

TESE DE MESTRADO

Flutuações Térmicas e Efeito Casimir
em Filmes de Cristais Líquidos Livrementemente
Suspensos na Fase Esmética-A

ÍTALO MARCOS NUNES DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TESE DE MESTRADO

Flutuações Térmicas e Efeito Casimir
em Filmes de Cristais Líquidos Livrementemente
Supensos na Fase Esmética-A

ÍTALO MARCOS NUNES DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada no Departamento de Física
da Universidade Federal de Alagoas como
parte dos créditos para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Marcelo Leite Lyra

Maceió - Alagoas - Brasil

Agosto - 2003

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por este momento.

Agradeço a meus pais e familiares que me deram todo apoio para a realização de meus sonhos. Agradeço aos professores pelo conhecimento que me foi transmitido. Agradeço em particular ao professor Roberto Jorge Vasconcelos dos Santos, a professora Maria Tereza de Araújo e ao professor Marcelo Leite Lyra pela orientação, paciência e amizade.

Agradeço a meus colegas do departamento que me auxiliaram nesta caminhada. Em especial agradeço aos amigos Hécio Bezerra Júnior, Pedro Valentim dos Santos, Manuel Pereira Júnior, Marcelo Felisberto, Askery Alexandre Canabarro e a minha namorada Rosa Carolina Carvalho pela alegria e carinho.

Agradeço a Capes e CNPq-PIBIC pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Resumo

Cristais líquidos na fase esméctica-A têm a capacidade de formar filmes livremente suspensos semelhantes a bolhas de sabão, formando um sistema ideal para o estudo de efeitos de tamanho finito. As propriedades de filmes livremente suspensos são extremamente dependentes da tensão superficial que age na interface gás/filme. Além disso, filmes com uma anisotropia diamagnética positiva podem ter a ordem esméctica fortalecida pela presença de um campo magnético externo aplicado perpendicularmente à superfície do filme. Dentro de uma aproximação funcional Gaussiana, neste trabalho nós investigamos como efeitos de ordem superficial e a superposição entre a ordem induzida por um campo externo e a ordem induzida pela tensão superficial modificam o perfil das flutuações na ordem esméctica. Os resultados obtidos mostram que a flutuação quadrática média da ordem esméctica possui uma dependência não monotônica com a espessura do filme l , apresentando uma espessura característica ξ_H , delimitando a predominância dos efeitos da tensão superficial e do campo externo. Esta espessura característica obedece leis de escala simples que nos permite representar a flutuação quadrática média na ordem esméctica numa forma universal. Nós investigamos também o papel de termos de superfície e de um campo externo sobre a energia de interação entre as superfícies do filme induzida por flutuações térmicas na ordem esméctica. Os resultados obtidos mostram que o típico decaimento da energia de interação de $1/l$ para um filme de espessura l muda para $1/l^3$ numa tensão superficial característica. Um decaimento intermediário com $1/l^2$ foi observado para parâmetros superficiais específicos em filmes sob condição de contorno mista. Em todos os casos, uma força repulsiva de longo alcance foi observada apenas para condições de contorno mistas, com forte ancoramento em uma das superfícies e um fraco ancoramento na superfície oposta. Além disso, a amplitude assintótica da interação apresenta uma dependência não monotônica com a constante de acoplamento entre as camadas mais externas do filme no regime de forte ancoramento superficial. Os resultados mostraram ainda que a presença de um campo externo modifica a dependência assintótica da energia de interação com a espessura do filme.

Abstract

Smectic liquid crystals have the capacity to form free-standing films like a soap bubble, which makes them ideal systems to investigate finite-size effects. The properties of free-standing films are strongly dependent on the surface tension that acts at the interfaces between the film and the surrounding gas. Moreover, free-standing films with positive diamagnetic anisotropy can have the smectic ordering enhanced by an external magnetic field applied perpendicularly to the plane layers. Within a quadratic functional approach, in this work we investigate how surface ordering terms modify the smectic fluctuations profile, with particular attention to the interplay between the ordering induced by an external field and the surface tension. The results show that the average quadratic fluctuation in the smectic order depends non-monotonically on the film thickness l , presenting a characteristic thickness ξ_H delimiting the predominance of the surface tension and external field effects. This characteristic thickness obeys simple scaling laws that allow us to represent the average quadratic fluctuation in the smectic order in a universal scaling form. We also investigate the role played by the surface terms and by the external field on the fluctuation-induced surface-surface interaction energy. The results show that the typical $1/l$ decay of the interaction energy of a film with thickness l is replaced by a faster $1/l^3$ decay at a characteristic surface tension. An intermediate $1/l^2$ decay can also take place for specific surface parameters for unlike boundary conditions. In all cases, a repulsive long-range force appears only for mixed boundary conditions with strong anchoring at one surface and weak anchoring at the opposite one. Further, the asymptotic amplitude of the interaction energy depicts a non-monotonic dependence on the coupling between the outermost film layers in the regime of strong anchoring. The results also show that the presence of an external field modifies the asymptotic thickness dependence of the fluctuation-induced interaction energy.

Sumário

Folha de rosto	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
1 Introdução à Física dos Cristais Líquidos	3
1.1 Introdução	3
1.2 Unidades Fundamentais	6
1.2.1 Termotrópicos	6
1.2.2 Liotrópicos	9
1.2.3 Polímeros	12
1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos	13
1.3.1 Nemáticos e Colestéricos	14
1.3.2 Esméticos	17
1.4 Transições Envolvendo a Fase Esmética	22
1.4.1 Transição Nemático - Esmético-A	23
1.4.2 Transição Isotrópico - Esmético-A	24
1.4.3 Transição Esmético-A - Hexática-B	26
2 Flutuações Térmicas na Ordem Esmética	28
2.1 Introdução	28
2.2 Energia Livre na Fase Esmética-A	29

2.2.1	Termos de Superfície	32
2.2.2	Presença de Campo Externos	34
2.3	Cálculo das Flutuações	38
2.3.1	Estabilidade	43
3	Efeito Casimir Térmico em Filmes Livrementemente Suspensos	48
3.1	O Efeito Casimir	48
3.2	Análise no Regime Discreto	50
3.3	Análise no Contínuo	53
3.4	Efeitos de Superfície	60
3.5	Efeitos de um Campo Externo	62
4	Perfil das Flutuações e Efeito Casimir Térmico: Novos Resultados	66
4.1	Perfil das Flutuações : Novos Resultados	67
4.1.1	Efeitos de Superfície	71
4.1.2	Presença de Campo Magnético Externo	75
4.2	Efeito Casimir Térmico	82
4.2.1	Presença de Campo Externo	87
5	Conclusão	90
	Referências	94

Capítulo 1

Introdução à Física dos Cristais Líquidos

1.1 Introdução

Durante o último século, várias investigações teóricas e experimentais foram realizadas a fim de entender o comportamento das propriedades termodinâmicas e estruturais da matéria, em particular durante os fenômenos de transições de fase. A mecânica estatística é um formalismo empregado para a explicação das propriedades macroscópicas de sistemas compostos de um grande número de elementos. Isto é obtido a partir da criação de um modelo que representa como as moléculas que constituem um sistema físico interagem entre si e com o mundo exterior. Ou seja, a partir da análise sobre a natureza das interações no mundo microscópico, a mecânica estatística é capaz de prever os valores esperados para as propriedades macroscópicas da matéria.

A matéria, em geral, se apresenta em três estados de agregação distintos, cada um com propriedades condizentes com o tipo de organização e interação entre suas moléculas constituintes. Os sólidos cristalinos apresentam suas moléculas regularmente organizadas, com os centros de gravidade dos vários grupos localizados em redes tridimensionais pe-

riódicas. Isto caracteriza tanto uma ordem direcional de longo alcance, como uma ordem translacional de longo alcance. As moléculas em líquidos isotrópicos e gases não apresentam qualquer tipo de organização neste sentido. A maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos passam diretamente da fase líquida para fase sólida, com a ordem translacional e a ordem direcional surgindo simultaneamente. Entretanto, alguns materiais orgânicos sofrem uma cascata de transições envolvendo novas fases com propriedades simétricas e mecânicas intermediárias entre os líquidos isotrópicos e os sólidos cristalinos. Estas fases são chamadas de líquido-cristalinas. Conceitualmente, podemos definir cristais líquidos como sistemas semelhantes a líquidos onde algum grau de anisotropia está presente. As fases líquido-cristalinas são formalmente chamadas de mesofases.

Desde a descoberta da formação de mesofases por parte de certos compostos orgânicos, vários tipos de cristais líquidos foram observados. Segundo o tipo de ordem apresentado por suas moléculas constituintes, existem duas grandes classes. Uma delas corresponde a líquidos com anisotropia orientacional de longo alcance, enquanto a outra corresponde a líquidos com anisotropia translacional em uma dimensão. A primeira é chamada de fase nemática, enquanto a segunda é chamada de esmética. A fase esmética possui várias subclasses divididas a partir do grau de correlação posicional entre as moléculas. Uma das propriedades desta fase é a capacidade de formar filmes finos semelhantes a bolhas de sabão, constituindo um ambiente perfeito para o estudo das propriedades elásticas e efeitos de ordem superficial. Além disso, estes sistemas apresentam interações entre as superfícies, que são induzidas por flutuações térmicas.

O objetivo deste trabalho é analisar como efeitos de ordem superficial e a presença de campos externos influenciam as flutuações na ordem esmética. Analizaremos também qual o impacto da superposição destes agentes sobre a amplitude da interação entre as superfícies dos filmes induzida por flutuações térmicas. Investigaremos também a natureza da interação e sua dependência com a espessura do filme. Para isso, neste capítulo será feita uma breve revisão sobre a fenomenologia dos cristais líquidos. Nesta revisão abordaremos quais os tipos de moléculas que dão origem a cristais líquidos, comumente chamadas de unidades fundamentais. Classificaremos as unidades fundamentais segundo

o tipo de agente físico que leva este tipo de sistemas a formar mesofases. Além disso, apresentaremos os principais tipos de cristais líquidos, classificando-os segundo a disposição espacial das unidades fundamentais. Mostraremos as propriedades macroscópicas destas fases, bem como discutiremos qualitativamente algumas das transições que envolvem a fase esméctica.

No capítulo 2, trataremos das flutuações na ordem esméctica. Faremos uma digressão sobre os trabalhos dedicados a este tema, dando enfoque aos principais resultados teóricos e experimentais no estudo das flutuações. Dentro de uma aproximação funcional Gaussiana, calcularemos qual o custo energético para pequenas deformações em filmes livremente suspensos na fase esméctica-A. Verificaremos ainda qual o adicional na energia livre destes sistemas referente a efeitos de superfície e de campos externos.

No capítulo 3, estudaremos as interações induzidas por flutuações em filmes livremente suspensos na fase esméctica-A. Faremos uma breve revisão dos trabalhos dedicados a este tema, apresentando as diversas analogias ao trabalho original sobre interações induzidas por flutuações do ponto zero[1]. Mostraremos como a correção na energia livre de Helmholtz, de filmes livremente suspensos, pode ser obtida no regime em que o número de camadas é discreto e no limite de um filme contínuo. Apresentaremos em detalhes o cálculo analítico para a determinação da energia de interação no limite do contínuo, bem como apresentaremos nossos resultados analíticos referentes a efeitos de superfície e a presença de campos externos.

No capítulo 4, mostraremos os resultados obtidos para o perfil das flutuações de filmes na fase esméctica-A. Discutiremos como a inserção de termos de ordem superficial e a aplicação de um campo magnético afeta a média global das flutuações e sua dependência com a espessura do filme. Mostraremos, também, nossas expressões para a energia de interação entre as superfícies do filme, obtidas a partir da inserção dos termos de ordem superficial e da aplicação de campos externos. Por fim, apresentaremos as conclusões finais sobre o trabalho, contendo uma síntese dos resultados obtidos, além de discutir sua relevância na compreensão de alguns fenômenos de transições de fase que envolvem a fase esméctica.

1.2 Unidades Fundamentais

As primeiras observações sobre o comportamento líquido cristalino foram feitas no final do século dezenove por Friedrich Reinitzer [2] e Otto Lehmann [3], as quais abriram as portas para a descoberta de uma série de tipos de cristais líquidos com as mais diferentes simetrias. As substâncias capazes de formar mesofases apresentam estruturas moleculares bem diversificadas, tendo em comum apenas o fato de serem anisotrópicas. A molécula em geral possui um dos eixos bem diferente dos outros dois, ou em alguns casos, diferentes partes da molécula possuem solubilidades bem diferentes. A assimetria nas moléculas pode conferir-lhes uma forma semelhante a uma barra, sendo chamadas de calamíticas. As moléculas podem ainda assemelhar-se a um disco sendo chamadas de discóides. Algumas moléculas podem possuir uma forma intermediária entre a apresentada por moléculas discóides e calamíticas [4].

A transição para o estado líquido cristalino pode, em geral, ser obtida por meio de processos térmicos ou por meio da influência de um solvente. Os materiais que formam mesofases a partir da variação de temperatura são chamados de termotrópicos. Os materiais que apresentam o caráter líquido cristalino a partir da influência de solventes são chamados de liotrópicos [5]. Há ainda substâncias que são termotrópicas e liotrópicas. Cristais líquidos também podem ser obtidos a partir de macromoléculas em solução ou no estado puro. Geralmente, eles são chamados de cristais líquidos poliméricos. Nas próximas seções desenvolveremos os principais aspectos dos materiais termotrópicos, liotrópicos e cristais líquidos poliméricos.

1.2.1 Termotrópicos

A maior parte dos cristais líquidos termotrópicos é constituída de moléculas semelhantes a barras. Tal tipo de moléculas deve possuir uma estrutura rígida em algumas partes de seu comprimento a fim de manter uma estrutura alongada para produzir in-

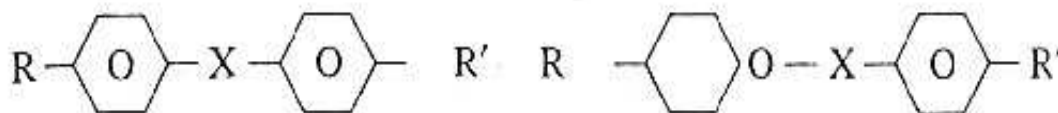


Figura 1.1: a) Moléculas formadas por dois anéis benzênicos. b) Um dos anéis é substituído por um ciclohexano. R representa as cadeias alifáticas polares e R' as cadeias alifáticas apolares. X representa as cadeias que unem as duas estruturas cíclicas.

terações que favoreçam um alinhamento médio. Com este tipo de estrutura molecular é possível obter três espécies de fase líquido-cristalina : nemática, colestérica e esmética. A fase nemática caracteriza-se pela tendência das moléculas em alinhar-se numa direção preferencial determinada por um vetor unitário \mathbf{n} . Cristais líquidos colestéricos caracterizam-se pela rotação do diretor da fase nemática em forma de hélice circular. A fase esmética caracteriza-se pela formação de uma estrutura em camadas líquidas periódicas. As propriedades macroscópicas destas três fases líquido-cristalinas serão discutidas na seção 1.3.

A estrutura molecular mais geral das moléculas é mostrada na figura 1.1. Basicamente elas são formadas por dois anéis aromáticos unidos por uma cadeia orgânica X , que tende a manter a forma alongada da molécula. Aos anéis estão ligadas cadeias orgânicas R e R' , que em geral podem ser polares ou apolares. Um dos anéis aromáticos pode ser substituído por um ciclohexano. A tabela 1.1 mostra um conjunto de funções X , R e R' [6].

Estas moléculas são chamadas de nematogênicas ou smectogênicas por formar, respectivamente, cristais líquidos nemáticos ou esméticos. A fase esmética é favorecida pela existência de longas cadeias alifáticas na estrutura molecular. As cadeias alifáticas consistem em cadeias orgânicas abertas que possuem no mínimo dois carbonos primários, isto é, ligados a apenas um outro carbono na estrutura.

Descobertos apenas em 1977, cristais líquidos termotrópicos discóides formam dois tipos de fase líquido-cristalina : a fase nemática e a fase colunar. Basicamente as moléculas consistem de um núcleo plano e rígido com um certo número de cadeias alifáticas ataca-

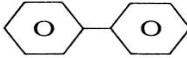

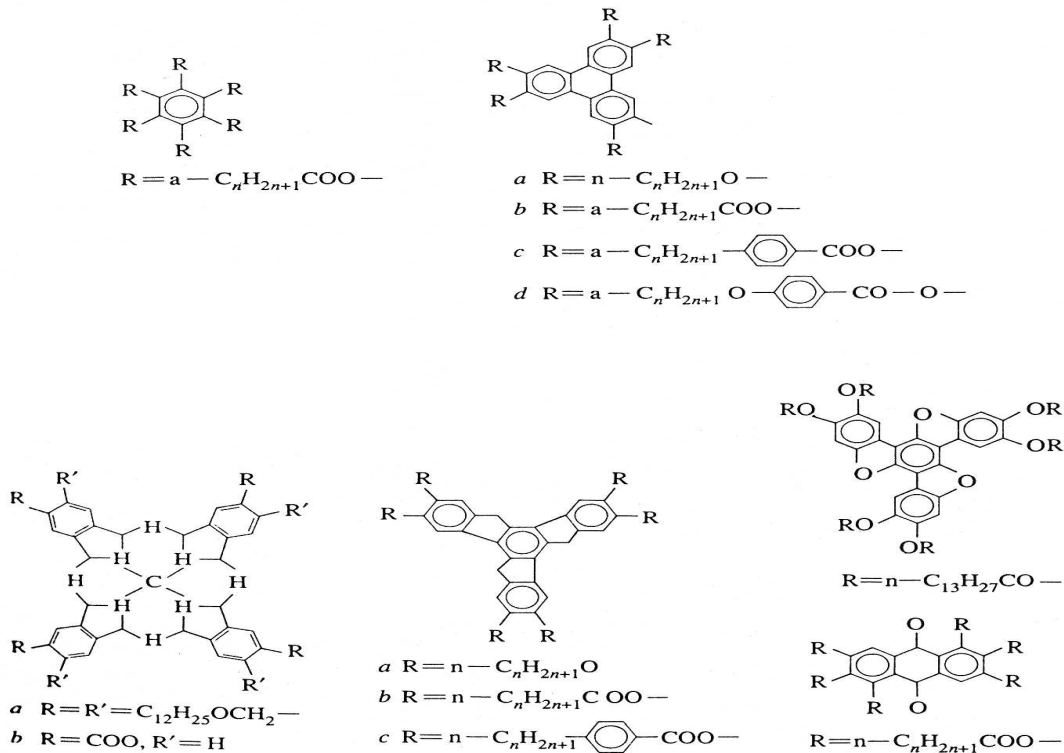
R	X	R' or R	R'
$C_n H_{2n+1} -$		(biphenyl)	R
$C_n H_{2n+1} O -$	$-CH=N-$		$-C \equiv N$
$C_n H_{2n+1} COO -$	$-COO -$		$-Cl$
$C_n H_{2n+1} O COO -$			$-Br$ $-F$
	$-COO - \text{benzene ring} - COO$		$-NO_2$
	$-CH=CX-$		
	$-C \equiv C -$		
	$-OOC - \text{benzene ring} - COO -$		
	$-COO - \text{benzene ring} - OOC -$		

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

das. A tabela 1.2 mostra alguns tipos de núcleos e o tipo mais freqüente de radical **R**. A fase nemática é obtida a partir deste tipo de molécula através do alinhamento médio do eixo perpendicular ao plano do núcleo molecular. A fase colunar consiste de moléculas discóides empilhadas umas sobre as outras formando colunas, que formam arranjos hexagonais, retangulares ou inclinados. Neste trabalho não abordaremos as propriedades macroscópicas de cristais líquidos colunares.

Tabela 1.2: Alguns tipos de núcleos e de radicais **R** de cristais líquidos discóides.

Cristais líquidos termotrópicos são extensivamente estudados, constituindo uma importante classe de sistemas físicos tanto do ponto de vista teórico como do ponto de vista experimental. Isto se deve ao fato de as transições envolvendo as fases líquido-cristalinas serem obtidas por meio de um controle rigoroso da temperatura, permitindo assim a observação de fenômenos termodinâmicos típicos destes sistemas, tais como efeitos de baixa dimensionalidade, anomalias na capacidade calorífica, diferença entre as temperaturas de transição do centro e da superfície do filme [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Alguns destes fenômenos serão discutidos na seção 1.4.

1.2.2 Liotrópicos

Diferentemente dos cristais líquidos termotrópicos, onde uma única substância dá

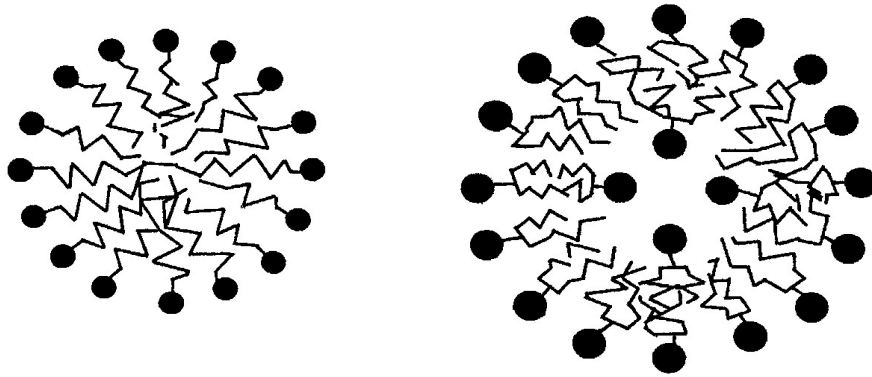


Figura 1.2: a) micelas. b) vesículas

origem a mesofases a partir da variação de temperatura, cristais líquidos liotrópicos são constituídos de dois ou mais componentes. As mesofases são obtidas a partir da diluição das substâncias num solvente adequado. Um exemplo é a obtenção do estado líquido-cristalino a partir da diluição adequada de octanoato de potássio em água. Neste caso, a concentração das substâncias é a variável determinante para a formação da estrutura líquido-cristalina [5]. A característica básica das substâncias liotrópicas é o fato de suas moléculas serem anfifílicas, por combinarem um grupo hidrofóbico numa extremidade da molécula com um grupo hidrofílico na extremidade oposta [4]. Mais especificamente, a molécula é composta de uma cabeça apolar ligada a uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos. Bons exemplos são os sabões, os fosfolipídeos e polipeptídeos sintéticos.

Quando dissolvidas em um solvente polar, as caudas hidrofóbicas das moléculas tendem a se agrupar, expondo a cabeça polar para o solvente, como mostra a figura 1.2. A estrutura resultante é chamada de micela para os sabões e de vesícula para os fosfolipídeos. O conjunto de micelas e vesículas forma estruturas hexagonais chamadas de cristais líquidos liotrópicos hexagonais, como mostra a figura 1.3. As moléculas podem ainda formar estruturas com duas camadas moleculares, onde a água separa as cabeças polares, enquanto as caudas de hidrocarbonetos permanecem num ambiente apolar, como apresentado na figura 1.4. Este tipo de estrutura é chamado de cristal líquido liotrópico lamelar. Do ponto de vista de simetria, a fase lamelar obtida a partir de moléculas anfifílicas

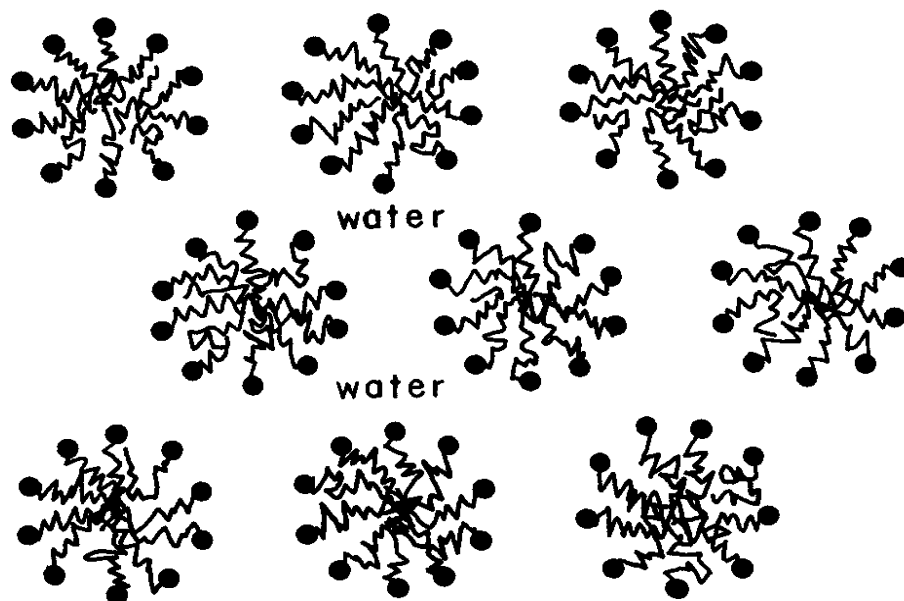


Figura 1.3: Cristal líquido liotrópico hexagonal.

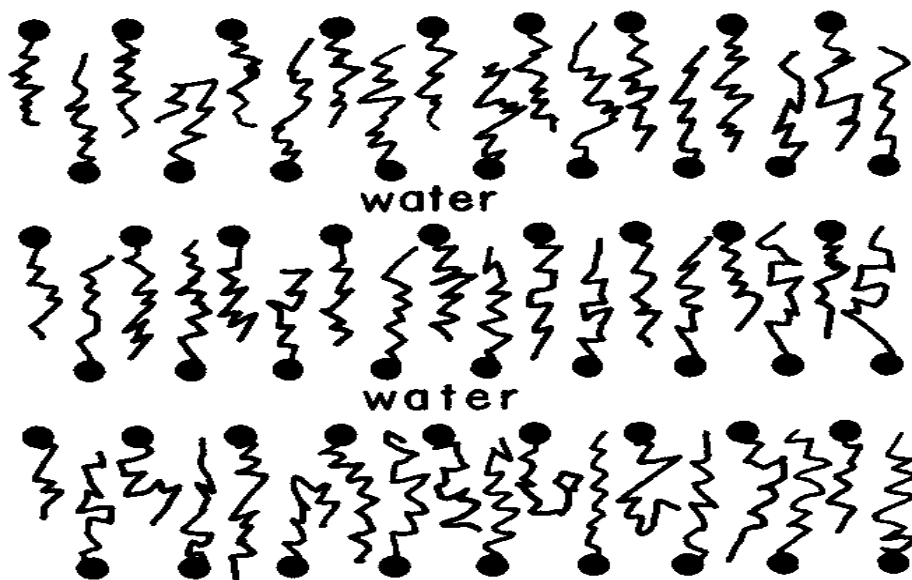


Figura 1.4: Crisais líquido liotrópico lamelar .

é equivalente à fase esmética, pois as caudas de hidrocarbonetos não possuem qualquer ordem posicional, assemelhando-se a líquidos isotrópicos [13]. Cristais líquidos liotrópicos

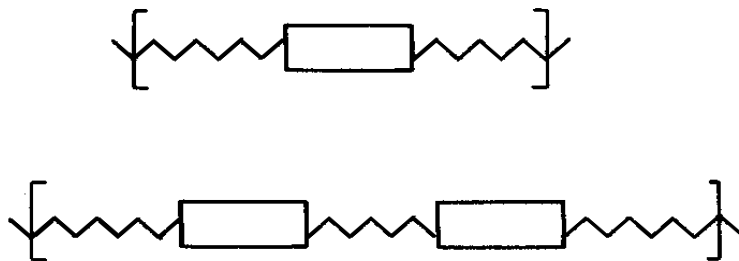


Figura 1.5: Polímeros de cadeia principal.

são abundantes na natureza, entretanto sua estrutura é extremamente complexa e ainda não foi completamente elucidada [5]. Nesta dissertação voltaremos nossa atenção para os cristais líquidos termotrópicos.

1.2.3 Polímeros

Na última seção apresentamos o fato de que polímeros adequadamente dissolvidos adquirem o aspecto de barras rígidas formando mesofases. No entanto é possível obter mesofases a partir de macromoléculas poliméricas através de outros processos. Por definição, polímeros são macromoléculas constituídas de uma longa seqüência de unidades básicas, chamadas de monômeros, que podem possuir estrutura molecular simples com alguns poucos átomos ou serem constituídos de cadeias extensas. Os polímeros podem ser formados por apenas um tipo de monômero, sendo chamados de homopolímeros ou a partir de mais de um tipo de monômero que podem se organizar periodicamente ou aleatoriamente, sendo chamados de copolímeros [14].

A flexibilidade da cadeia polimérica depende dos vínculos em sua estrutura, determinados pela constituição química dos monômeros. Com isso, existem cadeias poliméricas bastantes flexíveis e outras com estrutura rígida, semelhantes a uma barra [15]. Diferentemente dos materiais termotrópicos, onde a forma e a rigidez das moléculas favorecem interações intermoleculares anisotrópicas, polímeros de cadeia rígida não dão origem a

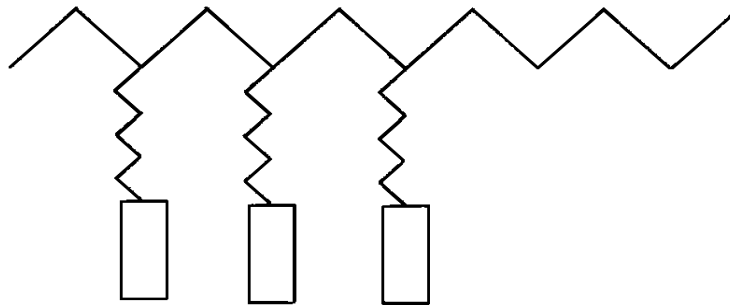


Figura 1.6: Polímeros de cadeia lateral.

mesofases. Devido à rigidez, tais polímeros sofrem ruptura em sua estrutura com a variação da temperatura, dificultando assim a formação de mesofases. Entretanto é possível reduzir a sensibilidade térmica destes materiais a partir da inserção de partes flexíveis nas macromoléculas, conferindo-lhes assim o perfil de materiais termotrópicos [6]. Há dois tipos principais de cristais líquidos poliméricos. O primeiro é chamado de polímero de cadeia principal e consiste em moléculas mesogênicas com baixa densidade molar utilizadas como monômeros, tornando a cadeia mais flexível, como mostra a figura 1.5. Neste caso o fator determinante para formação de mesofases é a rigidez da molécula como um todo. O segundo é chamado de polímero de cadeia lateral e consiste em radicais mesogênicos inseridos lateralmente na cadeia principal, como mostra a figura 1.6. Para polímeros de cadeia lateral, o que determina a formação de mesofases é estrutura individual dos radicais a fim de tornar a cadeia mais flexível.

1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Como já foi dito anteriormente, cristais líquidos termotrópicos constituem uma importante classe de sistemas físicos, por apresentarem uma fenomenologia bastante diversificada. Seguindo a nomenclatura proposta Friedel [16], cristais líquidos de moléculas calamíticas estão divididos em três classes : nemáticos, colestéricos e esmétricos. Cada uma dessas classes possui propriedades condizentes com o tipo de organização apresentado por

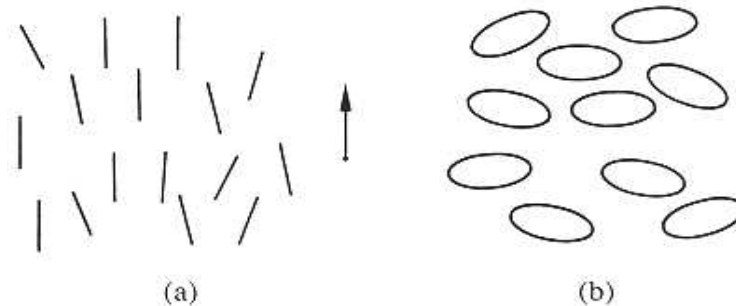


Figura 1.7: a) Nemáticos de moléculas calamíticas; b) nemáticos de moléculas discóides.

suas moléculas.

O objetivo desta seção é apresentar as propriedades macroscópicas destas classes de cristais líquidos a fim de compreender os aspectos fundamentais de algumas transições de fase que envolvem a fase esméctica, que é o objeto de estudo deste trabalho.

1.3.1 Nemáticos e Colestéricos

A fase nemática de moléculas calamíticas é a forma mais simples de cristal líquido. Nesta fase, as moléculas tendem a manter uma ordem orientacional de longo alcance, descrita por um vetor unitário \mathbf{n} , como mostra a figura 1.7. Os centros de gravidade das moléculas não possuem qualquer tipo de ordem posicional, de forma que do ponto de vista translacional ela assemelha-se a um líquido isotrópico. Ou seja, cristais líquidos nemáticos possuem uma completa simetria translacional. O líquido, na fase nemática, escoar facilmente, de maneira semelhante ao que ocorre em líquidos na fase isotrópica. Por exemplo, para o 4, 4'-dimetoxiazobenzeno, conhecido como PAA, o coeficiente de viscosidade, que relaciona a força friccional com o gradiente de velocidade na direção perpendicular ao plano de escoamento, é da ordem de 0,1 poise [6]. Para efeito de comparação, a viscosidade da água é da ordem de 10^{-2} poise.

A direção preferencial é arbitrária no espaço, sendo determinada por pequenas forças. Um exemplo é a força imposta por placas polarizadas em filmes de cristais líquidos

nemáticos, que tende a alinhar o diretor na direção de polarização das placas. Este mecanismo é utilizado em mostradores digitais. A presença de campos externos induz o alinhamento de \mathbf{n} na direção do campo [17, 18]. As direções definidas por \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são indistinguíveis e a elasticidade da fase nemática é descrita por deformações no diretor. O material é uniaxial opticamente, possuindo uma forte birefringência, com a diferença entre os índices de refração paralelo e perpendicular a \mathbf{n} da ordem de 0,2 para o PAA. Várias outras propriedades, tais como susceptibilidade diamagnética e constante dielétrica são anisotrópicas.

A anisotropia é uma função da ordem orientacional das moléculas, a qual decresce quando a temperatura é aumentada, indo a zero na transição nemático-isotrópico. Outras propriedades termodinâmicas como calor específico e compressibilidade isotérmica aumentam rapidamente quando a temperatura se aproxima da temperatura de transição. A transição é fracamente de primeira ordem, com o calor latente da ordem de 1 kJ/mol.

A fase nemática ocorre em materiais que não distinguem entre direita e esquerda, ou seja, suas moléculas devem ser idênticas as suas imagens no espelho. Uma outra possibilidade é o sistema ser constituído de uma mistura racêmica. Substâncias opticamente ativas podem desviar o plano da luz polarizada para direita ou para a esquerda em ângulos simétricos, sendo chamadas de antípodas dextrógiras ou levógiras, respectivamente. Um sistema racêmico consiste numa mistura formada por partes iguais de antípodas dextrógiras e levógiras. Adicionando material opticamente ativo em um sistema na fase nemática, o diretor sofre uma distorção, rotacionando em torno de um eixo perpendicular a ele, descrevendo uma hélice circular, como mostra a figura 1.8. Uma distorção similar é encontrada em ésteres de colesterol. Por esta razão cristais líquidos formados por substâncias opticamente ativas são chamados de colestéricos.

Localmente, a fase colestérica possui propriedades muito similares às da fase nemática. Como a fase nemática, os centros de gravidade das moléculas não possuem qualquer ordem posicional, com as moléculas apresentando um alinhamento numa direção determinada por \mathbf{n} . Entretanto, como dito acima, \mathbf{n} não é constante no espaço. A estrutura é periódica em torno do eixo hélico z com as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ sendo equivalentes. O passo da hélice

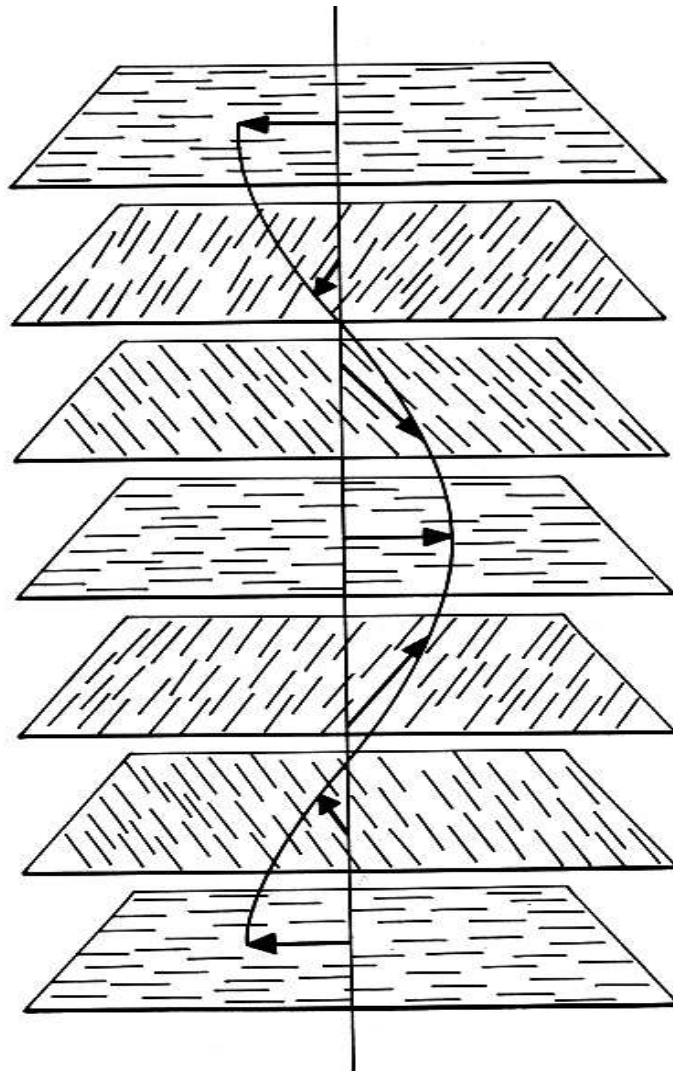


Figura 1.8: Representação da fase colestérica.

é da ordem de 3000\AA , sendo muito maior que as dimensões moleculares. A energia da distorção hélice constitui uma diminuta parte da energia total associada com o alinhamento paralelo entre as moléculas, sendo da ordem de 10^{-5} . Isto explica porque devido a adição de pequenas quantidades de material opticamente ativo em sistemas nemáticos, a mistura adquire uma estrutura de hélice circular. Um outro detalhe é que o passo da hélice é comparável com os comprimentos de ondas ópticas, conferindo propriedades ópticas características destes materiais [5, 6, 14], as quais não serão discutidas aqui.

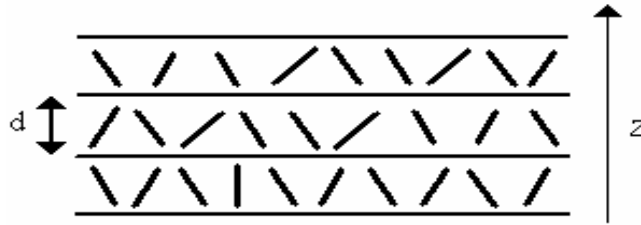


Figura 1.9: Estrutura da fase esmética-A

1.3.2 Esméticos

Cristais Líquidos esméticos caracterizam-se por suas moléculas permanecerem dispostas em camadas líquidas bidimensionais com um espaçamento d bem definido, apresentando uma ordem de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas. A palavra esmético vem do grego $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$, que significa sabão, foi usada pela primeira vez G. Friedel [16] em 1922, para batizar certos sistemas com propriedades mecânicas peculiares dos sabões. O primeiro a obter evidências da estrutura em camadas foi E. Friedel [19] em 1925, através do uso do raio-X. Entretanto, os primeiros trabalhos para a classificação deste grupo de cristais líquidos foram feitos por D. Vorlander [20], que identificou e classificou vários tipos de fases esméticas a partir da disposição das moléculas dentro das camadas. Existem vários tipos de cristais líquidos esméticos, entretanto apenas duas serão abordadas neste trabalho : as chamadas fase esmética-A e esmética hexática-B. Esta última chamaremos simplesmente de fase hexática-B.

Fase Esmética-A

Como todos os esméticos, a fase esmética-A apresenta-se em camadas, sendo a primeira a ser observada por G. Friedel. Sua principal característica reside na forma aleatória com que as moléculas estão dispostas dentro das camadas. Os centros de gravidade das moléculas não apresentam nenhum tipo de ordem no plano, como mostra a figura 1.9.



Figura 1.10: Padrão de difração da fase esméctica-A [24]. O feixe é incidido perpendicularmente ao plano das camadas, sendo possível observar a invariância translacional no plano.

A atração intercamada é fraca se comparada com as forças entre moléculas adjacentes, permitindo um deslizamento fácil das camadas umas sobre as outras. Apesar das propriedades fluidas desta fase, ela apresenta uma viscosidade maior que a apresentada pela fase nemática. Em geral, as moléculas mantêm-se quase que perpendiculares ao plano das camadas, determinando assim a espessura das mesmas. Deste modo a espessura das camadas pode variar entre valores muito próximos ao comprimento molecular até duas vezes este valor. Entretanto, cristais líquidos liotrópicos na fase esméctica-A podem ter periodicidade de milhares de Ångströms.

A fase esméctica-A é uniaxial opticamente, com eixo ótico z sendo normal ao plano das camadas. Por definição, esta fase consiste em camadas líquidas bidimensionais depositadas umas sobre as outras mantendo uma distância média d . Isto faz com que as direções z e $-z$ sejam equivalentes. A invariância translacional contínua no plano das camadas pode ser observada através do padrão de difração desta fase, o qual exibe uma simetria rotacional em torno do eixo z , como mostra a figura 1.10 [24].

Esta fase pode ser obtida de duas formas diferentes, que serão discutidas com detalhes na seção 1.4. Uma das formas consiste em destruir a simetria translacional discreta no plano de sistemas mais organizados, a qual podemos exemplificar com a transição sólido-esmétrico-A. A outra forma consiste em induzir um rearranjo das moléculas em fases menos organizadas que favoreça a estrutura unidimensional da fase esmétrica-A. Uma rica fenomenologia é apresentada nestes processos, que pode envolver transições de fase com características bastante peculiares. Como na fase nemática, a fase esmétrica-A ocorre em materiais compostos de uma mistura racêmica ou em materiais que não são opticamente ativos. A presença de materiais opticamente ativos em sistemas na fase esmétrica-A induz a formação das chamadas fases esmétricas chirais, que não serão discutidas neste trabalho.

Fase Hexática-B

A idéia de introduzir graus de liberdade às moléculas de sistemas na fase sólida para obtenção da fase esmétrica-A foi proposta por Kosterlitz e Thouless [21]. Eles acreditavam que a transição ocorreria através do derretimento contínuo da amostra. Entretanto Halperin and Nelson [22] previram teoricamente a existência de uma fase intermediária entre os sólidos bidimensionais e os líquidos bidimensionais. Evidências desta nova fase foram obtidas por Leadbetter et al [23], que mais tarde foram confirmadas a partir da análise do padrão de difração feita por Pindak et al [25, 24].

Esta nova fase foi chamada de Hexática-B e consiste em uma estrutura em camadas como os esmétricos, com as moléculas possuindo uma organização extremamente particular. Localmente, as moléculas estão distribuídas em malhas triangulares que formam uma rede hexagonal, como mostra a figura 1.11. Esta ordem posicional das moléculas dentro das camadas é entretanto de curto alcance. O anel com simetria azimutal característico da fase esmétrica-A é substituído por um padrão com seis dobras, como mostra a figura 1.12 [24].

Esta fase pode ser obtida a partir do derretimento dos chamados cristais-B. Os cristais-B são formados por unidades termotrópicas arranjadas em redes hexagonais. A

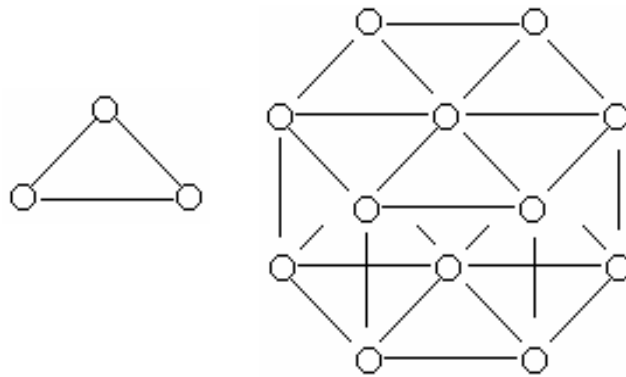


Figura 1.11: Estrutura da fase hexática-B



Figura 1.12: Padrão de difração da fase hexática-B [25]. A invariância translacional da fase esméctica é trocada por um padrão com seis dobras.

fase hexática resulta da perda de ordem de longo alcance posicional no plano dos cristais-B, com a manutenção do vínculo entre as camadas e da ordem orientacional de longo alcance da rede. Uma outra forma de obter a fase hexática-B consiste em resfriar a fase esméctica-A, de forma a favorecer um arranjo hexagonal de curto alcance característico da fase hexática-B e o surgimento da ordem orientacional de longo alcance da rede. Como a fase esméctica-A, esta fase é ópticamente uniaxial e indistingue as direções z e $-z$.

Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos

Cristais líquidos esméticos possuem uma propriedade característica que é capacidade de formar filmes semelhantes a bolhas de sabão. Tais filmes são chamados de filmes livremente suspensos e foram descobertos por J. Perrin em cristais líquidos liotrópicos. Entretanto foi G. Friedel [16] quem primeiro observou tal propriedade em cristais líquidos esméticos termotrópicos. Filmes esméticos livremente suspensos são caracterizados como camadas líquidas bidimensionais com um espaçamento bem definido, envoltas por um ambiente gasoso que ancora as superfícies dos filmes.

A técnica para a formação destes filmes consiste em depositar material na fase esmética em um plano que contém um orifício, que em geral é circular. O material é então espalhado sobre a região do orifício, como mostra a figura 1.13 [26]. As dimensões transversais do orifício são muito maiores que a espessura do filme, de forma que estes sistemas se tornam ideais para o estudo de efeitos de baixa dimensionalidade. Um aspecto importante é que, semelhantemente às bolhas de sabão, os efeitos gravitacionais são desprezíveis quando comparados com as forças elásticas intrínsecas dos filmes. A estabilidade dos filmes se deve à tensão superficial que age na interface gás/filme. Ela mantém o filme praticamente plano, agindo de forma a minimizar a área do filme. Esta tensão está diretamente relacionada às interações intermoleculares próximas à superfície do filme [26]. Estudos revelaram que a tensão superficial depende muito suavemente da espessura do filme. Para filmes finos, a tensão superficial cresce de forma não linear, enquanto que, para filmes espessos, esta dependência mostra-se linear [27, 28]. Entretanto, estas variações são da ordem de 1% e seus efeitos não parecem ser relevantes nos fenômenos abordados neste trabalho. O fato da tensão ancorar fortemente a superfície de filmes na fase esmética-A faz com que suas superfícies sejam mais organizadas que o centro. Com isso filmes livremente suspensos constituem um ambiente interessante para investigação de efeitos de superfície [29, 30].

A espessura dos filmes é medida a partir da reflexibilidade do material. A refle-

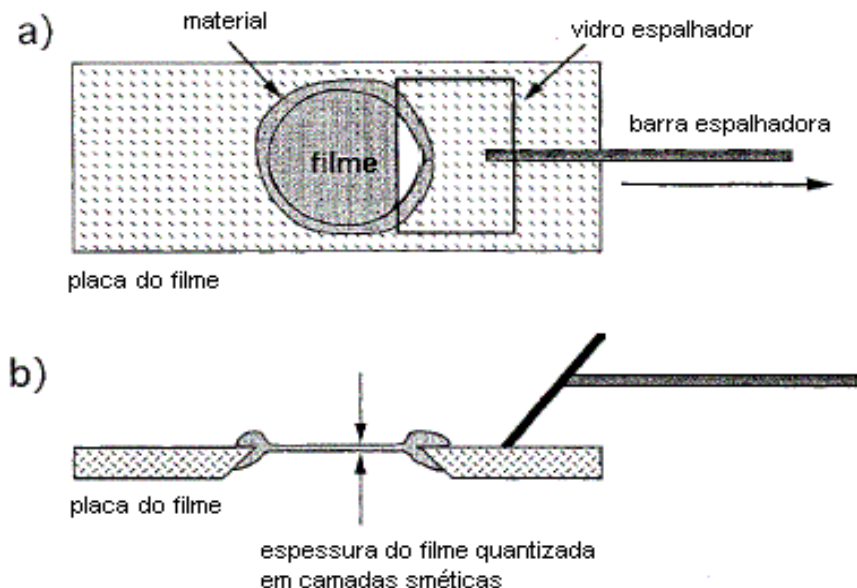


Figura 1.13: Filme livremente suspenso [26]. a) Vista superior do aparato enquanto o material é espalhado sobre o orifício. b) Vista superior do filme livremente suspenso.

xibilidade destes sistemas é uma função da espessura, do índice de refração normal ao plano das camadas e do comprimento de onda da luz incidente [28]. A espessura dos filmes é controlada pelo aparato que mantém o material espalhado sobre o orifício. Este aparato determina qual a área transversal do filme. Nas bordas do orifício há material excedente formando um menisco, que serve como reservatório. Assim quando a área do filme é aumentada ou diminuída a partir de trações ou relaxações exercidas pelo aparato, a espessura pode aumentar ou diminuir o quanto for necessário. Isto permite obter filmes com espessura variando de duas até centenas de camadas. Em condições especiais é possível obter filmes com até milhares de camadas.

1.4 Transições Envolvendo a Fase Esmética

O problema de transições de fase envolvendo fases líquido cristalinas têm sido extensivamente estudado desde o seu descobrimento em certos compostos orgânicos. Isto

por que as transições nestes sistemas caracterizam-se por alguma mudança na simetria estrutural que corresponde a estágios intermediários da transição entre o estado sólido-cristalino e o estado líquido isotrópico. Devido à rica fenomenologia apresentada por suas propriedades térmicas, bem como à grande diversidade de transições com características peculiares, sistemas líquido-cristalinos são uma importante fonte de teste para as teorias de transições de fase e fenômenos críticos. Nesta seção será feita uma abordagem qualitativa sobre algumas das transições de fase que envolvem a fase esmética-A. O objetivo é verificar que o estudo das flutuações na ordem esmética, assim como o estudo de interações entre as superfícies dos filmes livremente suspensos podem fornecer informações que ajudem a compreensão destes fenômenos.

1.4.1 Transição Nemático - Esmético-A

A transição entre as fases nemática e esmética-A é um dos grandes desafios da mecânica estatística. Basicamente esta transição consiste na manutenção da ordem orientacional da fase nemática combinada com a reorganização dos centros de gravidade das moléculas em planos igualmente espaçados que caracterizam a fase esmética-A [4, 6]. Logo existem dois parâmetros de ordem associados com a transição, referentes a ordem orientacional de longo alcance e a ordem translacional unidimensional de quase longo alcance.

Durante o último quarto do século passado, foram desenvolvidas várias técnicas experimentais a fim de caracterizar as transições entre as fases nemática e esmética-A [4]. Um dos problemas é determinar a ordem da transição. Estudos teóricos previram que a ordem da transição está relacionada com a diferença $T_{NI} - T_{NA}$, podendo ser de primeira ou de segunda ordem [6, 31]. Aqui T_{NA} é a temperatura da transição nemático-esmético-A e T_{NI} é a temperatura da transição nemático-líquido isotrópico. Entretanto resultados experimentais revelam que a transição é em alguns casos de primeira ordem com um calor latente da ordem de $1kJ/mol$. Porém, na região onde a transição deveria ser de segunda

ordem, medidas nos expoentes críticos ν_{\perp} e ν_{\parallel} , referentes às divergências do comprimento de correlação paralelo e perpendicular ao diretor, revelam uma anisotropia que viola as leis de escala [4, 32, 33]. Trabalhos experimentais mais recentes revelaram que a transição é na verdade fracamente de primeira ordem e que a pequena discontinuidade se deve a proximidade de um ponto tricrítico [34, 35]. Isto corrobora a previsão de Halperin et al [36] de que as flutuações num parâmetro de ordem adicional conduzem uma transição de segunda ordem a ser de primeira ordem. Logo, em transições nemático-esmético-A, o estudo das flutuações na ordem esmética é de extrema relevância.

Um outro aspecto é que a previsão de Halperin, Lubenski e Ma (**HLM**) diz que a presença de um campo magnético externo modifica a ordem da transição nemático-esmético-A, reduzindo sua discontinuidade a partir da supressão das flutuações. Alguns experimentos verificaram que a presença de campos externos realmente reduz a discontinuidade da transição, o que evidencia a existência do ponto tricrítico [35, 37, 38, 39].

1.4.2 Transição Isotrópico - Esmético-A

A transição direta entre a fase líquida isotrópica e a fase esmética-A é de grande interesse experimental e teórico [40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47]. Uma das razões é que neste tipo de transição é possível investigar a ordem induzida por substratos e outros efeitos de superfície durante o fenômeno de umidimento (Wetting Phenomena), onde há a formação da fase esmética-A na superfície livre do material [40, 41, 45, 46]. A transição é de primeira ordem, com um calor latente da ordem 4-6 kJ /mol, que reflete a pequena mudança na ordem orientacional e posicional das moléculas [4].

Neste tipo de transição há formação de camadas superficiais na fase esmética-A acima da temperatura de transição T_{IA} do centro da amostra, quando a temperatura é reduzida. Com a redução, pode haver formação de camadas esméticas mais internas com o interior permanecendo na fase líquida isotrópica ou a mudança de fase por completo do material. A transição parcial ou completa para a fase esmética é determinada por

forças entre as superfícies do filme. Logo a natureza atrativa ou repulsiva das interações induzidas por flutuações entre as superfícies pode ser relevante na compreensão destes fenômenos.

Transições por Redução de Camadas - “Layer Thinning Transitions”

Alguns materiais possuem uma característica bastante peculiar durante a transição esmético-A-líquido isotrópico. Durante o processo de aquecimento de filmes livremente suspensos na fase esmética-A, foi observada uma redução gradativa do número de camadas dos filmes a partir do derretimento de suas camadas centrais [48]. Vários experimentos confirmaram esta incomum transição e muitos estudos teóricos têm sido desenvolvidos a fim de explicá-la [49, 50, 51, 52].

Basicamente ela consiste no derretimento das camadas centrais do filme, que são expulsas para um reservatório enquanto um filme menos espesso se forma. A redução no número de camadas ocorre de forma discreta e obedece uma lei de potência dada pela equação 1.1, como mostra a figura 1.14 [48].

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

Aqui l_0 e ν são parâmetros ajustáveis e t é a temperatura reduzida dada por $t = [T_N(N) - T_0] / T_0$. $T(N)$ é temperatura onde N camadas existem e T_0 é uma temperatura acima da temperatura de transição esmético-A-líquido isotrópico para filmes suficientemente espessos.

O fenômeno de transição por redução de camadas também foi observado durante a transição esmético-A-nemático, com a redução no número de camadas apresentando uma extensão maior do que a observada na transição esmético-A-líquido isotrópico [53, 54, 55, 56]. Uma das causas da transição por redução de camadas pode residir no fato das flutuações na ordem esmética serem mais intensas no interior do filme do que nas superfícies, como veremos no capítulo 2 e 4. Investigações experimentais revelam que a amplitude das flutuações cresce nas vizinhanças da redução do número de camadas

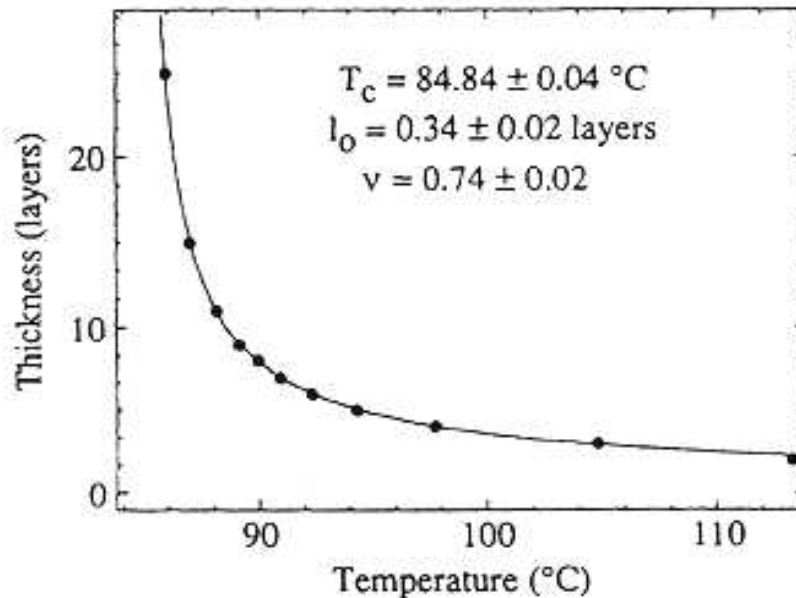


Figura 1.14: Transição por redução de camadas [48].

[55]. Trabalhos teóricos revelaram que a presença de campos externos perpendiculares ao plano das camadas esméticas pode aumentar a temperatura das transições com redução de camadas [57]. Logo, informações sobre o comportamento das flutuações na presença de campos externos podem ser relevantes para o entendimento das transições por redução de camadas.

1.4.3 Transição Esmético-A - Hexática-B

A transição esmético-A-hexático-B foi prevista como um processo intermediário entre a transição esmético-A-cristal-B [22]. Basicamente esta transição consiste no surgimento da ordem orientacional de longo alcance da rede no plano, com a manutenção dos vínculos entre as camadas [24, 25].

A transição é de segunda ordem e apresenta várias peculiaridades [8, 58, 59]. A capacidade calorífica em filmes finos possui uma anomalia com a variação da temperatura, devido à competição entre efeitos de tamanho finito e ordem superficial [8, 10, 11, 60]. Um

outro resultado da competição entre efeitos de tamanho finito e de ordem superficial é que a temperatura da transição esmético-A - hexático-B das camadas internas depende não monotonicamente da espessura do filme [9]. É observado ainda que a transição esmético-A - hexático-B pode ocorrer de forma discreta, camada a camada [59, 58, 61, 62], como consequência das superfícies serem mais organizadas que o centro do filme. A transição de resfriamento camada a camada consiste na mudança de fase na superfície do filme para fase hexática-B enquanto o centro do filme permanece na fase esmética-A [63]. Neste caso uma investigação sobre as flutuações na ordem esmética, bem como sobre a interação efetiva entre as superfícies pode dar várias contribuições para compreensão destes fenômenos.

Capítulo 2

Flutuações Térmicas na Ordem Esmética

2.1 Introdução

No capítulo anterior foi feita uma breve introdução sobre a fenomenologia dos cristais líquidos. Em particular, vimos alguns tipos de transições de fase que envolvem a fase esmética-A, com o intuito de dar uma pequena idéia da importância do estudo das flutuações térmicas na ordem esmética. Neste capítulo será mostrado o formalismo empregado no presente estudo das flutuações térmicas na ordem esmética de filmes livremente suspensos. Obteremos algumas expressões já conhecidas e mostraremos nossas contribuições para este problema. Estas contribuições referem-se a inclusão de termos de superfície e a presença de campos externos no Hamiltoniano que descreve as interações no sistema, que serão abordadas especificamente nas subseções 2.2 e 2.3. Neste capítulo discutiremos ainda a estabilidade de filmes livremente suspensos, enfatizando que a ordem esmética é de quase longo alcance.

2.2 Energia Livre na Fase Esmética-A

No formalismo da mecânica estatística, a primeira etapa para o estudo das propriedades termodinâmicas de um sistema físico é determinar quais os termos que alteram a energia livre deste sistema. Nesta seção obteremos uma expressão para o Hamiltoniano de filmes livremente suspensos na fase esmética-A. Num primeiro instante, trataremos apenas de deformações na estrutura interna dos filmes e mais adiante discutiremos a influência de termos de ordem superficial e da presença de campos externos.

Começaremos a análise dos filmes esméticos quantificando as deformações nas camadas esméticas. Para isso consideraremos apenas pequenos deslocamentos destas camadas em torno de sua posição de equilíbrio, que serão descritos por $u(\mathbf{r})$. Ou seja, $u(\mathbf{r})$ descreve as mudanças nas posições dos centros de gravidade das moléculas que tendem a modificar a distância média d entre as camadas no ponto \mathbf{r} . Aqui consideraremos que o eixo z é o eixo perpendicular ao plano das camadas, que corresponde à direção preferencial das moléculas. Como as moléculas são calamíticas, elas possuem um alinhamento molecular local que tende a ser paralelo ao eixo z . É importante ter em mente que a fase esmética-A indistingue as direções z e $-z$, bem como o fato de que as camadas esméticas constituem líquidos bidimensionais com completa invariância translacional no plano, evidenciada pelo padrão de difração (ver figura 1.10).

Considere a expansão em série de Taylor de $u(\mathbf{r})$ nas vizinhanças do ponto \mathbf{r} :

$$\delta u = \nabla u \cdot \delta \mathbf{r} + \frac{1}{2} (\delta \mathbf{r} \cdot \nabla \nabla u) \cdot \delta \mathbf{r} + O(\delta r^3) \quad (2.1)$$

ou ainda em uma forma mais explícita

$$\begin{aligned}
\delta u = & \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \delta z - \nabla_{\perp} u \cdot \delta \mathbf{x}_{\perp} + \frac{1}{4} (\delta x, \delta y) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} \\
& + \frac{1}{4} (\delta x, \delta y) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} \\
& + \delta z \delta \mathbf{x}_{\perp} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + \delta z^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

Cada termo na expressão 2.2 possui um significado físico simples :

- O primeiro termo consiste numa diminuição ou num aumento na distância média entre as camadas.
- O segundo termo consiste numa rotação das camadas em torno do eixo z e portanto não representa nenhum custo energético.
- O terceiro termo corresponde a deformações que tornam o plano das camadas oblíquas.
- O quarto termo consiste em deformações análogas às do item anterior, que podem ser visualizadas escolhendo eixos x_0 e y_0 que diagonalizam a matriz.
- O quinto termo corresponde a uma torção uniforme das camadas.
- O último termo descreve a proporção na qual a distância média entre as camadas varia.

A densidade de energia é composta por termos que satisfazem algumas condições referentes às simetrias apresentadas pela fase esmética-A. Basicamente, estas condições dizem respeito a invariância translacional no plano das camadas esméticas e ao fato das direções z e $-z$ serem equivalentes. Com isso temos que na expressão 2.2, apenas o primeiro, o terceiro e o sexto termo elevados ao quadrado isoladamente, bem como o

produto do terceiro pelo sexto termo satisfazem tais condições. Logo a energia por unidade de volume pode ser escrita como :

$$F = \frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{K_1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{K_2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{K_3}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (2.3)$$

O termo que representa a proporção com a qual as camadas são comprimidas ou dilatadas é dominado por $\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2$, que é de mais baixa ordem no espaço das variações. Logo, os dois últimos termos na equação 2.3 não dão contribuições significativas para a densidade de energia, podendo ser desprezados. Ou seja, podemos escrever o Hamiltoniano referente a distorções das camadas de filmes na fase esmética-A dentro de uma aproximação harmônica como :

$$\mathcal{H}_B = \int_a^L d^3r \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} (\Delta_{\perp} u(\mathbf{r}))^2 \right] \quad (2.4)$$

onde

$$\Delta_{\perp} u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \quad (2.5)$$

O limite de integração superior L no Hamiltoniano corresponde ao tamanho transversal do filme, enquanto o limite inferior a corresponde ao diâmetro molecular. A expressão 2.4 contém todas as informações sobre as propriedades elásticas de filmes na fase esmética-A na ausência de termos superfície e de agentes externos. Tais informações são descritas pelas constantes elásticas B e K . A constante B corresponde ao custo energético para alterar a distância média entre as camadas. Ou seja, esta constante representa o vínculo entre as camadas esméticas e possui dimensão de energia por unidade de volume, sendo medida em dyn/cm^2 . A constante K é a constante efetiva de Frank e representa o custo energético para ondular as camadas esméticas, correspondendo a um custo energético análogo ao das ondulações que ocorrem numa cama elástica. A dimensão da constante efetiva de Frank é energia por unidade de comprimento, sendo medida conve-

nientemente em *dyn*. A partir das constantes K e B é possível definir um comprimento característico para o sistema :

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{K}{B}} \quad (2.6)$$

Longe da transição nemático-esmético-A, o comprimento característico λ_c é da ordem da distância d entre as camadas. Entretanto próximo a transição esmético-A-nemático, a constante efetiva de Frank diminui suavemente enquanto o vínculo entre as camadas, representado por B , diminui consideravelmente [64], fazendo com que λ_c cresça rapidamente, porém se mantenha finito. Acredita-se que este fenômeno esteja relacionado com a instabilidade de Landau-Peierls, que trataremos com mais detalhes na seção 2.3.1.

2.2.1 Termos de Superfície

Até aqui não discutiu-se como as condições de contorno afetam a energia livre de filmes na fase esmética-A. No caso específico de filmes livremente suspensos, a existência de uma tensão superficial que age na interface gás/filme é a principal responsável pela estabilidade dos filmes. Esta tensão superficial é resultado das interações intermoleculares próximas às superfícies dos filmes [26].

De maneira análoga às bolhas de sabão, a tensão superficial age tentando impedir qualquer aumento na área do filme. Com isto as deformações nas camadas mais externas têm um custo energético adicional referente a variação de $u(\mathbf{r})$ no plano das camadas [65, 66]. Obviamente este custo energético adicional depende do valor da tensão superficial. Convém lembrar que a adição de qualquer termo ao Hamiltoniano deve satisfazer às simetrias da fase esmética-A. Logo, o adicional no Hamiltoniano referente à existência da tensão superficial é :

$$\mathcal{H}_S = \int_a^L d^2r [\gamma_1 |\nabla_{\perp} u(\mathbf{r}_{\perp}, z = 0)|^2 + \gamma_N |\nabla_{\perp} u(\mathbf{r}_{\perp}, z = (N - 1)d)|^2] \quad (2.7)$$

Aqui N é o número de camadas esméticas enquanto γ_1 e γ_N são as tensões superficiais que agem na primeira e última camada. É importante observar que a integral na equação 2.7 é feita no plano, pois a tensão superficial atua apenas nas interfaces gás/filme, determinadas pelas posições $z = 0$ e $z = (N - 1)d$. Considerando o fato de o número de camadas ser discreto, é possível identificar as camadas segundo a posição que elas ocupam no eixo z . Logo, podemos fazer $u(\mathbf{r}_\perp, z = (N - 1)d) = u_N(\mathbf{r}_\perp)$. Como as camadas tendem a manter-se igualmente espaçadas por um fator d , podemos reescrever as derivadas de $u(\mathbf{r})$ na direção z :

$$\left[\frac{\partial u}{\partial z}\right]^2 = \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{u_{i+1}(\mathbf{r}_\perp) - u_i(\mathbf{r}_\perp)}{d}\right]^2. \quad (2.8)$$

Aqui i é o índice de camadas. O termo referente ao custo energético para ondular as camadas do filme pode ser reescrito de maneira análoga à equação 2.8. Assim o Hamiltoniano do sistema dentro de uma aproximação funcional Gaussiana é dado por :

$$\mathcal{H} = \int_a^L d^2r \left[\sum_{i=1}^N \frac{dK_i}{2} [\Delta u_i(\mathbf{r})]^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{B_i}{2d} [u_{i+1}(\mathbf{r}) - u_i(\mathbf{r})]^2 + \frac{\gamma_1}{2} |\nabla u_1(\mathbf{r})|^2 + \frac{\gamma_N}{2} |\nabla u_N(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (2.9)$$

Na equação 2.9 as constantes K e B variam com o índice de camadas. Estudos revelaram que esta variação é uma função da temperatura do filme [67, 68, 69]. Entretanto, a dependência das constantes K_i e B_i é relevante apenas quando a temperatura está nas vizinhanças de T_{SN} ou de T_{SI} , que correspondem às temperaturas de transição esmética-A-Nemático e Esmético-A- Líquido-Isotrópico, respectivamente. Para temperaturas nas quais a fase esmética-A é bem estabelecida, as constantes K_i e B_i são uniformes no centro dos filmes, apresentando uma diferença significativa apenas nas camadas mais próximas às superfícies. Como este trabalho têm por objetivo o estudo das propriedades de filmes livremente suspensos na fase esmética-A, longe da temperatura de transição, faremos

distinção apenas nas constantes elásticas das camadas mais externas do filme, o qual chamaremos de K_S e B_S , enquanto as constantes elásticas das camadas mais centrais denotaremos apenas por K e B . A partir das constantes K e B é possível definir também uma tensão superficial característica para filmes livremente suspensos na fase esmética-A, dada por :

$$\gamma_c = \sqrt{KB} \quad (2.10)$$

Na seção 2.3 e capítulo 4, discutiremos qual a importância da existência de uma tensão superficial característica para filmes esméticos livremente suspensos.

2.2.2 Presença de Campo Externos

Vários estudos têm sido feitos para elucidar os efeitos da presença de um campo magnético ou elétrico nas propriedades de cristais líquidos. Mais especificamente, para entender como a presença destes campos afeta o alinhamento médio das moléculas [18, 70, 71] e as transições de fase envolvendo a fase nemática e a fase esmética-A [35, 36, 37, 38, 39, 72, 73, 74].

Filmes na fase esmética-A de cristais líquidos termotrópicos calamíticos são formados por moléculas orgânicas alongadas, constituídas por anéis aromáticos ligados a cadeias de hidrocarbonetos. Com isso, as diferentes partes das moléculas respondem de maneiras distintas à presença de campos externos. Em particular, na presença de um campo magnético, o anel aromático gera uma corrente diamagnética que diminui o fluxo magnético através do plano do anel [75]. Isto faz com que eixo perpendicular ao plano do anel mantenha-se perpendicular às linhas de campo magnético. Por outro lado, como a maioria das cadeias de hidrocarbonetos também são diamagnéticas, elas tendem a alinhar-se perpendicularmente às linhas de campo magnético. Com isso há uma competição para definir a direção do alinhamento das moléculas. Neste caso, considerando que a resposta do sistema é linear na presença de um campo magnético externo aplicado perpendicular-

mente ao plano das camadas esméticas de filmes livremente suspensos, podemos dizer que a magnetização do sistema é dada por [6] :

$$\mathbf{M} = \chi_{\perp} \mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \mathbf{n}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \quad (2.11)$$

Aqui \mathbf{M} é a magnetização, \mathbf{H} é o campo magnético externo perpendicular ao plano das camadas esméticas, enquanto χ_{\perp} e χ_{\parallel} são as susceptibilidades magnéticas paralela e perpendicular à direção do diretor molecular. Aqui \mathbf{n} é um vetor unitário que representa o alinhamento local médio das moléculas que tende a ser paralelo ao eixo z normal ao plano das camadas. É comum definir ainda a diferença entre as susceptibilidades :

$$\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad (2.12)$$

Esta diferença entre as susceptibilidade é chamada de anisotropia diamagnética do sistema, χ_a . As susceptibilidades χ_{\perp} e χ_{\parallel} são negativas, porém χ_a é em geral positiva, sendo da ordem de 10^{-7} . O fato de χ_a ser em geral positiva se deve ao forte diamagnetismo dos anéis aromáticos das moléculas. Entretanto, o alinhamento molecular local desvia da direção preferencial devido a agitação térmica. Este desvio tem um custo energético adicional na presença de um campo magnético perpendicular ao plano das camadas. Este adicional no Hamiltoniano é dado por :

$$\mathcal{H}_M = \int_a^L d^2r \left[\sum_{i=1}^N \frac{d\chi_a H^2}{2} |\nabla_{\perp} u_i(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (2.13)$$

Na equação 2.13 podemos notar que o campo magnético acopla-se uniformemente com todas as camadas do filme. Além disso, podemos notar que para $\chi_a > 0$ há um acréscimo na energia devido aos desvios do alinhamento molecular local da sua direção. Logo, a presença de um campo magnético externo perpendicular ao plano das camadas tende a aumentar a ordem no sistema, induzindo o alinhamento molecular local a manter-se na direção do eixo preferencial z , nestas condições. Para $\chi_a < 0$, há um decréscimo na energia, o que diminui a ordem no sistema, pois o campo magnético externo perpendicular

ao plano das camadas induz o alinhamento molecular local a manter-se perpendicular a direção preferencial.

A resposta das moléculas na presença de um campo elétrico externo depende da existência de um momento de dipolo permanente [75]. O vetor deslocamento elétrico \mathbf{D} , para um campo elétrico aplicado perpendicularmente ao plano das camadas, é dado por [6]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_{\perp} \mathbf{E} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \mathbf{n}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n}) \quad (2.14)$$

Onde ϵ_{\perp} e ϵ_{\parallel} são as constantes dielétricas paralela e perpendicular à direção do diretor molecular. Como no caso magnético, podemos definir a anisotropia dielétrica a partir da diferença :

$$\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (2.15)$$

Se a molécula possui um momento de dipolo permanente na direção de seu eixo molecular, há um alinhamento eficiente do dipolo na direção do campo, o que corresponde a $\epsilon_a > 0$. Entretanto, se o momento de dipolo permanente é perpendicular ao eixo molecular não há um alinhamento eficiente na direção do campo, correspondendo a $\epsilon_a < 0$. Um termo adicional pode ser incluído no Hamiltoniano, devido a presença do campo elétrico perpendicular ao plano das camadas :

$$\mathcal{H}_E = \int_a^L d^2r \left[\sum_{i=1}^N \frac{d\epsilon_a E^2}{8\pi} |\nabla_{\perp} u_i(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (2.16)$$

Como no caso magnético, um campo elétrico externo paralelo ao eixo z acopla-se com todas as camadas do filme. Note que este adicional é análogo ao do campo magnético, trocando apenas :

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

Assim podemos definir que o Hamiltoniano total de filmes livremente suspensos

na fase esmética-A, referente a pequenas deformações nas camadas esméticas é dado por

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H} + \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_E \quad (2.18)$$

É possível obter uma expressão mais compacta para o Hamiltoniano quadrático da equação 2.18, utilizando a transformada de Fourier contínua com respeito a \mathbf{r} :

$$u_i(\mathbf{r}) = \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} u_i(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} \quad (2.19)$$

Isto permite diagonalizar parcialmente o Hamiltoniano do sistema, de forma que obtemos a seguinte expressão :

$$\mathcal{H}_T = \frac{1}{2} \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{k,n} u_n(-q) \quad (2.20)$$

Aqui M é a matriz de interação do sistema, o qual é uma matriz tridiagonal de dimensão $N \times N$:

$$M = \begin{pmatrix} M_{1,1} & M_{1,2} & 0 & \dots & & 0 & 0 & 0 \\ M_{2,1} & M_{2,2} & M_{2,3} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_{3,2} & M_{3,3} & M_{3,4} & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & M_{N-1,N-2} & M_{N-1,N-1} & M_{N-1,N} \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & M_{N,N-1} & M_{N,N} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Os elementos da matriz são dados por

$$M_{1,1} = \gamma_1 q^2 + d \left(\chi_a H^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \right) q^2 + d K_S^1 q^4 + \frac{B_S}{d} \quad (2.22)$$

$$M_{N,N} = \gamma_N q^2 + d \left(\chi_a H^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \right) q^2 + d K_S^N q^4 + \frac{B_S}{d} \quad (2.23)$$

$$M_{2,2} = M_{N-1,N-1} = d \left(\chi_a H^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \right) q^2 + d K q^4 + \frac{B_S + B}{d} \quad (2.24)$$

$$M_{i,i} = d \left(\chi_a H^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \right) q^2 + d K q^4 + \frac{2B}{d}, \quad i \neq 1, 2, N-1, N \quad (2.25)$$

$$M_{1,2} = M_{2,1} = M_{N-1,N} = M_{N,N-1} = -\frac{B_S}{d} \quad (2.26)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i+1,i} = -\frac{B}{d}, \quad i \neq 1, N-1 \quad (2.27)$$

Os limites de integração na equação 2.20, dados por $\frac{2\pi}{L} < q < \frac{2\pi}{a}$, correspondem aos possíveis comprimentos de onda que podem ser excitados no espaço de Fourier. Ou seja, modos transversais com comprimentos de onda menores que o diâmetro molecular a e maiores que o tamanho transversal do filme L não podem ser excitados.

Nesta seção, definimos qual o Hamiltoniano de filmes livremente suspensos na fase esmética considerando apenas pequenos deslocamentos das camadas de sua posição de equilíbrio. Consideramos a presença de termos de superfície bem como a presença de um campo magnético e de um campo elétrico. Entretanto, neste trabalho trataremos apenas da superposição entre termos de superfície e apenas um dos campos. Ou seja, no cálculo das flutuações e da energia de interação induzida por flutuações, consideraremos a presença de apenas um dos campos.

2.3 Cálculo das Flutuações

A estabilidade do estado termodinâmico de um sistema pode ser caracterizada a partir das flutuações no tipo de ordem que ele apresenta. O estudo das flutuações fornece informações sobre o decréscimo ou o aumento da ordem num sistema, ajudando a compreender os fenômenos de transições de fase. Em cristais líquidos o estudo das

flutuações térmicas é de grande importância, pois as flutuações destroem a ordem de longo alcance no limite termodinâmico em sistemas com baixa dimensionalidade [76].

Muitos trabalhos foram feitos acerca das flutuações térmicas em filmes de cristais líquidos livremente suspensos na fase esméctica-A. Foram desenvolvidas várias técnicas teóricas e experimentais a fim de determinar como o perfil das flutuações nestes sistemas depende das condições de contorno e de agentes externos, bem como analisar o papel das flutuações nas transições de fase [38, 55, 65, 66, 67, 68, 69, 77, 78, 79, 80, 81, 82].

Trabalhos teóricos verificaram que a amplitude das flutuações é extremamente dependente da tensão superficial [65, 66]. Para tensões superficiais maiores que a tensão superficial característica dos filmes, as camadas superficiais de filmes livremente suspensos flutuam menos do que as camadas mais internas. Logo, nestas condições, filmes livremente suspensos constituem um sistema atípico onde as superfícies são mais organizadas que a região central. Outros trabalhos verificaram como o perfil das flutuações é modificado quando as constantes elásticas K e B não são espacialmente uniformes, dependendo do índice de camada. Os resultados obtidos nesta análise verificam uma mudança significativa no perfil das flutuações apenas em temperaturas muito próximas das temperaturas de transição T_{SI} e T_{SN} [67, 68, 69].

Experimentalmente as flutuações são medidas a partir de espalhamento em raios X [55, 78]. Trabalhos usando esta técnica em filmes livremente suspensos na fase esméctica-A formados pelo composto 4, 4'-diheptilazoxybenzeno (7AB), verificaram que a amplitude das flutuações no interior dos filmes cresce substancialmente [55]. Além disso, observa-se que em compostos fluoretados a função de correlação entre as flutuações no plano apresenta dois comprimentos característicos que delimitam os regimes de decaimento das correlações e a distância acima da qual as camadas flutuam em harmonia [78]. Por meio de reflectividade de raios X, estudos revelaram que as flutuações na superfície de filmes livremente suspensos são suprimidas durante o resfriamento camada a camada, o que mostra que existe correlação entre o decréscimo das flutuações e o surgimento da ordem hexática [81, 82].

Esta seção destina-se ao cálculo da amplitude quadrática média das flutuações

de filmes livremente suspensos na fase esmética-A dentro de uma aproximação integral funcional Gaussiana. Esta aproximação permite escrever uma expressão para a amplitude quadrática média das flutuações na ordem esmética em termos dos elementos da matriz de interação do sistema, que pode ser resolvida numericamente. Este modelo considera que um filme esmético livremente suspenso é composto de N camadas discretas que podem ser indexadas. É possível modelar um filme esmético no limite do contínuo [83], mas esta abordagem será usada neste trabalho apenas para o cálculo do efeito Casimir térmico (ver capítulo 3) .

A média termodinâmica da amplitude quadrática das flutuações da i -ésima camada de um filme livremente suspenso na fase esmética-A é dada por :

$$\sigma_i^2 = \langle u_i^2(\mathbf{r}) \rangle = \left\langle \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} u_i(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q'}{(2\pi)^2} u_i(\mathbf{q}') e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}'} \right\rangle \quad (2.28)$$

Como as camadas esméticas são basicamente líquidos bidimensionais, existe uma invariância translacional no plano. Logo, utilizando esta informação e supondo que as flutuações são uniformes no plano das camadas, podemos escrever que :

$$\sigma_i^2 = \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \langle u_i(\mathbf{q}) u_i(-\mathbf{q}) \rangle \quad (2.29)$$

A quantidade $\langle u_i(\mathbf{q}) u_i(-\mathbf{q}) \rangle$ é calculada a partir da distribuição de Boltzmann :

$$\langle u_i(\mathbf{q}') u_i(-\mathbf{q}') \rangle = \frac{\int \mathcal{D}u_m(\mathbf{q}) e^{-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T}} u_i(\mathbf{q}') u_i(-\mathbf{q}')}{\int \mathcal{D}u_i(\mathbf{q}) e^{-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T}}} \quad (2.30)$$

O denominador na expressão 2.30 é a função de partição do sistema :

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}u_m(\mathbf{q}) e^{-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T}} \quad (2.31)$$

Aqui \mathcal{H}_T é o Hamiltoniano que descreve o sistema e $\mathcal{D}u_m$ explicita que a integração é feita sobre os possíveis deslocamentos coletivos da camada m com todos os vetores de onda. O fator exponencial na equação pode ser reescrito de forma conveniente, utilizando

a definição formal da integral como o limite de uma soma de Riemann :

$$e^{-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T}} = \exp \left[\frac{1}{2k_B T} \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{k,n} u_n(-q) \right] \quad (2.32)$$

$$= \prod_q \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{k,n} u_n(-q) \right] \quad (2.33)$$

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

$$\mathcal{Z} = \prod_q \int \mathcal{D}u_m(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{k,n=1}^N u_k(\mathbf{q}) M_{k,n} u_n(-\mathbf{q}) \right] \quad (2.34)$$

ou ainda

$$\mathcal{Z} = \prod_q \prod_m \int du_m(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{k,n=1}^N u_k(\mathbf{q}) M_{k,n} u_n(-\mathbf{q}) \right] \quad (2.35)$$

Escrevendo a matriz de interação na base de seus autovetores a partir de transformações unitárias, temos

$$\mathcal{Z} = \prod_q \prod_m \int du_m(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{\alpha=1}^N u_\alpha(\mathbf{q}) \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_\alpha(-\mathbf{q}) \right] \quad (2.36)$$

Aqui $\tilde{M}_{\alpha,\alpha}$ é o elemento da matriz de interação escrita na nova base. Como $u(r)$ é uma função real, temos que $u(q) = u(-q)$, com $u(\mathbf{q})$ dependendo apenas do módulo de \mathbf{q} devido a invariância translacional no plano das camadas. Assim podemos escrever que $u_i(\mathbf{q}') u_i(-\mathbf{q}') = u_i^2(q')$. Inserindo este resultado, juntamente com o resultado da equação 2.36, na equação 2.30, temos :

$$\langle u_i(\mathbf{q}') u_i(-\mathbf{q}') \rangle = \frac{\prod_q \prod_m \int du_m(q) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{\alpha=1}^N \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_\alpha^2(q) \right] u_i^2(q')}{\prod_q \prod_m \int du_m(q) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \sum_{\alpha=1}^N \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_\alpha^2(q) \right]} \quad (2.37)$$

Todas as integrais na equação 2.37 se cancelarão pela existência no numerador e denominador, exceto aquelas sobre q' . Com isso chegamos a

$$\langle u_i(\mathbf{q})u_i(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{\prod_{\alpha} \int du_{\alpha}(q) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_{\alpha}^2(q) \right] u_i^2(q)}{\prod_{\alpha} \int du_{\alpha}(q) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_{\alpha}^2(q) \right]} \quad (2.38)$$

onde simplificamos a notação fazendo $q' \rightarrow q$.

É fácil observar que o denominador da equação 2.38 é uma Gaussiana, logo :

$$\prod_{\alpha} \int du_{\alpha}(q) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_{\alpha}^2(q) \right] = (2k_B T)^{-\frac{N}{2}} (\det M)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.39)$$

O numerador na equação 2.38, pode ser reescrito em termos do resultado do denominador

$$\begin{aligned} \prod_{\alpha} \int du_{\alpha}(q) e^{-\frac{1}{2k_B T} M_{\alpha,\alpha} u_{\alpha}^2(q)} u_i^2(q) &= -2k_B T \frac{d}{dM_{ii}} \prod_{\alpha} \int du_{\alpha}(q) e^{-\frac{1}{2k_B T} M_{\alpha,\alpha} u_{\alpha}^2(q)} \\ &= k_B T (2k_B T)^{-\frac{N}{2}} (\det M)^{-\frac{3}{2}} C_{ii} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Aqui C_{ii} é o cofator associado ao elemento M_{ii} da matriz de interação. Da álgebra linear temos que

$$C_{ii} = (M^{-1})_{ii} \det M \quad (2.41)$$

Com isso temos que

$$\begin{aligned} \langle u_i(\mathbf{q})u_i(-\mathbf{q}) \rangle &= \frac{k_B T (2k_B T)^{-\frac{N}{2}} (\det M)^{-\frac{1}{2}} (M^{-1})_{ii}}{(2k_B T)^{-\frac{N}{2}} (\det M)^{-\frac{1}{2}}} \\ &= k_B T (M^{-1})_{ii} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Assim a amplitude quadrática média das flutuações da i -ésima camada esmética de um filme livremente suspenso é dada por

$$\sigma_i^2 = k_B T \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} (M^{-1})_{ii} \quad (2.43)$$

Esta expressão é pouco tratável do ponto de vista analítico por depender do elemento da inversa da matriz de interação. Porém é facilmente solucionável utilizando a ferramenta numérica, pois há algoritmos padrões para obter os elementos da matriz inversa de M . Entretanto, é possível obter os elementos diagonais da matriz inversa de M a partir das seguintes expressões [65, 66]

$$(M^{-1})_{ii} = \frac{A_i A_{N-i}}{C_{N+1}} \quad (2.44)$$

onde

$$C_j = M_{1,1}^2 T_{j-2} - 2M_{1,1}M_{1,2}T_{j-3} + M_{1,2}^4 T_{j-4} \quad , j > 2 \quad (2.45)$$

$$A_j = M_{1,1}T_{j-1} - M_{1,2}^2 T_{j-2} \quad , j = 1, \dots, N \quad (2.46)$$

$$T_j = M_{i,i}^j \frac{\eta_+^{j+1} - \eta_-^{j+1}}{\eta_+ - \eta_-} \quad (2.47)$$

e

$$\eta_{\pm} = \frac{1 \pm [1 - 4(M_{i,i+1}/M_{i,i})^2]^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (2.48)$$

Aqui $M_{i,i}$, $M_{1,1}$ e $M_{1,2}$ são os elementos da matriz M , dados pelas equações 2.22 a 2.27. No capítulo 4 serão mostrados os resultados obtidos a partir de integração direta da equação 2.43, utilizando o método de inversão apresentado nas equações 2.44 a 2.48. Maiores detalhes sobre este método de inversão da matriz de interação M podem ser encontrados nas referências 65 e 66.

2.3.1 Estabilidade

Filmes de cristais líquidos livremente suspensos na fase esméctica-A apresentam

uma ordem de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas que é fruto da divergência logarítmica das flutuações térmicas na ordem esmética com o tamanho do sistema [76]. Esta é a famosa instabilidade de Landau-Peierls, o qual trataremos nesta seção.

Considere o Hamiltoniano da equação 2.4, o qual descreve as deformações nas camadas mais internas de filmes na fase esmética-A :

$$\mathcal{H}_B = \int_a^L d^3r \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u(\mathbf{r})}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} (\Delta_{\perp} u(\mathbf{r}))^2 \right] \quad (2.49)$$

Utilizando a transformada de Fourier contínua com respeito \mathbf{r}

$$u(\mathbf{r}) = \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^3q}{(2\pi)^3} u(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{q}} \quad (2.50)$$

temos que

$$\mathcal{H} = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} u(\mathbf{q}) [Bq_z^2 + Kq_{\perp}^4] u(-\mathbf{q}) \quad (2.51)$$

A amplitude quadrática média das flutuações é obtida a partir da equação 2.29

$$\sigma^2(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \langle u_i(\mathbf{q}) u_i(-\mathbf{q}) \rangle \quad (2.52)$$

A partir da distribuição de Boltzmann, é fácil mostrar que

$$\langle u_i(\mathbf{q}) u_i(-\mathbf{q}) \rangle = \frac{k_B T}{Bq_z^2 + Kq_{\perp}^4} \quad (2.53)$$

Assim é possível calcular a amplitude das flutuações em dois casos distintos :

- A espessura do filme é grande, porém finita, enquanto o tamanho transversal é infinito. Isto corresponde aos seguintes limites de integração na equação 2.47 :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{D_z} &\leq q_z \leq \frac{2\pi}{d} \\ 0 &\leq q \leq \frac{2\pi}{a} \end{aligned} \quad (2.54)$$

Aqui D_z é a espessura do filme, onde $D_z = nd$, com n sendo um número muito grande. Assim a amplitude das flutuações é dada por

$$\sigma^2(\mathbf{r}) = \frac{k_B T}{8\pi^3} \int_{\frac{2\pi}{D_z}}^{\frac{2\pi}{d}} dq_z \int_0^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{Bq_z^2 + Kq_{\perp}^4} \quad (2.55)$$

A integral pode ser facilmente calculada a partir de técnicas convencionais, de forma que a expressão final para a amplitude das flutuações é

$$\sigma^2(\mathbf{r}) \approx \frac{k_B T}{4\pi\sqrt{KB}} \ln \left(\frac{\sqrt{\lambda_c D_z}}{a} \right) \quad (2.56)$$

Com isso, verificamos que, quando o tamanho transversal do filme é infinito, a amplitude das flutuações apresenta uma divergência logarítmica com a espessura, caracterizando assim uma ordem de quase longo alcance.

- A tamanho transversal é grande porém finito, enquanto a espessura do filme é infinita. Isto corresponde aos limites de integração :

$$\begin{aligned} 0 &\leq q_z \leq \frac{2\pi}{d} \\ \frac{2\pi}{L} &\leq q \leq \frac{2\pi}{a} \end{aligned} \quad (2.57)$$

Aqui L é o tamanho transversal do sistema, a é diâmetro molecular e d é distância média entre as camadas. A amplitude das flutuações é facilmente calculada :

$$\sigma^2(\mathbf{r}) \approx \frac{k_B T}{4\pi\sqrt{KB}} \ln\left(\frac{L}{a}\right) \quad (2.58)$$

Novamente, observa-se que a amplitude das flutuações diverge logaritmicamente com o tamanho do sistema. Assim, filmes de cristais líquidos na fase esmética-A são caracterizados pela existência de uma ordem de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas, pois as flutuações destroem a ordem esmética quando as dimensões do sistema crescem substancialmente.

Filmes Finos

Uma das propriedades mais importantes de cristais líquidos na fase esmética-A é a capacidade de formar filmes livremente suspensos extremamente finos, com até duas camadas moleculares de espessura. Entretanto comprovou-se experimentalmente que filmes com apenas uma camada de espessura são instáveis. Podemos observar isto a partir da equação 2.43 :

$$\sigma^2 = k_B T \int_{\frac{2\pi}{a}}^{\frac{2\pi}{L}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \frac{1}{[\gamma q^2 + d(\chi_a H^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2) q^2 + dK_S^1 q^4]} \quad (2.59)$$

Utilizando o método de integração por frações parciais, é possível mostrar que a amplitude das flutuações em um filme com uma única camada é :

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{4\pi\Gamma} \left[\ln\left(\frac{L}{a}\right) + \arctan\left(\frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{K_S}{\Gamma}}\right) - \arctan\left(\frac{2\pi}{L} \sqrt{\frac{K_S}{\Gamma}}\right) \right] \quad (2.60)$$

onde

$$\Gamma = \left[\gamma + d \left(\chi_a H^2 + \frac{\epsilon_a}{8\pi} E^2 \right) \right] \quad (2.61)$$

Na equação 2.60, vemos que as flutuações divergem logaritmicamente com o ta-

manho transversal do sistema. Na ausência da tensão superficial e de campos externos, observa-se a partir da equação 2.59 que as flutuações divergem mais rapidamente com o tamanho do sistema seguindo uma lei de potência. Neste caso, $\sigma \propto L$.

Neste capítulo apresentamos o formalismo utilizado para o estudo das flutuações em filmes livremente suspensos na fase esmética-A. No capítulo 4 serão mostrados os resultados obtidos utilizando a equação 2.43. Nele mostraremos que o perfil das flutuações depende da tensão superficial, possuindo um aspecto parabólico, bem como mostraremos os nossos resultados para o perfil das flutuações quando outros efeitos de superfície são considerados. Mostraremos também nossos resultados obtidos para o caso de uma superposição da ordem imposta por um campo magnético e da ordem superficial imposta pela tensão superficial em filmes com uma anisotropia diamagnética positiva. No próximo capítulo desenvolveremos o formalismo utilizado para o estudo de interações de longo alcance entre as superfícies dos filmes que são induzidas por flutuações térmicas da ordem esmética.

Capítulo 3

Efeito Casimir Térmico em Filmes Livramento Suspensos

3.1 O Efeito Casimir

Um dos problemas de maior interesse em Física é determinar como as condições de contorno afetam as propriedades globais de um sistema. Em particular, sistemas imersos em fluidos têm as flutuações modificadas pela imposição de condições de contorno, o que resulta em interações efetivas com alcance correspondente à extensão das correlações no sistema. Exemplos deste tipo de fenômeno são as interações de van der Waals entre partículas e a força de Casimir entre placas condutoras [1], ambas decorrentes das flutuações quânticas dos campos eletromagnéticos.

A força de Casimir foi a primeira consequência das flutuações do ponto zero a ser prevista, sendo obtida a partir de considerações sobre a estrutura dos modos eletromagnéticos entre duas placas condutoras infinitas descarregadas. Quando a estrutura desses modos é comparada à estrutura dos modos no espaço livre, verifica-se que há uma variação na densidade de energia total em função da separação entre as placas, que dá origem a uma força atrativa entre as mesmas [1, 84]. Neste caso, associa-se uma energia

de $\frac{1}{2}\hbar\omega$ a cada modo eletromagnético do ponto zero.

Para sistemas imersos em fluidos clássicos, forças semelhantes à força de Casimir originam-se a partir das flutuações térmicas. Quando as correlações no sistema são de longo alcance, a força induzida também é de longo alcance. Exemplos de sistemas onde há correlações de longo alcance são misturas binárias próximas ao ponto crítico, superfluidos e cristais líquidos [85, 86, 87, 88, 89]. O fato destes sistemas apresentarem interações induzidas por flutuações térmicas é chamado de efeito Casimir térmico ou efeito Pseudo-Casimir. Existem ainda alguns outros sistemas onde há forças associadas a modificações nos modos acústicos pela imposição de placas rígidas e a alterações nos modos vibracionais em sistemas mecânicos. Estes fenômenos são chamados de efeito Casimir acústico e efeito Casimir mecânico, respectivamente [90, 91, 92].

Em cristais líquidos, o efeito Casimir é decorrente das flutuações na ordem característica de cada fase. Para cristais líquidos nemáticos mantidos entre placas rígidas, planas e paralelas, as flutuações no diretor da fase nemática induzem uma interação de longo alcance atrativa entre as placas [89, 93, 94]. A energia de interação induzida por flutuações foi calculada por meio de técnicas de regularização, onde verificou-se que tanto a natureza atrativa ou repulsiva da interação como sua amplitude dependem das condições de contorno [88, 89, 95].

Em filmes sméticos livremente suspensos, o efeito Casimir é induzido pelas flutuações térmicas das camadas sméticas [89, 96, 97]. Neste caso, a interação ocorre entre as superfícies dos filmes, com a amplitude e natureza da interação dependendo das condições de contorno na interface gás/filme [96, 97]. Em filmes livremente suspensos na fase smética-A, a natureza e a amplitude da interação dependem das tensões superficiais nas duas superfícies [96]. Em transições de resfriamento camada-a-camada, a fase hexática-B superficial é sujeita a condições de contorno distintas, referentes as interfaces hexático-B/gás e hexático-B/smético-A [63]. Representando tais condições de contorno por meio de campos de superfície, foram encontradas correções significativas para a dependência da força de Casimir com a espessura da fase hexática-B [97].

Trabalhos teóricos mostraram que a força de Casimir em filmes sméticos decai

mais lentamente com a espessura que a força de van der Waals, dando uma contribuição significativa para a manutenção dos vínculos entre as camadas sméticas [96, 88, 89, 97]. Estas previsões foram comprovadas experimentalmente, a partir de observações da transição de resfriamento camada-a-camada [63, 98]. A dependência da força de Casimir com a espessura do filme é obtida a partir de medidas que determinam como a temperatura de transição escala com a espessura do filme [98].

Este capítulo será dedicado ao desenvolvimento do formalismo utilizado no presente estudo do efeito casimir em filmes livremente suspensos na fase smética-A. Faremos duas abordagens distintas do problema: uma no regime discreto e outra no regime contínuo. Obteremos expressões já conhecidas para o comportamento assintótico da energia de interação em função da espessura dos filmes. Mostraremos também novas expressões para o comportamento assintótico quando a tensão superficial é igual a tensão característica do sistema e quando um campo externo é aplicado perpendicularmente ao plano das camadas sméticas.

3.2 Análise no Regime Discreto

Considere um filme livremente suspenso na fase smética-A de espessura $l = (N - 1)d$, onde N é o número de camadas discretas. A função de partição que representa o sistema é dada pela equação

$$\mathcal{Z} = \int \mathcal{D}u_m(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{\mathcal{H}_T}{k_B T} \right] \quad (3.1)$$

Aqui \mathcal{H}_T é o Hamiltoniano que descreve as interações do sistema, definido pela equação 2.20. Utilizando o formalismo empregado no capítulo anterior, a função de partição é dada por

$$\mathcal{Z} = \prod_q \prod_\alpha \int du_\alpha(\mathbf{q}) \exp \left[-\frac{1}{2k_B T} u_\alpha(\mathbf{q}) \tilde{M}_{\alpha,\alpha} u_\alpha(\mathbf{q}) \right] \quad (3.2)$$

ou ainda

$$\mathcal{Z} = \prod_q \prod_\alpha \sqrt{\frac{\pi}{\tilde{M}_{\alpha,\alpha}}} \quad (3.3)$$

Aqui $\tilde{M}_{\alpha,\alpha} = \lambda_\alpha$ corresponde aos autovalores da matriz de interação do sistema. Neste caso, os elementos da matriz de interação são medidos em unidades de $k_B T$. Por definição a energia livre de Helmholtz é dada por

$$f = -k_B T \ln \mathcal{Z} \quad (3.4)$$

Utilizando a expressão para a função de partição, é fácil observar que a energia livre de Helmholtz é dada por

$$\frac{f}{k_B T} = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \ln \det \mathbf{M} \quad (3.5)$$

Aqui \mathbf{M} é matriz de interação do sistema. A expressão para energia livre de Helmholtz pode ser reescrita em termos dos autovalores da matriz de interação

$$\frac{f}{k_B T} = \frac{1}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \sum_m \ln \lambda_m \quad (3.6)$$

Aqui λ_m são os autovalores da matriz de interação e são medidos em unidades de $k_B T$. A energia livre de Helmholtz possui uma dependência funcional com a espessura l do filme da forma

$$f = l f_B + f_S + \Delta f(l). \quad (3.7)$$

O primeiro termo corresponde a parte extensiva da energia livre de Helmholtz, que diverge quando a espessura l do filme é infinita. O segundo termo é a contribuição de superfície. O último termo é uma correção na energia livre de Helmholtz que corresponde a energia de interação entre as superfícies do filme induzida por flutuações. A energia de interação induzida por flutuações decai com a espessura do filme seguindo uma

lei de potência [52, 97], logo sua contribuição para a energia livre de Helmholtz vai a zero quando espessura vai para infinito. A partir da hipótese de que a energia livre de Helmholtz obedece à dependência funcional da equação 3.7, é possível obter a energia de interação induzida por flutuações através da equação 3.5, a partir do cálculo numérico do determinante da matriz de interação.

Como o cálculo do determinante independe da base escolhida para representar o sub-espço de dimensão N , onde a matriz de interação está definida, a contribuição referente a energia de interação induzida por flutuações pode ser extraída da equação 3.5 utilizando a representação tridiagonal de M , definida na equação 2.21. Existem algoritmos padrões para o cálculo numérico do determinante de M utilizando sua representação tridiagonal [65, 66], de onde é fácil extrair a energia de interação induzida por flutuações [97] :

$$\det M = M_{1,1}M_{N,N}T_{j-1} - (M_{1,1} + M_{N,N}) M_{1,2}^2 T_{j-2} + M_{1,2}^4 T_{j-3} \quad , j > 2 \quad (3.8)$$

onde

$$T_j = M_{i,i}^j \frac{\eta_+^{j+1} - \eta_-^{j+1}}{\eta_+ - \eta_-} \quad (3.9)$$

e

$$\eta_{\pm} = \frac{1 \pm [1 - 4(M_{i,i+1}/M_{i,i})^2]^{\frac{1}{2}}}{2} \quad (3.10)$$

Aqui $M_{i,i}$, $M_{1,1}$ e $M_{1,2}$ são os elementos da matriz M , dados pelas equações 2.22 a 2.27. No próximo capítulo serão mostrados os resultados obtidos para energia de Casimir no regime discreto a partir da integração numérica da equação 3.5.

3.3 Análise no Contínuo

A hipótese da dependência funcional da energia livre de Helmholtz com a espessura l de um filme livremente suspenso (equação 3.7) pode também ser utilizada para calcular a energia de interação induzida por flutuações, considerando o filme formado por camadas contínuas. Esta seção será destinada ao cálculo da energia de Casimir no regime contínuo.

Na seção anterior, vimos que a energia livre de Helmholtz pode ser obtida a partir dos autovalores da matriz de interação M do sistema. Para um filme livremente suspenso, o cálculo do efeito Casimir dentro de uma abordagem contínua consiste em calcular os autovalores de M . Considere então a equação de autovalores para a matriz de interação de um filme de espessura l

$$M\mathbf{u}(z) = \lambda\mathbf{u}(z) \quad (3.11)$$

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

$$\mathbf{u}(z) = \begin{pmatrix} u(0) \\ u(d) \\ u(2d) \\ \vdots \\ u((N-1)d) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Utilizando as equações 2.22 a 2.27 para os elementos da matriz de interação, a equação equivalente a equação 3.8 numa abordagem contínua é, na ausência de campos externos,

$$dKq^4u(z) - dB\frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} = \lambda u(z) \quad (3.13)$$

A equação 3.13 é uma equação diferencial parcial ordinária de segunda ordem que determina os modos normais das camadas sméticas de um filme livremente suspenso, onde

a variável z está definida num intervalo de 0 a l . Os modos normais devem satisfazer às seguintes condições de contorno :

$$(dK_S^1 q^4 + \gamma_1 q^2)u(0) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=d/2} = \lambda u(0) \quad , \quad (3.14)$$

$$(dK_S^N q^4 + \gamma_N q^2)u(l) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l-d/2} = \lambda u(l) \quad (3.15)$$

Note que aqui consideramos um vínculo uniforme entre todas as camadas do filme, ou seja, $B_S = B$. Apenas na abordagem discreta serão consideradas as variações na constante elástica de resistência ao aumento e a diminuição da distância média entre camadas mais externas de um filme livremente suspenso na fase smética-A. A solução da equação de autovalores é dada por :

$$u(z) = Ae^{i\omega \frac{z}{d}} + Ce^{-i\omega \frac{z}{d}} \quad (3.16)$$

Substituindo a equação 3.16 na equação de autovalores 3.13 sujeita às condições de contorno 3.14 e 3.15, temos após alguma álgebra

$$\lambda_m = dKq^4 + \frac{B}{d}\omega(m)^2 \quad , \quad (3.17)$$

Aqui $\omega(m)$ é solução da equação

$$\omega(m)(l/d) + \arctan \phi_1 + \arctan \phi_N = m\pi \quad (m = 0, 1, \dots), \quad (3.18)$$

com

$$\phi_i = \frac{(B/d)\omega(m)^2 - \gamma_i q^2 - d(K_S^i - K)q^4}{(B/d)\omega(m)} - \frac{\omega(m)}{2} \quad (i = 1, N), \quad (3.19)$$

Aqui os termos de ordem superior em $\omega(m)$ foram negligenciados. Na equação 3.18 vemos que $m = m(\omega, q)$. Isto permite reescrever o integrando da equação 3.6 para energia livre de Helmholtz. Ou seja

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(m-n) \right] \left(\frac{\partial m}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.20)$$

Neste caso a soma em m é substituída por uma integral sobre todo ω , onde a soma em n das funções delta de Dirac garante a igualdade da mudança. A energia livre de Helmholtz na equação 3.7 é formalmente divergente no limite do contínuo. Esta divergência é determinada pela distribuição assintótica dos autovalores λ_m [99] e aparece nas contribuições de volume e de superfície. Desta forma, a energia de interação induzida por flutuações pode ser obtida através de técnicas convencionais de regularização. Neste trabalho será utilizada a fórmula de soma de Poisson [100] no cálculo da energia de interação :

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} f(2\pi k) = \frac{1}{2} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) e^{-ik\tau} d\tau \quad (3.21)$$

Aplicando a fórmula de Poisson na soma em n das funções delta de Dirac, temos

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(m-n) = \sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i p m} \quad (3.22)$$

Onde $p = 2\pi n$. Substituindo o resultado obtido na equação 3.20, temos

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda \left[\sum_{p=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i p m} \right] \left(\frac{\partial m}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.23)$$

ou ainda

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda \left[1 + \sum_{p=1}^{\infty} (e^{2\pi i p m} + e^{-2\pi i p m}) \right] \left(\frac{\partial m}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.24)$$

Assim, após alguma álgebra, o integrando da equação 3.7 torna-se

$$\sum_m \ln \lambda_m = \int \ln \lambda dRe \left[m + \sum_{p=1}^{\infty} (\pi i p)^{-1} e^{2\pi i m p} \right] \quad (3.25)$$

Escolhendo para a integral na equação 3.25 um contorno C que intercepte o eixo

imaginário de forma que todos os pólos de $\frac{\partial m}{\partial \omega}$ estejam incluídos [101], temos que

$$\sum_m \ln \lambda_m = \frac{1}{2} \int_C \ln \lambda dRe(m) + \int_C \ln \lambda dRe \left[\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi ip)^{-1} e^{2\pi imp} \right] \quad (3.26)$$

A primeira integral do lado direito da equação 3.26 corresponde às contribuições de volume e superfície que são divergentes no limite do contínuo. Assim, a segunda integral corresponde à interação entre as superfícies do filme. Logo, a energia de interação entre as superfícies de filmes livremente suspensos é dada por :

$$\Delta f = \frac{k_B T}{2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \int_C \ln \lambda dRe \left[\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi ip)^{-1} e^{2\pi imp} \right] \quad (3.27)$$

A equação 3.27 pode ser reescrita através de uma integração por partes sobre um contorno fechado, de maneira que

$$\Delta f = -\frac{k_B T}{2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi ip)^{-1} e^{2\pi imp} \right] \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.28)$$

Com isso é possível observar que, ao empregar a fórmula da soma de Poisson no integrando da equação 3.7, a soma em m é trocada por uma integral sobre ω , onde os termos divergentes da energia livre de Helmholtz referentes a contribuição de volume e de superfície foram naturalmente removidos. A série em p corresponde à expansão em série de potência de uma função logarítmica, dada por

$$-\sum_{p=1}^{\infty} (2\pi ip)^{-1} e^{2\pi imp} = \frac{1}{2\pi i} \ln (1 - e^{2\pi im}) \quad (3.29)$$

Assim, chegamos a

$$\Delta f = \frac{k_B T}{2} \int_{\frac{2\pi}{L}}^{\frac{2\pi}{a}} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\ln (1 - e^{2\pi im})}{2\pi i} \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} \right)_q d\omega \quad (3.30)$$

A integral em ω pode ser calculada pelo método de resíduos. Os pólos do integrando são decorrentes da derivada parcial de $\ln \lambda$ com respeito a ω , sendo obtidos a partir da equação 3.17

$$\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} = \frac{2\omega}{d^2 \frac{K}{B} q^4 + \omega^2} \quad (3.31)$$

Com isso obtemos os seguintes pólos simples

$$\omega_0 = id\sqrt{\frac{K}{B}}q^2 \quad e \quad \omega_0 = -id\sqrt{\frac{K}{B}}q^2 \quad (3.32)$$

A integral da equação 3.30 deve ser calculada apenas no semi-plano superior, caso contrário a parte imaginária de m diverge. Com isso, a integração por resíduos resulta em

$$\int \frac{d\omega}{2\pi i} \ln(1 - e^{2\pi im(\omega)}) \frac{\partial \ln \lambda}{\partial \omega} = \ln(1 - e^{2\pi im(\omega_0)}) \quad (3.33)$$

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

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \ln \left[1 - e^{-2l\sqrt{K/B}q^2} G_1 G_N \right] \quad , \quad (3.34)$$

onde

$$G_i = \exp(2i \arctan \phi_i) \quad i = 1, N \quad (3.35)$$

As funções G_1 e G_N podem ser reescritas de uma forma mais legível utilizando a fórmula de Euler, de forma que

$$G_i = \frac{(\gamma_c - \gamma_i)q^2 - d(K_S^i - \frac{K}{2})q^4}{(\gamma_c + \gamma_i)q^2 + d(K_S^i - \frac{K}{2})q^4} \quad i = 1, N \quad (3.36)$$

Aqui γ_c é a tensão característica do sistema, que desempenha um papel fundamental no comportamento da energia de interação induzida por flutuações. A importância da tensão característica para a energia de interação será discutida mais adiante. Com isso a equação 2.34 é a expressão final para a energia de interação induzida por flutuações, já que o cálculo analítico da integral é inviável. Entretanto é possível obter uma expressão para o comportamento assintótico da energia de interação induzida por flutuações em

função da espessura do filme.

Escrevendo o elemento diferencial na equação 3.34 em coordenadas polares $d^2q = 2\pi q dq$, e fazendo a mudança de variável

$$y = q\sqrt{l\lambda_c} \quad (3.37)$$

a energia de interação é dada por

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{4\pi} \frac{1}{l\lambda_c} \int_{\frac{2\pi}{l}}^{\frac{2\pi}{a}\sqrt{l\lambda_c}} y dy \ln \left[1 - e^{-2y^2} G_1 G_N \right] \quad (3.38)$$

As funções G_1 e G_N são dadas por

$$G_i = \frac{(\gamma_c - \gamma_i) y^2 - d \left(K_S^i - \frac{K}{2} \right) y^4 / (l\lambda_c)}{(\gamma_c + \gamma_i) y^2 + d \left(K_S^i - \frac{K}{2} \right) y^4 / (l\lambda_c)} \quad (3.39)$$

Fazendo $l \rightarrow \infty$, vemos que apenas os termos em y^2 irão sobreviver nas expressões para G_1 e G_N . Com isso a energia de interação será dada por

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{4\pi} \frac{1}{l\lambda_c} \int_0^\infty y dy \ln \left[1 - e^{-2y^2} \left(\frac{\gamma_c - \gamma_1}{\gamma_c + \gamma_1} \right) \left(\frac{\gamma_c - \gamma_N}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \right] \quad (3.40)$$

Fazendo mais uma mudança de variável

$$u = e^{-2x} \quad (3.41)$$

com $x = y^2$, chegamos a

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{16\pi} \frac{1}{l\lambda_c} \int_0^1 \frac{du}{u} \ln \left[1 - u \left(\frac{\gamma_c - \gamma_1}{\gamma_c + \gamma_1} \right) \left(\frac{\gamma_c - \gamma_N}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \right] \quad (3.42)$$

A integral na equação 3. 42 não possui solução conhecida. Entretanto, utilizando a expansão em série de potências para função logarítmica

$$\ln(1 - \beta u) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\beta u)^n}{n} \quad , \quad (3.43)$$

onde

$$\beta = \left(\frac{\gamma_c - \gamma_1}{\gamma_c + \gamma_1} \right) \left(\frac{\gamma_c - \gamma_N}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \quad , \quad (3.44)$$

temos que

$$\Delta f(l) = - \frac{k_B T}{16\pi} \frac{1}{l\lambda_c} \int_0^1 \frac{du}{u} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\beta u)^n}{n} \quad (3.45)$$

Com isso, a expressão assintótica para a energia de interação induzida por flutuações entre as superfícies de um filme livremente suspenso na fase smética-A é

$$\Delta f(l) = \Delta \frac{k_B T}{\lambda d} \left(\frac{d}{l} \right) \quad , \quad (3.46)$$

onde Δ é a amplitude da interação definida por

$$\Delta = - \frac{1}{16\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\gamma_c - \gamma_1}{\gamma_c + \gamma_1} \right) \left(\frac{\gamma_c - \gamma_N}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \right]^n \frac{1}{n^2} \quad . \quad (3.47)$$

Na expressão para amplitude da interação podemos notar que a natureza atrativa ou repulsiva da interação depende das tensões superficiais que agem nas superfícies do filme. Se as tensões são simétricas com respeito à tensão característica, a natureza da interação será atrativa. Ou seja, se ambas as tensões superficiais são maiores ou menores que tensão característica do sistema, existirá uma força atrativa entre as superfícies do filme. Do contrário, se as tensões forem assimétricas com respeito a tensão característica do sistema, a natureza da interação será repulsiva. Assim, as flutuações térmicas da ordem smética induzem uma interação repulsiva entre as superfícies do filme quando, em uma das superfícies age uma tensão superficial maior que a tensão característica, enquanto na superfície oposta age uma tensão superficial menor que a tensão característica, o que corresponde à imposição de uma condição de contorno mista ao sistema. A expressão

3.43 é bem conhecida [96] e prediz que a energia de interação induzida por flutuações térmicas na ordem smética desaparece quando a tensão superficial que age em uma das superfícies é igual a tensão superficial característica do sistema. Entretanto na próxima seção exporemos novos resultados que mostram que a energia de interação não vai zero neste caso, porém muda sua dependência com a espessura do filme.

3.4 Efeitos de Superfície

É previsto que em filmes livremente suspensos, a amplitude da energia de interação induzida por flutuações térmicas na ordem smética vai a zero quando em ao menos uma das superfícies a tensão superficial tende para a tensão característica do filme [96]. Entretanto é possível obter correções para a energia de interação que não desaparecem nestas circunstâncias.

Consideraremos primeiro o caso em que apenas uma das tensões superficiais é igual a tensão característica do sistema, ou seja $\gamma_1 = \gamma_c$. Com isso a equação 3.36 para as funções G_1 e G_N torna-se :

$$G_1 = - \left(\frac{d}{l} \right) \left(\frac{K_S^1 - \frac{K}{2}}{2K} \right) y^2 \quad e \quad G_N = \left(\frac{\gamma_c - \gamma_N}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \quad (3.48)$$

Aqui foram mantidos apenas os termos dominantes em y . Com isso temos que a energia de interação é dada por

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{4\pi} \frac{1}{l\lambda_c} \int_0^\infty y dy \ln \left[1 - y^2 e^{-2y^2} \left(\frac{d}{l} \right) \left(\frac{K_S^1 - \frac{K}{2}}{2K} \right) \left(\frac{\gamma_N - \gamma_c}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \right] , \quad (3.49)$$

O integrando vai a zero nos dois limites de integração devido a correção no argumento do termo logarítmico. Porém expandindo a parte logarítmica do integrando em série de potências e mantendo apenas o termo de ordem mais baixa, temos que

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{4\pi} \frac{1}{l\lambda_c} \int_0^\infty y^3 dy e^{-2y^2} \left[\left(\frac{d}{l} \right) \left(\frac{K_S^1 - \frac{K}{2}}{2K} \right) \left(\frac{\gamma_N - \gamma_c}{\gamma_c + \gamma_N} \right) \right] \quad (3.50)$$

A integral da equação 3.50 é de fácil resolução se a mesma mudança de variável da equação 3.41 for feita. Desta forma, quando em uma das superfícies a tensão superficial é igual a tensão característica, temos que a energia de interação induzida por flutuações é dada por

$$\Delta f = \frac{k_B T}{d\lambda_c} \Delta' \left(\frac{d}{l} \right)^2 \quad (3.51)$$

onde Δ' é a amplitude da interação nestas condições de contorno, definida por

$$\Delta' = -\frac{1}{64\pi} \left(\frac{K_S^1 - \frac{K}{2}}{K} \right) \left(\frac{\gamma_N - \gamma_c}{\gamma_N + \gamma_c} \right) \quad (3.52)$$

Aqui vemos que a natureza da interação depende da tensão superficial γ_N , bem como da constante elástica referente às ondulações da camada superficial K_S^1 . Além disso, vemos na equação 3.51 que o típico decaimento da energia de interação com a espessura l do filme, dado pela equação 3.46 muda, sendo agora proporcional a l^{-2} . Para o caso das duas tensões serem iguais a tensão característica do sistema, ou seja $\gamma_1 = \gamma_N = \gamma_c$, o procedimento é análogo ao anterior. As funções G_1 e G_N são dadas por

$$G_i = -\left(\frac{d}{l} \right) \left(\frac{K_S^1 - \frac{K}{2}}{2K} \right) y^2 \quad i = 1, N \quad (3.53)$$

Com isso, temos que a energia de interação é dada por

$$\Delta f = -\frac{1}{128\pi} \frac{k_B T}{d\lambda_c} \left(\frac{K_S^1 - \frac{K}{2}}{K} \right) \left(\frac{K_S^N - \frac{K}{2}}{K} \right) \left(\frac{d}{l} \right)^3 \quad (3.54)$$

Neste caso vemos que a natureza da interação depende apenas das constantes elásticas relativas às ondulações das camadas superficiais. Nestas circunstâncias, a energia de interação induzida por flutuações é proporcional a l^{-3} . No próximo capítulo faremos uma abordagem mais abrangente dos resultados obtidos nesta seção, relacionando o perfil

das flutuações e a dependência da energia de Casimir com a espessura do filme. Os resultados obtidos nesta seção foram recentemente publicados em um artigo, que segue em anexo a este trabalho.

3.5 Efeitos de um Campo Externo

Nesta seção verificaremos qual a influência sobre a energia de Casimir de um campo externo aplicado perpendicularmente ao plano da camadas de um filme livremente suspenso na fase smética-A. Como vimos na seção 2.2.2, os efeitos de um campo magnético e de um campo elétrico são equivalentes

$$\frac{\chi_a H^2}{2} \longrightarrow \frac{\epsilon_a E^2}{8\pi} \quad (3.55)$$

Consideremos então a presença apenas do campo elétrico. Neste caso, segundo a equação 3.8, os modos normais são obtidos a partir de

$$(dKq^4 + d\epsilon_a E^2 q^2) u(z) - dB \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} = \lambda u(z) \quad , \quad (3.56)$$

ou ainda

$$dK'q^4 u(z) - dB \frac{\partial^2 u(z)}{\partial z^2} = \lambda u(z) \quad , \quad (3.57)$$

onde $K' = K + \frac{\epsilon_a E^2}{q^2}$. Aqui o fator $1/(8\pi)$ foi absorvido em ϵ_a . Os modos normais devem satisfazer às seguintes condições de contorno

$$(dK_S^1 q^4 + \gamma_1 q^2 + d\epsilon_a E^2 q^2) u(0) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=d/2} = \lambda u(0) \quad , \quad (3.58)$$

$$(dK_S^N q^4 + \gamma_N q^2 + d\epsilon_a E^2 q^2) u(l) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l-d/2} = \lambda u(l) \quad (3.59)$$

ou novamente,

$$(dK_S^{1'}q^4 + \gamma_1q^2)u(0) - B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=d/2} = \lambda u(0) \quad , \quad (3.60)$$

$$(dK_S^{N'}q^4 + \gamma_Nq^2)u(l) + B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=l-d/2} = \lambda u(l) \quad (3.61)$$

onde $K_S^{i'} = K_S^i + \frac{\epsilon_a E^2}{q^2}$.

Utilizando o mesmo formalismo empregado na seção 3.3, temos que a energia de interação induzida por flutuações é dada por

$$\Delta f(l) = \frac{k_B T}{2} \int \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} \ln \left[1 - e^{-2l\sqrt{K'/B}q^2} G_1 G_N \right] \quad , \quad (3.62)$$

onde as funções G_1 e G_N são agora

$$G_i = \frac{(\gamma'_c - \gamma_i)q^2 - d(K_S^{i'} - \frac{K}{2})q^4}{(\gamma'_c + \gamma_i)q^2 + d(K_S^{i'} - \frac{K}{2})q^4} \quad i = 1, N \quad (3.63)$$

Aqui $\gamma'_c = \sqrt{K'B}$. A exponencial na equação 3.62 pode ser reescrita da seguinte forma

$$e^{-2l\sqrt{K'/B}q^2} = e^{-2lJ\sqrt{1+\varphi^2}q^2} \quad (3.64)$$

onde

$$J = \sqrt{\frac{\epsilon_a E^2}{B}} \quad e \quad \varphi = \sqrt{\frac{K}{\epsilon_a E^2}} \quad (3.65)$$

Fazendo a seguinte mudança de variável

$$y = lJq \quad (3.66)$$

temos que

$$\Delta f = \frac{k_B T}{4\pi} \left(\frac{1}{lJ} \right)^2 \int_{\frac{2\pi}{L} J l}^{\frac{2\pi}{a} J l} y dy \ln \left[1 - G_1 G_N \exp \left\{ -2y \sqrt{1 + \varphi^2 \frac{y^2}{(lJ)^2}} \right\} \right] \quad (3.67)$$

Aqui G_1 e G_N são dados por

$$G_i = \frac{y/(lJ) \sqrt{\gamma_c^2 y^2 / (lJ)^2 + B\epsilon_a E^2} - \gamma_i y^2 / (lJ)^2 - d(K_S^i - \frac{K}{2}) y^4 / (lJ)^4 - \frac{1}{2} d\epsilon_a E^2}{y/(lJ) \sqrt{\gamma_c^2 y^2 / (lJ)^2 + B\epsilon_a E^2} + \gamma_i y^2 / (lJ)^2 + d(K_S^i - \frac{K}{2}) y^4 / (lJ)^4 - \frac{1}{2} d\epsilon_a E^2} \quad (3.68)$$

Mantendo apenas o termo dominante em G_1 e G_N , no limite que $l \rightarrow \infty$, temos que

$$G_i = 1 \quad (3.69)$$

Assim a energia de interação é dada por

$$\Delta f = \frac{k_B T}{4\pi} \left(\frac{1}{lJ} \right)^2 \int y dy \ln [1 - e^{-2y}] \quad (3.70)$$

Utilizando a expansão em série de potência da função logarítmica, temos que

$$\Delta f = -\frac{k_B T}{4\pi} \left(\frac{1}{lJ} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \int_0^{\infty} y dy e^{-2ny} \quad (3.71)$$

Reescrevendo a integral a partir da seguinte mudança de variável

$$\frac{u}{2n} = y \quad (3.72)$$

logo

$$\Delta f = -\frac{k_B T}{16\pi} \left(\frac{1}{lJ} \right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \int_0^{\infty} u e^{-u} du \quad (3.73)$$

Assim finalmente chegamos a

$$\Delta f = -\frac{k_B T}{16\pi} \left(\frac{1}{lJ}\right)^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = -\frac{k_B T}{d^2 J^2} \frac{\zeta(3)}{16\pi} \left(\frac{d}{l}\right)^2 \quad (3.74)$$

Aqui $\zeta(i)$ é a função zeta de Riemman. A energia de interação induzida por flutuações pode ser escrita de uma forma mais explícita, em termos do campo elétrico e da constante elástica que representa o custo energético para variações na distância média entre as camadas :

$$\Delta f = -\frac{k_B T}{d^2} \frac{\zeta(3)}{16\pi} \frac{B}{\epsilon_a E^2} \left(\frac{d}{l}\right)^2 \quad (3.75)$$

Assim podemos concluir que a expressão assintótica para energia de interação induzida por flutuações é proporcional l^{-2} , quando o filme livremente suspenso na fase smética-A é exposto a um campo elétrico perpendicular ao plano das camadas. Nestas condições, a energia de interação induzida por flutuações possui o mesmo decaimento com a espessura do filme que a interação de van der Waals, e portanto pode desempenhar um papel importante nas transições por redução de camadas na presença de campos externos. A natureza da interação é sempre atrativa e independe das tensões superficiais. Vale lembrar que em filmes livremente suspensos na fase smética-A sob a influência de um campo magnético externo aplicado perpendicularmente ao plano das camadas, a energia de Casimir possui a mesma dependência com a espessura do filme, determinada pela equação 3.75, fazendo a mesma substituição da equação 3.55. No próximo capítulo relacionaremos o resultado obtido nesta seção com o perfil das flutuações de filmes livremente suspensos obtido a partir da integração numérica da equação 2.43.

Capítulo 4

Perfil das Flutuações e Efeito

Casimir Térmico: Novos Resultados

Como foi exposto no capítulo 1, cristais líquidos esméticos possuem a capacidade de formar filmes livremente suspensos semelhantes a bolhas de sabão, onde é possível estudar efeitos de tamanho finito, visto que a espessura dos filmes pode ser controlada rigorosamente, variando entre 2 e 1000 camadas moleculares. Adicionalmente estes sistemas formam um ambiente ideal para o estudo de efeitos de superfície. Filmes livremente suspensos na fase esmética-A possuem uma característica peculiar que é fato das superfícies serem em geral mais organizadas que a região mais interna dos filmes. Isto se deve a ação da tensão superficial que tende a reduzir as flutuações térmicas da ordem esmética na superfície do filme, induzindo uma ordem de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas esméticas.

Além da tensão superficial, variações nas constantes elásticas das camadas mais externas podem modificar as propriedades globais do filme, em particular o perfil das flutuações e a energia de interação entre as superfícies induzida por flutuações. Por outro lado, como filmes livremente suspensos de cristais líquidos termotrópicos na fase esmética são formados por moléculas orgânicas compostas por longas cadeias de hidrocarbonetos e anéis aromáticos com propriedades distintas, a presença de um campo magnético ou de um

campo elétrico pode induzir um acréscimo ou decréscimo na ordem esmética, dependendo respectivamente das anisotropias diamagnética e dielétrica das moléculas.

Neste capítulo serão apresentados novos resultados para o perfil das flutuações térmicas na ordem esmética de filmes livremente suspensos na fase esmética-A e para a energia de interação entre as superfícies dos filmes induzida por flutuações. Para este fim, utilizaremos o formalismo desenvolvido nos capítulos 2 e 3. Em particular veremos como o perfil das flutuações depende da tensão superficial, de variações nas constantes elásticas das camadas mais externas do filme e de um campo externo aplicado perpendicularmente ao plano das camadas esméticas. Mostraremos ainda como a amplitude e a natureza da energia de interação entre as superfícies do filme dependem das condições de contorno às quais o filme está sujeito, bem como da presença de um campo externo.

4.1 Perfil das Flutuações : Novos Resultados

O estudo das flutuações na ordem esmética é de grande relevância, pois fornece informações importantes para a compreensão de alguns tipos de transições de fase que envolvem a fase esmética-A. Foi comprovado que alguns fenômenos, tais como transição por redução de camadas e o surgimento de forças de longo alcance, estão associados à natureza das flutuações térmicas na ordem esmética [55, 89, 97]. Além disso, flutuações com grande comprimento de onda contribuem significativamente para medida do fator de estrutura através de espalhamento de nêutrons e de espalhamento de raios-X [102].

A amplitude média das flutuações térmicas da i -ésima camada de um filme livremente suspenso é obtida a partir da integração direta da equação 2.43, utilizando as expressões 2.44 a 2.48, que constituem um método analítico para obter os elementos diagonais da matriz inversa de M . Num primeiro instante, mostraremos os resultados obtidos na ausência de um campo externo, além de considerar que as constantes elásticas referentes ao custo energético das ondulações das camadas e ao custo energético das variações na distância média entre as camadas são uniformes em todo filme. Mais especificamente, $\mathbf{H} = 0$ e $\mathbf{E} = 0$, enquanto $K_S^i = K$ e $B_S = B$.

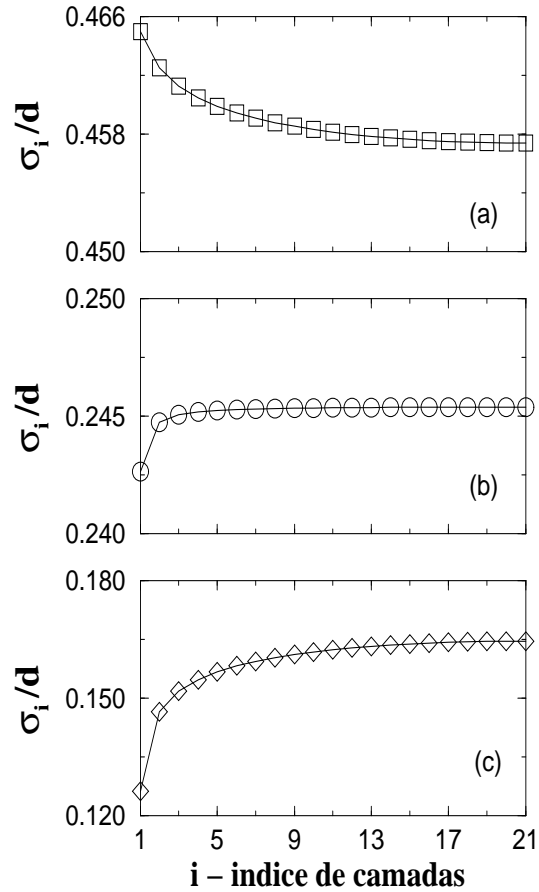


Figura 4.1: Perfil das flutuações esméticas para um filme com 41 camadas. As constantes elásticas são iguais para todas as camadas do filme, com valores típicos $K = 1 \times 10^{-6}$ dyn e $B = 2.5 \times 10^7$ dyn/cm², para os quais a tensão superficial característica é $\gamma_c = \sqrt{KB} = 5$ dyn/cm. As tensões superficiais são (a) $\gamma = \gamma_c/5$, (b) $\gamma = \gamma_c$ e $\gamma = 5\gamma_c$.

Na figura 1 são apresentados os resultados para o perfil das flutuações de um filme com 41 camadas sob condições de contorno simétricas, ou seja $\gamma_1 = \gamma_N = \gamma$. Baseando-se em medidas experimentais [103, 104], foram utilizados valores típicos para os parâmetros que aparecem nas equações 2.22 a 2.27 e na equação 2.43 : $K = 1 \times 10^{-6}$ dyn, $B = 2.5 \times 10^7$ dyn/cm², $d = 30\text{\AA}$, $a = 4\text{\AA}$, $L = 1$ cm e $k_B T = 4 \times 10^{-14}$ erg.

Os resultados obtidos mostram que para tensões superficiais acima da tensão superficial característica do sistema, as superfícies são mais organizadas que o centro do filme, com a amplitude média das flutuações crescendo a medida que as camadas são

mais internas, como mostra a figura 4.1(c). Com isso, em regime de forte ancoramento superficial ($\gamma > \gamma_c$) o perfil das flutuações na ordem esmética possui uma concavidade negativa. O perfil das flutuações é mais uniforme quando a tensão superficial é igual a tensão superficial característica do sistema. Neste caso, a amplitude média das flutuações das camadas superficiais é um pouco menor do que nas camadas mais internas do filme, que tendem a flutuar com a mesma amplitude, como mostra a figura 4.1(b). No regime de fraco ancoramento ($\gamma < \gamma_c$) as camadas superficiais flutuam com maior amplitude que as camadas centrais do filme, como mostra a figura 4.1(a). Neste caso, o centro do filme é mais organizado do que as superfícies, com o perfil das flutuações possuindo uma concavidade positiva. Ou seja, embora a tensão superficial induza uma ordem de quase longo alcance, o acoplamento entre as camadas mais internas do filme restringe mais as flutuações do que a tensão superficial.

No caso de superfícies sob uma condição de contorno assimétrica, correspondendo a $\gamma_1 > \gamma_c$ e $\gamma_N < \gamma_c$, o perfil das flutuações apresenta um ponto de inflexão referente à mudança no sinal da concavidade. Parte do perfil possuirá uma concavidade positiva referente à superfície ancorada por uma tensão superficial menor que a tensão superficial característica, enquanto a outra parte do perfil possuirá uma concavidade negativa referente à superfície ancorada por uma tensão superficial maior que a tensão superficial característica do sistema.

Com isso podemos afirmar que a tensão superficial característica do sistema delimita os regimes onde a tensão superficial é ou não o termo dominante, determinando a concavidade do perfil das flutuações. Em filmes sob condições de contorno simétricas, a mudança no perfil das flutuações referente aos regimes de forte e fraco ancoramento é refletido na flutuação média na ordem esmética σ , definida por

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i}{N}} \quad (4.1)$$

Aqui σ_i é amplitude média das flutuações da i -ésima camada de um filme livremente suspenso e N é o número de camadas. Na figura 4.2 temos os resultados obtidos

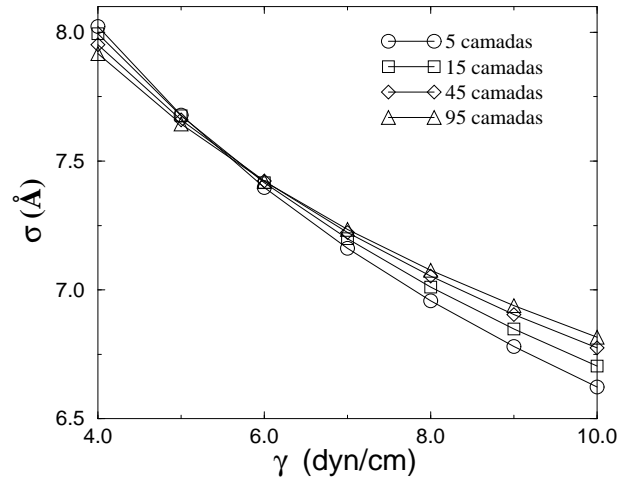


Figura 4.2: Flutuação média σ da ordem esmética versus a tensão superficial γ para várias espessuras. As constantes elásticas são mesmas utilizadas na Fig. 1.

para a flutuação média da ordem esmética σ em função da tensão superficial para várias espessuras. Em todos os casos observa-se que a flutuação média na ordem esmética é reduzida a medida que a tensão superficial cresce. Entretanto, no limite em que tensão superficial tende a infinito ($\gamma \rightarrow \infty$), a flutuação média na ordem esmética tende a um valor finito não nulo, pois a existência do forte ancoramento superficial não é eficientemente transmitido para as camadas mais internas do filme. Além disso, na figura 4.2 é possível observar que em filme finos a flutuação média na ordem esmética é menor do que em filmes espessos no regime de forte ancoramento superficial. Por outro lado, no regime de tensões superficiais menores que a tensão característica, a flutuação média na ordem esmética é menor em filmes finos.

A dependência da flutuação média na ordem esmética com a espessura do filme pode ser observada na figura 4.3. Para o regime de forte ancoramento superficial ($\gamma > \gamma_c$) a flutuação média da ordem esmética cresce com a espessura do filme, refletindo o fato das superfícies serem mais organizadas do que o centro do filme. No entanto, para o regime de fraco ancoramento superficial ($\gamma < \gamma_c$), a flutuação média na ordem esmética decresce

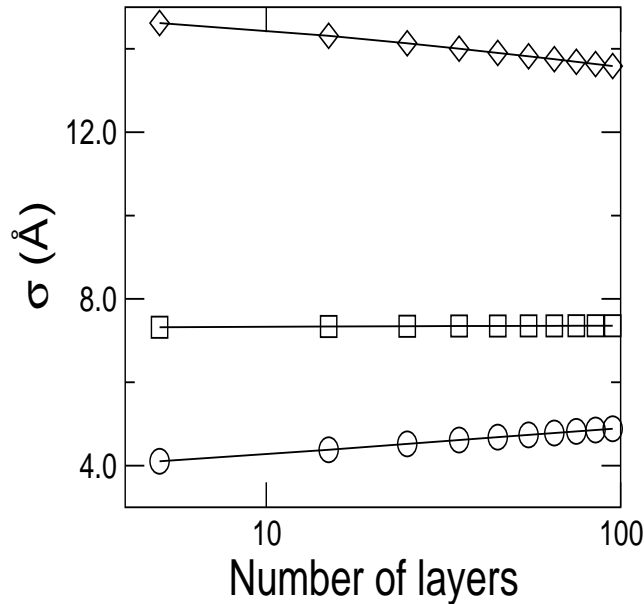


Figura 4.3: Flutuação média σ da ordem esmética versus espessura do filme para várias tensões superficiais. As constantes de acoplamento são as mesmas utilizadas na Fig. 1. As tensões superficiais são: $\gamma = 5\gamma_c$ (círculos), $\gamma = \gamma_c$ (quadrados) e $\gamma = \gamma_c/5$ (diamantes).

com a espessura do filme, com o centro sendo mais organizado que as superfícies.

4.1.1 Efeitos de Superfície

Até aqui vimos os resultados obtidos para o perfil das flutuações na ordem esmética considerando apenas a tensão superficial como o termo de ordenamento superficial. No entanto, estudos sobre a dependência das constantes elásticas com o índice de camadas em filmes livremente suspensos em temperaturas onde a ordem esmética é bem estabelecida, revelaram que as constantes elásticas das camadas mais externas são significativamente diferentes das constantes elásticas das camadas mais internas dos filmes [67, 68, 69]. Com isso, variações nas constantes elásticas superficiais podem modificar o perfil da flutuações.

Considerando agora que as constantes elásticas das camadas superficiais são diferentes das constantes elásticas do resto do filme, mostraremos os novos resultados para o perfil das flutuações. Neste caso consideraremos filmes sob condições simétricas de con-

torno, onde $\gamma_1 = \gamma_N$, $K_S^1 = K_S^N \neq K$ e $B_S \neq B$. Consideraremos ainda a ausência de campos externos.

Seja o caso onde $B_S = B$ e $K_S^1 = K_S^N \neq K$. Quando a tensão superficial é maior que a tensão superficial característica, variações em K_S não causam modificações relevantes no perfil das flutuações e não serão mostradas neste trabalho. Como vimos na última seção, quando a tensão superficial é menor que a tensão superficial característica, o perfil das flutuações possui uma concavidade positiva, tendo um comportamento similar ao de filmes livremente suspensos na fase hexática-B, onde os efeitos das variações nas constantes elásticas superficiais sobre o perfil das flutuações já foram investigados e apresentaram um comportamento universal [105]. Concentremos nossa atenção no caso onde a tensão superficial é igual a tensão superficial característica do sistema.

Na figura 4.4 temos os resultados para o perfil das flutuações de um filme com 41 camadas com a tensão superficial igual a tensão característica, considerando variações na constante elástica que representa a resistência a ondulações das camadas superficiais. Na figura 4.4(a) vemos que quando as camadas superficiais de um filme livremente suspenso apresentam uma maior resistência a ondulações ($K_S > K$), elas flutuam com menor amplitude do que na ausência de um acréscimo na constante efetiva de Frank. No caso particular em que as superfícies possuem metade da resistência a ondulações apresentada pelas camadas internas do filme, o perfil das flutuações apresenta uma concavidade praticamente nula. Neste caso, todas as camadas flutuam praticamente a mesma amplitude, com exceção das camadas superficiais, que tendem a flutuar com maior amplitude do que as demais, como mostra a figura 4.4(b). Este resultado será abordado com maiores detalhes na seção 4.2. Quando as camadas superficiais possuem uma resistência a ondulações inferior a metade da resistência a ondulações apresentada pelas camadas internas do filme, o perfil possui uma concavidade positiva semelhante a da figura 4.1(a).

Considere agora o caso em que $B_S \neq B$ e $K_S^1 = K_S^N = K$. Nos casos onde a tensão superficial é menor ou igual a tensão característica, o perfil das flutuações assemelha-se ao perfil das flutuações de filmes livremente suspensos na fase hexática-B [105] e não serão abordados aqui. Na figura 4.5 vemos o resultado para o perfil das flutuações de um filme

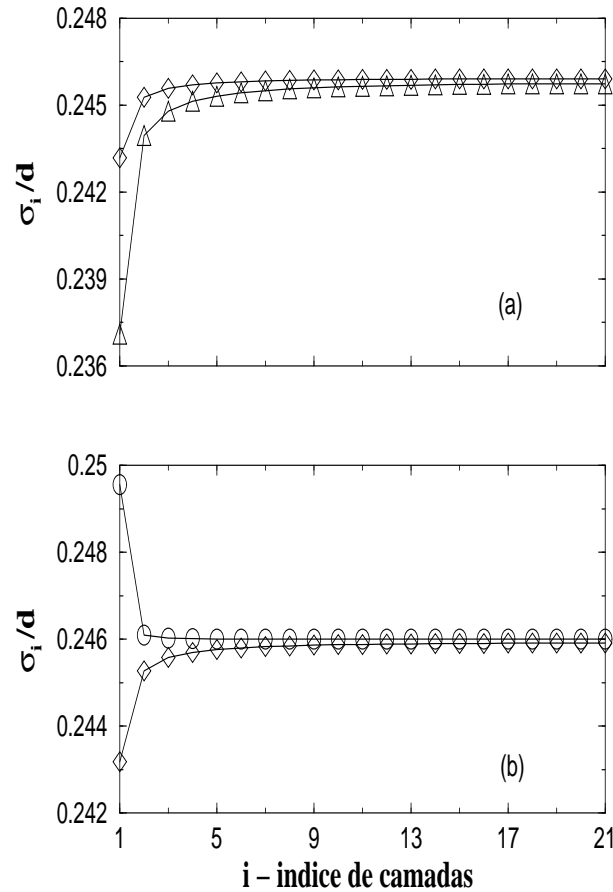


Figura 4.4: Perfil das flutuações esméticas para um filme com 41 camadas, com $K_S^1 = K_S^N \neq K$ e $B_S = B$. Os valores de K e B são os mesmos da Fig. 1. Aqui $\gamma = \gamma_c$. Os valores de K_S são (a) $K_S = 2K$ (triângulos) $K_S = K$ (diamantes); (b) $K_S = K/2$ (círculos) e $K_S = K$ (diamantes).

com 41 camadas, considerando variações no vínculo entre as camadas mais externas do filme e com a tensão superficial sendo maior que a tensão superficial característica do sistema. No caso em que o vínculo entre as camadas mais externas do filme é menor do que o apresentado pelas camadas internas ($B_S < B$) observa-se que as flutuações são mais uniformes no centro do filme e que nesta região o perfil ainda possui concavidade negativa, como mostra a figura 4.5 (a). O fato de a segunda camada possuir maior amplitude de flutuação é fruto de ela estar praticamente desacoplada da primeira camada. Ou seja, a diminuição do vínculo entre as camadas mais externas faz com que a segunda camada

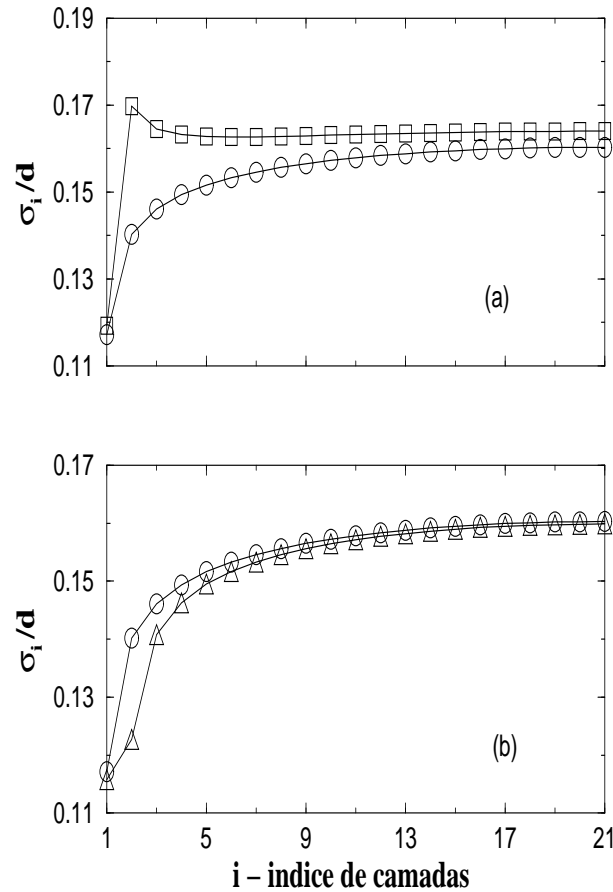


Figura 4.5: Perfil das flutuações esmécticas para um filme com 41 camadas, com $K_S^1 = K_S^N = K$ e $B_S \neq B$. Os valores de K e B são os mesmos da Fig. 1. Aqui $\gamma = 6\gamma_c$. Os valores de B_S são (a) $B_S = 0.1B$ (quadrados), $B_S = B$ (círculos); (b) $B_S = 10B$ (triângulos) $B_S = B$ (círculos).

do filme se comporte como se estivesse praticamente livre. Entretanto, o ordenamento induzido pela tensão superficial têm uma penetração no filme com alcance maior que a redução no ordenamento induzido pelo fraco acoplamento superficial. Devido a este fato, o perfil das flutuações mantém sua concavidade negativa longe da superfície, adquirindo um aspecto não monotônico. No caso em que o vínculo entre as camadas mais externas é maior que o apresentado pelas camadas mais internas, observa-se uma redução na amplitude das flutuações das camadas mais internas do filme. Neste caso, a existência de um forte ancoramento superficial é transmitido mais eficientemente para as camadas mais internas.

4.1.2 Presença de Campo Magnético Externo

Na seção 2.2.2, vimos que na fase esmética-A as moléculas possuem um alinhamento local médio definido por um vetor unitário \mathbf{n} . Variações de \mathbf{n} em torno do eixo z , devido à agitação térmica das moléculas, contribuem para o aumento da amplitude média das flutuações das camadas esméticas. Ainda na seção 2.2.2 vimos que a presença de um campo magnético externo aplicado perpendicularmente ao plano das camadas tende a alinhar os diretores moleculares paralelamente ou perpendicularmente ao eixo z , dependendo da anisotropia diamagnética χ_a do sistema.

Nesta seção apresentaremos novos resultados para o perfil das flutuações de filmes livremente suspensos na fase esmética-A sob condições de contorno simétricas e na ausência de variações das constantes elásticas das camadas superficiais. Consideraremos apenas o caso onde a anisotropia diamagnética é positiva, utilizando o valor típico $\chi_a = 10^{-7}$. Neste caso, o campo magnético externo aumenta o custo energético para variações de \mathbf{n} em torno do eixo z , como mostra as equações 2.11 e 2.13. Ou seja, aqui investigaremos a superposição da ordem superficial imposta pela tensão superficial que reduz as flutuações nas superfícies do filme e a ordem induzida pelo campo magnético externo que acopla com todas as camadas do filme.

Para o cálculo da amplitude das flutuações da i -ésima camada de um filme livremente suspenso na fase esmética-A sob as condições discutidas acima, é conveniente reescrever as equações 2.22 a 2.27 e a equação 2.43

$$\langle u_i^2 \rangle = d^2 \frac{k_B T}{a^2 \gamma_c} \int_{\frac{2\pi a}{L}}^{2\pi} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} (M^{-1})_{i,i} \quad , \quad (4.2)$$

Aqui M é a matriz de interação do sistema, com elementos de matriz dados por

$$M_{1,1} = \left(\frac{d}{a}\right)^2 \left[\left(\frac{\gamma}{\gamma_c}\right) + \left(\frac{H}{H_c}\right)^2 \left(\frac{d}{a}\right) \right] q^2 + \left(\frac{\lambda_c}{a}\right) \left(\frac{d}{a}\right)^3 q^4 + \left(\frac{d}{a}\right) \left(\frac{a}{\lambda_c}\right) \quad (4.3)$$

$$M_{N,N} = M_{1,1} \quad (4.4)$$

$$M_{i,i} = \left(\frac{H}{H_c}\right)^2 \left(\frac{d}{a}\right)^3 q^2 + \left(\frac{\lambda_c}{a}\right) \left(\frac{d}{a}\right)^3 q^4 + \left(\frac{d}{a}\right) \left(\frac{a}{\lambda_c}\right) \quad , i = 2, N - 1 \quad (4.5)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i+1,i} = - \left(\frac{d}{a}\right) \left(\frac{a}{\lambda_c}\right) \quad , i = 1, N - 1 \quad (4.6)$$

Aqui λ_c é o comprimento característico definido na equação 2.6, γ_c é a tensão característica e H_c é um campo característico definido por

$$H_c = \sqrt{\gamma_c/a\chi_a} \quad (4.7)$$

Na figura 4.6, mostramos os resultados obtidos a partir de integração direta da equação 4.2. Na figura 4.6(a) vemos que na ausência de campo magnético e no regime de forte ancoramento superficial ($\gamma > \gamma_c$) o perfil das flutuações apresenta o comportamento observado na figura 4.1, o qual já foi devidamente comentado na ocasião. Quando a tensão superficial é nula, que corresponde a superfícies livres, a presença do campo magnético mantém as flutuações finitas, com as camadas superficiais flutuando com maior amplitude que as camadas mais internas do filme, como mostra a figura 4.6(b). Quando o filme está ancorado por uma forte tensão superficial e sob a ação de um campo magnético externo, o perfil das flutuações tem um comportamento não monotônico em função do índice de camadas, refletindo o cruzamento entre os dois regime com concavidade positiva e negativa das figuras 4.4(a) e 4.4(b). Este comportamento se deve ao fato de que enquanto o campo magnético acopla-se a todas camadas uniformemente, a tensão acopla-se apenas com as camadas superficiais e seus efeitos tornam-se menos importantes para as camadas mais internas do filme. Neste caso o perfil das flutuações apresenta dois pontos de inflexão referente às duas mudanças de sinal da concavidade.

A mudança no comportamento do perfil das flutuações deve interferir diretamente na flutuação quadrática média da ordem esmética σ , definida semelhantemente à equação

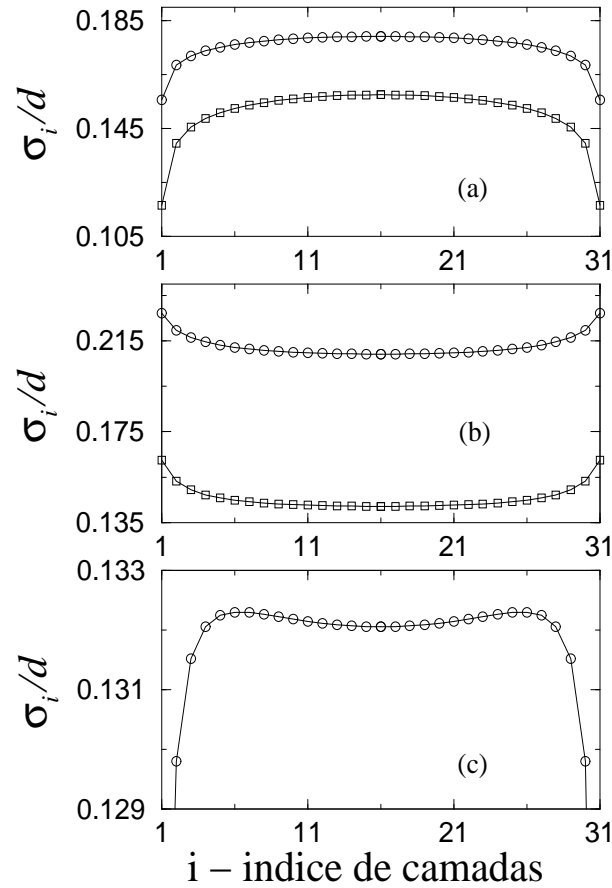


Figura 4.6: Perfil das flutuações esméticas para um filme com 31 camadas. Os valores de K e B são os mesmos da Fig. 1. Os valores utilizados para o campo magnético e para tensão superficial são (a) $H = 0$, $\gamma = 3\gamma_c$ (círculos) e $\gamma = 6\gamma_c$ (quadrados); (b) $H = 2H_0$ (círculos), $H = 3H_0$ e $\gamma = 0$; (c) $H = 3H_0$ e $\gamma = 3\gamma_c$, onde usamos um campo magnético de referência $H_0 = 0.07H_c$.

4.1

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_i^2}{N} \quad (4.8)$$

Na figura 4.7 temos os resultados obtidos para a flutuação média na ordem esmética em função da espessura l do filme, para vários campos magnéticos e mesma tensão superficial ($\gamma > \gamma_c$). Podemos notar que a flutuação média na ordem esmética possui uma dependência não monotônica com a espessura do filme, passando por um máximo numa

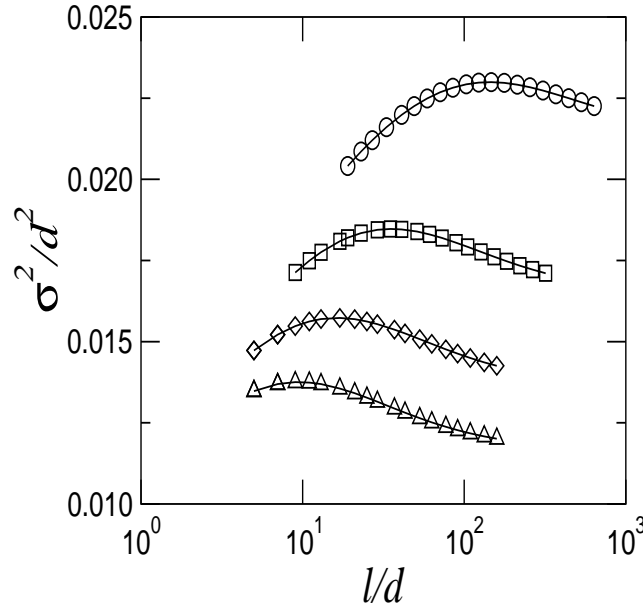


Figura 4.7: Flutuação quadrática média σ^2 na ordem esmética versus a espessura do filme. As constantes de acoplamento são as mesmas utilizadas na Fig. 1. A tensão superficial é $\gamma = 6\gamma_c$. Os valores do campo magnético são $H = H_0$ (círculos), $H = 2H_0$ (quadrados), $H = 3H_0$ (diamantes) e $H = 4H_0$ (triângulos) .

dada espessura característica ξ_H . Para filmes finos, a flutuação média na ordem esmética cresce com a espessura do filme, o que significa que a ordem superficial é maior do que a apresentada no centro do filme. Por outro lado, para filmes suficientemente espessos, a flutuação média na ordem esmética decresce com a espessura do filme. Isto se deve ao fato da ordem superficial não ser transmitida eficientemente às camadas mais internas. Em contraste, há um aumento na ordem das camadas centrais imposto pelo campo magnético externo que reduz as flutuações globais.

A superposição entre a ordem superficial imposta pela tensão superficial e a ordem imposta pelo campo magnético externo resulta na existência de uma espessura característica do filme ξ_H . Abaixo desta espessura característica, a tensão superficial desempenha um papel predominante no ordenamento esmético. Por outro lado, para espessuras maiores que ξ_H , o ordenamento induzido pelo campo predomina. A espessura característica depende tanto da tensão superficial quanto do campo magnético externo aplica-

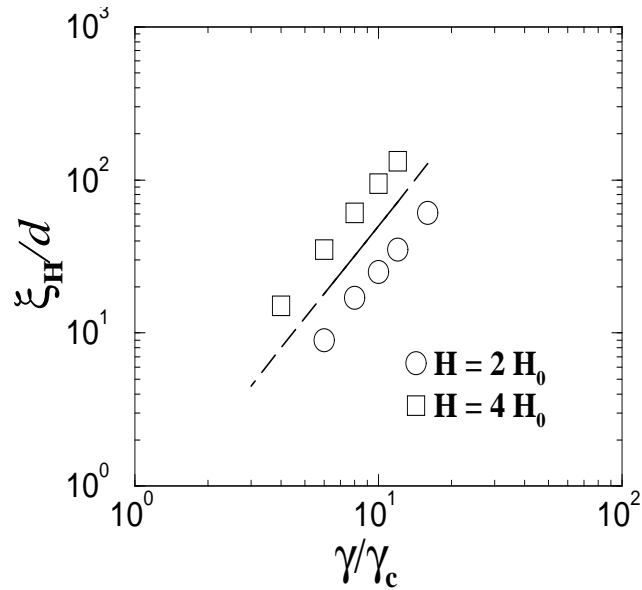


Figura 4.8: Espessura característica ξ_H em função da tensão superficial para valores distintos do campo magnético. As constantes de acoplamento são as mesmas utilizadas na Fig. 1.

do. Na figura 4.8 temos a espessura característica em função da tensão superficial para alguns valores do campo magnético externo. Nela observa-se que, no regime de forte ancoramento $\gamma > \gamma_c$, a espessura característica cresce com a tensão superficial segundo uma lei de potência

$$\xi_H \propto \gamma^2 \quad (4.9)$$

Na figura 4.9 temos a espessura característica em função do campo magnético externo para alguns valores da tensão superficial. Aqui observa-se que a espessura característica desce com o campo magnético aplicado seguindo uma simples lei de potência

$$\xi_H \propto H^{-2} \quad (4.10)$$

Neste caso a espessura característica obedece a seguinte lei de escala

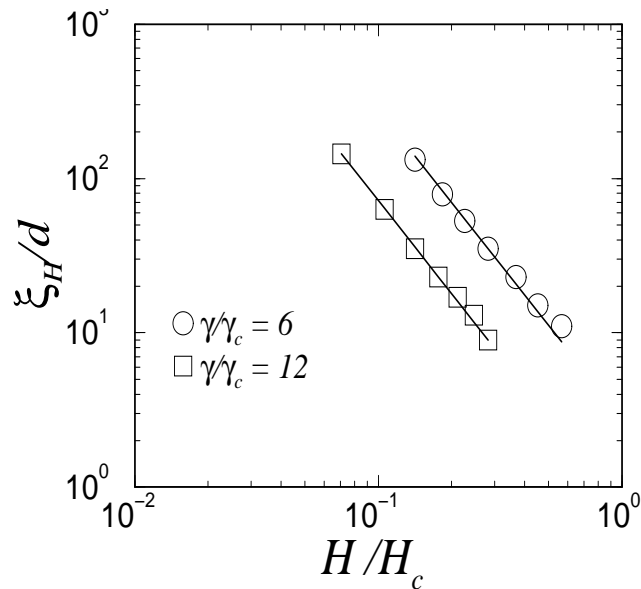


Figura 4.9: Espessura característica ξ_H em função campo magnético para valores distintos da tensão superficial. As constantes de acoplamento são as mesmas utilizadas na Fig. 1.

$$\xi_H \propto \left(\frac{\gamma}{H}\right)^2 \quad (4.11)$$

O valor máximo da flutuação média na ordem esmética também depende da tensão superficial e do campo magnético externo. A figura 4.10 mostra a flutuação quadrática média máxima σ_{max}^2 em função da tensão superficial para alguns valores do campo magnético. Nela vemos que σ_{max}^2 decresce com o aumento da tensão superficial, saturando em um valor finito no limite de um ancoramento superficial muito forte ($\gamma \rightarrow \infty$). Isto se deve novamente ao fato do forte ancoramento não ser eficientemente transmitido às camadas mais internas do filme.

A dependência da flutuação quadrática média máxima σ_{max}^2 com o campo magnético externo é mostrado na figura 4.11 para valores distintos da tensão superficial. No regime de forte ancoramento superficial observa-se que a flutuação quadrática média máxima decai com o campo magnético aplicado.

A existência de simples relações de escala para a espessura característica em função

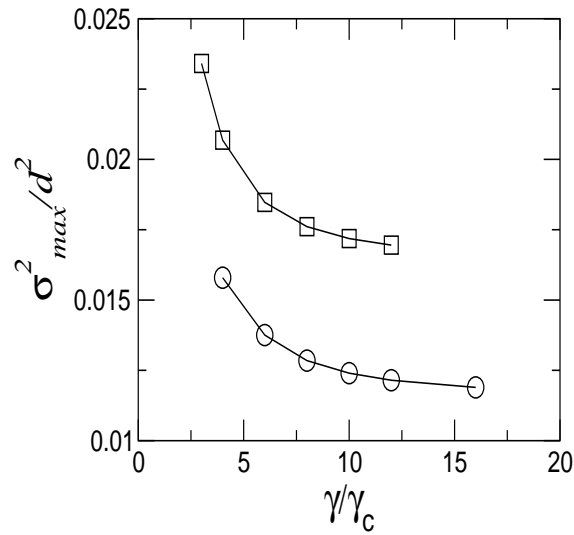


Figura 4.10: Flutuação quadrática média máxima σ_{max}^2 em função da tensão superficial para valores distintos do campo magnético. As constantes de acoplamento são as mesmas utilizadas na Fig. 1.

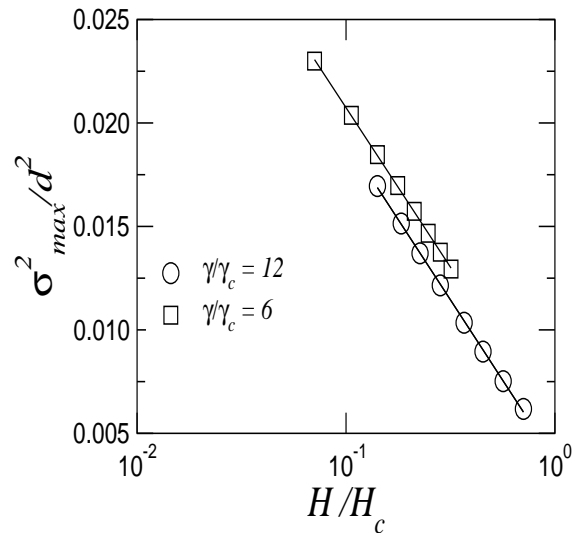


Figura 4.11: Flutuação quadrática média máxima σ_{max}^2 em função do campo magnético para valores distintos da tensão superficial. As constantes de acoplamento são as mesmas utilizadas na Fig. 1.

da tensão superficial e do campo magnético, bem como a simples dependência da flutuação quadrática média máxima em função da tensão superficial e do campo magnético, indica a existência de uma função universal que governa o comportamento da flutuação quadrática

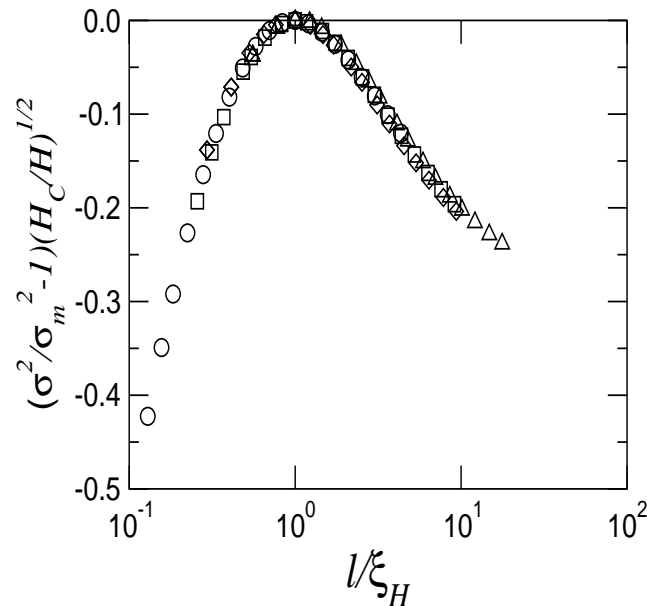


Figura 4.12: Colapso dos dados da Fig. 4.7. A espessura característica ξ_H delimita a região de predominância da ordem induzida na superfície $l \ll \xi_H$ e da ordem induzida pelo campo magnético $l \gg \xi_H$.

média em função da espessura l do filme normalizada pela espessura característica ξ_H . Na figura 4.12 foi empregado um colapso dos dados da figura 4.7. A relação de escala resultante assume a forma universal

$$\frac{\sigma^2}{\sigma_{max}^2} - 1 = \left(\frac{H}{H_c}\right)^{\frac{1}{2}} F\left(\frac{l}{\xi_H}\right) . \quad (4.12)$$

Assim, para $l < \xi_H$ a tensão superficial é o termo dominante e neste regime o filme se comporta como se não houvesse um campo magnético externo. Para $l > \xi_H$, os efeitos do campo magnético são dominantes sobre o ancoramento superficial. Neste caso as flutuações decrescem com a espessura, saturando num valor finito quando $l/\xi_H \rightarrow \infty$.

4.2 Efeito Casimir Térmico

No capítulo 3, foi desenvolvido o formalismo utilizado para o estudo da energia de

interação entre as superfícies de filmes livremente suspensos. Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos a partir da integração direta 3.5, utilizando o método analítico para calcular o determinante da matriz de interação (equações 3.8 a 3.10). A energia de interação entre as superfícies de filmes livremente suspensos na fase esmética-A deve assumir um papel importante em transições de fase, por decair mais lentamente com a espessura do filme que a interação de van der Waals. Consideremos primeiro os resultados na ausência de um campo elétrico (ou magnético).

Na figura 4.13 apresentamos novos resultados numéricos para amplitude da interação induzida por flutuações no limite de filmes muito espessos e comparando-os com a expansão obtida do modelo contínuo dada pela equação 3.50. Ambos os resultados estão em acordo com uma precisão numérica satisfatória. A força de interação é atrativa quando um forte ancoramento superficial ($\gamma > \gamma_c$) ou um fraco ancoramento superficial é imposto em ambas as superfícies do filme. Por outro lado, em filmes sob uma condição de contorno mista ($\gamma_1 > \gamma_c$ e $\gamma_N < \gamma_c$, ou $\gamma_1 < \gamma_c$ e $\gamma_N > \gamma_c$) a força de interação é repulsiva. Este comportamento está correlacionado ao perfil das flutuações, que exhibe um ponto de inflexão quando o filme é sujeito a uma condição de contorno mista. Assim, para filmes livremente suspensos na fase esmética-A, um perfil das flutuações na ordem esmética com uma curvatura positiva ou negativa dá origem a uma interação atrativa de longo alcance entre as superfícies do filme, enquanto um perfil que exhibe um ponto de inflexão resulta numa interação repulsiva de longo alcance entre as superfícies do filme.

Na figura 4.13, a amplitude da interação aparentemente desaparece quando ao menos em uma das superfícies a tensão superficial é igual a tensão superficial característica do sistema. Entretanto como vimos na 3.4 a amplitude de interação não desaparece nestes casos, apenas muda sua dependência com a espessura do filme, decaindo com potências maiores da espessura, dadas pelas equações 3.51, 3.52 e 3.54. A figura 4.14 mostra os resultados numéricos para a amplitude de interação quando em uma das superfícies a tensão superficial é igual a tensão característica. Neste caso a energia de interação decays com l^{-2} . Os resultados numéricos estão em acordo com a expressão 3.52. Neste caso a interação é atrativa quando a superfície do filme está fortemente ancorada ($K_S >$

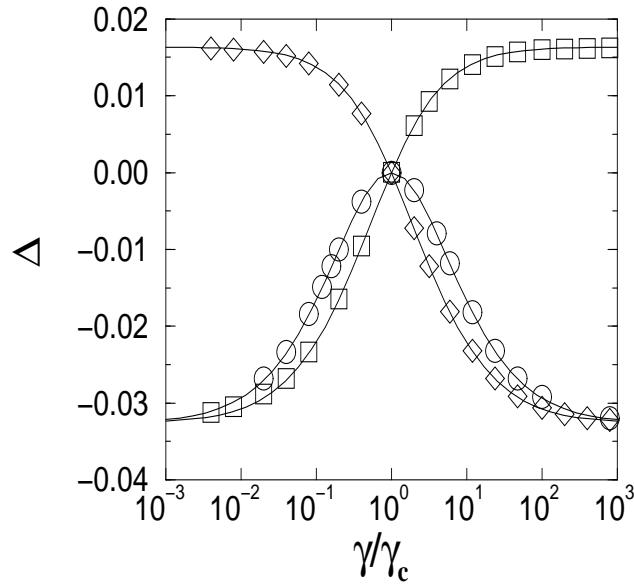


Figura 4.13: Amplitude assintótica Δ da energia de interação induzida por flutuações versus a tensão superficial. As constantes de acoplamento são as mesmas da Fig. 1. Os círculos são os dados obtidos com $\gamma_1 = \gamma_N = \gamma$. As duas condições de contorno mista são consideradas: $\gamma_1 = 0$ e $\gamma_N = \gamma$ (quadrados); $\gamma_1 \rightarrow \infty$ e $\gamma_N = \gamma$ (diamantes). A linha sólida é referente a equação 3.47.

$K/2, \gamma_N > \gamma_c$) ou fracamente ancorada ($K_S < K/2, \gamma_N < \gamma_c$). Sob condições de contorno mista ($K_S < K/2, \gamma_N > \gamma_c$ ou $K_S > K/2, \gamma_N < \gamma_c$) a interação será repulsiva.

No caso em que nas duas superfícies a tensão superficial é igual a tensão superficial característica do sistema, o típico decaimento da energia de interação com a espessura do filme muda de $1/l$ para $1/l^3$, como mostra a figura 4.15. Neste caso a mudança se deve ao fato de que nestas condições o perfil das flutuações é bem suave com a amplitude das flutuações das camadas centrais sendo praticamente uniforme, reduzindo assim a interação entre as superfícies do filme. Além disso a natureza da interação depende agora das constantes elásticas de resistência a ondulações das camadas superficiais. Se as constantes são simétricas ($K_S^1 = K_S^N$) a interação terá uma natureza atrativa. Por outro lado, em condições de contorno mista com $K_S^1 > K/2$ e $K_S^N < K/2$, ou $K_S^1 < K/2$ e $K_S^N > K/2$ a natureza da interação será repulsiva. No caso em que $K_S^1 = K/2$ ou $K_S^N = K/2$ (ou ambos) foi observado numericamente que a energia de interação decai

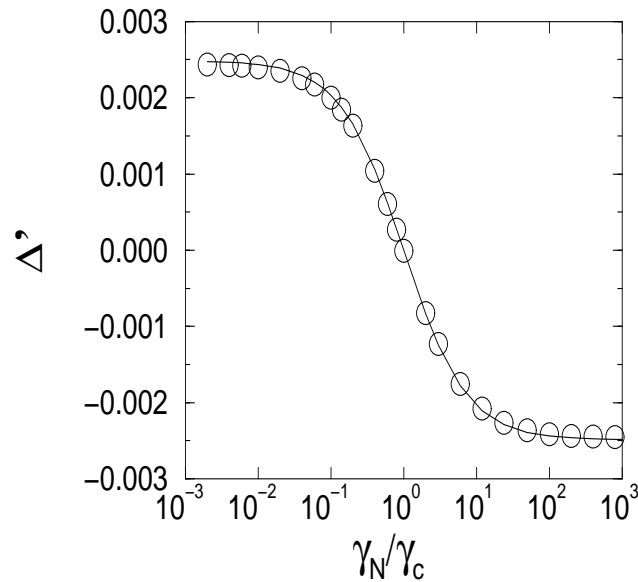


Figura 4.14: Amplitude assintótica Δ' da energia de interação induzida por flutuação versus a tensão superficial. As constantes de acoplamento são as mesmas da Fig. 1. Os resultados obtidos concordam com a expressão 3.52 obtida do modelo contínuo.

mais rapidamente com a espessura do filme. Quando em apenas uma das superfícies a constante efetiva de Frank é igual a $K/2$, o decaimento se dá com $1/l^4$ e quando nas duas superfícies a constante efetiva de Frank é igual a $K/2$ o decaimento se dá com $1/l^5$. Estas mudanças no decaimento da energia de interação referem-se a quão uniforme são as flutuações das camadas do filme. Quanto mais uniforme é o perfil das flutuações mais rápido será o decaimento da energia de interação com a espessura.

Na figura 4.16 são mostrados os efeitos sobre a amplitude da interação da existência de distintos vínculos entre as camadas mais externas e as camadas mais internas do filme. Ao contrário da constante efetiva de Frank, a constante elástica de resistência a variações na distância média entre as camadas superficiais afeta a amplitude assintótica de interação quando $\gamma \neq \gamma_c$. A razão de B_S modificar significativamente a amplitude assintótica de interação deve-se ao fato de esta constante governar como a ordem superficial induzida pela tensão superficial será transmitida para as camadas mais internas do filme. No regime de forte ancoramento superficial, um fraco acoplamento entre as camadas mais externas

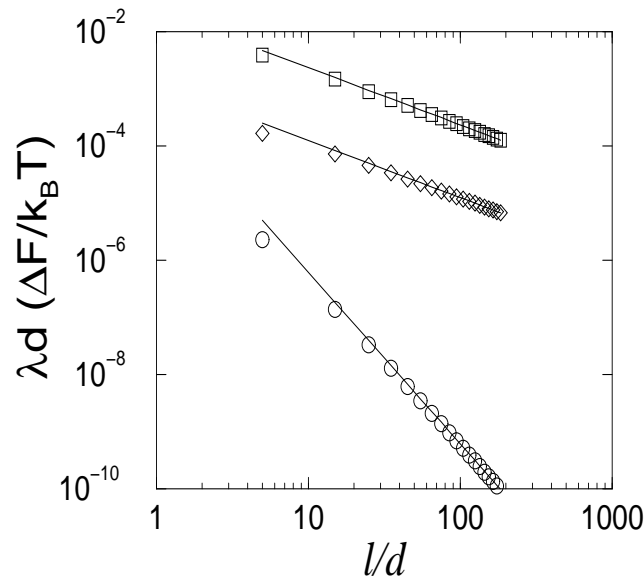


Figura 4.15: Energia de interação induzida por flutuações versus a espessura do filme, para filmes sob condições de contorno simétricas ($\gamma_1 = \gamma_N = \gamma$). As constantes de acoplamento são as mesmas da Fig. 1. Aqui os valores da tensão superficial são: $\gamma = 120 \text{ dyn/cm}$ (quadrados), $\gamma = 3 \text{ dyn/cm}$ (diamantes) e $\gamma = \gamma_c$ (círculos).

do filme transmitirá apenas parcialmente a ordem induzida na superfície às camadas mais internas do filme, que se comportam como num regime de fraco ancoramento superficial.

Na figura 4.16 temos a amplitude assintótica da interação como função da constante elástica B_S para filmes sob condições de contorno simétricas, para algumas tensões superficiais. No regime de fraco ancoramento superficial, o valor absoluto da amplitude assintótica de interação cresce com o decréscimo de B_S , correspondendo a um regime de superfícies livres com a tensão superficial efetiva transmitida ao filme tendendo a zero a medida que B_S diminui. Para o regime de forte ancoramento superficial, o valor absoluto da amplitude assintótica de interação passa por um mínimo a medida que B_S cresce. Este comportamento reflete a passagem de um regime de forte ancoramento superficial para um regime de fraco ancoramento superficial. Entretanto neste caso, a amplitude da interação não chega a se anular, exceto no caso particular em que $\gamma = \gamma_c$.

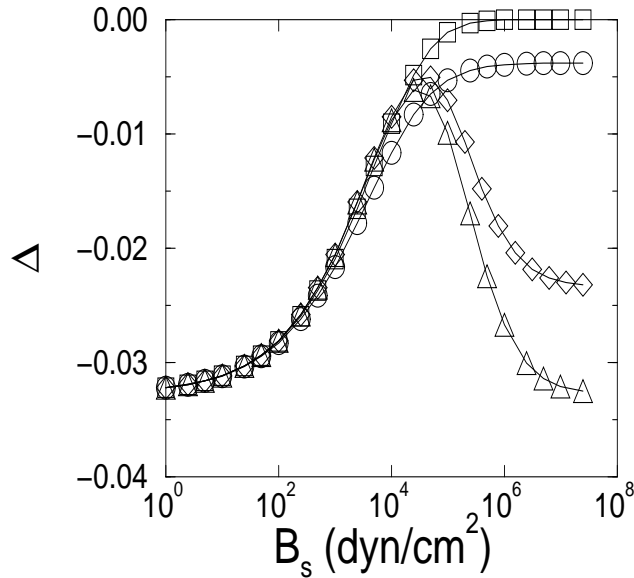


Figura 4.16: Amplitude assintótica Δ da energia de interação induzida por flutuações versus a constante superficial B_s para condições de contorno simétricas. Os valores da tensão superficial : $\gamma = 2 \text{ dyn/cm}$ (círculos), $\gamma = 5 \text{ dyn/cm}$ (quadrados), $\gamma = 120 \text{ dyn/cm}$ (diamantes) e $\gamma = 60000 \text{ dyn/cm}$ (triângulos).

4.2.1 Presença de Campo Externo

No estudo dos efeitos de um campo magnético externo sobre o perfil das flutuações, vimos que a superposição entre a ordem superficial induzida pela tensão superficial e a ordem induzida pelo campo magnético resulta num perfil não monotônico das flutuações em função do índice de camadas. Um comportamento não monotônico também é verificado quando observa-se a flutuação quadrática média na ordem esmética em função da espessura do filme, com um comprimento característico ξ_H delimitando as espessuras nas quais a tensão superficial ou o campo magnético são dominantes. Estes resultados são equivalentes quando um campo elétrico externo é aplicado, bastando realizar a devida mudança da equação 3.55.

Como vimos na seção 3.5, a presença de um campo elétrico modifica a dependência assintótica da energia de interação em função da espessura do filme dada pela equação 3.75. Ou seja, a presença de um campo externo modifica o decaimento assintótico da

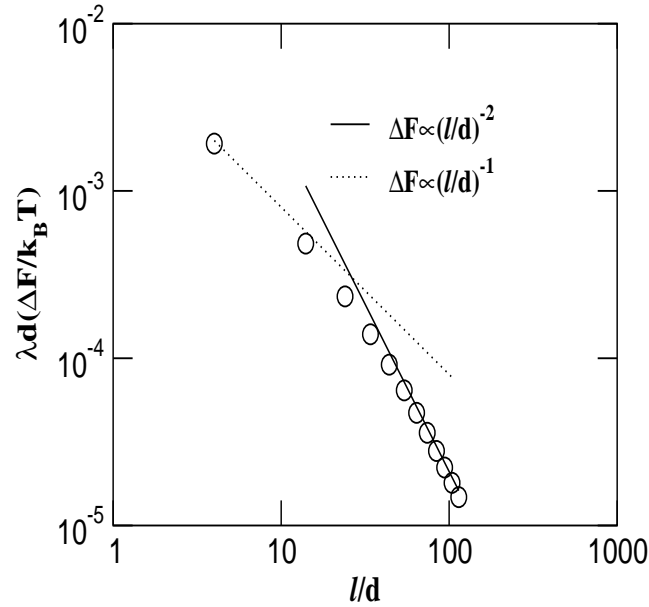


Figura 4.17: Energia de interação induzida por flutuações versus a espessura dos filmes, para filmes sob condições de contorno simétricas ($\gamma_1 = \gamma_N = \gamma$). As constantes de acoplamento são as mesmas da Fig. 1. Aqui os $\epsilon_a = \frac{10}{8\pi}$, $\gamma = 6\gamma_c$ e $E = 0.03E_c$, onde $E_c = \sqrt{\gamma_c/a\epsilon_a}$.

energia da interação com a espessura do filme de $1/l$ para $1/l^2$. Neste caso a força de Casimir têm o mesmo decaimento com a espessura do filme que a interação de van der Waals. Na figura 4.17 temos os resultados obtidos para a energia de interação em função da espessura do filme l para condições de contorno simétricas no regime de forte ancoramento superficial. Estes resultados foram obtidos a partir da integração direta da equação 3.5. Os resultados mostram que há uma mudança no decaimento da energia de interação em função da espessura do filme. Em filme finos a energia de interação decai com $1/l$, demonstrando que neste caso a tensão superficial é o termo dominante. Entretanto para filmes suficientemente espessos verifica-se que a energia de interação passa a decair com $1/l^2$, de acordo com o obtido a partir do modelo contínuo.

Neste capítulo vimos os principais resultados para o perfil das flutuações e para o efeito Casimir térmico em filmes livremente suspensos na fase esmética-A utilizando o formalismo desenvolvido nos capítulos 2 e 3. Vimos ainda que os resultados para o

efeito Casimir obtidos a partir de uma modelagem discreta dos filmes concordam com as expressões assintóticas obtidas a partir do modelo contínuo. No próximo capítulo faremos as últimas conclusões sobre os problemas abordados neste trabalho, fazendo uma breve revisão dos resultados obtidos.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foram estudados como efeitos de superfície e a presença de campos externos modificam as propriedades de filmes livremente suspensos na fase esmética-A. Dentro de uma aproximação integral Gaussiana para o Hamiltoniano de um filme de espessura l , foi desenvolvido o formalismo algébrico necessário para o estudo das flutuações térmicas na ordem esmética e da energia de interação entre as superfícies do filme induzida por flutuações. Em particular, foi investigado como a tensão superficial que age na interface gás/filme e variações nas constantes elásticas das camadas superficiais afetam as flutuações na ordem esmética e a dependência da energia de interação induzida por flutuações com a espessura l do filme. Além disso, foram investigados os efeitos de um campo magnético (elétrico) externo aplicado perpendicularmente ao plano das camadas esméticas em filmes com anisotropia diamagnética (dielétrica) positiva tanto sobre o perfil das flutuações como sobre a energia de interação.

Na ausência de campos externos, os resultados obtidos mostraram que a tensão superficial é quem determina o sinal da concavidade do perfil das flutuações. Para tensões superficiais maiores que a tensão superficial característica, observamos que o perfil das flutuações possui uma concavidade negativa em um filme sob condição de contorno simétrica. Entretanto para tensões superficiais menores que a tensão superficial característica, o perfil das flutuações possui uma concavidade positiva. Verificou-se ainda que quando a tensão superficial é igual a tensão superficial característica o perfil assume um aspecto mais uni-

forme. Desta forma concluímos que a tensão superficial característica delimita os regimes no qual a ordem superficial é maior que a ordem no centro do filme.

Verificamos ainda que variações na constante elástica de resistência a ondulações das camadas superficiais influenciam significativamente o perfil das flutuações quando a tensão superficial é menor ou igual a tensão superficial característica. No caso em que a tensão superficial é igual a tensão superficial característica, observamos que o perfil flutuações é praticamente uniforme quando a constante efetiva de Frank das camadas superficiais é metade da constante efetiva de Frank das camadas mais internas do filme. Por outro lado, em filmes ancorados simetricamente por uma tensão superficial maior que a tensão superficial característica, observamos que variações no acoplamento das camadas mais externas do filme modificam o perfil das flutuações. Em particular, no regime de fraco acoplamento entre as camadas mais externas do filme, o perfil das flutuações apresenta um aspecto não monotônico.

Na presença de um campo externo aplicado perpendicularmente ao plano das camadas esméticas, verificamos que o perfil das flutuações apresenta um aspecto não monotônico, resultante da superposição entre ordenamento superficial induzido por uma forte tensão superficial e o ordenamento induzido por um campo magnético externo. Constatamos ainda a existência de uma espessura característica ξ_H na qual a flutuação quadrática média passa por um valor máximo em função da espessura l do filme. Para $l < \xi_H$, verificamos que a tensão superficial desempenha um papel predominante no ordenamento esmético, com a flutuação quadrática média crescendo com a espessura do filme. Entretanto para $l > \xi_H$, observamos que o ordenamento induzido pelo campo externo predomina, com a flutuação quadrática média na ordem esmética decrescendo com a espessura do filme. Vimos também que tanto a espessura característica como a flutuação quadrática média máxima na ordem esmética possuem dependências simples com a tensão superficial e com o campo externo. Com isso, mostramos que a flutuação quadrática média pode ser representada numa forma universal para vários valores do campo externo quando a espessura do filme é normalizada pela espessura característica.

Mostramos também que a dependência da energia de interação induzida por flu-

tuações com a espessura do filme está diretamente correlacionada com o aspecto do perfil das flutuações. Em filmes sob uma condição de contorno simétrica no regime de ancoramento forte ou fraco, o perfil das flutuações possui uma concavidade bem definida, com a energia de interação possuindo uma natureza atrativa e decaindo com $1/l$. Em filmes sob uma condição contorno mista, observamos que a natureza da interação é repulsiva e está diretamente correlacionada com a existência de um ponto de inflexão no perfil das flutuações. De acordo com a teoria para o fenômeno de umedecimento (wetting theory), interação repulsiva favorece a formação da fase esmética-A (complete wetting) em todo material, enquanto uma interação atrativa favorece uma formação da fase esmética-A camada-a-camada (layer-by-layer wetting).

Verificamos ainda que o típico decaimento da energia de interação com $1/l$ muda para $1/l^2$ quando em uma das superfícies a tensão superficial é igual a tensão superficial característica. Observamos também que, quando a tensão superficial é igual à tensão superficial característica nas duas superfícies do filme, a energia de interação decai com $1/l^3$, devido ao perfil das flutuações ser praticamente uniforme. Nestes casos em que a energia de interação decai com $1/l^2$ ou $1/l^3$, verificamos que a natureza e a amplitude de interação dependem da constante efetiva de Frank das camadas superficiais. Mostramos ainda que no regime de forte ancoramento superficial, a amplitude assintótica de interação depende da constante de acoplamento entre as camadas mais externas do filme.

Como a presença de um campo externo modifica a forma do perfil das flutuações em filmes sob forte ancoramento superficial, obtivemos, a partir do modelo contínuo, que dependência assintótica da energia de interação com a espessura do filme muda de $1/l$ para $1/l^2$, com a natureza da interação sendo sempre atrativa. Entretanto mostramos a partir dos resultados obtidos com um modelo discreto, que existe uma espessura característica que delimita onde dependência da energia de interação com a espessura muda de $1/l$ para $1/l^2$.

Com isso concluímos que a dependência da energia de interação induzida por flutuações com a espessura de filmes livremente suspensos está diretamente correlacionada com a forma do perfil das flutuações. Concluímos ainda que os resultados obtidos ajudam

na compreensão das transições de fase que envolvem a fase esmética-A, uma vez que as flutuações na ordem esmética e forças de longo alcance desempenham um papel fundamental nestes fenômenos. Os resultados contidos neste trabalho foram publicados em dois artigos que seguem anexo.

Os resultados obtidos neste trabalhos podem ser estendidos a partir de um modelo microscópico para as camadas esméticas, que permitirá investigar como a força de Casimir depende da temperatura e entender o seu papel nas transições de fase. Nossos próximos objetivos são estudar a transição esmético-nemático a partir de uma teoria de campo médio, que permite estudar como as constantes elásticas de filmes livremente suspensos dependem da temperatura, e investigar como a rigidez das moléculas termotrópicas afetam as transições de fase em filmes livremente suspensos.

Referências Bibliográficas

- [1] H. B. Casimir, Proc. K. Ned. Akad. Wet. **51**, 793 (1948).
- [2] F. Reinitzer, Monatsch Chem. **9**, 421 (1888).
- [3] O. Lehmann, Z. Physikal. Chem. **4**, 462 (1889).
- [4] S. Singh, Phys. Rep. **324**, 107 (2000).
- [5] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992.
- [6] P. G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [7] C. Bahr , Int. J. Mod. Phys. B **8**, 3051 (1994).
- [8] R. Geer, C. C. Huang, R. Pindak e J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **63**, 540 (1989).
- [9] R. Geer, T. Stoebe, C. C. Huang, Phys. Rev. B **45**, 13055 (1992).
- [10] C. C. Huang, I. M. Jiang, A. J. Jin, T. Stoebe, R. Geer e C. Dasgupta , Phys. Rev. E **47**, 2938 (1993).
- [11] C. Y. Chao, C. R.Lo, P. J. Wu, T. C. Pan, M. Veum, C. C. Huang, V. Surendranath e J. T. Ho, Phys. Rev. Lett. **88**, 088507 (2002).
- [12] D. Schlauf, C. Bahr, M. Glogarová, M. Kaspar e V. Hamplová, Phys. Rev. E **59**, 6188 (1999).
- [13] P. S. Pershan, Phys. Today **35** n. 5, 34 (1982).

- [14] E. T. Samulski, Phys. Today **35** n. 5 , 40 (1982).
- [15] N. March e M. Tosi, Polymers, Liquid Crystals and Low Dimensions Solids, Plenum Press, New York (1984).
- [16] G. Friedel, Ann. Phys. **18**, 273 (1922).
- [17] W. H. de Jeu, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials, Gordon and Breach, New York (1980).
- [18] M. I. Boamfa, M. W. Kim, J. C. Maan e Th. Rasing, Nature **421**, 149 (2003).
- [19] E. C. R. Friedel, Acad. Sci., Paris **180**, 269 (1925).
- [20] D. Vorlander, Ber. **62**, 2831 (1929).
- [21] J. M. Kosterlitz e D. G. Thouless, J. Phys. **6**, 1181 (1973).
- [22] B. I. Halperin e D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **41**, 121 (1978).
- [23] A. J. Leadbetter, J. C. Frost e M. A. Mazid, J. Phys. Lett. **40**, 25 (1979).
- [24] M. Cheng, J. T. Ho, S. W. Hui e R. Pindak, Phys. Rev. Lett. **59**, 1112 (1987).
- [25] R. Pindak, D. E. Moncton, S. C. Davey e J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **46**, 1135 (1981).
- [26] P. Mach, C. C. Huang, T. Stoebe, E. D. Wedell, T. Nguyen, W. H. de Jeu, F. Guittard, J. Naciri, R. Shashidhar, N. Clark, I. M. Jiang, F. J. Kao, H. Liu e H. Nohira, Langmuir **14**, 4330 (1998).
- [27] R. Jaquet e F. Schneider, Phys. Rev. E **67**, 021707 (2003).
- [28] P. Pieranski, L. Beliard, J. -Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J. -P. Fénerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier e I. Kraus, Physica A **194**, 364 (1993).

- [29] T Stoebe, P. Mach e C. C. Huang, Phys. Rev. E **49**, 3587 (1994).
- [30] T Stoebe, P. Mach, S. Grantz e C. C. Huang, Phys. Rev. E **53**, 1662 (1996).
- [31] W. L. MacMillan, Phys. Rev. A **4**, 1238 (1971).
- [32] G. Nounesis, K. I. Blum, M. J. Young, C. W. Garland e R. J. Birgeneau, Phys. Rev. E **47**, 1910 (1993).
- [33] C. W. Garland e G. Nounesis, Phys. Rev. E **49**, 2964 (1994), bem como as referências nele contidas.
- [34] G. A. Oweimreen, J. Phys. Chem. **105**, 8417 (2001).
- [35] A. Yethiraj, R. Mukhopadhyay e J. Bechhoefer, Phys. Rev. E **65**, 021702 (2002).
- [36] B. I. Halperin, T. C. Lubensky, S. K. Ma, Phys. Rev. Lett. **32**, 292 (1974).
- [37] A. Primak, M. Fisch e S. Kumar, Phys. Rev. Lett. **88**, 035701 (2002).
- [38] R. Mukhopadhyay, A. Yethiraj e J. Bechhoefer, Phys. Rev. Lett. **65**, 4796 (1999).
- [39] I. Lelidis, Phys. Rev. Lett. **86**, 1267 (2001).
- [40] A. M. Somoza, L. Mederos e D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **52**, 5017(1995).
- [41] Z. Pawlowska, G. F. Kventsel e T. J. Sluckin, Phys. Rev. A **36**, 992 (1987).
- [42] R. Lucht, P. Marczuk, C. Bahr e G. H. Findenegg, Phys. Rev. E **63**, 041704 (2001).
- [43] P. K. Mukherjee e S. J. Rzoska, Phys. Rev. E **65**, 051705 (2002).
- [44] H. R. Brand, P. K. Mukherjee e H. Pleiner, Phys. Rev. E **63** 061708 (2001).
- [45] B. M. Ocko, A. Braslau, P. S. Pershan, J. A. Nielsen e M. Deutsch, Phys. Rev. Lett. **57** 94 (1986).
- [46] R. Lucht e C. Bahr, Phys. Rev. Lett. **78**, 3487 (1997).

-
- [47] T. Moses, Phys. Rev. E **64**, 010702 (2001).
- [48] T. Stoebe, P. Mach e C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **73**, 1384 (1994).
- [49] S. Pankratz, P. M. Johnson, R. Holyst e C. C. Huang, Phys. Rev. E **60**, 2456 (1999).
- [50] T. Kranjc e S. Žumer, J. Chem. Phys. **105**, 5242 (1996).
- [51] P. M. Johnson, P. Mach, E. D. Wedell, F. Lintgen, M. Neuberte e C. C. Huang, Phys. Rev. E **55**, 4386 (1996).
- [52] L. V. Mirantsev, Phys. Lett. A **205** 412 (1995).
- [53] E. I. Demikhov, V. K. Dolganov e K. P. Meletov, Phys. Rev. E **52** 1285 (1981).
- [54] Y. Martínez-Ratón, A. M. Somoza, L. Mederos e D. E. Sullivan, Phys. Rev. E **55**, 2030 (1997).
- [55] E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord, W. H. de Jeu, Physica B **248**, 191 (1998).
- [56] F. Picano, P. Oswald e E. Kats, Phys. Rev. E **63**, 021705 (2001).
- [57] L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **55**, 4816 (1997).
- [58] R. Geer, T. Stoebe e C. C. Huang, Phys. Rev. E **48**, 408 (1993).
- [59] A. J. Jin, M. Veum, T. Stoebe, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, V. Surendranath e C. C. Huang, Phys. Rev. E **53**, 3639 (1996).
- [60] H. Li, M. Paczuski, M. Kardar e K. Huang Phys. Rev. B **44**, 8274 (1991).
- [61] T. Stoebe, R. Geer, C. C. Huang e J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. **49**, 337 (1982).
- [62] C. Y. Chao, C. F. Chou, J. T. Ho, S. W. Hui, A. Jim e C. C. Huang, Phys. Rev. Lett. **77**, 2750 (1996).

- [63] B. D. Swanson, H. Stragier, D. J. Tweet e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **62**, 909 (1989).
- [64] M. Benzekri, T. Claverie, J. P. Marcerou e J. C. Rouillon, Phys. Rev. Lett. **68**, 2480 (1999).
- [65] R. Holyst, D. J. Tweet e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **65**, 2153 (1990).
- [66] R. Holyst, Phys. Rev. E **44**, 2153 (1991).
- [67] L. V. Mirantsev, Phys. Solid State **41**, 1729 (1999).
- [68] L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E **62**, 647 (2000).
- [69] L. V. Mirantsev, Liq. Cryst. **20**, 417 (1996).
- [70] J. W. Emsley, J. E. Long, G. R. Luckhurst e P. Pedrielle, Phys. Rev. E **60**, 1831 (1999).
- [71] J. W. Emsley, G. R. Luckhurst e P. Pedrielle, Chem. Phys. Lett. **320**, 255 (2000).
- [72] I. Lelidis e G. Durand, Phys. Rev. Lett. **73**, 672 (1994).
- [73] I. Lelidis e G. Durand, Phys. Rev. E **48**, 3822 (1993).
- [74] I. Lelidis, M. Nobili e G. Durand, Phys. Rev. E **48**, 3818 (1993).
- [75] ver, por exemplo, J. March, Advanced Organic Chemistry, Reactions Mechanisms and Structure, Fourth Edition (Wiley -Interscience, New York, 1992).
- [76] ver, por exemplo, L. D. Landau e E. M. Lifshitz, Statistical Physics, Course of Theoretical Physics, Vol. 5 (Pergamon, Oxford, 1980), p. 434.
- [77] D. J. Tweet, R. Holyst, B. D. Swanson, H. Stragier e L. B. Sorenson Phys. Rev. Lett. **65**, 2157 (1990).
- [78] E. A. L. Mol, J. D. Shindler, A. N. Shalaginov e W. H. de Jeu, Phys. Rev. E **54**, 536 (1996).

- [79] I. W. Stewart, Phys. Rev. E **58**, 5926 (1998).
- [80] I. W. Stewart, Phys. Rev. E **60**, 1888 (1999).
- [81] A. Fera, B. I. Ostrovskii, D. Sentenac, I. Samoilenko e W. H. de Jeu, Phys. rev. E **60**, R5033 (1999).
- [82] A. Fera, I. P. Dolbnya, R. Opitz, B. I. Ostrovskii e W. H. de Jeu, Phys. rev. E **60**, 020601 (2001).
- [83] A. Poniewierski e R. Holyst, Phys. Rev. B **47**, 9840 (1993).
- [84] S. K. Lamoreaux, Am. J. Phys. **67**, 850 (1999).
- [85] E. Eisenriegler e U. Ritschel, Phys. Rev. B **51**, 13717 (1995).
- [86] H. P. Büchler, H. G. Katzgraber e G. Blatter, Physica C **232**, 402 (2000).
- [87] E. H. Brandt, R. G. Mints e I. B. Snapiro, Phys. Rev. B **55**, 8466 (1997).
- [88] H. Li e M. Kardar, Phys. Rev. Lett. **67**, 3275 (1991).
- [89] A. Adjari, L. Peliti e J. Prost, Phys. Rev. Lett. **66**, 1481 (1991).
- [90] A. Larraza, Am. J. Phys. **67**, 1028 (1999).
- [91] A. Larraza e B. Denardo, Phys. Lett. A **248**, 151 (1998).
- [92] J. H. Cooke, Am. J. Phys. **66**, 569 (1998).
- [93] P. Ziherl, F. K. P. Haddadan, R. Podgornik e S. Žumer, Phys. Rev. E **61**, 5361 (2000)
- [94] F. K. P. Haddadan, D. W. Allender e Žumer **64**, 061701 (2001).
- [95] A. Adjari, B. Duplantier, D. Hone, L. Peliti e J. Prost, **48**, 6054 (1993).
- [96] L. V. Mikheev, Zh. Eksp. Teor. **96**, 632 (1989) [Sov. Phys. JETP **69**, 358 (1989)].

-
- [97] M. L. Lyra, M. Kardar e N. F. Svaiter, Phys. Rev. E **47**, 3456 (1993);
- [98] B. Swanson e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. **75**, 3293 (1995).
- [99] D. Deutsch e P. Candelas, Phys. Rev. D **20**, 3063 (1979).
- [100] G.A. Korn and T.M. Korn, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*, (McGraw-Hill, New York,1968).
- [101] A. A. Chernov e L. V. Mikheev, Dok. Akad. Nauk SSSR **297**, 349 (1987) [Sov. Phys. Dokl. **32**, 906 (1987)].
- [102] D. Roux, Physica A **172**, 242 (1991) e as referências nele contidas.
- [103] C. Y. Young, R. Pindak, N. A. Clark e R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **40**, 773 (1978).
- [104] C. Rosenblatt, R. Pindak, N. A. Clark e R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. **42**, 1220 (1979).
- [105] M. L. Lyra, Phys. Rev. B **47**, 2501 (1993).