ , S , θ , and ϕ were averaged over 50000 additional time steps: averages obtained with larger numbers of time steps showed similar results. The results obtained are shown in figs. 4–7.

Figure 4 shows the reduced density ρ^* as a function of the distance r from the center of the ferroelectric nanoparticle calculated for three values of the reduced temperature T^* of the system, namely, $T^* = 1.10$, 1.07 , and 1.05 . One can see that, for all three temperature values, the reduced density ρ^* is about 10–13% lower in the vicinity of the nanoparticle than its average value for the whole NLC sample ($\rho^* = 1$). Then, the density grows as the distance r is increased, and, sufficiently far from the nanoparticle, it reaches a saturation at the value close to 1. Such behaviour of the reduced density ρ^* is mainly caused by our assumption that the anisotropic part of the interaction between NLC molecules and point-like dipoles of the ferroelectric nanoparticle is equal to zero. Thus, the attraction force

between NLC molecules and the ferroelectric particle is weaker than that between NLC ones. We also observed small oscillations in the density which seems to indicate a weak density wave induced by the presence of the ferroelectric nanoparticle. These oscillations resemble the usual behaviour of the radial distribution function in common isotropic liquid.

The profiles of the orientational order parameter S calculated for $T^* = 1.10, 1.07$, and 1.05 , respectively, are shown in fig. 5. It can be seen that at $T^* = 1.10$ the order parameter is almost constant and equal to 0.1, whereas in the other cases, the order parameter has a minimal value close to the nanoparticles and a maximal value at the distance r from the center of the nanoparticle corresponding to just the middle between two nanoparticles located in neighbouring simulation boxes. This result can be explained qualitatively as follows: near the nanoparticle's surface the direction of the electric field changes considerably from point to point, giving rise to a strong spatial variation of liquid crystal molecules orientation [28]. As a result, the order parameter S , which is a measure of the average orientational order, becomes small. On the other hand, the electric fields generated by the nanoparticle's dipoles enhance each other in the interparticle region and the effective field acts in an almost uniform direction. Therefore, the order parameter in these regions is considerably stronger than near the colloid's surface. These profiles are in complete agreement with fig. 3, exhibiting the orientation of the LC molecules inside a central flat layer of the simulation box parallel to the $(x; z)$ plane. Such behaviour clearly demonstrates that the most ordered regions of the system are situated between ferroelectric nanoparticles where orienting electric fields created by the particles enforce each other.

As for the orientation of the director $\mathbf{n}$ in our system, fig. 6 shows that, for all cases considered here ($T^* = 1.10, 1.07, 1.05$), its projection on the $(x; z)$ plane is very close to one of the diagonals of this plane. However, according to fig. 7, the director $\mathbf{n}$ rotates about the z -axis in space, and this rotation depends on both the temperature T^* and the distance r from the centre of the nanoparticle.

5 Summary

We have performed molecular dynamics simulations of spherical ferroelectric nanoparticles of diameter $d = 20$ nm immersed in nematic liquid crystals. We have calculated the density, the orientational order parameter, and the polar and azimuthal angle profiles in the system as functions of the distance to the center of the nanoparticle at different temperatures of the system. It has been found that the electric field created by the ferroelectric nanoparticles can maintain the orientational order in such guest-host system at temperatures sufficiently (about 5%) higher than the nematic-isotropic phase transition temperature. However, the concentration of these nanoparticles in the system under consideration is relatively high (one ferroelectric nanoparticle per about 6000 NLC molecules), whereas

the analogous concentration in the experimentally studied suspensions [11,13,16,17,19,24] was about two orders of magnitude lower. Therefore, our present simulations indicate that the direct interaction of the permanent dipoles of the ferroelectric nanoparticles with the NLC particles is not strong enough to produce the shift in the transition temperature observed in some experiments performed at very low concentrations. In order to achieve a significant increase in the transition temperature, the additional interaction between the field-induced dipoles of NLC molecules should be included. Such contribution is long-ranged, decaying as $1/r^3$, where r is the distance between NLC molecules. The magnitude of individual field-induced dipoles is particularly field-sensitive in the case where the NLC molecules contain polar groups, which could explain the substantial increase in the transition temperature of ferroelectric nanoparticle suspensions [11,12]. The inclusion of such long-ranged interaction in the molecular dynamics simulation will require a much larger computational effort, improved summation methods to avoid approximations due to the use of cutoffs and a careful analysis of boundary condition effects [29]. Within a Landau-de Gennes approach including explicitly the coupling between the order tensors of liquid crystals and nanoparticles, it has been recently reported that a shift in the nematic-isotropic transition temperature can be reproduced [30]. It should be also noted that in our MD simulations we used the Maier-Saupe-like anisotropic part of the intermolecular interaction potential in which the angular part is independent of the relative position of one molecule with respect to the other one. We understand that this choice is only the simplest one, and there is a number of other model anisotropic intermolecular potentials, such as the Nehring-Saupe or the Gay-Berne potentials which take into account this dependence. It would be interesting to investigate the influence that this dependence could have on the general picture reported here. Also, modifications in the anchoring conditions might affect the coupling between the liquid crystals and nanoparticles and further investigation along this line would be valuable [31]. Finally, ferroelectric particles immersed in NLC may form self-assembly ordered structures due to dipole-dipole and elastic-mediated interactions. An appropriated MD simulation of this phenomenon should include the degrees of freedom for the position and orientation of the ferroelectric particles. However, recent experiments were performed using very low concentrations of ferroelectric nanoparticles in nematic hosts. Under such conditions, the interparticle distance is large and the liquid crystal order is weakly disturbed, resulting in negligible interparticle interactions [11,13]. In this case, the eventual formation of nanoparticle clusters may not significantly affect the thermodynamic properties of the system. In the present paper, we consider the simplest case of individual ferroelectric nanoparticles periodically distributed in a NLC host. It would be interesting to simulate other configurations, the clustering dynamics, as well as memory effects that have been recently shown to be present in randomly perturbed systems with orientational order [32]. Further works along these lines would bring

additional insights about the relevant mechanisms underlying the thermodynamic behavior of suspensions of ferroelectric nanoparticles in nematic liquid crystal hosts.

We would like to thank CNPq, CAPES, Rede Nanobioestruturas and FINEP for partial financial support. LVM would like also to acknowledge the hospitality of the Physics Institute of Universidade Federal de Alagoas where this work was developed under the financial funding of the PVE/CAPES program.

References

1. A.C. Edrington, A.M. Urbas, P. DeRege, C.X. Chen, T.M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L.J. Fetters, J.D. Joannopoulos, Y. Fink, E.L. Thomas, *Adv. Mat.* **13**, 421 (2001).
2. T. Araki, H. Tanaka, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 193 (2006).
3. V.K. Gupta, J.J. Skaife, T.B. Dubrovsky, N.L. Abbott, *Science* **279**, 2077 (1998).
4. H. Stark, *Phys. Rep.* **351**, 387 (2001).
5. J.C. Loudet, P. Barois, P. Poulin, *Nature* **407**, 611 (2000).
6. V.G. Nazarenko, A.B. Nych, B.I. Lev, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 075504 (2001).
7. V. Popa-Nita, P. Oswald, *J. Chem. Phys.* **127**, 104702 (2007).
8. K. Takahashi, M. Ichikawa, Y. Kimura, *Phys. Rev. E* **77**, 020703(R) (2008).
9. C.M. Nöl, G. Bossis, A.M. Chaze, F. Giulieri, S. Lacis, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217801 (2006).
10. E. Graugnard, S.N. Dunham, J.S. King, D. Lorang, S. Jain, C.J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 111101 (2007).
11. Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, J. West, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1917 (2003).
12. M. Kaczmarek, O. Buchnev, I. Nandhakumar, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 103307 (2008).
13. E. Ouskova, O. Buchnev, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, *Liq. Cryst.* **30**, 1235 (2003).
14. O. Buchnev, A. Dyadyusha, M. Kaczmarek, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1512 (2007).
15. G. Cook, A.V. Glushchenko, V. Reshetnyak, A.T. Griffith, M.A. Saleh, D.R. Evans, *Opt. Express* **16**, 4015 (2008).
16. F. Li, O. Buchnev, C.I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T.J. Sluckin, J.L. West, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 147801 (2006);
17. F. Li, O. Buchnev, C.I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T.J. Sluckin, J.L. West, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 219901 (2007) (E).
18. S. Kralj, Z. Bradač, V. Popa-Nita, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 244112 (2008).
19. M. Čopič, A. Mertelj, O. Buchnev, Y. Reznikov, *Phys. Rev. E* **76**, 011702 (2007).
20. A.V. Zakharov, A. Maliniak, *Eur. Phys. J. E* **4**, 85 (2001).
21. Th. Soddemann, G.K. Auernhammer, H. Guo, B. Dünweg, K. Kremer, *Eur. Phys. J. E* **13**, 141 (2004).
22. M. Bertrand, G.W. Slater, *Eur. Phys. J. E* **23**, 83 (2007).
23. M. Baratlo, H. Fazli, *Eur. Phys. J. E* **29**, 131 (2009).
24. M. Allen, D.J. Tildesely, *Computer Simulations of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
25. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
26. P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
27. P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1059 (1976).
28. J. Fukuda, H. Yokoyama, *Eur. Phys. J. E* **21**, 341 (2006).
29. C. Sagui, T.A. Darden, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struc.* **28**, 155 (1999).
30. L.M. Lopatina, J.V. Selinger, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197802 (2009).
31. J. Xu, D. Bedrov, G.D. Smith, M.A. Glaser, *Phys. Rev. E* **79**, 011704 (2009).
32. M. Cvetko, M. Ambrožič, S. Kralj, *Liq. Cryst.* **36**, 33 (2009).

Anexos **B**

Interação de Longo Alcance, Mediada por
Deformações Elásticas, entre Nanopartículas
Ferroelétricas em Filmes Esméticos
Livrementemente Suspensos

Long-range elastic-mediated interaction between nanoparticles adsorbed on free-standing smectic films

I. N. de Oliveira,¹ M. S. S. Pereira,¹ M. L. Lyra,¹ C. Filgueiras,² C. Sático,^{2,3} and Fernando Moraes²

¹*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, 58051-970 João Pessoa, PB, Brazil*

³*Unidade Acadêmica de Garanhuns, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 55296-901 Garanhuns, PE, Brazil*

(Received 10 June 2009; revised manuscript received 19 August 2009; published 14 October 2009)

We determine the elastic-mediated interaction between colloidal nanoparticles adsorbed on the surface of free-standing smectic films. In contrast with the short-range character of the elastic-mediated force between particles adsorbed on smectic films supported by a solid substrate, the effective force acquires a long-range character in free-standing films, decaying with the particles distance R as slow as $1/R$. We also discuss the dependence of the effective interaction potential on the surface tension γ and film thickness. We show that it decays as $1/\gamma$ in the regime of large surface tensions and becomes independent of the film thickness at a characteristic surface tension.

DOI: [10.1103/PhysRevE.80.042702](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.042702)

PACS number(s): 61.30.Hn, 61.30.Dk, 82.70.Dd

Long-range interactions emerge in correlated liquid crystal systems when their fluctuation modes are modified by the imposition of boundary conditions [1]. In particular, fluctuation-induced interactions are assumed to play an important role in a great variety of phenomena, such as wetting transitions [2], aggregation of guest particles [3], and thin film stability [4,5]. However, a distinct interaction takes place in these systems as a response to elastic distortions in the liquid-crystalline order when colloidal particles are immersed in them. These elastic-mediated interactions between colloidal particles have been identified as the main mechanism to the formation of several self-assembly organized structures, such as periodic lattices and anisotropic clusters [6–9].

The effective interaction between guest particles in liquid crystal hosts has been extensively investigated by different experimental [10–14] and theoretical techniques [15–19]. In nematic samples, the addition of spherical colloidal particles induces the formation of topological defects in the nematic order that depend on the strength and direction of the anchoring at the colloid surface [12,16]. For a strong homeotropic anchoring, a guest particle behaves itself as a radial hedgehog defect. An additional hyperbolic hedgehog defect emerges in order to annihilate the topological charge in the nematic environment [12]. Such pair of particle-defect constitutes an elastic-dipole which minimizes the elastic energy associated with the nematic order distortions. As a consequence, an effective dipolelike interaction takes place between colloidal particles. Its attractive or repulsive nature depends on the distance and the relative direction of the elastic dipoles [12]. On the other hand, an effective quadrupolar-like interaction arises between immersed particles when the colloidal liquid crystal dispersions are confined in a planar cell [14], as well as when a strong tangential anchoring is induced at the colloid surface [11]. Colloidal interactions at the nematic-air interface have been shown to be of a new type as compared to the bulk interaction. In this case, the director deformations caused by the particles lead to distortions of the interface and thus to capillary attraction [20].

In free-standing smectic films, experimental investiga-

tions have revealed that soft and hard colloids modify the smectic layer structure around them [21–23]. In particular, it was observed the formation of a decorated meniscus surrounding the adsorbed colloids and an effective attractive interaction emerges as the menisci overlap [21]. Such effective interaction has been associated with smectic layer undulations. Further, the addition of guest particles affects other physical properties of smectic films, such as the transition temperature [24] and photonic response [25]. In ferroelectric smectic membranes, the interaction between the inclusions is influenced by the rearrangement of topological defects and anchoring on the inclusion boundary [26]. Theoretical studies have predicted that pointlike deformations of smectic layers promote an elastic-mediated interaction between colloid particles in bulk samples [27], as well as in membranes and in thin films supported by a solid substrate [28,29]. In the last case, the predicted effective force decays exponentially with the separation between the colloids.

In this work, we determine the effective elastic-mediated interaction between colloidal nanoparticles adsorbed on the surface of a free-standing smectic film. We will be particularly interested in analyzing the dependence of the interaction on the film thickness l and on the distance R between the colloidal nanoparticles. Films under distinct surface tension regimes will be considered. We will reveal the long-range character of the elastic-mediated force which contrasts with the short-range nature of this force in smectic films supported by a solid substrate. Such force shall play a key role in the formation of self-assembled colloidal structures in the surface of free-standing films.

Free-standing smectic films can be described as a stacking of two-dimensional equidistant liquid layers surrounded by a gas. The coupling between the film and the gas environment is represented by a surface tension which reduces the smectic fluctuations close to the film surface, providing a quasi-long-range order. In the harmonic approximation, the free energy associated with the deformation of the smectic layers is given by [30]

$$\mathcal{H}_S = \frac{1}{2} \int d^3r \left\{ B \left[\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z} \right]^2 + K [\Delta u(\mathbf{r})]^2 \right\} + \frac{\gamma}{2} \int d^2r [|\nabla_\perp u(r_\perp, 0)|^2 + |\nabla_\perp u(r_\perp, l)|^2]. \quad (1)$$

The first term in Eq. (1) represents the energy cost associated with bulk deformations of the smectic order while the second term is the surface contribution. Here, $u(\mathbf{r}=r_\perp, z)$ is the layer displacement at the point $\mathbf{r}$ and l is the film thickness. K and B are the elastic constants associated with the bending and the compression of smectic layers, respectively. γ is the surface tension which penalizes variations in the area of the film surface. A characteristic surface tension can be defined from the elastic constants of the smectic phase, $\gamma_c = \sqrt{KB}$, which delimits the regimes of large ($\gamma > \gamma_c$) and small ($\gamma < \gamma_c$) surface tensions.

In order to investigate the effects associated with the adsorption of colloidal particles on free-standing smectic films, an additional term in the free energy is included to represent the energy cost associated with deformations in the smectic order due to colloids adsorbed on the film surface

$$\mathcal{H}_A = - \int_{a_0}^L d^2r f(r_\perp) u(r_\perp, l), \quad (2)$$

with the total free energy being $\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_A$. f is the colloid load that represents the normal stress at the film surface due to the colloid adsorption. In particular, f is assumed to present an action radius of a few nanometers, with a magnitude that overcomes the energy cost to undulate the surface layer [28]. L is the transverse size of the film and a_0 is a cutoff length of the order of the molecular diameter.

Actually, there are additional contributions to the film free energy associated with the presence of the adsorbed colloids. One of them is related to fact that a colloid disturbs the homogeneous distribution of the liquid crystal molecules in its surrounding. When two colloids are close enough, the superposition of these disturbed regions leads to the reduction of the free energy in the interface which can be interpreted as an effective interaction between the particles. Another physical mechanism which leads to an effective interaction between the colloids is due to the topological defects they induce in the nematic order that usually result in a dipole-dipole-like coupling. Although the coupling of the colloids with the interface can possibly involve additional terms, such as capillary deformations and induced smectic-C order, we will restrict our following analysis to the effective interaction between the colloids resulting from the pressure field they exert on the film surface.

The additional pressure field on the film surface due to the colloids adsorption disturbs the smectic order. Therefore the layer displacement that minimizes the elastic free energy has to be obtained from the Euler-Lagrange equation

$$B \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = K \Delta^2 u, \quad (3)$$

which must satisfy the following boundary conditions

$$\gamma \Delta u(z=l) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l} = -f(r_\perp), \quad (4)$$

$$\gamma \Delta u(z=0) + B (\partial u / \partial z)_{z=0} = 0. \quad (5)$$

Performing some partial integrations and assuming that the layer deformations are null at the film holder, the total free energy can be expressed as [28]

$$\mathcal{H}_T = - \frac{1}{2} \int_{a_0}^L d^2r [f(r_\perp) u(r_\perp, l)]. \quad (6)$$

The elastic free energy depends on the deformation induced by the colloidal particles at the film surface, which is represented by the load f . In fact, the layer displacement $u(\mathbf{r})$ is distorted by the adsorbed particles at $z=l$. Using the Green's function formalism, we can define the smectic layer displacement as

$$u(r_\perp, z) = \int_{a_0}^L d^2\bar{r} f(\bar{r}_\perp) G(|r_\perp - \bar{r}_\perp|, z). \quad (7)$$

It is straightforward to show that the Green's function in Fourier space is given by

$$G_q(z) = \frac{1}{q^2 \gamma_c} \left[\frac{\cosh(q^2 \lambda_c z) + \alpha \sinh(q^2 \lambda_c z)}{2\alpha \cosh(q^2 \lambda_c l) + (1 + \alpha^2) \sinh(q^2 \lambda_c l)} \right], \quad (8)$$

where $\alpha = (\gamma / \gamma_c)$ and $\lambda_c = \sqrt{K/B}$. The inverse transform results in

$$G(R, z) = \int_{2\pi/L}^{2\pi/a_0} \frac{q dq}{2\pi} G_q(z) J_0(qR). \quad (9)$$

Here, $R = |r_\perp - \bar{r}_\perp|$ and $J_0(qR)$ is the Bessel function of zeroth order. The total elastic free energy can then be expressed as $\mathcal{H}_T = \frac{1}{2} [U_{1,1} + U_{2,2}] + U_{1,2}$, where

$$U_{ij} = - \int d^2r d^2\bar{r} f_i(r_\perp) f_j(\bar{r}_\perp) G(|r_\perp - \bar{r}_\perp|, l). \quad (10)$$

U_{ii} is the self-energy associated with the i th colloid ($i = 1, 2$), while $U_{1,2}$ represents the elastic-mediated interaction energy between the adsorbed colloids which is a function of the film thickness and the distance between the particles. The colloid load was written as $f(r_\perp) = f_1(r_\perp) + f_2(r_\perp)$, with f_i presenting a small action radius. It can be represented as $f_i(r_\perp) = p_i(|r_\perp - r_\perp^i|)$, where p_i is non-null for distances smaller than a cutoff length a_i of the order of a few nanometers and $r_\perp^i$ is the position of the i th colloid. As the Green's function does not change significantly over distances smaller than a_i , one can write the elastic-mediated interaction energy as $U_{1,2} = -P_1 P_2 G(R, z=l)$, where $P_i = \int_0^{a_i} p_i(r) 2\pi r dr$ represents the effective load of the i th colloid particle adsorbed on the film surface and R is the distance between the colloids. The problem of computing the elastic-mediated interaction is reduced to the problem of finding the Green's function in real space. Such formalism was previously used to investigate the interaction between colloidal particles adsorbed on a smectic film deposited in a solid substrate which suppresses the smectic layer displacement close to it [28]. In such case the Green's function reads

$$G_q^s(z) = \frac{\sinh(q^2 \lambda_c z)}{q^2 [\gamma_c \cosh(q^2 \lambda_c l) + \gamma \sinh(q^2 \lambda_c l)]}, \quad (11)$$

and it leads to an elastic-mediated force that decays exponentially with the distance between the colloids. However,

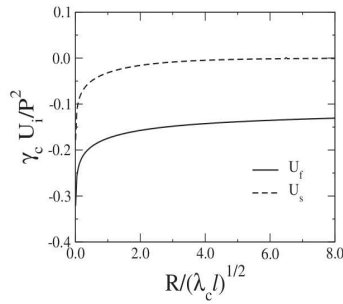


FIG. 1. The elastic-mediated interaction potential versus their scaled distance. Both cases of a film anchored by a solid substrate (U_s —dashed line) and a free-standing film (U_f —solid line) are shown. Physical parameters used were $\gamma=25 \times 10^{-3}$ N/m and $l=300$ nm. The fast asymptotic exponential decay of U_s contrasts with the slow logarithmic convergence of U_f which is typically of the order of $10k_B T$ at room temperature.

one should notice that the presence of a solid substrate makes the Green's function regular in the regime of small wave vector undulations. It is such regular behavior at small q that is responsible for the exponential decay of the interaction energy at large interparticle distances. For free-standing films the picture is quite distinct. The Green's function is singular at small wave vectors, diverging as $1/q^2$. Such singularity has a strong impact on the elastic-mediated interaction, as we will describe below.

In what follows we use typical experimental parameters: $K=10^{-11}$ N, $B=2.5 \times 10^6$ N/m² ($\gamma_c=\sqrt{KB}=5 \times 10^{-3}$ N/m). Also, we consider identical colloidal particles ($P_1=P_2=P$), with an effective load $P=5$ K, a cutoff length of the order of the molecular diameter of $a_0=4$ Å, layer spacing $d=30$ Å and a typical film diameter of $L=4$ mm. In Fig. 1 we plot the effective elastic-mediated interaction energy as a function of the distance between the particles, for fixed film thickness and surface tension. Both cases of a film deposited on a solid substrate U_s and a free-standing film U_f are shown. The distance between the particles is scaled by a typical distance given by $\sqrt{\lambda_c}$. The interaction is mainly attractive in both cases, except by an oscillatory character of U_s at large distances that is not visible in the scale shown [28]. Notice that the exponential decay of the interaction on films supported by a solid substrate contrasts with the very slow decay of the interaction energy on a free-standing film. The effective force between the particles is reported in Fig. 2 for the same set of parameters given above. For small interparticle distances, the interaction force depicts a similar $1/R$ decay for both surface tension regimes. For a film supported by a solid substrate, the interaction crosses over to an exponentially decaying force in the regime of large interparticle distances. This crossover takes place at larger force values for thinner films and weaker surface tension. On the other hand, the slow $1/R$ decay persists in free-standing films. Actually, the asymptotic form of the interaction force can be analytically computed by noticing that its long distance behavior is determined by the singular form of the Green's function at small wave vectors. A straightforward calculation results in $|F|=P_1 P_2 / (4\pi\gamma R)$. This asymptotic form is shown in Fig. 2 as a solid line.

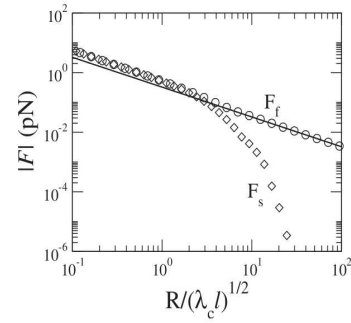


FIG. 2. The amplitude of the elastic-mediated force as a function of the scaled interparticle distance. The force in the film anchored by a solid substrate (F_s —diamonds) crosses over from a $1/R$ decay at small distances to an exponential decay at large distances. The force in free-standing films (F_f —circles) keeps the slow $1/R$ decay at large distances. The solid line represents the analytical asymptotic form $|F_f|=P_1 P_2 / (4\pi\gamma R)$.

We also analyze the dependence of the effective interaction potential on the film thickness. The main results are shown in Fig. 3. It slowly converges to a constant value that is proportional to $1/(\gamma+\gamma_c)$. The potential is strictly thickness independent at the characteristic surface tension $\gamma=\gamma_c$, exhibiting opposite trends for large and small surface tensions. Finally, we report the dependence of the interaction potential on the surface tension. Figure 4 shows the typical $1/\gamma$ decay at large surface tensions which holds for different interparticle distances and film thicknesses. In particular, a single $1/\gamma$ law holds for large interparticle distances irrespective to the surface tension regime.

In conclusion, we determined the elastic-mediated interaction between colloidal nanoparticles adsorbed on the surface of a free-standing smectic film. We demonstrated that this interaction has an attractive long-range character, with the force decaying asymptotically as slow as $1/R$. Such long-range character contrasts with the exponentially decaying force mediated by the smectic elastic deformations of a film supported by a solid substrate. These opposite scenarios were shown to be related to the role played by the long wavelength elastic deformations on films under distinct surface

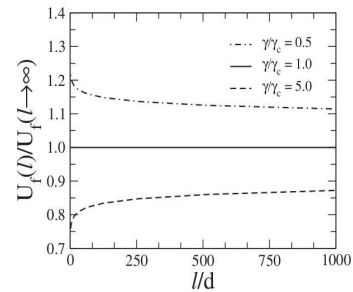


FIG. 3. The elastic-mediated interaction potential in free-standing smectic films as a function of the normalized film thickness for three representative surface tensions and $R=5a_0$. The physical parameters are the same as in the previous figures. It slowly converges to a constant value proportional to $1/(\gamma+\gamma_c)$, with distinct convergence trends for large and small surface tensions.

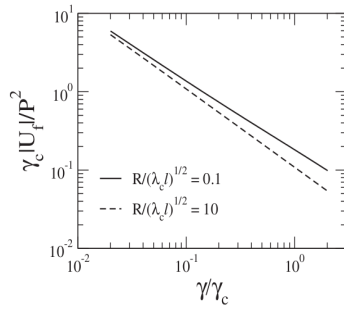


FIG. 4. The elastic-mediated interaction potential in free-standing smectic films as a function of the surface tension for two representative interparticle distances and film thicknesses. It typically decays as $1/\gamma$. Physical parameters are the same as in the previous figures.

tension conditions. A solid substrate regularizes the characteristic Green's function in this regime, thus leading to a short-ranged interaction energy. On the other hand, the sur-

face tension term acting on both surfaces of a free-standing film leaves a singular contribution of long wavelength elastic modes which is responsible for the long-range nature of the effective interaction between the nanoparticles. This elastic-mediated force is longer ranged than the Coulomb force between charged nanoparticles. Therefore, it shall be the predominant long distance interaction between nanoparticles adsorbed in the surface of free-standing smectic films, thus playing an important role in the formation of self-assembly structures in these systems. The here reported force can, in principle, be directly measured experimentally using laser tweezers [11,31] or combined magneto-optical techniques [10,32]. It would be interesting to have such measurements performed in order to probe the long-range character of this elastic-mediated interaction.

This work was partially supported by PROCAD-CAPES, INCT-FCx CNPq/MCT, and FINEP (Brazilian Research Agencies) as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency) and PRONEX/FAPESQ-PB.

- [1] P. Ziherl, R. Podgornik, and S. Žumer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1189 (1999); A. Ajdari, L. Peliti, and J. Prost, *ibid.* **66**, 1481 (1991); I. N. de Oliveira and M. L. Lyra, *Phys. Rev. E* **65**, 051711 (2002); I. N. de Oliveira and M. L. Lyra, *ibid.* **70**, 050702(R) (2004).
- [2] R. Lucht and C. Bahr, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3487 (1997).
- [3] D. Bartolo, D. Long, and J.-B. Fournier, *Europhys. Lett.* **49**, 729 (2000).
- [4] P. V. Dolganov, P. Cluzeau, G. Joly, V. K. Dolganov, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **72**, 031713 (2005).
- [5] P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, G. Joly, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **132**, 756 (2007); *Sov. Phys. JETP* **105**, 665 (2007).
- [6] P. Poulin, N. Frances, and O. Mondain-Monval, *Phys. Rev. E* **59**, 4384 (1999).
- [7] M. C. Nikolaidis, A. R. Bausch, M. F. Hsu, A. D. Dinsmore, M. P. Brenner, C. Gay, and D. A. Weitz, *Nature (London)* **420**, 299 (2002).
- [8] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, I. Mušević, M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, I. Poberaj, and D. Babič, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217803 (2008).
- [9] I. Mušević, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Žumer, *Science* **313**, 954 (2006).
- [10] J. Kotar, M. Vilfan, N. Osterman, D. Babič, M. Čopič, and I. Poberaj, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207801 (2006).
- [11] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, and P. N. Prasad, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 157801 (2005).
- [12] K. Takahashi, M. Ichikawa, and Y. Kimura, *Phys. Rev. E* **77**, 020703(R) (2008).
- [13] C. M. Noël, G. Bossis, A.-M. Chaze, F. Giulieri, and S. Lacis, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217801 (2006).
- [14] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Mušević, *Phys. Rev. E* **77**, 031705 (2008).
- [15] S. L. Lopatnikov and V. A. Namiot, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **75**, 361 (1978); *Sov. Phys. JETP* **48**, 180 (1978).
- [16] J. I. Fukuda, H. Stark, M. Yoneya, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **69**, 041706 (2004).
- [17] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patrício, M. P. Allen, and M. M. Telo da Gama, *Phys. Rev. E* **68**, 051702 (2003).
- [18] B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuk, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. E* **65**, 021709 (2002).
- [19] V. M. Pergamenschchik and V. O. Uzunova, *Phys. Rev. E* **76**, 011707 (2007).
- [20] I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, V. G. Nazarenko, and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117801 (2004).
- [21] M. Conradi, P. Ziherl, A. Šarlah, and I. Mušević, *Eur. Phys. J. E* **20**, 231 (2006).
- [22] C. Bohley and R. Stannarius, *Eur. Phys. J. E* **23**, 25 (2007); C. Völtz and R. Stannarius, *Phys. Rev. E* **70**, 061702 (2004); C. Bohley and R. Stannarius, *Soft Matter* **4**, 683 (2008).
- [23] P. Cluzeau, P. Poulin, G. Joly, and H. T. Nguyen, *Phys. Rev. E* **63**, 031702 (2001).
- [24] B. Zhou, G. S. Iannacchione, C. W. Garland, and T. Bellini, *Phys. Rev. E* **55**, 2962 (1997).
- [25] J. Yamamoto and H. Tanaka, *Nature Mater.* **4**, 75 (2005).
- [26] P. V. Dolganov, H. T. Nguyen, E. I. Kats, V. K. Dolganov, and P. Cluzeau, *Phys. Rev. E* **75**, 031706 (2007).
- [27] M. S. Turner and P. Sens, *Phys. Rev. E* **55**, R1275 (1997).
- [28] P. Schiller, *Phys. Rev. E* **62**, 918 (2000).
- [29] P. Schiller, M. Wahab, and H.-J. Mögel, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **119**, 145 (2004).
- [30] R. Holyst, *Phys. Rev. A* **44**, 3692 (1991).
- [31] M. Yada, J. Yamamoto, and H. Yokoyama, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185501 (2004).
- [32] P. Poulin, V. Cabuil, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4862 (1997).

Mudança do Comportamento Tricrítico para
o de Ponto Crítico Final em Filmes
Esméticos Livremente Suspensos

Crossover from tricritical to critical end point behavior in free-standing smectic films

Maria S. S. Pereira, Italo N. de Oliveira, and Marcelo L. Lyra*

Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, Alagoas, Brazil

(Received 21 September 2011; published 28 December 2011)

We study the smectic to nematic (SmA-*N*) phase transition taking place at the center of a free-standing film that exhibits enhanced surface order due to the anchoring promoted by a surrounding gas. The usual McMillan mean-field approach predicts that the SmA-*N* transition in bulk samples can be continuous or discontinuous (first or second order) depending on the molecular geometry, with a tricritical point separating these two regimes. Here we show that the additional orientational order imposed by the surface anchoring stabilizes the surface-induced smectic and nematic phases, leading to the breakdown of the tricritical point and to the emergence of a critical end point. We report the full phase diagram, which depicts four distinct structures as the film thickness is reduced.

DOI: 10.1103/PhysRevE.84.061706

PACS number(s): 61.30.Hn, 64.70.mf, 68.35.Md

I. INTRODUCTION

Surface effects are particularly important in the study of phase transitions in liquid crystals. Due to the strong anchoring of the molecules at the interface, the order near the surface is usually stronger than in the bulk. Surface-phase transitions in liquid crystals show a diverse phenomenology, such as the emergence of a surface-induced smectic phase [1–4], layer-by-layer thinning [5], and an anomalous nonmonotonic thickness dependence of the transition temperature [6,7]. The interplay between field and surface effects has also been explored in the literature. In particular, it has been shown that an external electric field can induce layer thinning transitions in compounds with negative dielectric anisotropy [8], while it stabilizes a parasmectic surface phase in compounds with a positive dielectric anisotropy [2]. A magnetic-field-induced order in a thermotropic liquid crystal has also been experimentally demonstrated [9]. The similarity and dissimilarity between the influences of anchoring walls and external fields on nematic and smectic phases has been recently discussed [1].

Free-standing smectic films provide an ideal experimental setup to study surface-induced ordering effects [5–8,10–14]. In these films, the enhanced order near the surfaces is due to the surface tension between the film and the surrounding gas, which controls the nature of a long-ranged fluctuation-induced force between the film surfaces [15,16]. It has been recently reported, for example, that the critical exponent of the biaxiality is smaller for the surface transition than for the interior transition [12], corroborating the theoretical prediction of a lower dimensionality of the surface critical behavior. In addition, a helical smectic phase has been shown to disappear in a chiral antiferroelectric free-standing thin film as a result of the joint effects of reduced dimensionality and surface ordering [17]. However, a complete understanding of the influence of surface ordering on the phase transition taking place in the interior of free-standing thin films is still lacking.

A discrete version of the McMillan model including the surface anchoring at the liquid crystal-gas interface has been able to reproduce qualitatively as well as quantitatively many features related to the layer thinning transitions of smectic liquid crystal films [18–20]. Here we will show that, within

such a mean-field approach, the phase diagram associated with the transitions at the film center displays dramatic changes as the film thickness is reduced. While four phases (smectic, nematic, and surface-induced smectic and nematic) can be attained at thick films, only two of them (smectic and surface-induced nematic) remain stable in thin films. Further, the tricritical point of bulk samples splits into a critical point and a more uncommon critical end point. Critical end point behavior has been shown to appear in other physical scenarios such as fluid mixtures [21], wetting phenomena [22], disordered systems [23], magnetic materials [24], metals [25], superconductors [26], and quantum chromodynamics [27]. Free-standing smectic films then appear as a new experimental setup to probe the critical end point behavior.

II. DISCRETE MCMILLAN MEAN-FIELD MODEL

The inhomogeneity of the nematic and smectic order parameter profiles in thin smectic films can be properly accounted for by the discrete extension of the McMillan mean-field model [18–20]. In this approach, the system can be described by a stack of *N* two-dimensional layers with normal along the *z* axis. The layer thickness is taken to be of the same order of the smectic layer thickness *d*. Therefore each layer has its own nematic *s_n* and smectic *σ_n* order parameters. The effective one-body potential felt by a molecule in an interior layer located at *z_i* and oriented with an azimuthal angle *θ_i* can be written as [19]

$$V_i(z_i, \theta_i) = -V_0 [\bar{s}_i + \alpha \bar{\sigma}_i \cos(2\pi z_i/d)] P_2(\cos \theta_i), \quad (1)$$

where *V₀* is a typical interaction energy that determines the scale of the nematic-isotropic transition temperature in bulk samples and *α* is a geometric parameter related to the ratio between the rigid length *r₀* of calamitic molecules and the layer thickness *d*. In fact, the values for the *α* parameter can be directly associated with the length of alkyl tails in different compounds of a homologous series. *P₂*(cos *θ_i*) is the second-order Legendre polynomial. In this approach, the local one-body potential is given in terms of the average nematic *̄s_i* and smectic *̄σ_i* order parameters on the *i*th layer and its two neighboring layers. At each surface layer, the anchoring and the missing volume effects are effectively taken into account by a homeotropic surface orientational field of strength *W₀* [19,28]. The effective one-body potential at the top surface

*marcelo@fis.ufal.br

layer retains the general form of Eq. (1) but with the order parameter averages replaced by $\bar{s}_1 = (s_1 + s_2 + 3W_0/V_0)/3$ and $\bar{\sigma}_1 = (\sigma_1 + \sigma_2)/3$, with similar equations holding at the bottom layer. It has been shown that the above model reproduces quantitatively well the layer thinning transitions [20] that take place for $W_0 > V_0/4$. In what follows, we will consider a strong anchoring $W_0/V_0 = 3$, at which the surface ordering effects are prominent. At the end of next section, we provide a discussion on the influence of the relative surface anchoring strength on the phase diagram.

The local order parameters s_i and σ_i satisfy the set of self-consistent equations $s_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \rangle_i$ and $\sigma_i = \langle P_2(\cos \theta_i) \cos(2\pi z_i/d) \rangle_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$). Thermodynamic averages are computed from the one particle distribution function in the i th smectic layer $f_i(z_i, \theta_i) \propto \exp[-V_i/k_B T]$. In the cases for which the self-consistent equations provide multiple solutions for the order parameter profiles (near first-order transitions), the thermodynamically stable solution corresponds to the global minimum of the Helmholtz free energy [20,29]. This model predicts a similar McMillan's phase diagram at the central layer when the film thickness is much larger than the surface penetration length [30]. However, a distinct scenario takes place at the center of thin films due to the strong influence of surface ordering, as we detail below.

III. LIQUID-CRYSTALLINE ORDER IN THIN FILMS

We start by reporting the temperature dependence of the nematic (Fig. 1) and smectic (Fig. 2) order parameters at the central layer for a series of values of the geometrical parameter α and four representative film thicknesses, $N = 5, 9, 15$, and 41. For the thicker film [$N = 41$, Figs. 1(a) and 2(a)], the sequence of transitions is similar to the one predicted by the McMillan theory for bulk samples. At small values of

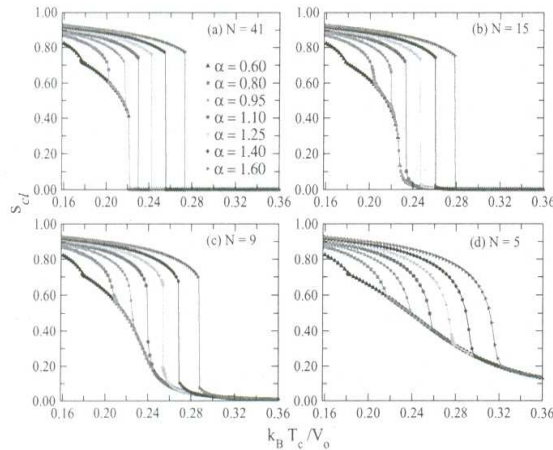


FIG. 1. (Color online) Temperature dependence of the nematic order parameter at the central layer for several values of the geometric parameter α and four representative film thicknesses: (a) $N = 41$, (b) $N = 15$, (c) $N = 9$, and (d) $N = 5$. In each plot, the geometric parameter α increases from the left ($\alpha = 0.6$) to the right ($\alpha = 1.6$). For very thin films there is no discontinuity of the nematic order irrespective of the value of α . Two discontinuous transitions set up at some specific range of α values for thick films. The surface-induced nematic order at the central layer vanishes as $N \rightarrow \infty$.

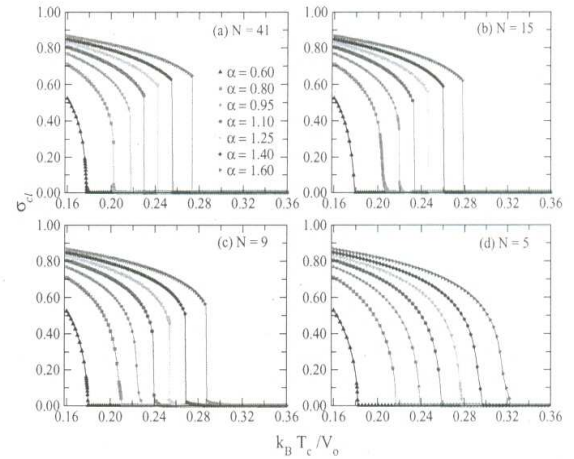


FIG. 2. (Color online) Temperature dependence of the smectic order parameter at the central layer for several values of the geometric parameter α and four representative film thicknesses: (a) $N = 41$, (b) $N = 15$, (c) $N = 9$, and (d) $N = 5$. In each plot, the geometric parameter α increases from the left ($\alpha = 0.6$) to the right ($\alpha = 1.6$). For very thin films there is only a continuous transition where the smectic order vanishes continuously. At larger thicknesses, there appears a jump on the smectic order to a small finite value (surface-induced smectic order) for a range of α values. For large α the smectic order jumps directly to zero. The surface-induced smectic phase shrinks as N increases.

α the smectic order parameter decays continuously, while the nematic order remains finite, a signature of the second-order smectic-nematic transition. At a higher temperature, the nematic order displays a discontinuity at the nematic-isotropic first-order transition. In practice, the transition to the nematic phase leads to the film thinning or to the film rupture. As α increases, the smectic order parameter develops a discontinuity at the transition, resulting also in a jump on the nematic order to a smaller finite value (first-order smectic-nematic transition) prior to the ultimate nematic-isotropic transition. At large values of α , only a direct first-order smectic-isotropic transition is observed.

In the vicinity of the crossover from the first- to second-order smectic-nematic transition, the smectic order parameter rounds, pointing out to a residual smectic order. This region is better identified at thinner films. In Figs. 1(b) and 2(b) we show the nematic and smectic order parameters at the center of a film with $N = 15$ layers. The rounding of the smectic order parameter is quite evident at $\alpha = 0.80$ and 0.95 . In the first case, the transition is still continuous, differing from the discontinuous transition predicted by McMillan's theory for bulk samples. However, a residual smectic order parameter persists after the jump in the latter case. Further, the nematic order vanishes smoothly as the temperature is raised, signaling the absence of the nematic-isotropic transition. The strong surface anchoring is responsible for such residual order at the film center. A residual nematic order shall persist even at thicker films, but it is too small at the film center to be noticed at the scale shown. Therefore the isotropic phase is actually replaced by a surface-induced nematic phase (si-N). Similarly,

the nematic phase with a residual smectic order can be termed a surface-induced smectic phase (si-SmA).

In Figs. 1(c) and 2(c) the order parameters at the center of a film with $N = 9$ layers are shown. In this case, there is no direct discontinuous transition from the smectic to the surface-induced nematic phase. There is always an intermediate surface-induced smectic phase. The direct transition is always second order, taking place at small values of α . Finally, at very thin films (see Figs. 1(d) and 2(d) for a film with $N = 5$ layers), only a single continuous transition from the smectic to the surface-induced nematic phase persists.

The trends discussed above can be summarized in four distinct structures for the phase diagram, as shown in Fig. 3. For thick films, the phase diagram is quite similar to that depicted by bulk samples. However, there is a very prominent change concerning the tricritical point that delimits the second- and first-order smectic-nematic transitions in bulk samples. In particular, the tricritical point splits into a critical point and a critical end point. In this case, the critical point corresponds to the end of the coexistence line between the smectic and surface-induced smectic. On the other hand, the critical end point represents the position at which the line of continuous transitions between the surface-induced smectic and surface-induced nematic phases encounters the coexistence lines between the smectic and the nematic and surface-induced smectic phases. The critical end point moves toward the triple point (the coexistence of the smectic, nematic, and surface-induced nematic phases). When it reaches the triple point, the discontinuous transition between the nematic

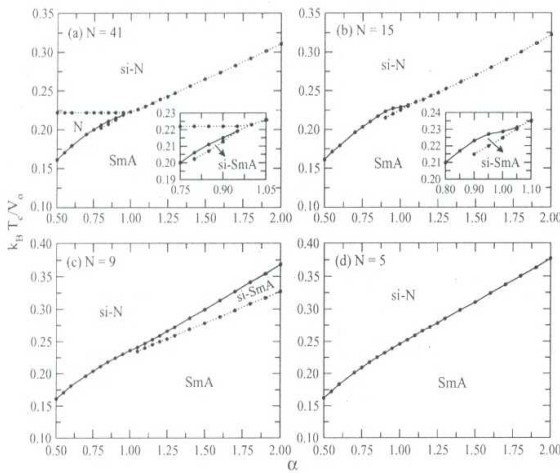


FIG. 3. The phase diagram in the T vs α parameter space for representative film thicknesses: (a) $N = 41$, (b) $N = 15$, (c) $N = 9$, and (d) $N = 5$. Solid (dotted) lines correspond to second-order (first-order) transitions. For thick films, the phase diagram is similar to the one of bulk systems. However, the isotropic phase is replaced by a surface-induced nematic phase, and the tricritical point splits into a critical point and a critical end point. A small surface-induced smectic phase appears (see insets). As the film thickness decreases, the discontinuous transition between the nematic and surface-induced nematic phase disappears, followed by the disappearance of the critical end point. A single continuous transition between the smectic and the surface-induced nematic phases remains for very thin films.

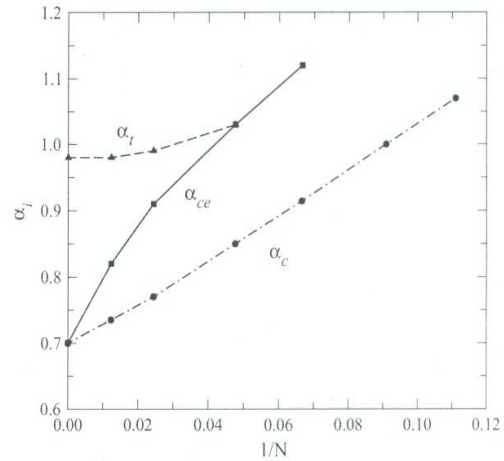


FIG. 4. Thickness dependence of the value of the geometric parameter α at the triple point α_t , at the critical end point α_{ce} , and at the critical point α_c . As $1/N \rightarrow 0$, α_c and α_{ce} merge at the bulk tricritical point. For $N < 20$ the triple point disappears with the nematic phase [see Fig. 3(b)]. For $N < 15$ the critical end point disappears because the first- and second-order transition lines split [see Fig. 3(c)]. There is no critical point for $N < 9$ as the transition between the smectic and surface-induced nematic phases becomes always continuous.

and surface-induced nematic disappears, as shown in Fig. 3(b) for $N = 15$. In this case, the nematic order smoothly decays with increasing temperatures. At thinner films, the second- and first-order transition lines do not meet each other [see Fig. 3(c)]. The phase diagram has a single critical point at the end of the coexistence line between the smectic and surface-induced smectic phases. For very thin films, only the smectic to surface-induced nematic continuous transition persists, as represented in Fig. 3(d) for $N = 5$ layers.

Therefore, the phase diagram of free-standing smectic films may display up to three special points: a triple point, a critical point, and a critical end point. The last two merge in a tricritical point as the film thickness increases. On the other hand, all of them disappear in the limit of very thin films because surface orientational ordering plays a predominant role. The thickness dependence of the value of the geometric factor α for each special point is shown in Fig. 4. For thick films the phase diagram has all three special points once all four possible phases can be reached, namely, smectic, surface-induced smectic, nematic, and surface-induced nematic. There is a first intermediate regime, for $15 < N < 20$, in which the triple point is absent. In a second intermediate regime, with thickness ranging from $9 < N < 15$, the critical end point also disappears. In these intermediate thickness regimes, only three phases are stable: smectic, surface-induced smectic, and surface-induced nematic. At the end, the phase diagram has no special point for $N < 9$ and only two phases (smectic and surface-induced nematic) persist.

The exact range of thicknesses for each regime depends on the strength of the surface anchoring. In particular, the characteristic penetration length of the surface-induced order becomes smaller when the ratio between the anchoring energy and the typical intermolecular interaction potential decreases. Therefore, some features of the phase diagram are shifted

toward thinner films such as the coalescence of the triple and critical end points, the ultimate disappearance of the critical end point, and the total fade off of the surface-induced smectic phase. Actually, within the present discrete mean-field approach, surface enhancement only surpasses finite-size effects when the anchoring energy is above a characteristic value [8,20]. In fact, surface-induced effects are continuously reduced when the surface energy decreases. In this way, the last stages of the phase diagram, here reported to hold for strongly anchored thin films, may not be reachable at weak surface energies. A detailed study of the anchoring strength influence on the phase diagram is out of the main focus of the present work, which is to reveal the breakdown of the tricritical point and the emergence of a critical end point. A complete analysis of the dependence of the phase diagram on the anchoring energy will be presented in a future contribution.

We would like to call attention to the fact that strongly anchored free-standing smectic films usually depict layer thinning transitions as the temperature is raised [5]. The melting of the smectic order at the central layer is followed by the expulsion of the melted material to the meniscus, resulting in a thinner smectic film. Therefore, the transitions from the smectic to the nematic phases may only be probed when approaching the transition from low temperatures. As a final remark, the residual order in the surface-induced smectic phase is usually small, which may make its experimental observation difficult because fluctuations may lead to the film rupturing. However, experiments on free-standing films as thin as two layers [31–33] and measurements of anchoring energies strong enough to support surface-enhanced order [28] point toward the feasibility of experimental tests of the predicted phase diagrams.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In summary, we provided a detailed picture of the phase transitions taking place at the interior of free-standing smectic films. Within the scope of a mean-field-like discrete McMillan theory, we showed that the inner layers of free-standing films may exhibit a thickness dependent sequence of phase transi-

tions due to the surface ordering imposed by the anchoring at the interfaces of the film with the surrounding gas. In particular, we reported that the central layer may display a discontinuous transition from the usual smectic to a surface-induced smectic phase, which becomes more prominent in an intermediate regime of film thicknesses. At very thin films, there is only a direct transition between the smectic and a surface-induced nematic phase. Associated with the emergence of such an intermediate surface-induced smectic phase, there appear special points in the phase diagram. The well-known tricritical point separating the continuous from the discontinuous smectic-nematic phase transition in bulk samples splits into a critical point and a critical end point. Therefore, the original discontinuous smectic-nematic bulk transition is strongly affected as the film thickness is reduced. In fact, such a bulk transition splits at a critical end point into a discontinuous smectic to surface-induced smectic transition, followed by a continuous surface-induced smectic to surface-induced nematic transition. Further thinning leads to the disappearance of the surface-induced smectic phase, and a single continuous transition from the smectic to the surface-induced nematic takes place. It is important to stress that the range of the geometric parameter α used to compute the present results is compatible with some homologous series, such as *n*-cyanobiphenyl (*n*CB) and *N*-alkylpyridinium dodecylsulphates (*n*PySO₄*m*) series [34]. Because experimental techniques to study phase transitions in free-standing smectic films have been well developed over the last decades, the presently proposed scenario suggests this single component physical system as a potential candidate to probe the critical end point behavior without the need of controlling external fields or mixture concentrations.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank CAPES, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx), CNPq, and FINEP (Brazilian research agencies) as well as FAPEAL (Alagoas State Research Agency) for partial financial support.

-
- [1] M. Torikai and M. Yamashita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **441**, 59 (2005).
 - [2] P. Galatola, M. Zelazna, and I. Lelidis, *Eur. Phys. J. B* **2**, 51 (1998).
 - [3] I. Lelidis and P. Galatola, *Phys. Rev. E* **66**, 010701(R) (2002).
 - [4] D. de las Heras, Y. Martinez-Raton, and E. Velasco, *Phys. Rev. E* **81**, 021706 (2010).
 - [5] T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1384 (1994).
 - [6] R. Geer, T. Stoebe, and C. C. Huang, *Phys. Rev. B* **45**, 13055 (1992).
 - [7] 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).
 - [8] M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, and I. N. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177801 (2009).
 - [9] T. Ostapenko, D. B. Wiant, S. N. Sprunt, A. Jáklí, and J. T. Gleeson, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 247801 (2008).
 - [10] R. Pindak, W. O. Sprenger, D. J. Bishop, D. D. Osheroff, and J. W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 173 (1982).
 - [11] Ch. Bahr, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 057801 (2007).
 - [12] L. D. Pan, B. K. McCoy, S. Wang, W. Weissflog, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 117802 (2010).
 - [13] T. Stoebe, R. Geer, C. C. Huang, and J. W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2090 (1992).
 - [14] Ch. Bahr and D. Fliegner, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1842 (1993).
 - [15] L. V. Mikheev, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **96**, 632 (1989) [*Sov. Phys. JETP* **69**, 358 (1989)].
 - [16] I. N. de Oliveira and M. L. Lyra, *Phys. Rev. E* **65**, 051711 (2002); **70**, 050702(R) (2004).
 - [17] L. D. Pan, S. Wang, C. S. Hsu, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 187802 (2009).

- [18] W. L. McMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
- [19] L. V. Mirantsev, Phys. Lett. A **205**, 412 (1995).
- [20] A. A. Canabarro, I. N. de Oliveira, and M. L. Lyra, Phys. Rev. E **77**, 011704 (2008).
- [21] N. B. Wilding, Phys. Rev. Lett. **78**, 1488 (1997).
- [22] S. Rafai, D. Bonn, E. Bertrand, J. Meunier, V. C. Weiss, and J. O. Indekeu, Phys. Rev. Lett. **92**, 245701 (2004).
- [23] A. Falicov and A. N. Berker, Phys. Rev. Lett. **76**, 4380 (1996).
- [24] L. Demkó, I. Kézsmárki, G. Mihály, N. Takeshita, Y. Tomioka, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **101**, 037206 (2008).
- [25] M. Dzero, M. R. Norman, I. Paul, C. Pépin, and J. Schmalian, Phys. Rev. Lett. **97**, 185701 (2006).
- [26] J.-P. Rueff, S. Raymond, M. Taguchi, M. Sikora, J.-P. Itié, F. Baudelet, D. Braithwaite, G. Knebel, and D. Jaccard, Phys. Rev. Lett. **106**, 186405 (2011).
- [27] S. X. Qin, L. Chang, H. Chen, Y. X. Liu, and C. D. Roberts, Phys. Rev. Lett. **106**, 172301 (2011).
- [28] Z. Li and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. Lett. **73**, 280 (1994).
- [29] A. V. Zakharov and D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **82**, 041704 (2010).
- [30] J. V. Selinger and D. R. Nelson, Phys. Rev. A **37**, 1736 (1988).
- [31] T. Stoebe, C. C. Huang, and J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **68**, 2944 (1992).
- [32] Ch. Bahr and D. Fliegner, Phys. Rev. Lett. **70**, 1842 (1993).
- [33] C. Y. Chao, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, A. Jin, and C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **77**, 2750 (1996).
- [34] S. Urban, J. Przedmojski, and J. Czub, Liq. Cryst. **32**, 619 (2005); C. Cruz, B. Heinrich, A. C. Ribeiro, D. W. Bruce, and D. Gulon, *ibid.* **27**, 1625 (2000).

Anexos **D**

Transição por Redução de Camadas,
Induzida pelo Campo, em Filmes Esméticos
Livrementemente Suspensos

Field-Induced Layer Thinning Transition on Free-Standing Smectic Films

Maria S. S. Pereira, Marcelo L. Lyra, and Italo N. de Oliveira*

Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil

(Received 14 May 2009; published 20 October 2009)

Strongly anchored free-standing smectic films usually present a stepwise reduction of the number of layers when the temperature is raised above the smectic-isotropic bulk transition temperature. Here, we demonstrate that a field-induced layer thinning transition can take place in smectic films with a negative dielectric anisotropy even below the bulk transition temperature. Using an extended McMillan's model, we provide the phase diagram of this layering transition and show that, when the field is raised above the bulk transition field, the film thickness reduction is well described by a power law with an exponent that depends on the temperature and the aspect ratio of the liquid-crystal molecule.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.103.177801

PACS numbers: 61.30.Hn, 64.70.mf, 61.30.Gd

Surface and external field effects on the liquid-crystal properties have attracted an appreciable interest over the past decade, being the subject of several theoretical and experimental works [1–6]. In particular, these systems exhibit a rich phenomenology associated with the surface anchoring, as well as with the coupling between orientational order and electric or magnetic fields [7]. In fact, surface ordering and field-induced reorientation are essential mechanisms to understand a great variety of problems involving liquid crystals in different areas, such as phase transitions, nonlinear optics, and colloidal dispersions.

It is well known that surface effects may stabilize the smectic order in free-standing films well above the bulk transition temperature [8]. Depending on the strength of the surface anchoring, several unusual phenomena may be observed in such systems. A prominent example of surface-induced phenomenon is the layer thinning transition in free-standing smectic films which consists in a stepwise reduction of the film thickness as the temperature is raised above the bulk transition temperature [9]. By using the optical reflectivity technique, experimental works have observed the layer thinning transition in a large variety of compounds [9–15]. In all cases, the film thickness reduction was suitably 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. However, it was noticed that the exponent ν assumes values in the range $0.52 \leq \nu \leq 0.82$ for different compounds. Recent theoretical investigations have demonstrated that the main experimental characteristics of the thinning transitions can be understood in the light of mean-field models [16–18]. In particular, the experimental range of the thinning exponent was reproduced by varying some typical parameters of the models, as the surface anchoring [17] and the interaction strength for the smectic-A phase [18].

Recently, the effects of an external field on the liquid-crystal phase transitions have been systematically investigated. In particular, experimental studies have reported that an external field may promote the emergence of ordered phases well above the isotropic-nematic and

isotropic-smectic bulk transition temperatures [4,19]. Close to the nematic-smectic-A transition, birefringence measurements revealed that a strong electric field suppresses the nematic fluctuations in systems with a positive dielectric anisotropy, resulting in a field-driven crossover from first- to second-order phase transition [5]. An inverse crossover has also been identified in the Fréedericksz transition in thin homeotropic cells of a liquid crystal with a negative dielectric anisotropy [6]. In free-standing smectic films, an optical field was observed to induce a layer thickening in photosensitive samples [20]. Further, theoretical investigations have predicted that a magnetic field may affect the layering transition, enhancing the transition temperature of films with a positive diamagnetic susceptibility anisotropy [21]. However, the possibility of a controlled reduction of the film thickness by an external field has not been explored so far. Such a phenomenon would establish a new theoretical and experimental ground to study the joint surface and field effects on the liquid-crystal order and its dimensional reduction.

In the present Letter, we demonstrate that a field-induced layer thinning transition can indeed take place in free-standing smectic films even below to the smectic-isotropic bulk transition temperature. We will use an extended McMillan model to explicitly take into account the discrete layered structure and the surface anchoring energy of thin smectic films. For strongly anchored films with a negative dielectric anisotropy, we will show that the external electric field induces a power-law stepwise reduction of the film thickness similar to the standard temperature-induced thinning transition. This phenomenon contrasts with the field-enhanced order predicted to occur in films with positive anisotropy [21]. Further, we will characterize the dependence of the effective power-law exponent with the temperature and the aspect ratio of the liquid-crystal molecule.

A free-standing smectic film is described as a stack of smectic layers confined by a surrounding gas [7]. Because of strong surface interactions, the molecular alignment tends to be normal to the layer's plane and the film can

be considered as a smectic monodomain. Nevertheless, an electric field perpendicular to the layer's plane may induce a molecular reorientation in systems with a negative dielectric anisotropy. In a mean-field approach for a film with N discrete layers, the effective potential felt by a molecule located at the i th smectic layer can be written as [16]

$$V_1(z_1, \theta_1) = -\frac{V_0}{3}[s_1 + s_2 + 3W_0/V_0 + \varepsilon_a^* E^2/V_0 + \alpha \cos(2\pi z_1/d)(\sigma_1 + \sigma_2)]P_2(\cos\theta_1), \quad (1)$$

$$V_i(z_i, \theta_i) = -\frac{V_0}{3}\left[\sum_{j=i-1}^{i+1} s_j + \varepsilon_a^* E^2/V_0 + \alpha \cos(2\pi z_i/d)\left(\sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j\right)\right]P_2(\cos\theta_i), \quad (2)$$

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

Here, $P_2(\cos\theta_i)$ is the second-order Legendre polynomial with θ_i being the angle between the long axis of a molecule at the i th layer 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 that determines the scale of the nematic-isotropic transition temperature [22]. The parameter α is related to the length of alkyl chains of calamitic molecules through the expression $\alpha = 2 \exp[-(\pi r_0/d)^2]$, where r_0 is a characteristic length associated to the length of the molecular rigid section, and d is the smectic layer spacing. The parameter W_0 corresponds to the strength of the homeotropic surface anchoring which is assumed to be short ranged. E represents an external electric field which is applied perpendicularly to the layer plane. ε_a^* is defined as $\varepsilon_a^* = \varepsilon_a/4\pi n_0$, where ε_a is the dielectric anisotropy of the system and n_0 is the density of particles. In liquid-crystal samples with positive dielectric anisotropy, an external electric field tends to reinforce the nematic and smectic order parameters. However, in compounds with negative anisotropy ε_a , a perpendicular electric field reduces the smectic order through the reorientation of the molecular alignment. It is this scenario that we will explore in what follows, concerning the possibility of field-controlled reduction of the film thickness.

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

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

with the thermodynamical averages being computed from the one particle distribution function in the i th smectic layer, given by

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

where k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature. The solutions of Eqs. (4) and (5) minimize the total Helmholtz free energy [18]. In the absence of an external electric field, this model predicts a similar McMillan's phase diagram for the internal layers when the film thickness l is much larger than the surface penetration length δ [23]. In particular, we will restrict the present work to this limit ($l \gg 2\delta$). Also, we will consider only cases for which $\alpha > 0.98$ which corresponds to compounds that present a first-order smectic-isotropic phase transition according to the McMillan's mean-field approach. In this regime, the self-consistent equations exhibit two locally stable solutions, corresponding to a smectic phase and a melted center phase which has a null smectic order near the film center [18]. The equilibrium state is determined from the global minimum of the Helmholtz free energy.

In Fig. 1 we present the Helmholtz free-energy as a function of the temperature for the locally stable solutions of the self-consistent relations. The model parameters used were $N = 25$, $W_0 = 2.5V_0$, and $\alpha = 1.05$, which corresponds to a zero-field bulk transition temperature of $T_B = 0.22482V_0/k_B$. At zero field, a film with N layers exhibits a transition temperature $T_c(N)$ at which the film center melts. For $N = 25$, we obtain $T_c(N = 25) = 0.22695V_0/k_B$, as shown in Fig. 1(a). Above $T_c(N)$, the solution with a

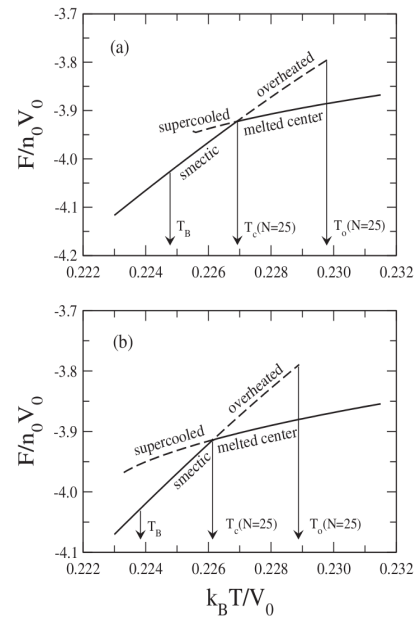


FIG. 1. Helmholtz free energy as a function of temperature for the solutions of the self-consistent equations which are locally stable. The model parameters are $N = 25$, $W_0 = 2.5V_0$, and $\alpha = 1.05$. (a) $\sqrt{\varepsilon_a^*}/V_0 E = 0$ and (b) $\sqrt{\varepsilon_a^*}/V_0 E = 0.12$. Solid lines represent the global stable solution and dashed lines correspond to supercooled and overheated states. Notice that the external field reduces the transition temperature $T_c(N)$ associated with the melting of the central layers, as well as the bulk transition temperature T_B and the limiting temperature $T_o(N)$ above which the overheated phase becomes unstable.

non-null smectic order in the center of the film corresponds to a metastable overheated smectic phase. The equilibrium solution above $T_c(N)$ is the melted center one. Below $T_c(N)$, a metastable supercooled melted center phase can be reached, although the equilibrium solution is the smectic phase. Both metastable solutions only appear in a finite temperature range around $T_c(N)$, as expected near a first-order transition. In the presence of an external electric field, we notice that the transition temperature is shifted to a lower value, as shown in Fig. 1(b). Here, we used $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0.12$. Further, we notice an enhancement in the range of temperatures at which the supercooled isotropic phase is locally stable.

The phase diagram showing the field dependence of the transition temperature for films with distinct thicknesses is reported in Fig. 2, for the particular case of $W_0 = 2.5V_0$ and $\alpha = 1.05$. The bulk phase diagram is also exhibited. We can observe that the transition temperature is higher for thin films under such strong surface anchoring. Further, the molecular reorientation promoted by the external field reduces the transition temperature. The inset shows the transition field as a function of the surface anchoring for several film thicknesses for $T = 0.2230V_0/k_B$, which is below the zero-field bulk transition temperature. The curves cross roughly at a common point which delimits two anchoring regimes. Below the crossing point, the transition field increases with the film thickness, thus leading to the melting of the entire film. On the other hand, the transition field is larger for thin films in the strong surface anchoring regime. Therefore, the field-induced transition in this regime corresponds to the melting of inner layers, as illustrated in Fig. 3. In contrast with a null smectic order parameter near the film center, the nematic order parameter becomes negative which reflects the field-induced reorientation of the molecular alignment [24]. The melting of the central layers in the regime of strong surface anchoring is

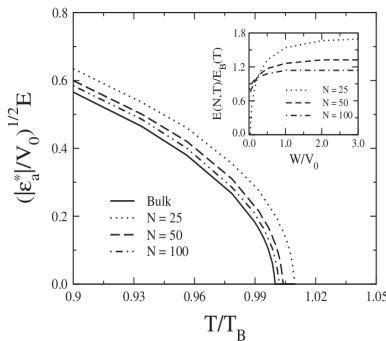


FIG. 2. Phase diagram in the $E \times T$ parameter space for $\alpha = 1.05$, $W_0 = 2.5V_0$, and several film thicknesses. In this strong anchoring regime, the transition temperature increases as the film thickness reduces. Here T_B is the zero-field bulk transition temperature. The inset shows the transition field as a function of the surface anchoring for $T = 0.2230V_0/k_B$ and distinct film thicknesses. The crossing point delimits the weak and strong anchoring regimes.

the typical scenario leading to the layer thinning phenomenon.

In the absence of an external field, the layer thinning transition corresponds to a stepwise power-law reduction of the film thickness as the temperature is raised above the bulk transition temperature [9,18]. The above results indicate that a similar layer thinning transition can take place below the bulk transition temperature with the film thickness controlled by an external field. In Fig. 4 we exhibit the field dependence of the film thickness for distinct values of the temperature in the regime of strong surface anchoring. One can notice a continuous thinning of the film thickness as the external field exceeds the bulk transition field. Such behavior can be reasonably described by a power law $N(E) \propto [E(T) - E_B(T)]^{-\nu}$, where $E_B(T)$ is the bulk transition field. The different slopes of the curves point to a slight temperature dependence of the exponent ν . Figure 5 shows that the power-law exponent ν is smaller than unity far from the bulk transition temperature. These values are of the same order of magnitude of those observed in temperature-induced layer thinning transitions [18]. However, ν becomes larger close to the bulk transition temperature. Further, we notice that power-law exponent depends on the parameter α , which is related to the length of the alkyl chains of the liquid-crystal molecules. The reduction of the film thickness is faster in liquid-crystal compounds with longer alkyl chains.

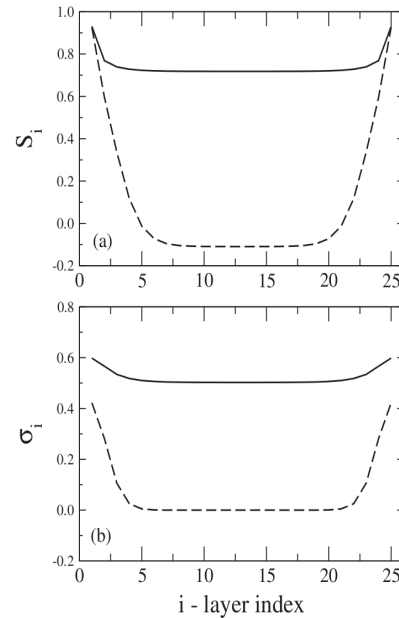


FIG. 3. Profiles of the (a) nematic and (b) smectic order parameters for different external fields: $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0.270$ (solid lines) and $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0.275$ (dashed lines). Here, $T = 0.2230V_0/k_B$, $N = 25$, and $W_0 = 2.5V_0$. The zero-field bulk transition temperature is $T_B = 0.22482V_0/k_B$. Notice the field-induced discontinuous transition from the state with finite nematic and smectic order parameters to the melted state at the film center.

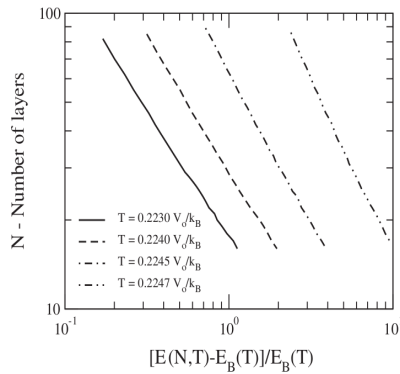


FIG. 4. External field dependence of the film thickness for different values of the temperature. We used $\alpha = 1.05$ and $W_0 = 2.5V_0$. $E_B(T)$ is the bulk transition field at temperature T . In the thickness range shown, the thinning transition follows closely a power-law dependence with the reduced external field $E(T) - E_B(T)$.

In summary, we demonstrated that a layer thinning transition can be induced by an external electric field in free-standing smectic films, under strong surface anchoring and below the bulk transition temperature. We considered a system with a negative dielectric anisotropy on which an external field perpendicular to the layer plane can promote a Fréedericksz transition in the center of the film. The reorientation of the molecular alignment is accomplished by the melting of the inner smectic layers thus leading to the layer thinning transition. Our results showed that the number of smectic layers decays monotonically with the external field. In the range of film thicknesses investigated, the reduction in the number of layers is well described by a power law $N(E) \propto [E(T) - E_B(T)]^{-\nu}$ above the field $E_B(T)$ that is able to reorient bulk samples at temperature T . The effective exponent ν increases as the temperature approaches the bulk transition temperature. Further, our results indicated that the effective exponent ν

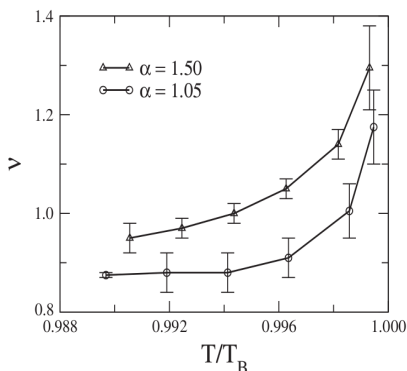


FIG. 5. Temperature dependence of the characteristic exponent ν of the field-induced layer thinning transition for $W_0 = 2.5V_0$. The error bars account for the small variability of the exponent along the transition line in the range of film thicknesses shown in Fig. 4. The exponent ν increases monotonically as the bulk transition temperature is approached.

is larger in compounds with longer alkyl chains. Considering the typical liquid-crystal physical parameters, the presently predicted field-induced layer thinning transition can be experimentally observed for electric fields of the order of 10^5 V/cm, which is well within achievable values [5,6]. Efforts in this direction would bring valuable information concerning the interplay of field, surface and finite-size effects in the phase transitions depicted by free-standing smectic films.

We are grateful to C. Rosenblatt and L. R. Evangelista for useful discussions. This work was financially supported by INCT-FCx CNPq/MCT, CAPES, FINEP, and FAPCAL.

*italo@if.ufal.br

- [1] C. Bahr, Phys. Rev. Lett. **99**, 057801 (2007).
- [2] 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).
- [3] G. Barbero and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **65**, 031708 (2002).
- [4] T. Ostapenko, D. B. Wiant, S. N. Sprunt, A. Jákli, and J. T. Gleeson, Phys. Rev. Lett. **101**, 247801 (2008).
- [5] I. Lelidis, Phys. Rev. Lett. **86**, 1267 (2001).
- [6] B. Wen and C. Rosenblatt, Phys. Rev. Lett. **89**, 195505 (2002).
- [7] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [8] C. Bahr, Int. J. Mod. Phys. B **8**, 3051 (1994).
- [9] T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
- [10] E. A. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord, and W. H. de Jeu, Physica (Amsterdam) **248B**, 191 (1998).
- [11] E. I. Demikhov, V. K. Dolganov, and K. P. Meletov, Phys. Rev. E **52**, R1285 (1995).
- [12] 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).
- [13] P. M. Johnson, P. Mach, E. D. Wedell, F. Lintgen, M. Neubert, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **55**, 4386 (1997).
- [14] S. Pankratz, P. M. Johnson, H. T. Nguyen, and C. C. Huang, Phys. Rev. E **58**, R2721 (1998).
- [15] F. Picano, P. Oswald, and E. Kats, Phys. Rev. E **63**, 021705 (2001).
- [16] L. V. Mirantsev, Phys. Lett. A **205**, 412 (1995).
- [17] D. E. Sullivan and A. N. Shalaginov, Phys. Rev. E **70**, 011707 (2004).
- [18] A. A. Canabarro, I. N. de Oliveira, and M. L. Lyra, Phys. Rev. E **77**, 011704 (2008).
- [19] I. Lelidis and G. Durand, Phys. Rev. Lett. **73**, 672 (1994).
- [20] F. Bougrioua, P. Cluzeau, P. Dolganov, G. Joly, H. T. Nguyen, and V. Dolganov, Phys. Rev. Lett. **95**, 027802 (2005).
- [21] L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **55**, 4816 (1997).
- [22] W. L. McMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
- [23] J. V. Selinger and D. R. Nelson, Phys. Rev. A **37**, 1736 (1988).
- [24] Z. Li and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. Lett. **73**, 280 (1994).