

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA - MESTRADO
DÉBORA CRISTINA SILVA DE MELO

Efeitos de Campo Elétrico em Sistemas
Líquido-Cristalinos Envolvendo a Fase
Esmética-*C*

DÉBORA CRISTINA SILVA DE MELO

Efeitos de Campo Elétrico em Sistemas Líquido-Cristalinos Envolvendo a Fase Esmética-*C*

Dissertação apresentada no Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como requisito
necessário para a obtenção do título de Mestre em
Física.

Orientador:

Prof. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Co-orientadora:

Maria Socorro Seixas Pereira

Maceió - 2021

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

M528e Melo, Débora Cristina Silva de.

Efeitos de campo elétrico em sistemas líquido-cristalinos envolvendo a fase esmética-C / Débora Cristina Silva de Melo. – 2021.
99 f. : il. color.

Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.

Coorientadora: Maria Socorro Seixas Pereira.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 76-82.

Apêndices: f. 83-99.

1. Cristais líquidos. 2. Transição de fase. 3. Fases esméticas. 4. Campos elétricos. I. Título.

CDU: 544.252



PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“Efeitos de campo elétrico em sistemas líquido-cristalinos
envolvendo a fase esmética-C”**

por

Débora Cristina Silva de Melo

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Iram Marcelo Gléria, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Askery Alexandre Canabarro Barbosa da Silva, do Campus Arapiraca da Universidade Federal de Alagoas, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 08 de outubro de 2021.

Italo Marcos Nunes de Oliveira

Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maria Socorro Seixas Pereira

Prof^a. Dr^a. Maria Socorro Seixas Pereira

Iram Marcelo Gléria

Prof. Dr. Iram Marcelo Gléria

Prof. Dr. Askery Alexandre Canabarro Barbosa da Silva

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a mim mesma. Pois, fui capaz de finalizar este trabalho e pesquisa em meio a tantos contratempos.

Segundamente, agradeço demais ao meu amigo, namorado e agora oficialmente meu marido, que tanto me apoiou, sempre me divertiu no ambiente universitário, e que sempre esteve do meu lado, inclusive para corrigir os erros deste longo trabalho (Te amo muito, paixão!).

Agradeço à Socorro, minha poderosa chefinha, por ter tido uma conversa comigo que jamais esquecerei. Conversa essa, que me fez retomar a vontade de finalizar o mestrado. Help, te levarei para sempre dentro do meu coração!

Agradeço à música, à dança. Agradeço ao amor, à amizade. Agradeço à minhas bixinhas, Maya e Mel. Agradeço à minha família. Agradeço a cada sentimento bom que surge, a cada pessoa boa que esteve e está presente. Agradeço, pois é o que me faz não morrer.

Agradeço ao Italo, meu poderoso chefão. Uma pessoa que hoje em dia é mais amigo do que chefe, e que também levarei pra sempre dentro do meu coração.

Por fim, agradeço as agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEAL e INCT-FCx.

Aqui me despeço da física. Por um momento ou para sempre? Essa questão o tempo é quem vai dizer. Agradeço a todos que participaram da minha jornada até aqui. A partir de agora, tentarei me descobrir.

“Searching for meaning, but are we all lost stars, trying to light up the dark?

Who are we? Just a speck of dust within the galaxy? Don't you dare let our best memories bring you sorrow (...) Turn the page. Maybe we'll find a brand new ending, where we're dancing in our tears.”

*Adam Levine, **Lost Stars***

"Por quê?"

A pergunta começou como uma centelha em seu peito e cresceu com o fogo que só a curiosidade de um garoto pode acender. Por que o céu é tão grande? Por que sou tão pequeno? Por que a água chega mansa à margem, só para se afastar de novo? Por que a lua muda de forma? Por que as conchas guardam o som do mar? Por quê? Por quê? Por quê?"

*Clare Vanderpool, **Em Algum Lugar nas Estrelas***

Resumo

No presente trabalho, investigamos as transições de fase em sistemas líquido-cristalinos que envolvem a fase esmética- C sob efeito de um campo elétrico externo. Inicialmente, foi realizada uma revisão do modelo teórico de Maier-Saupe, que descreve a transição nemática-isotrópica, onde determinamos o comportamento do parâmetro de ordem, que vai à zero de forma abrupta na temperatura de transição. Em seguida, abordamos o modelo de McMillan, que é uma extensão do modelo de Maier-Saupe, incluindo a transição esmética- A -nemática em nosso estudo. Com este modelo, determinamos o comportamento dos parâmetros de ordem em função da temperatura e reproduzimos o diagrama de fases. Além desses dois conhecidos modelos, incluímos no trabalho uma breve revisão do modelo desenvolvido por Govind e Madhusudana, que descreve a transição de fase esmética- C -esmética- A . Este modelo nos motivou a estudar mais a fundo a fase esmética- C , o que nos fez propor um novo modelo teórico sobre a fase líquido cristalina em questão. Com o nosso modelo foi possível determinar as propriedades do sistema, o que nos possibilitou uma análise e descrição mais completa das transições de fase que envolvem a fase esmética- C , além de utilizar uma quantidade menor de parâmetros descritivos do modelo. Por fim, analisamos o efeito de um campo elétrico externo nas transições de fase que envolvem a fase Sm- C , estudando as alterações nas propriedades termodinâmicas e estatísticas do sistema sob tal efeito.

Palavras-chave: 1. Cristais líquidos. 2. Transição de fase. 3. Fase esmética. 4. Campo elétrico.

Abstract

In the present work, we investigate the phase transitions in liquid-crystalline systems involving the smectic- C phase under the effect of an external electric field. Initially, a review of the theoretical model of Maier-Saupe, which describes the nematic-isotropic phase transition was performed, where we determine the behavior of the order parameter, which abruptly goes to zero at the transition temperature. We then approach the McMillan model, which is an extension of the Maier-Saupe model, including the smectic- A -nematic transition in our study. With this model we determine the behavior of the order parameters as a function of temperature and reproduce the phases diagrams. In addition, to these two well-known models, we have included in the work a brief review of the model developed by Govind and Madhusudana, which describes the smectic- C -smectic- A phase transition. This model motivated us to further study the smectic- C phase, which made us propose a new theoretical model on the liquid crystalline phase in question. With our model, it was possible to determine the properties of the system, which allowed us a more complete analysis and description of the phase transitions involving the smectic- C phase, in addition to using a smaller amount of descriptive model parameters. Finally, we analyze the effect of an external electric field on phase transitions involving the Sm- C phase, studying the changes in the thermodynamic and statistical properties of the system under such effect.

Keywords: 1. Liquid crystals. 2. Phase Transitions. 3. Smectic phase. 4. Electric field.

SUMÁRIO

1	Introdução aos Cristais Líquidos	10
1.1	Histórico	11
1.2	Aplicações Tecnológicas	12
1.3	Apresentação Geral do Trabalho	13
2	Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos	15
2.1	Estrutura Molecular e Classificação Básica dos Cristais Líquidos	15
2.2	Compostos Líquido-Cristalinos	17
2.3	Fases Líquido-Cristalinas	19
2.3.1	Fase Nemática	19
2.3.2	Fase Esmética	20
2.4	Transições de Fase em Sistemas Líquido-Cristalinos	24
2.4.1	Parâmetros de Ordem	24
2.4.2	Transição de Fase Nemática-Líquido Isotrópico	25
2.4.3	Transição de Fase Nemática-Esmética- <i>A</i>	25
2.4.4	Transição de Fase Esmética- <i>A</i> -Líquido Isotrópico	26
2.4.5	Transição de Fase Esmética- <i>C</i> -Esmética- <i>A</i>	26
3	Teoria Molecular para Transições de Fase em Sistemas Líquido-Cristalinos	27
3.1	Teoria de Maier-Saupe	27
3.2	Modelo de McMillan	33
3.3	Modelo de Govind-Madhusudana	41
3.3.1	Origem dipolar da inclinação	41
3.3.2	Teoria de Campo Médio	43
3.3.3	Contribuição de Volume Excluído	44
3.3.4	Energia Livre de Helmholtz e os Parâmetros de Ordem	45
4	Modelo Teórico para a Transição de Fase N-Sm-<i>A</i>-Sm-<i>C</i> em Sistemas Calamíticos	47
4.1	Nosso Modelo e Formalismo	48
4.2	Resultados	53

5	Efeitos de Campo Elétrico nas Transições de Fase N-Sm-A-Sm-C	59
5.1	Nosso Modelo e Formalismo	60
5.2	Resultados - Polarizabilidade Negativa ($\Delta\alpha_p^* < 0$)	64
5.3	Resultados - Polarizabilidade Positiva ($\Delta\alpha_p^* > 0$)	69
6	Considerações Finais e Perspectivas	73

Apêndice

A Efeitos de Superfície e de Tamanho Finito nas Transições de Fase N-Sm-A-Sm-C em Filmes Livrementemente Suspensos

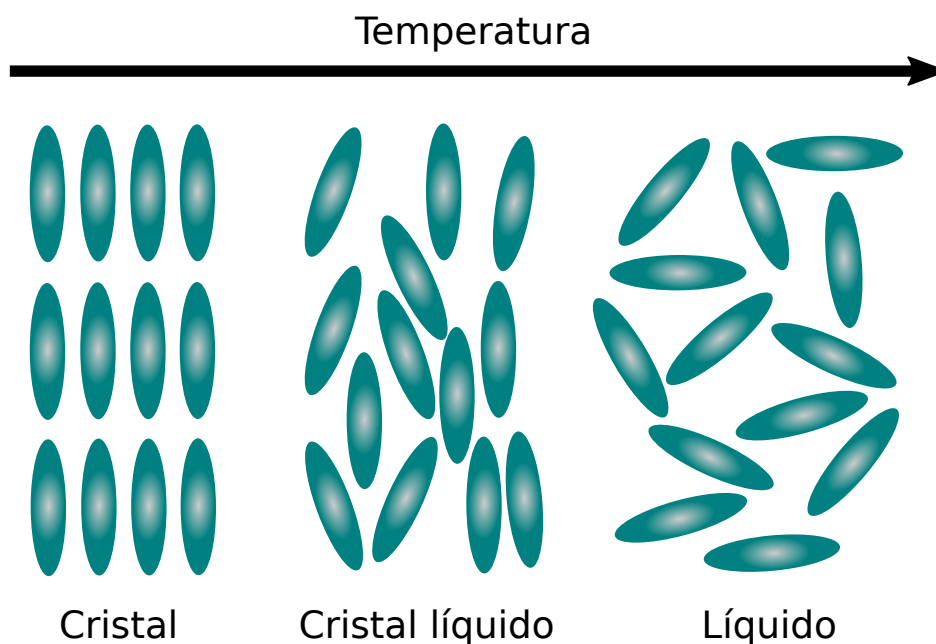
B Efeitos de Campo Elétrico nas Transições de Fase N-Sm-A-Sm-C

1

Introdução aos Cristais Líquidos

No dia a dia é muito comum afirmar que há apenas três estados físicos da matéria: sólido, líquido e gasoso. Entretanto, muitos compostos orgânicos apresentam propriedades diferentes, o que nos fez perceber a existência de novas fases da matéria. Essas novas fases são conhecidas como cristais líquidos, uma vez que apresentam propriedades mecânicas, óticas e estruturais intermediárias entre as fases líquida isotrópica e sólida cristalina.

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



Fonte: Autora, 2021.

De fato, essas mesofases (do grego *mesos morphe*: entre fases) [1], apresentam um grau de ordenamento intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos. Além disso, compostos que apresentam fases líquido-cristalinas apresentam a fluidez característica dos líquidos isotrópicos e propriedades semelhantes a dos sólidos cristalinos, como a

anisotropia na resposta mecânica.

O grau de ordenamento orientacional e posicional é o que classifica as diferentes fases líquido-cristalinas. Estes diferentes tipos de organizações moleculares podem ser obtidos a partir da variação da temperatura em substâncias orgânicas, e/ou por meio de variações na concentração de misturas formadas por compostos anfífilos em solventes polares ou apolares. A Figura 1.1 mostra uma representação esquemática do surgimento de uma fase líquido-cristalina a partir da variação da temperatura.

Ao contrário de outras fases da matéria, as fases líquido-cristalinas respondem com mudanças estruturais significativas a aplicação de um campo externo, ainda que fraco. Diferentes partes das moléculas respondem de formas distintas à presença de um campo externo. Essa anisotropia se manifesta em várias propriedades físicas dos cristais líquidos.

1.1 Histórico

As primeiras observações e descoberta do comportamento líquido-cristalino foram feitas em 1888 pelo físico O. Lehmann e pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer. Reinitzer estudou diferentes derivados do colesterol e aquecendo as amostras notou um comportamento peculiar: a substância apresentava dois pontos de fusão [2, 3]. Ele observou que, ao aumentar a temperatura de uma amostra sólida deste composto, ocorria uma transição para um líquido turvo e viscoso, seguida por outra transição para um líquido transparente e menos viscoso. Reinitzer então enviou algumas amostras para Lehmann [4], que realizou um estudo mais profundo do composto. Lehmann é o responsável pela designação de *cristal líquido* para as fases observadas. A possibilidade de que um único composto poderia dar origem a mais de uma fase líquido-cristalina surgiu do físico alemão Daniel Vorländer [5, 6] em 1907, que mostrou que compostos formados por moléculas em formato de bastão tinham maior probabilidade de apresentar mesofases líquido-cristalinas.

Em 1922, o francês Georges Friedel [7] descreveu as diferentes fases líquido-cristalinas em seu trabalho, sendo o responsável pela classificação das mesofases líquido-cristalinas em: nemática, colestérica e esméctica. Foram identificadas três fases nemáticas, sendo duas uniaxiais e uma biaxial, onde é considerada a simetria da molécula. A fase colestérica possui, basicamente, uma estrutura de planos nemáticos superpostos. A origem desse nome se deve a maior parte das substâncias derivadas do colesterol apresentarem essa fase

líquido-cristalina. Também é possível encontrar referências a esta fase com a nomenclatura *fase nemática quiral*. Já a fase esmética, se caracteriza por sua estrutura em camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento bem definido. Devido a grande variedade de organizações moleculares no interior das camadas esméticas, é possível verificar a existência de uma diversidade de sub-fases esméticas. Assim, há várias fases esméticas que diferem umas das outras pelo ordenamento molecular médio no interior das camadas. A primeira classificação das diferentes fases esméticas foi realizada por D. Vorlander, em 1929. As três fases esméticas mais conhecidas são: fase esmética-A, fase esmética-C e fase hexática-B. Neste trabalho será realizada uma discussão apenas sobre a fase esmética-A e esmética-C.

1.2 Aplicações Tecnológicas

O estudo dos cristais líquidos nos últimos anos cresceu enormemente, se tornando uma área de pesquisa de grande interesse. Este tipo de material possui importantes aplicações tecnológicas baseadas em suas propriedades óticas. Estas aplicações tecnológicas são comuns em nosso dia-a-dia: rádios, relógios, computadores, calculadoras, telefones celulares, termômetros. Por outro lado, produtos como sabão, detergentes e cosméticos são elaborados tendo em vista as propriedades físico-químicas dos cristais líquidos.

A mais comum aplicação são os mostradores ou *displays* de cristais líquidos-LCDs. A pesquisa e produção dos LCDs se desenvolveram em uma indústria milionária e, desde então, muitas descobertas científicas e de engenharia têm sido realizadas. Para a construção do dispositivo, um cristal líquido nemático é colocado entre duas superfícies tratadas de tal forma que as moléculas do cristal líquido fiquem paralelamente alinhadas com o plano do substrato. O alinhamento das camadas próximas aos dois substratos são perpendiculares e as moléculas de cristal líquido fazem uma torção de 90° ao longo da célula. No interior de cada um dos substratos, há uma fina camada de óxido de estranho índio, ou ITO, que age como um eletrodo transparente. Além disso, dois polarizadores são colocados fora dos substratos, tal que o eixo transmissivo de cada polarizador é paralelo à direção de alinhamento das camadas externas. Dessa forma, a luz incidente sobre o *display* nemático distorcido é polarizada pelo primeiro polarizador e atravessa a amostra nemática com a direção de polarização rotacionada em 90° . Consequentemente, a direção de polarização

da luz torna-se paralela ao eixo transmissivo do segundo polarizador e a luz é transmitida.

Além dos *displays*, uma outra forma de aplicação baseada nas propriedades eletro-óticas dos compostos líquido-cristalinos é na medida de temperatura através da propriedade de reflexão seletiva dos cristais líquidos colestéricos. Este tipo de material reflete a luz com o comprimento de onda igual ao *pitch* do material. Como essa grandeza varia com a temperatura, a cor refletida também é dependente da temperatura. Assim, podemos ter um sensor de temperatura de cristal líquido.

Os cristais líquidos esméticos, por possuírem uma estrutura auto-organizada, no qual as moléculas em formato de bastão estão arranjadas em camadas, têm impulsionado diversas aplicações tecnológicas, especialmente chamando a atenção no campo de eletrônica orgânica, sendo intensivamente estudados como promissores semicondutores orgânicos. Estas fases apresentam transporte de carga bidimensional em direções perpendiculares ao longo do eixo molecular. Uma das grandes vantagens na utilização dos cristais líquidos como semicondutor orgânico é a possibilidade de controlar e modificar o seu alinhamento molecular em relação à superfície. Isso pode ocorrer através de tratamentos térmicos e de superfície, aplicação de campo elétrico ou magnético e por incidência de luz.

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

1.3 Apresentação Geral do Trabalho

No presente trabalho, o objetivo é investigar os aspectos das transições de fase envolvendo a fase esmética-*C*. Para isso, estudamos vários modelos teóricos para transições de fase, e finalizamos propondo um modelo teórico para descrever a transição de fase esmética-*C*-esmética-*A*.

No capítulo 2, abordamos as propriedades gerais dos cristais líquidos, assim como a classificação básica dos mesmos. Também faremos uma descrição das fases líquido-cristalinas de interesse para este trabalho. Por fim, faremos uma breve revisão sobre transições de fase, e discutiremos sobre as transições de fase em sistemas líquido-cristalinos. No capítulo 3, realizamos um estudo sobre as teorias de campo médio para os cristais líquidos, abordando as teorias desenvolvidas por Maier-Saupe, McMillan e Govind-Madhusudana,

que descrevem as transições de fase nemática-isotrópica, esmética-*A*-nemática e esmética-*C*-esmética-*A*, respectivamente.

No capítulo 4, propomos um modelo teórico com uma melhor descrição da transição de fase esmética-*C*-esmética-*A*, onde utilizamos o modelo desenvolvido por Govind-Madhusudana como base. Mostraremos também neste capítulo todos os diagramas de fase envolvendo a fase esmética-*C* que podem ser reproduzidos pelo nosso modelo, abordando a relação dos parâmetros envolvidos no problema com as propriedades físicas do sistema e com o comportamento das linhas de transição presentes no diagrama de fases.

No capítulo 5, mostramos os nossos estudos sobre o efeito do campo elétrico nas transições de fase líquido cristalinas envolvendo a fase esmética-*C*, onde simulamos um campo elétrico aplicado perpendicularmente ao plano das camadas esméticas. Este estudo foi realizado utilizando nosso modelo teórico proposto para a transição de fase em questão, abordado no capítulo 4. Os resultados são apresentados neste mesmo capítulo 5, onde mostramos gráficos relacionados a diferentes anisotropias. Por fim, discutiremos brevemente as conclusões do estudo e perspectivas de possíveis extensões do trabalho aqui apresentado.

Propriedades Fundamentais dos Cristais

Líquidos

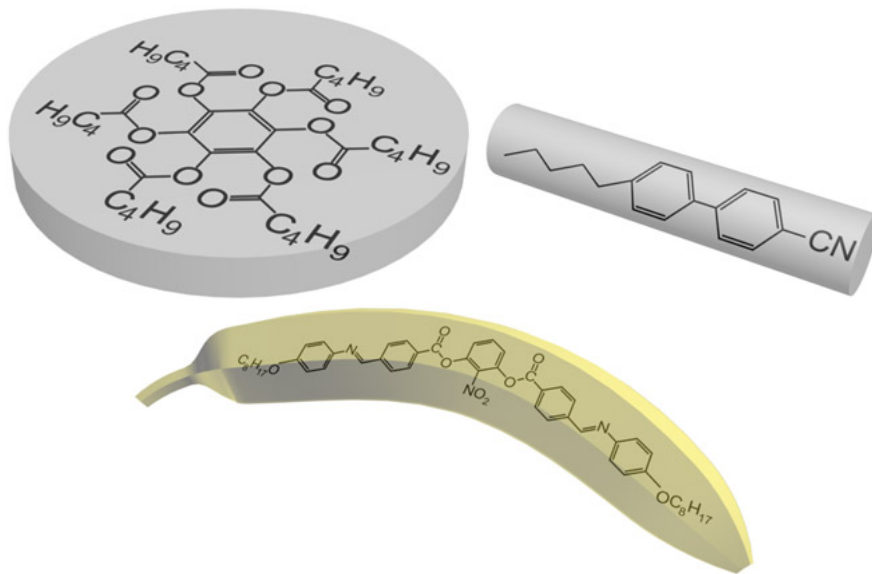
A estrutura molecular possui um papel importante na determinação da temperatura de transição de fase, assim como no estudo das propriedades óticas e eletro-óticas dos cristais líquidos. Em geral, os materiais líquido-cristalinos possuem vários tipos de estrutura molecular. Eles podem ser classificados de acordo com os parâmetros físicos que controlam a existência das fases líquido-cristalinas. Esses materiais exibem propriedades líquido-cristalinas como função de diferentes parâmetros físicos e do ambiente em que estão envolvidos.

2.1 Estrutura Molecular e Classificação Básica dos Cristais Líquidos

Os materiais líquido-cristalinos possuem vários tipos de estrutura molecular, onde todos esses compostos possuem anisotropia de forma, e apresentam muitas características comuns. Os cristais líquidos constituídos por moléculas em formato de bastão são chamados de *calamíticos*, enquanto os constituídos por moléculas em formato de disco são chamados de *discoides*. As moléculas que podem formar cristais líquidos são chamadas de mesogênicas, e é importante que a molécula mesogênica possua uma parte rígida ao longo do seu comprimento, mantendo assim uma forma alongada, e conseqüentemente produzindo interações que favorecem o seu alinhamento. Além das moléculas calamíticas e discoides, que são as mais conhecidas, temos as moléculas em formato de banana (ver Figura 2.1), que é um formato mais complicado e que vem sendo bastante estudado atualmente [8].

Neste trabalho, focamos o nosso estudo em moléculas em formato de bastão, ou seja,

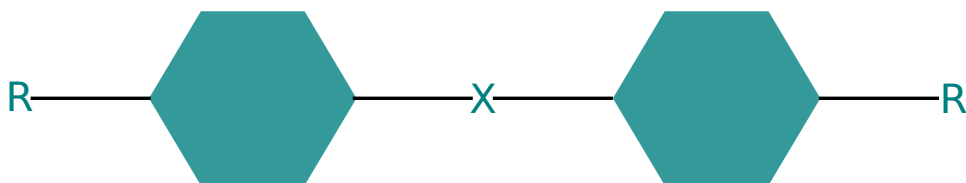
Figura 2.1: Compostos líquido cristalinos constituídos por moléculas em formato de bastão, discoide e banana.



Fonte: B. Senyuk, 2007.

moléculas calamíticas. A estrutura molecular de uma molécula calamítica é mostrada na Figura 2.2. Aqui, R é chamado de cadeia lateral, que pode ser polar ou apolar. A temperatura de transição de fase e a variedade de mesofases estão diretamente ligadas ao comprimento e a flexibilidade dessas cadeias. R' é chamado de grupo terminal, que contribui para anisotropia dielétrica do composto. Por outro lado, X é chamado de cadeia de ligação, que é responsável por manter a forma alongada da molécula. As moléculas possuem ainda dois ou mais grupos cíclicos, que podem ou não ser aromáticos. Esses grupos cíclicos determinam as propriedades eletromagnéticas dos compostos líquido-cristalinos.

Figura 2.2: Estrutura química líquido cristalina.



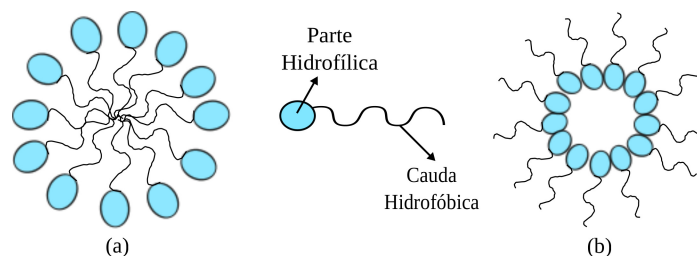
Fonte: Autora, 2021.

Os cristais líquidos também podem ser classificados considerando os parâmetros físicos envolvidos na existência das fases líquido-cristalinas. Os cristais líquidos podem ser divididos em duas classes: liotrópicos e termotrópicos.

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por misturas constituídas por dois ou

mais componentes, e são obtidos quando uma concentração apropriada de material é dissolvida em algum solvente. Esta concentração controla o quão o composto é líquido cristalino em adição da temperatura. Uma característica dos liotrópicos é que um de seus componentes é formado por moléculas anfifílicas (ver figura 2.3). A variável mais importante para a existência de fases líquido-cristalinas em compostos liotrópicos é a quantidade ou concentração dos seus componentes, embora variações de temperatura e pressão também influenciem no surgimento dessas fases [9].

Figura 2.3: Moléculas anfifílicas, característica da classe líquido cristalina liotrópica.



Fonte: Maria S. S. Pereira, 2011.

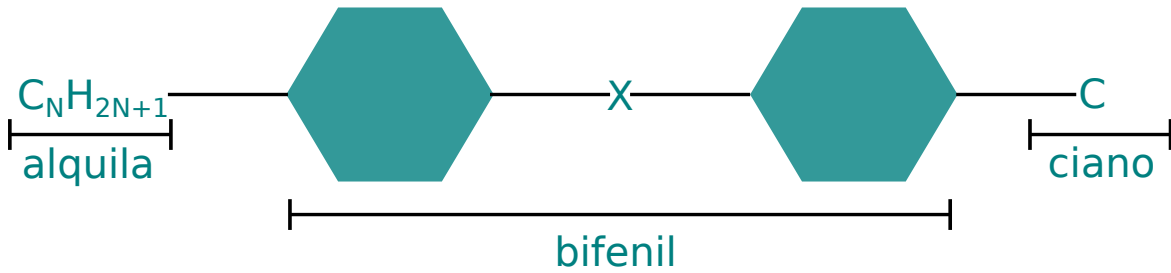
A segunda classe de cristais líquidos são os termotrópicos, que são formados por moléculas, ou por misturas de moléculas. Estes compostos apresentam mesofases a partir de variações de temperatura e são o tipo mais comum de cristais líquidos, podendo se apresentar com uma estrutura formada por moléculas calamíticas, discoides ou bananas. A forma e a rigidez dos materiais termotrópicos favorecem as interações intermoleculares anisotrópicas. Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar várias fases líquido-cristalinas. Cerca de 1% de todas as moléculas orgânicas formam cristais líquidos termotrópicos a partir da fase sólida cristalina, antes de eventualmente se transformar em um líquido isotrópico em mais altas temperaturas [10]. A vasta maioria dos cristais líquidos termotrópicos são compostos por moléculas em formato de bastão. Seguindo a nomenclatura proposta originalmente por Friedel [7], eles são classificados em três tipos: nemáticos, colestéricos e esméticos.

2.2 Compostos Líquido-Cristalinos

A maioria dos cristais líquidos são compostos derivados do benzeno, e sua estabilidade química depende muito dos grupos que formam as cadeias de ligação. Os grupos mais utilizados como cadeias laterais são os grupos *alquila* (C_nH_{n+1}), *alkoxy* ($C_nH_{n+1}O$) e

alquenila (C_nH_{n-1}). O comprimento l de uma molécula é dado por $l = r_0 + 2\epsilon$, onde ϵ é o comprimento da cadeia lateral e do grupo terminal, e r_0 é o comprimento da parte rígida da molécula.

Figura 2.4: Série n-CB (4-n-alquil-4-n'-ciano-bifenil).



Fonte: Autora, 2021.

O exemplo mais comum desse tipo de cristal líquido é observado na Figura 2.4, uma série homóloga de cianobifenil (n-CB), como mostra a Tabela 2.1. Uma série homóloga é um conjunto de compostos que possuem a mesma estrutura química, mas que se diferenciam pelo número de carbonos na cadeia lateral.

n-CB	Transições	LC fases
1CB	$Cr - 109^\circ C - I$	0
2CB	$Cr - 75^\circ C - I$	0
3CB	$Cr - 66^\circ C - N - 25,5^\circ C - I$	1 - monotrópica
4CB	$Cr - 48^\circ C - N - 16,5^\circ C - I$	1 - monotrópica
5CB	$Cr - 24^\circ C - N - 35,3^\circ C - I$	1
6CB	$Cr - 14,5^\circ C - N - 29^\circ C - I$	1
7CB	$Cr - 30^\circ C - N - 42,8^\circ C - I$	1
8CB	$Cr - 21,5^\circ C - SmA - 33,5^\circ C - N - 40,5^\circ C - I$	2
9CB	$Cr - 42^\circ C - SmA - 48^\circ C - N - 49,^\circ C - I$	2
10CB	$Cr - 44^\circ C - SmA - 50,5^\circ C - I$	1
11CB	$Cr - 53^\circ C - N - 57,5^\circ C - I$	1
12CB	$Cr - 48^\circ C - N - 58,5^\circ C - I$	1

Tabela 2.1: Transições de fase da série homóloga cianobifenil.

O número de carbonos na cadeia lateral define o número de fases observadas no composto, bem como contribui para o intervalo de temperatura em que cada fase é observada. Note que para $n = 1$, não há fase mesogênica. Entretanto, para $n \geq 3$, fases líquido-cristalinas começam a surgir, mostrando que quanto maior o número de carbonos na cadeia lateral, maior é a quantidade de fases líquido-cristalinas que podem ser observadas.

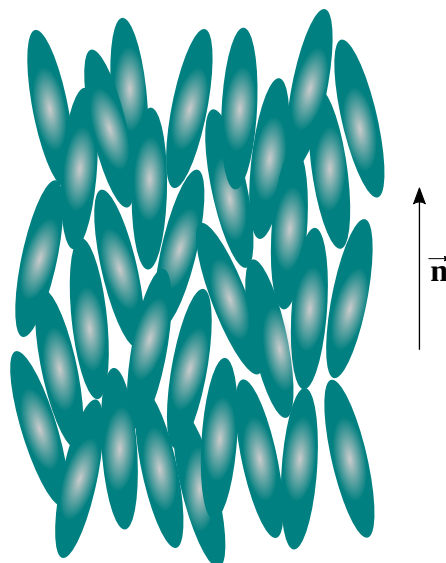
2.3 Fases Líquido-Cristalinas

Os cristais líquidos são classificados de acordo com seu ordenamento molecular posicional e orientacional, onde as moléculas podem estar orientadas segundo uma direção preferencial. Os três tipos de fases líquido-cristalinas são: nemática, colestérica e esmética. Estas fases são associadas aos cristais líquidos termotrópicos, pois a existência de cada uma delas possui uma dependência com a temperatura. Neste trabalho, discutiremos as fases líquido-cristalinas nemática e esmética, considerando moléculas calamíticas, ou seja, moléculas em formato de bastão.

2.3.1 Fase Nemática

A fase nemática apresenta uma ordem orientacional de longo alcance numa escala macroscópica, onde as moléculas estão orientadas em média segundo uma direção preferencial, e em média paralelas entre si. No entanto, a ordem posicional é de curto alcance, fazendo com que amostras nessa fase apresentem fluidez similar a observada em líquidos isotrópicos. A direção preferencial é representada pelo vetor diretor \vec{n} , como podemos ver na figura 2.5, e é arbitrária no espaço. O ordenamento presente na fase nemática compete com a desordem provocada pela temperatura, e o surgimento da fase nemática resulta de um equilíbrio entre as duas tendências de ordenamento.

Figura 2.5: Representação esquemática da fase líquido cristalina nemática.



Fonte: Autora, 2021.

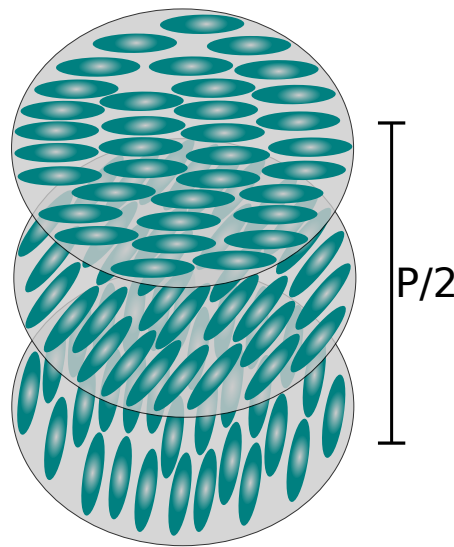
Outra forma de induzir um alinhamento preferencial nesta fase é a partir de aplicação de campos externos, onde o vetor diretor se alinharia na direção do campo aplicado. Esta fase exibe uma ordem posicional de curto alcance, são altamente anisotrópicas e suas propriedades físicas são as mesmas ao longo das direções $+\vec{n}$ e $-\vec{n}$. Dessa forma, a fase nemática é a de mais simples ordenamento entre as fases líquido-cristalinas. No que diz respeito às propriedades óticas, a fase nemática é uniaxial, possuindo forte birrefringência. Os cristais líquidos termotrópicos apresentam duas fases nemáticas uniaxiais: a nemática uniaxial calamítica, formada por moléculas em formato de bastão, ou a nemática uniaxial discoide, formada por moléculas em formato de discos. Esta característica vem do fato de que os materiais que apresentam estas fases possuem as mesmas propriedades ao longo de qualquer direção perpendicular ao vetor diretor \vec{n} .

Adicionando um material oticamente ativo em um sistema na fase nemática, observa-se uma distorção contínua no vetor diretor. Este tipo de distorção pode ser encontrada em ésteres de colesterol. Em vista disso, a fase nemática formada por compostos oticamente ativos é chamada de fase colestérica, que possui uma estrutura de planos nemáticos superpostos (ver figura 2.6). Na fase colestérica, as moléculas também estão numa direção preferencial, e essa direção vai se modificando de forma contínua de um plano nemático para outro, formando sua estrutura helicoidal característica, com um passo da hélice ou *pitch* P . O *pitch* é definido como a distância ao longo do eixo helicoidal no qual o vetor diretor completa uma rotação de 2π radianos. A estrutura helicoidal da fase colestérica oferece propriedades óticas interessantes. Uma das propriedades óticas deste tipo de material é a reflexão seletiva da luz. Como o passo da hélice é muito sensível às variações de temperatura, substâncias que apresentam a fase colestérica têm sido utilizadas como sensores de temperatura. Uma observação interessante, é que alguns autores sugerem que a melhor nomenclatura para essa fase seria fase nemática quiral.

2.3.2 Fase Esmética

A fase esmética possui uma estrutura molecular em camadas com espaçamento d bem definido, onde as moléculas possuem uma direção preferencial determinada pelo vetor diretor \vec{n} . A estratificação das moléculas em camadas determina a existência de uma ordem translacional unidimensional de quase longo alcance na direção perpendicular ao plano das camadas [11]. Os cristais líquidos esméticos são essencialmente diferentes dos

Figura 2.6: Representação esquemática da fase líquido cristalina colestérica, onde P representa o passo da hélice.



Fonte: Autora, 2021.

nemáticos e exibem uma interação entre a ordem orientacional e posicional das moléculas. Esta fase possui um ordenamento maior que a fase nemática, ocorrendo em temperaturas inferiores à fase nemática. Além disso, a fase esmética possui uma viscosidade maior que a da fase nemática.

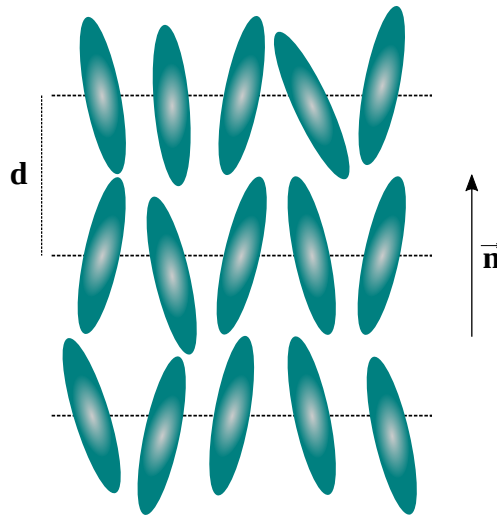
As interações entre as camadas são fracas se comparadas com as forças laterais entre as moléculas. Com isso, as camadas podem deslizar umas sobre as outras facilmente, explicando assim a fluidez característica desta fase. O arranjo das moléculas no interior das camadas esméticas pode variar significativamente, caracterizando assim diferentes tipos de fases esméticas de acordo com o grau de ordenamento nas camadas. A fase esmética pode ser obtida de duas formas diferentes. Uma delas consiste em destruir a ordem translacional no plano de camadas em sólidos cristalinos, num processo de fusão bidimensional. A outra forma se trata de induzir termicamente a estratificação das moléculas em camadas, formando fases menos organizadas, em um processo de umedecimento ou congelamento. Neste trabalho vamos abordar duas diferentes fases esméticas: a fase esmética-*A*, e a fase esmética-*C*.

- **Fase Esmética-*A***

A fase esmética-*A* foi a primeira fase esmética observada, sendo a que apresenta uma estrutura mais simples (ver figura 2.7). É caracterizada pela não existência de ordem posicional no interior das camadas, pois os centros de gravidade das moléculas não apresentam

nenhum tipo de ordem no plano, fazendo com que cada camada constitua um líquido bidimensional. As moléculas estão orientadas, em média, com o eixo maior perpendicular ao plano de camadas. Esta fase possui propriedades óticas semelhantes à fase nemática, onde as direções $+z$ e $-z$ são equivalentes.

Figura 2.7: Representação esquemática da fase líquido cristalina esmética- A .

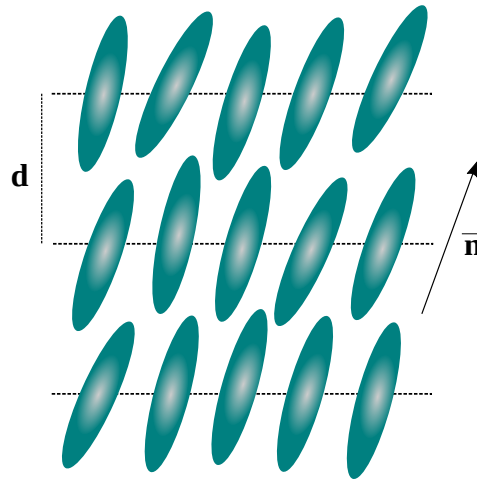


Fonte: Autora, 2021.

A espessura das camadas esméticas depende da estrutura molecular do material. No caso da fase esmética- A , como as moléculas estão em média alinhadas perpendicularmente ao plano de camadas, a espessura d é determinada pelo comprimento da parte rígida da molécula, e pela flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal. Assim como a fase nemática, a fase esmética- A ocorre em materiais que não são óticamente ativos.

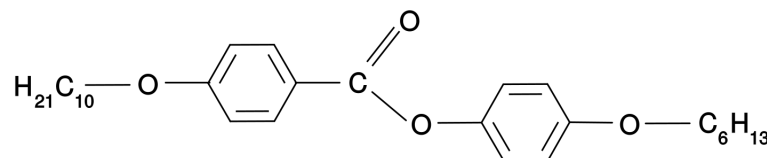
- **Fase Esmética- C**

A fase esmética- C é estruturada em camadas da mesma forma que a fase esmética- A . Entretanto, nesta fase as moléculas estão orientadas segundo um ângulo ω em relação à normal ao plano de camadas, tendo a orientação representada pelo vetor diretor \vec{n} , conforme mostrado na figura 2.8. Este ângulo é chamado de *ângulo de inclinação esmético*, podendo variar entre 0° e 45° , e é dependente da temperatura. De forma geral, quando a temperatura cresce, este ângulo de inclinação diminui. A nomenclatura "fase Sm- C " foi dada originalmente por Sackmann e Demus [12], baseada nos estudos de miscibilidade e na observação de texturas. O fato da fase ter uma estrutura inclinada foi reconhecido pela primeira vez por volta de 1970 [13].

Figura 2.8: Representação esquemática da fase líquido cristalina esmética-*C*.

Fonte: Autora, 2021.

Uma consequência desta inclinação molecular são as propriedades óticas biaxiais que esta fase exibe, pois o ângulo de inclinação está diretamente acoplado com a espessura da camada esmética, enquanto que o ângulo azimutal não. Dessa forma, em qualquer temperatura, as amplitudes das oscilações do ângulo de inclinação em relação ao vetor diretor, são pequenas em comparação com as oscilações do ângulo azimutal. Como resultado, a simetria uniaxial sobre a direção molecular média desaparece, e a fase exibe apenas um plano de simetria. Compostos que exibem a fase esmética-*C*, geralmente possuem componentes transversais de momentos de dipolo elétricos. Um exemplo de composto que apresenta essa fase é o DOBHOP, como mostra a Figura 2.9.

Figura 2.9: Estrutura molecular do composto DOBHOP, que apresenta a fase Sm-*C*, contendo um momento de dipolo lateral.

Fonte: Autora, 2021.

O mesmo composto líquido-cristalino pode exibir diferentes fases esméticas em diferentes temperaturas. Em mais altas temperaturas alguns compostos podem apresentar outras mesofases além da esmética, pois a fase esmética é a que mais se aproxima da fase sólida cristalina.

2.4 Transições de Fase em Sistemas Líquido-Cristalinos

A fenomenologia no processo de formação das fases líquido-cristalinas podem exibir transições de fase com características bastante peculiares. Em vista disso, as transições de fase envolvendo fases líquido-cristalinas têm sido objeto de estudo extensivo desde o seu descobrimento. Nesta seção, será feita uma breve introdução sobre transição de fase, assim como uma descrição de algumas transições envolvendo fases líquido-cristalinas.

2.4.1 Parâmetros de Ordem

Sabemos que a fase nemática tem uma simetria mais baixa que a do líquido isotrópico em alta temperatura. Assim, chamamos a fase nemática, qualitativamente, de fase mais ordenada. Para quantificar isso, precisamos definir um parâmetro de ordem que é diferente de zero na fase nemática, mas que vai à zero, por razões de simetria, na fase líquido isotrópica. Em alguns sistemas físicos a escolha do parâmetro de ordem é óbvia, como por exemplo em um ferromagneto, onde o parâmetro de ordem é a magnetização. Já para as fases líquido cristalinas, a escolha é menos trivial. O grau de ordenamento orientacional nas fases líquido-cristalinas é uma característica importante e fundamental, e está relacionado com a simetria de um sistema físico. Este parâmetro representa o quanto a configuração das moléculas na fase de menor simetria e, portanto, mais ordenada, difere de uma fase de maior simetria ou seja, menos ordenada. No caso dos cristais líquidos, o parâmetro de ordem da fase nemática deve ser não nulo por ser uma fase menos simétrica, enquanto o da fase líquido-isotrópica, por exemplo, deve ser nulo, pois representa uma fase mais simétrica ou menos ordenada.

As transições de fase envolvendo fases líquido-cristalinas são caracterizadas pela mudança na simetria estrutural. Portanto o parâmetro de ordem é capaz de caracterizar uma transição de fase, pois existe uma mudança significativa na simetria de cada sistema. Uma transição de fase é caracterizada por mudanças abruptas, fortes flutuações, e discontinuidades na simetria de um sistema físico, onde esta quebra de simetria pode ser medida através do parâmetro de ordem. Durante uma transição de fase, a mudança no valor do parâmetro de ordem pode ocorrer de forma contínua ou descontínua. Dessa forma, o comportamento deste parâmetro está associado ao tipo de transição que está ocorrendo.

Quando a variação do parâmetro de ordem se dá de forma descontínua, dizemos que a transição de fase é uma transição de primeira ordem. Já quando a mudança no parâmetro de ordem ocorre de forma contínua, caracterizamos a transição de fase como uma transição de segunda ordem. Para uma melhor descrição de uma transição de fase é necessário fazer uma análise da energia livre como função do parâmetro de ordem para diferentes temperaturas. Em resumo, uma transição de fase de primeira ordem está associada a uma mudança descontínua no valor do parâmetro de ordem que minimiza a energia livre associada ao sistema. Da mesma forma, uma transição de fase de segunda ordem está associada a uma mudança contínua no valor do parâmetro de ordem que minimiza a energia livre do sistema.

2.4.2 Transição de Fase Nemática-Líquido Isotrópico

Os estudos experimentais sobre a transição de fase nemática-líquido isotrópico ($N - Iso$) mostram que os parâmetros de ordem diminuem monotonicamente à medida que a temperatura é aumentada e vão à zero de forma abrupta na temperatura de transição, caracterizando assim uma transição de fase de primeira ordem. As transições $N - Iso$ são relativamente fracas termodinamicamente, pois apenas uma ordem orientacional é perdida na T_{NI} e o calor da transição é apenas 1 KJ/mol. As teorias mais conhecidas para a fase nemática e suas transições de fase são os estudos desenvolvidos por Landau e de Gennes [1], e a teoria de Maier-Saupe [14, 15, 16]. A teoria fenomenológica de Landau e de Gennes mostra a energia livre de Helmholtz expressa em termos de potências do parâmetro de ordem. A teoria mais conhecida que descreve a transição de fase nemática-isotrópica é a teoria de campo molecular desenvolvida por Maier-Saupe. Esse formalismo considera que cada molécula está sujeita a um campo interno médio que é independente de qualquer variação local, ou ordenamento de curto alcance.

2.4.3 Transição de Fase Nemática-Esmética-A

A transição de fase esmética-A-nemática ($N - Sm-A$) envolve a reorganização dos centros de gravidade das moléculas em planos igualmente espaçados que caracterizam a fase esmética-A, além da manutenção da ordem orientacional característica da fase nemática. Para esta transição, portanto, devem ser considerados dois parâmetros de ordem para representar a ordem orientacional de longo alcance e a ordem translacional unidimensi-

onal de quase longo alcance. Um dos desafios enfrentados pelos teóricos e experimentais tem sido determinar a ordem da transição, onde foram observadas transições de fase de primeira e segunda ordem. Um dos modelos teóricos mais estudados para esta transição é o modelo proposto por McMillan [17], que é considerado uma elegante descrição para a fase esmética-*A*, no qual a transição é estudada a partir do potencial de interação entre as moléculas.

2.4.4 Transição de Fase Esmética-*A*-Líquido Isotrópico

Neste tipo de transição é possível investigar a ordem induzida por substratos e outros efeitos de superfície durante o fenômeno de umedecimento. A transição esmética-*A*-líquido isotrópico é de primeira ordem, com um calor latente de 6 kJ /mol [18], e ocorre para compostos que possuem uma cadeia lateral longa, quando comparada à parte rígida da molécula.

2.4.5 Transição de Fase Esmética-*C*-Esmética-*A*

A transição de fase esmética-*C*-esmética-*A* (*Sm-C-Sm-A*) é caracterizada pela inclinação unidimensional das camadas esméticas. Várias técnicas experimentais têm mostrado que esta transição acontece de forma contínua, ou seja, de segunda ordem. Os dados experimentais sobre as variações de temperatura do ângulo de inclinação ω da fase esmética-*C* e do calor específico associado a esta transição são frequentemente analisados em comparação com a teoria fenomenológica de Landau. Resultados experimentais sugerem uma mudança na natureza da transição de fase *Sm-C-Sm-A* de segunda ordem para primeira ordem próximo do ponto triplo envolvendo as fases presentes no sistema [19]. Muitos modelos teóricos foram propostos para descrever esta transição. Entretanto, estas teorias não levam em conta a inclinação das moléculas na fase esmética-*C*. Um modelo teórico que considera a inclinação molecular da fase *Sm-C* é o modelo proposto por Govind e Madhusudana [20], que será abordado no capítulo 3 deste trabalho.

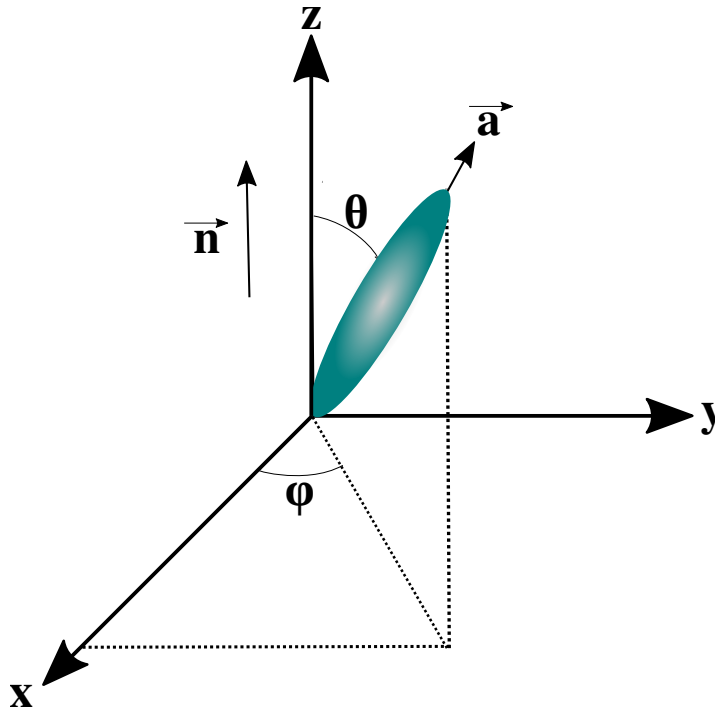
Teoria Molecular para Transições de Fase em Sistemas Líquido-Cristalinos

Desde a descoberta das fases líquido-cristalinas, várias abordagens teóricas buscaram compreender a ordem orientacional de longo alcance e propriedades da fase nemática. Dentre essas, destaca-se a Teoria de Campo Molecular. As teorias moleculares desenvolvidas para os cristais líquidos abordam o compartimento físico desses materiais durante as transições de fase e conseqüentemente nas proximidades das temperaturas de transições. Neste capítulo, realizaremos uma revisão da teoria de Maier-Saupe [14, 15, 16] que descreve a transição de fase nemática-líquido isotrópica (N-Iso), e do modelo de Mc-Millan [17], que consiste em uma teoria de campo médio que descreve a transição de fase esmética-*A*-nemática (Sm-*A*-N), bem como a teoria de Govind e Madhusudana para transições envolvendo a fase esmética-*C*.

3.1 Teoria de Maier-Saupe

A mais conhecida teoria na aproximação de campo médio para as fases líquido-cristalinas foi proposta por Maier e Saupe [15]. Neste formalismo, cada molécula está sujeita a um campo interno médio que independe de qualquer variação local ou ordenamento de curto alcance. Para melhor entender esse formalismo vamos inicialmente considerar moléculas calamíticas, que são os objetos mais simples a apresentar um comportamento nemático. A orientação média das moléculas é determinada pelo vetor diretor \vec{n} ao longo do eixo preferencial \vec{z} , enquanto o vetor unitário \vec{a} representa a orientação do eixo maior de uma dada molécula.

Figura 3.1: Sistema de coordenadas utilizado na representação das moléculas líquido-cristalinas.



Fonte: Autora, 2021.

Podemos representar o vetor \vec{a} em função dos ângulos polar θ e azimutal ϕ , como

$$a_x = \sin \theta \cos \phi$$

$$a_y = \sin \theta \sin \phi$$

$$a_z = \cos \theta$$

O alinhamento das moléculas pode ser representado por uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$, que representa a probabilidade de encontrar os bastões em um ângulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$.

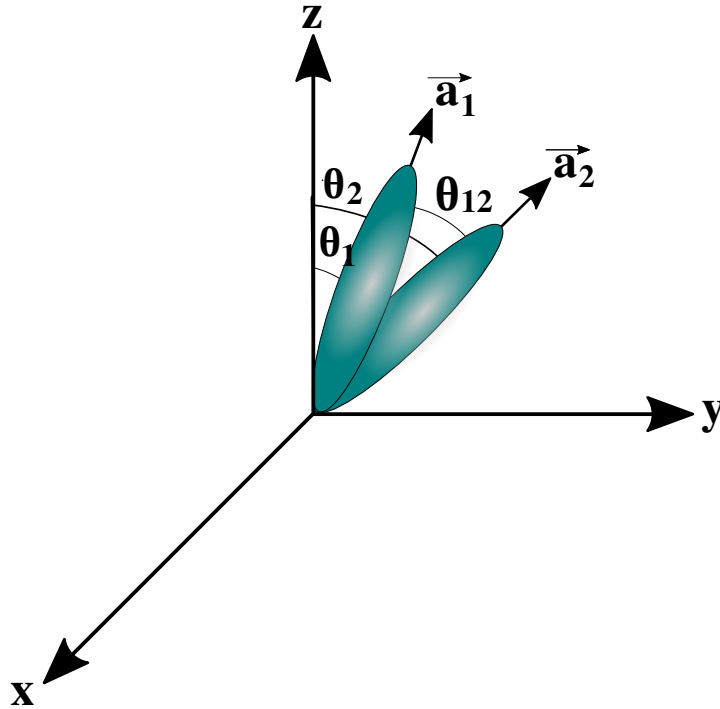
A primeira tentativa foi caracterizar o alinhamento utilizando um parâmetro de ordem que seria dado por uma média estatística do momento de dipolo $p = \cos \theta$. Porém, as moléculas que dão origem a fase nemática não possuem um momento de dipolo líquido ao longo da direção preferencial. Além disso, o potencial associado ao momento de dipolo não possui a centrossimetria típica da fase nemática. Com isso, é necessário recorrer a um parâmetro de ordem com simetria quadrupolar, fazendo com que o parâmetro de ordem

da fase nemática seja definido como

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) d\Omega. \quad (3.1)$$

Neste modelo teórico, a forma anisotrópica das moléculas é ignorada e as interações dipolo-dipolo, de longo alcance, são consideradas.

Figura 3.2: Esquema representativo de duas moléculas calamíticas interagindo segundo um potencial do tipo Maier-Sauper.



Fonte: Autora, 2021.

Assim, considerando duas moléculas, o potencial de interação é escrito como

$$V_{12}(\theta_{12}) = -\frac{V_0}{N} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2} \right) = -\frac{V_0}{N} P_2(\cos \theta_{12}), \quad (3.2)$$

onde V_0 é a amplitude de interação, N representa o número de moléculas e $P_2(\cos \theta)$ é o polinômio de Legendre de grau 2.

Utilizando o teorema da adição para os polinômios de Legendre, temos que

$$P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) + 2 \sum_{m=-2}^2 P_2^m(\cos \theta_1) P_2^m(\cos \theta_2) \cos [m(\phi_1 - \phi_2)]. \quad (3.3)$$

Como o sistema possui simetria azimutal, podemos fazer $m = 0$, de forma que o

teorema da adição para os polinômios de Legendre estabelece que

$$V_{12}(\theta_1, \theta_2) = -\frac{V_0}{N} P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2). \quad (3.4)$$

Usando a aproximação de campo médio, a interação total da molécula 1 com todas as outras moléculas do sistema pode ser escrita como

$$V_1(\theta_1) = N \left[-\frac{V_0}{N} P_2(\cos \theta_1) \langle P_2(\cos \theta_2) \rangle \right]. \quad (3.5)$$

Assim,

$$V_1(\theta_1) = -V_0 P_2(\cos \theta_1) s, \quad (3.6)$$

onde $s = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \rangle$ é o parâmetro de ordem que descreve o alinhamento médio das moléculas. Os estados de equilíbrio do sistema são aqueles que minimizam a energia livre de Helmholtz F , com temperatura e volume constante. Assim, utilizando o potencial de interação do tipo Maier-Saupe, é preciso determinar a energia livre, que é definida como

$$F = U - TS, \quad (3.7)$$

onde U é a energia interna, T é a temperatura e S é a entropia.

Considerando um sistema de N partículas, na aproximação de Maier-Saupe, a energia interna por molécula é definida como

$$U = \frac{N}{2} \bar{V}_1, \quad (3.8)$$

onde \bar{V}_1 é o valor médio do potencial de interação de uma única partícula. Dessa forma, a energia interna da fase nemática é

$$\begin{aligned} U &= -\frac{NV_0}{2} \langle P_2(\cos \theta_1) \rangle s \\ U &= -\frac{NV_0 s^2}{2}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Também, para um sistema com interação, a entropia é definida como $S = N \left(k_B \ln Z + \frac{\bar{V}_1}{T} \right)$,

onde Z é a função de partição de uma partícula, dada por

$$Z = \int e^{-\frac{V_1}{k_B T}} d(\cos \theta_1). \quad (3.10)$$

Sendo assim, a entropia é, então

$$S = Nk_B \left[\ln \int_0^1 e^{-\frac{V_1}{k_B T}} d(\cos \theta_1) - \frac{V_0 s^2}{k_B T} \right]. \quad (3.11)$$

Tendo a energia interna e a entropia do sistema, podemos escrever a energia livre de Helmholtz como

$$F = \frac{NV_0 s^2}{2} - Nk_B T \ln \int_0^1 e^{-\frac{V_1}{k_B T}} d(\cos \theta_1). \quad (3.12)$$

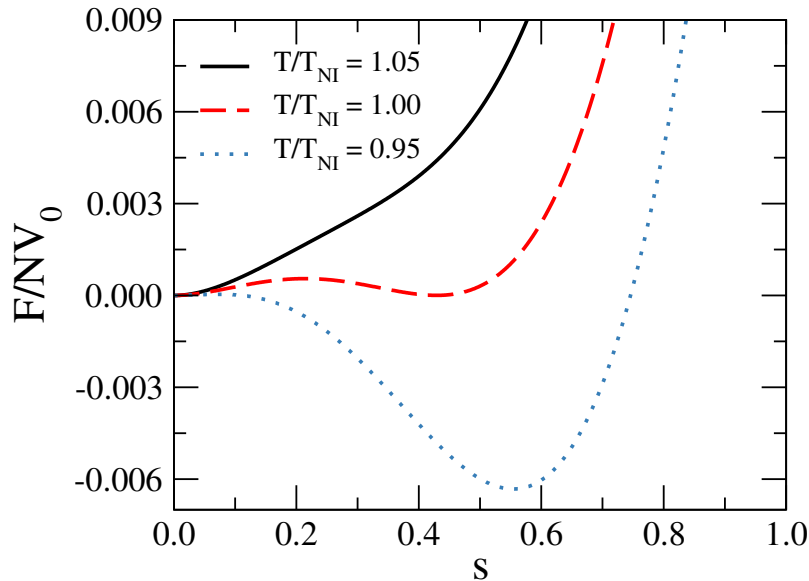
O valor de s que minimiza a energia livre de Helmholtz é dada pela condição de equilíbrio $\frac{\partial F}{\partial s} = 0$.

Portanto, o parâmetro de ordem da fase nemática é

$$s = \frac{\int_0^1 P_2(\cos \theta_1) e^{-\frac{V_1}{k_B T}} d(\cos \theta_1)}{\int_0^1 e^{-\frac{V_1}{k_B T}} d(\cos \theta_1)}. \quad (3.13)$$

Esta equação é dita autoconsistente, e a mesma minimiza a energia livre de Helmholtz, pois o potencial de interação V_1 depende do próprio parâmetro de ordem s .

Figura 3.3: Variação da energia livre de Helmholtz com o parâmetro de ordem s para diferentes valores de temperatura.



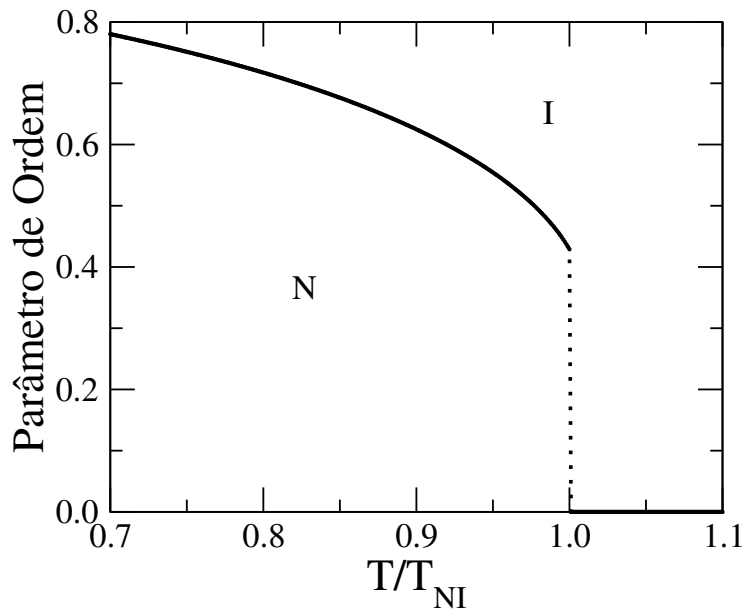
Fonte: Autora, 2021.

A figura 3.3 mostra que o mínimo na energia livre ocorre no valor de s que satisfaz a relação de autoconsistência. Seja T_{NI} a temperatura de transição nemática-líquido isotrópica, (N-Iso), temos que para

- $T < T_{NI}$: o mínimo corresponde à fase ordenada (fase nemática), onde $s \neq 0$;
- $T = T_{NI}$: há dois mínimos: um em $s = 0$ e outro em $s \neq 0$. No entanto, estes mínimos ocorrem à mesma energia, de forma que há uma coexistência de fases. Nesta temperatura ocorre uma transição de fase de primeira ordem, onde ocorre uma mudança abrupta no valor do parâmetro de ordem;
- $T > T_{NI}$: o mínimo absoluto corresponde à fase isotrópica, onde $s = 0$.

Na figura 3.4, podemos ver o comportamento do parâmetro de ordem, constatando que a mudança em seu valor ocorre de forma abrupta na temperatura de transição, caracterizando de fato uma transição de fase de primeira ordem. Este tipo de transição representa a coexistência das fases nemáticas e líquido isotrópica em $T = T_{NI}$.

Figura 3.4: Variação do parâmetro de ordem s com a temperatura.



Fonte: Autora, 2021.

Segundo o modelo de Maier-Saupe, o parâmetro de ordem apresenta o valor $s_c = 0,44$ na transição. Este valor é muito próximo do valor observado experimentalmente nas transições N-Iso [1], o que demonstra como o modelo de Maier-Saupe descreve bem este tipo

de transição. Entretanto, esta teoria não é capaz de reproduzir outros tipos de transições envolvendo a fase nemática. Um dos principais aspectos desfavoráveis dessa teoria reside no fato de não se considerar a anisotropia de forma das moléculas, além das discrepâncias entre valores teóricos e experimentais do calor específico e da compressibilidade térmica. Esse último aspecto se deve ao fato de que em teorias de campo médio não são considerados efeitos de ordem de curto alcance. Na próxima sessão será abordada outro tipo de transição de fase, envolvendo a fase esmética-*A*.

3.2 Modelo de McMillan

Com o intuito de investigar como as interações entre moléculas calamíticas podem induzir a formação de camadas esméticas, vários modelos teóricos foram propostos. De forma geral, esses modelos mostram que as interações de curto alcance favorecem a modulação na densidade da amostra, o que é uma característica da fase esmética. Dentro desse contexto, o modelo teórico de McMillan [17] é uma extensão bem sucedida da teoria de Maier-Saupe.

Neste modelo é considerado um potencial de interação de curto alcance entre duas moléculas calamíticas, onde este potencial depende da posição e da orientação relativa entre as moléculas (ver figura 3.5).

A parte anisotrópica do potencial de interação entre as moléculas é dada por

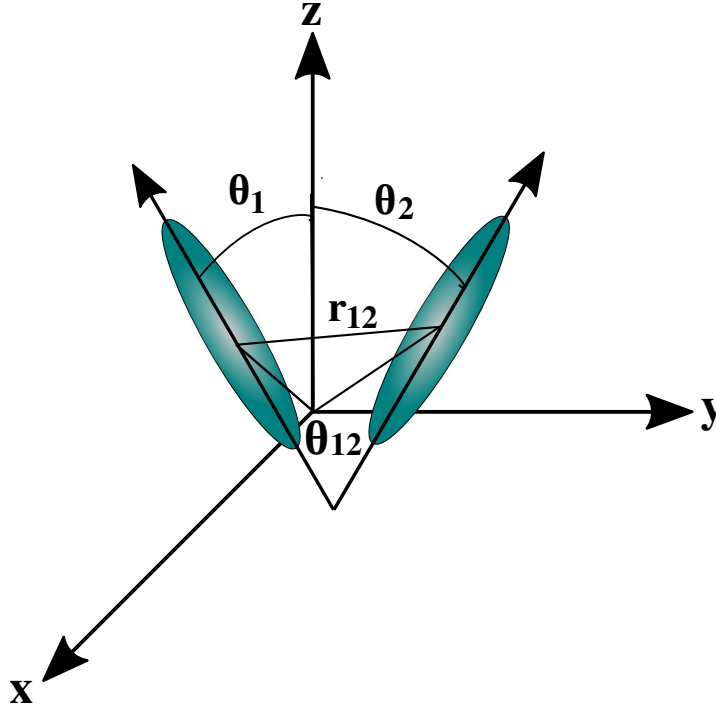
$$V_{12}(r_{12}, \theta_{12}) = - \left(\frac{V_0}{N r_0^3 \pi^{\frac{3}{2}}} \right) e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} P_2(\cos \theta_{12}), \quad (3.14)$$

onde r_0 representa o comprimento da parte rígida da molécula, r_{12} é a distância entre as moléculas, N é o número de partículas por unidade de volume, θ_{12} é o ângulo entre os eixos moleculares principais, V_0 é a amplitude de interação e $P_2(\cos \theta_{12})$ é o polinômio de Legendre. Como não há momento de dipolo na molécula, podemos usar o teorema da adição para os polinômios de Legendre,

$$P_n(\cos \theta_{12}) = P_n(\cos \theta_1) P_n(\cos \theta_2) + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos \theta_1) P_n^m(\cos \theta_2) \cos[m(\phi_1 - \phi_2)]. \quad (3.15)$$

Como o nosso sistema possui simetria azimutal, temos que $P_2(\cos \theta_{12}) \approx P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2)$.

Figura 3.5: Esquema representativo da interação entre duas moléculas calamíticas.



Fonte: Autora, 2021.

Logo,

$$V_{12}(r_{12}, \theta_{12}) = -\frac{V_0}{Nr_0^3\pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} P_2(\cos \theta_1)P_2(\cos \theta_2). \quad (3.16)$$

Na aproximação de campo médio, o potencial experimentado pela partícula 1 é dado por

$$V_1(r_1, \theta_1) = \frac{N_0 \int d^3 r_2 \int d\Omega_2 V_{12}(r_{12}, \theta_1, \theta_2) e^{-\frac{V_{12}(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{K_B T}}}{\int d^3 r_2 \int d\Omega_2 e^{-\frac{V_{12}(r_{12}, \theta_1, \theta_2)}{K_B T}}}, \quad (3.17)$$

Onde, $\int d^3 r_2$ representa a soma sobre todo o volume ocupado pela partícula 2, e $\int d\Omega_2 = \int 2\pi \sin \theta_2 d\theta_2$ representa a soma sobre todas as possíveis orientações da partícula 2. Dessa forma, encontramos

$$V_1(r_1, \theta_1) = \frac{N_0 \int d^3 r_2 \frac{-V_0}{Nr_0^3\pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} P_2(\cos \theta_1) \int P_2(\cos \theta_2) e^{-\frac{V_{12}}{K_B T}} d(\cos \theta)}{\int d^3 r_2 \int e^{-\frac{V_{12}}{K_B T}} d(\cos \theta)}. \quad (3.18)$$

Com um pouco de álgebra, obtemos

$$V_1(r_1, \theta_1) = \frac{-V_0}{r_0^3\pi^{\frac{3}{2}}} P_2(\cos \theta_1) s \int d^3 r_2 e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2}. \quad (3.19)$$

Na fase esmética, as molécula estão estratificadas em camadas, de forma que no plano $x - y$, temos $-\infty < x < \infty$ e $-\infty < y < \infty$. Porém, $-\frac{l}{2} \leq z \leq \frac{l}{2}$ ou $-nd < z < nd$, onde d representa o espaçamento entre as camadas, e $n = 0,1,2\dots$ Logo,

$$\int d^3 r_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy_2 d \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2}. \quad (3.20)$$

Assim,

$$V(r, \theta) = \frac{-V_0}{r_0^3 \pi^{\frac{3}{2}}} P_2(\cos \theta) s \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} dy_2 d \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2}. \quad (3.21)$$

Mas, temos que

$$e^{-\left(\frac{r_{12}}{r_0}\right)^2} = e^{-\left(\frac{x_2-x_1}{r_0}\right)^2} e^{-\left(\frac{y_2-y_1}{r_0}\right)^2} e^{-\left(\frac{z_2-z_1}{r_0}\right)^2}. \quad (3.22)$$

De maneira que encontramos

$$\begin{aligned} V(r, \theta) &= \frac{-V_0 d}{r_0^3 \pi^{\frac{3}{2}}} P_2(\cos \theta) s \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{x_2-x_1}{r_0}\right)^2} dx_2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{y_2-y_1}{r_0}\right)^2} dy_2 \sum_{z_2} e^{-\left(\frac{z_2-z_1}{r_0}\right)^2} \\ &= \frac{-V_0 d}{r_0^3 \pi^{\frac{3}{2}}} P_2(\cos \theta) s (r_0 \pi^{\frac{1}{2}}) (r_0 \pi^{\frac{1}{2}}) \sum_{z_2} e^{-\left(\frac{z_2-z_1}{r_0}\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Simplificando a equação obtemos que

$$V(z, \theta) = \frac{-V_0 d}{r_0 \pi^{\frac{1}{2}}} P_2(\cos \theta) s \sum_{z_2} e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2}. \quad (3.24)$$

Ao expandir o termo exponencial em série de Fourier, encontramos

$$a_0 = \frac{1}{d} \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2} dz_2 = \frac{1}{d} \sqrt{\pi r_0^2} = \frac{r_0}{d} \sqrt{\pi}. \quad (3.25)$$

$$\begin{aligned} a_n &= \frac{2}{d} \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2} \cos\left(\frac{2n\pi z_2}{d}\right) dz_2 \\ &= \frac{2}{d} \int_0^d e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2} \cos\left(\frac{2n\pi z_2}{d}\right) dz_2 + \frac{2}{d} \int_d^{\infty} e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2} \cos\left(\frac{2n\pi z_2}{d}\right) dz_2 \\ &= \frac{2}{d} \int_0^d e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2} \cos\left(\frac{2n\pi z_2}{d}\right) dz_2 = \frac{2}{d} \sqrt{\pi} r_0 e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Note que o termo exponencial vai à zero muito rapidamente. Logo, foi possível restringir

o limite superior da integração à d . E,

$$b_n = \frac{2}{d} \int_0^\infty e^{-\left(\frac{z_2-z}{r_0}\right)^2} \sin\left(\frac{2n\pi z_2}{d}\right) dz_2 = 0. \quad (3.27)$$

Mantendo apenas o primeiro termo da série, encontramos

$$V(z, \theta) = \frac{-V_0 d}{r_0 \pi^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{r_0 \sqrt{\pi}}{d} + \frac{2}{d} \sqrt{\pi} r_0 e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2} \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] s P_2(\cos \theta), \quad (3.28)$$

$$V(z, \theta) = -V_0 \left[s + 2e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2} s \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos \theta). \quad (3.29)$$

Vamos definir $\alpha = 2e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d}\right)^2}$, que é um parâmetro adimensional que varia entre 0 e 2, e está relacionado com a formação das camadas esméticas. Com isso, obtemos

$$V(z, \theta) = -V_0 \left[s + \alpha s \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos \theta). \quad (3.30)$$

Note que

$$\langle V(z, \theta) \rangle = -V_0 \left[s^2 + \alpha s \left\langle \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) P_2(\cos \theta) \right\rangle \right]. \quad (3.31)$$

Se definirmos que $\sigma = \langle P_2(\cos \theta) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \rangle$, o valor médio de $V(z, \theta)$ deveria ser $\langle V \rangle = -V_0 [s^2 + \alpha \sigma^2]$. Para que isso ocorra, temos que modificar o potencial, de forma que o potencial de McMillan é expresso na forma

$$V(z, \theta) = -V_0 \left[s + \alpha \sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos \theta). \quad (3.32)$$

Aqui, s é o parâmetro de ordem da fase nemática e σ é o parâmetro de ordem da fase esmética- A . Os parâmetros de ordem são definidos a partir da média estatística sobre uma função de distribuição, e são dados por

$$s = \left\langle \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \right\rangle, \quad (3.33)$$

$$\sigma = \left\langle \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right\rangle, \quad (3.34)$$

no qual a média estatística de uma função $\langle A(z, \cos \theta) \rangle$ é obtida por

$$\langle A(z, \cos \theta) \rangle = \frac{\int_0^d dz \int_0^1 d(\cos \theta) A(z, \cos \theta) e^{-\frac{V}{k_B T}}}{\int_0^d dz \int_0^1 d(\cos \theta) e^{-\frac{V}{k_B T}}}. \quad (3.35)$$

As equações dos parâmetros de ordem são consideradas autoconsistentes pelo fato do potencial efetivo depender de s e σ . O parâmetro de ordem s , introduzido na teoria de Maier-Saupe, representa o ordenamento orientacional, já o parâmetro de ordem σ representa a amplitude da onda de densidade, característica da fase esmética. Estas equações possuem três tipos de soluções que podem ser encontradas numericamente. As possíveis soluções são

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

Para determinar qual fase se estabiliza em uma dada temperatura, devemos encontrar os estados de equilíbrio do sistema minimizando a energia livre de Helmholtz a partir das relações de autoconsistência. A energia livre de Helmholtz é dada por

$$F = U - TS, \quad (3.36)$$

onde a energia interna U é escrita como

$$U = -\frac{NV_0}{2} (s^2 + \alpha\sigma^2), \quad (3.37)$$

e a entropia S do sistema é definida por

$$S = Nk_B \ln \frac{1}{d} \int_0^d dz \int_0^1 e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) - \frac{NV_0}{T} (s^2 + \alpha\sigma^2), \quad (3.38)$$

de tal forma que a energia livre de Helmholtz é escrita como

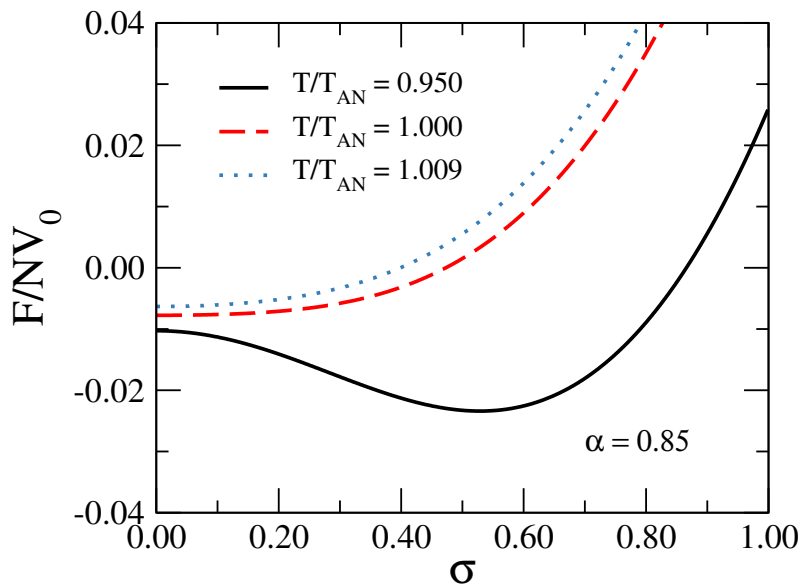
$$F = \frac{NV_0}{2} (s^2 + \alpha\sigma^2) - Nk_B T \ln \frac{1}{d} \int_0^d dz \int_0^1 e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta). \quad (3.39)$$

Os dois parâmetros que caracterizam o material são V_0 , que determina a temperatura de

transição nemática-líquido isotrópica, e α , que representa o comprimento da cadeia lateral em relação ao comprimento da parte rígida.

A energia associada ao parâmetro de ordem esmético- A tende a aumentar se α (e consequentemente d) é grande (ver figura 3.6). Assim, podemos dizer que α cresce com o comprimento da cadeia alquila. Na figura 3.6, fixando o parâmetro α de McMillan em 0.85, podemos notar que para uma temperatura menor que a temperatura de transição T_{AN} o mínimo na energia é bem acentuado, caracterizando a fase esmética- A . Já para uma temperatura igual ou maior que a temperatura de transição temos que o mínimo na energia é em zero, representando a fase nemática.

Figura 3.6: Variação da energia livre de Helmholtz com o parâmetro de ordem σ para diferentes valores de temperatura.

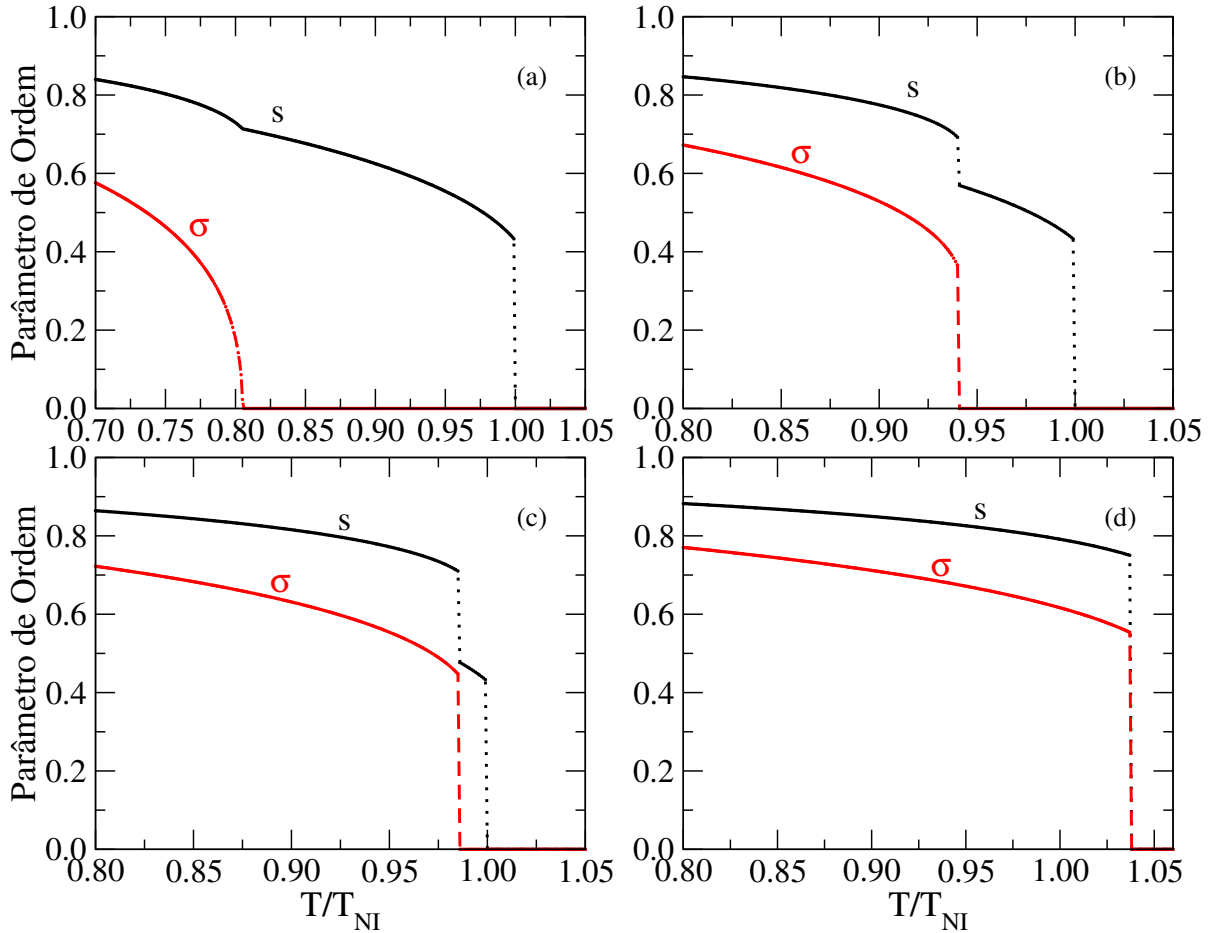


Fonte: Autora, 2021.

Na figura 3.7 (a) é possível observar os resultados obtidos considerando $\alpha = 0.60$, onde podemos notar uma transição de fase nemática-líquido isotrópica de primeira ordem, pois ocorre uma mudança abrupta no valor do parâmetro de ordem nemático na temperatura de transição. Já o parâmetro de ordem da fase esmética- A vai à zero de forma contínua, caracterizando uma transição de fase de segunda ordem.

Para $\alpha = 0.85$, na figura 3.7 (b), já é possível notar uma transição esmética- A -nemática de primeira ordem, onde o parâmetro de ordem σ vai à zero abruptamente, e um aumento na temperatura de transição Sm- A -N, fazendo com que ocorra uma certa diminuição na faixa de existência da fase nemática. A transição de fase N-Iso ocorre ainda de forma

Figura 3.7: Variação dos parâmetros de ordem s e σ com a temperatura para diferentes valores de α . Na figura (a) temos a variação dos parâmetros de ordem para $\alpha = 0.60$, em (b) temos $\alpha = 0.85$, em (c) temos $\alpha = 0.95$ e em (d) temos $\alpha = 1.10$.



Fonte: Autora, 2021.

descontínua, sendo dita de primeira ordem. Ainda podemos comparar estas observações com os resultados obtidos para a variação da energia livre de Helmholtz em função do parâmetro de ordem a partir da figura 3.6, onde é possível ver que de fato ocorre uma transição de fase esmética- A -nemática de primeira ordem, já que a faixa de ocorrência da fase nemática continua existindo, ainda que pequena.

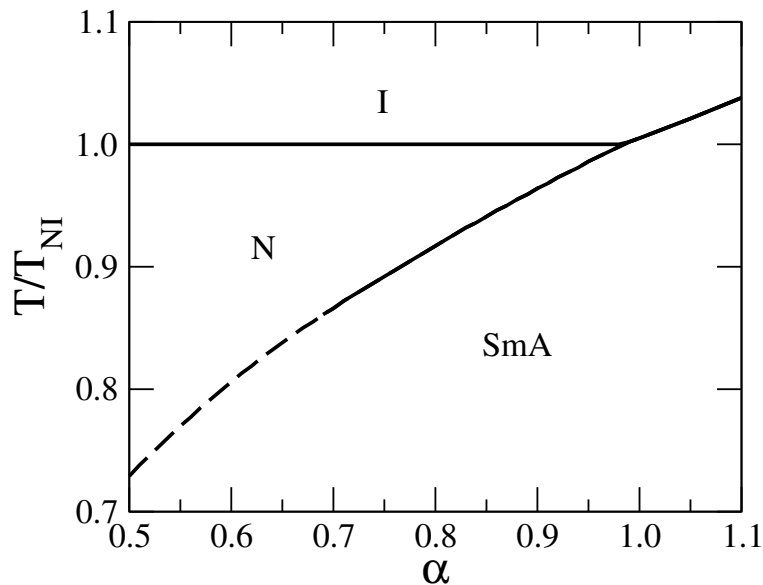
Aumentando ainda mais o valor do parâmetro α é possível notar que a faixa no gráfico representando a fase nemática vai diminuindo à medida que o valor de α vai crescendo. Em vista disso, na figura 3.7 (c) podemos observar a fase nemática sendo suprimida para $\alpha = 0.95$. As transições de fase N-Iso e Sm- A -N são consideradas de primeira ordem para este valor do parâmetro, já que ocorrem de forma descontínua.

Com este modelo também é possível observar uma transição de fase esmética- A -líquido isotrópica, que ocorre de forma descontínua, onde temos a fase nemática completamente

suprimida para $\alpha = 1.10$, como mostra a figura 3.7 (d).

Podemos fazer outro tipo de análise através do diagrama de fases. Na figura 3.8 é possível observar o diagrama de fases obtido a partir do modelo de McMillan. Para $\alpha < 0.70$ o modelo nos indica uma transição de fase Sm-A-N de segunda ordem (linha tracejada). Por outro lado, para $\alpha > 0.70$ observamos uma transição de fase esmética-A-nemática de primeira ordem (linha sólida). Sendo assim, o valor $\alpha = 0.70$ representa um ponto *tricrítico*, onde uma linha de transição de segunda ordem encontra uma linha de transição de primeira ordem. Além disso, para $0.70 < \alpha < 0.98$ ocorre uma transição de fase esmética-A-nemática seguida por uma nemática-líquido isotrópica, ambas de primeira ordem. Por fim, para $\alpha = 0.98$ temos uma transição de fase esmética-A-líquido isotrópica de primeira ordem, de tal forma que a fase nemática é completamente suprimida. Dessa forma, temos que $\alpha = 0.98$ indica o ponto triplo do sistema, representando a coexistência das três fases envolvidas.

Figura 3.8: Diagrama de fases para a transição de fase Sm-A-N-Iso.



Fonte: Autora, 2021.

Entretanto, o modelo de McMillan não é capaz de reproduzir a transição de fase esmética-C-esmética-A, pois não inclui a inclinação característica da fase esmética-C no parâmetro do modelo. A origem da inclinação molecular dos cristais líquidos que se encontram na fase esmética-C tem sido objeto de muita discussão. Vários modelos teóricos foram propostos para descrever a transição de fase esmética-C-esmética-A levando em conta a inclinação das moléculas nesta fase. No próximo capítulo esta transição de fase

será abordada com mais detalhes.

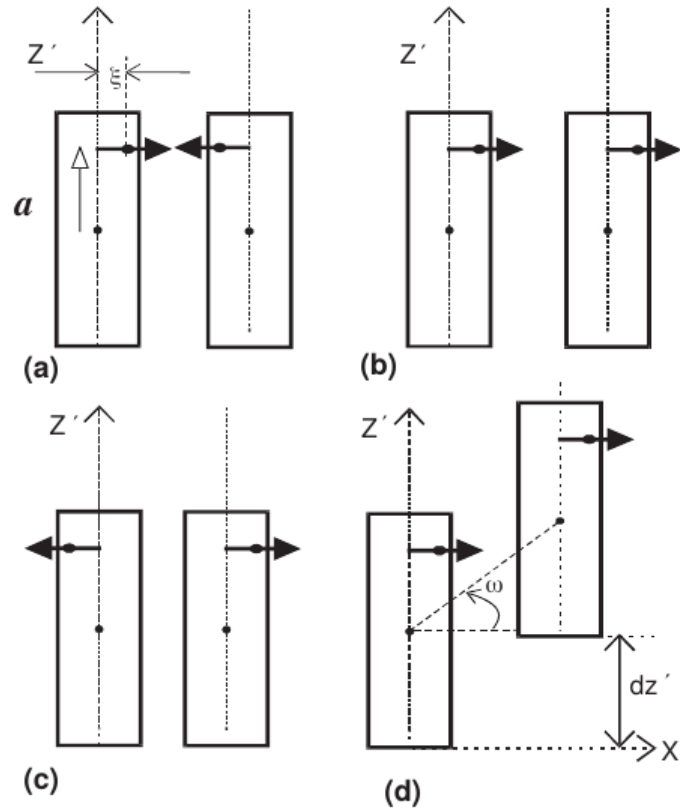
3.3 Modelo de Govind-Madhusudana

Os compostos orgânicos que apresentam a fase esmética- C são feitos de moléculas em formato de bastão que possuem um momento de dipolo lateral. O Modelo desenvolvido por Govind e Madhusudana [20] descreve as transições de fase que envolvem a fase esmética- C . Eles argumentam que uma teoria molecular adequada para a fase Sm- C deve incluir a biaxialidade intrínseca desta fase. Além disso, assumem que a inclinação molecular característica desta fase é consequência das componentes dipolares laterais dos compostos, e que o potencial molecular utilizado deve ser derivado do mecanismo de inclinação proposto.

3.3.1 Origem dipolar da inclinação

Enquanto as moléculas vizinhas em uma camada esmética giram livremente em torno de seus eixos maiores em uma direção média preferencial, os dipolos laterais se enfrentam em uma estreita proximidade. Isso contribui para uma grande energia repulsiva, especialmente quando os centros moleculares estão na mesma coordenada z' . Na configuração mostrada na Figura 3.9(b), a interação dipolar é atrativa. Se os dipolos estiverem no eixo maior molecular, a energia média seria zero quando ambas as moléculas girassem livremente em torno de seus eixos maiores. Como os dipolos estão fora do eixo, sua separação é mais curta na configuração mostrada na Figura 3.9(a). E, os dipolos serão antiparalelos também quando estão mais distantes (Figura 3.9(c)), mas a energia repulsiva correspondente é bastante pequena. A contribuição líquida da energia repulsiva é mais do que a energia atrativa quando calculada a média das rotações moleculares. Na fase esmética- C , o ângulo de inclinação em relação ao plano normal das camadas é equivalente às moléculas vizinhas com um deslocamento dz' no plano de inclinação. Govind e Madhusudana levaram em conta os seguintes fatos para o desenvolvimento do modelo: As moléculas possuem formato de bastões cilíndricos com dipolo lateral fora do eixo, e podem rotacionar livremente ao longo do eixo maior molecular; as moléculas se inclinam apenas em um plano, e o deslocamento é zero em plano ortogonal ao plano de inclinação; e, as moléculas experimentam um potencial atrativo devido a interação de dispersão entre os núcleos

Figura 3.9: Proposta de mecanismo dipolar, fora do eixo de inclinação das camadas esmélicas. A energia repulsiva da configuração antiparalela dos dipolos como mostrado em (a) é muito maior que a energia atrativa da configuração paralela, (b), ou a energia repulsiva na configuração (c), resultando em um deslocamento relativo das moléculas, (d).



Fonte: A.S. Govind and N.V. Madhusudana, 2002.

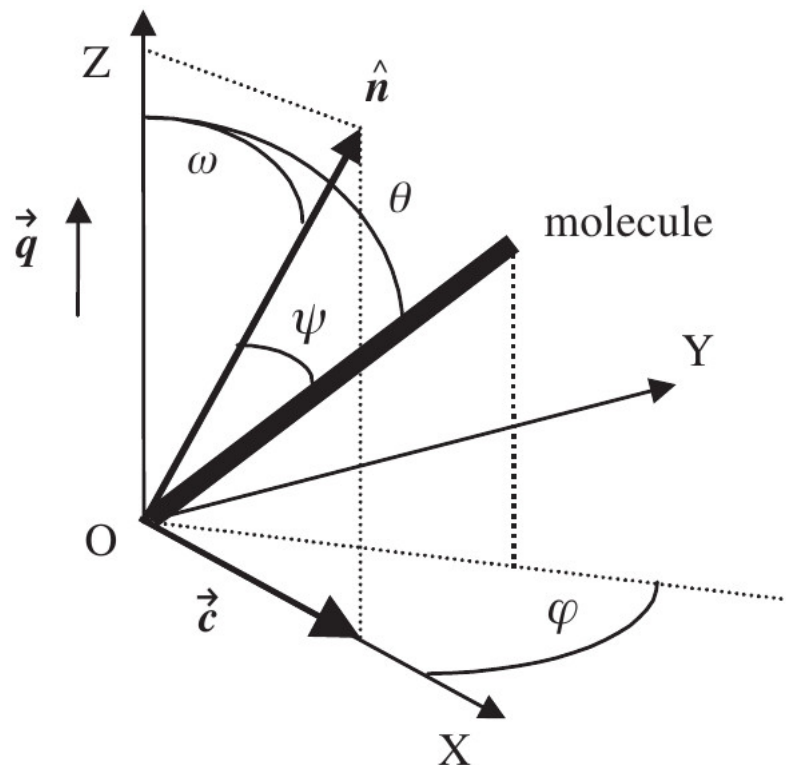
aromáticos.

As moléculas estão aleatoriamente distribuídas dentro das camadas no plano $x-y$, assim como na fase líquido cristalina Sm-A. Na fase esmélica-C, foi assumido que a direção de inclinação seria a mesma para todas as camadas esmélicas. A Figura 3.10 descreve a orientação molecular do sistema. A relação entre os ângulos θ_l , ϕ_l e ψ_l é dada por

$$\cos \psi_l = \cos \theta_l \cos \omega + \sin \theta_l \sin \omega \cos \phi_l \quad (3.40)$$

Estudos experimentais [21] indicam que a estabilidade da fase esmélica-C depende fortemente da estrutura molecular. Em geral, moléculas com dipolos mais fortes levam a ângulos de inclinação maiores, e a adição de um dipolo terminal aumenta a estabilidade da fase Sm-C. É possível observar que as tendências teóricas estão de acordo com as observações experimentais, e a suposição de que a inclinação é consequência dos dipolos

Figura 3.10: Diagrama mostrando o sistema de coordenadas cartesianas, com o eixo z ao longo da normal. Onde, ω é o ângulo entre \vec{q} e o vetor diretor. O plano $x-z$ é escolhido como o plano de inclinação e contém o vetor diretor. O vetor \vec{c} é a projeção do vetor diretor no eixo x . θ é o ângulo polar, ϕ é o ângulo azimutal e ψ é o ângulo entre o eixo maior molecular e o vetor diretor.



Fonte: A.S. Govind and N.V. Madhusudana, 2002.

laterais fora do eixo parece ser razoável.

3.3.2 Teoria de Campo Médio

A partir da fenomenologia experimental, Govind e Madhusudana propuseram um potencial de inclinação de partícula única considerando os seguintes fatos [20]:

- A inclinação molecular é relevante apenas na presença de um ordenamento dentro das camadas. Como o sinal do relevante parâmetro de ordem τ depende apenas da escolha da origem, por simetria, o potencial de inclinação deve depender de τ^2 . Então, $U_C \propto \tau^2$.
- A força e o número de mínimos no potencial de inclinação dependem da estrutura molecular detalhada. Assim, temos $U_C(\theta_i) \propto -\sum_n \beta_n \sin 2n\theta_i$, onde β_n deve depender da força e do arranjo geométrico dos dipolos.
- Os cálculos foram feitos para moléculas com ordenamento perfeito ($S = 1$). Mas na

realidade, $S \neq 1$ e, portanto, os ângulos θ e ϕ variam de acordo com uma função de distribuição apropriada. Portanto, U é acoplado à S . Entretanto, o acoplamento direto de U_C com S não é considerado.

- O potencial de inclinação depende de ϕ , pois a fase Sm- C é biaxial. Então, $U_C(\phi_i) \propto \cos \phi_i$.
- Assim como em qualquer teoria de campo médio, o potencial de partícula única depende da extensão do ordenamento relevante no meio. Considerando η o parâmetro de ordem da fase Sm- C , escrevemos $U_C \propto \eta$.

Nestas condições, o potencial de inclinação de partícula única que é consistente com a simetria biaxial é escrito como,

$$U_C(\theta_i, \phi_i) \propto - \sum_n \beta_n \tau^2 \eta^2 \sin 2n\theta_i \cos \phi_i, \quad (3.41)$$

Onde, $\tau = \langle \cos(2\pi z/d) \rangle$ é o parâmetro de ordem translacional com z sendo a posição do centro da molécula ao longo do eixo normal ao plano de camadas, \vec{z} , e d o espaçamento entre as camadas, o parâmetro de ordem da fase esmética- C $\eta_n = \langle \sin 2n\theta \cos \phi \rangle$, com θ_i e ϕ_i o ângulo polar a azimutal do eixo maior da i -ésima molécula em relação ao eixo de coordenadas. Por simplicidade, os cálculos foram restringidos à $n = 1$.

O potencial de camadas considerado é o potencial de McMillan, onde Govind e Madhusudana utilizaram sua forma desacoplada, que é escrita como

$$U_M(\psi_i, z_i) = -U_0[1 + \alpha\tau\eta \cos(2\pi z_i/d)]S(3 \cos^2 \psi_i - 1)/2, \quad (3.42)$$

Onde, o parâmetro de ordem nemático é $S = \langle 3 \cos^2 \psi - 1 \rangle / 2$, e α é o parâmetro de McMillan que está relacionado a formação das camadas esméticas.

3.3.3 Contribuição de Volume Excluído

Para demonstrar o efeito de inclinação sobre a contração das camadas esméticas e a geração de um volume excluído, Govind e Madhusudana consideraram cilindros circulares alongados. Quando os cilindros estão na camada Sm- A com os seus eixos maiores moleculares ao longo da normal ao plano de camadas, a área excluída é $A_A = 4\pi R^2$, onde R é

o raio da sessão transversal dos cilindros. Quando os eixos dos cilindros estão inclinados em um pequeno ângulo ω em relação à normal ao plano de camadas, como na fase Sm-*C*, a área excluída é aumentada para

$$A_C = 4\pi R^2 / \cos \omega = 4\pi R^2 (1 - \sin^2 \omega)^{-1/2} \approx A_A [1 + (\sin^2 \omega)/2] \quad (3.43)$$

Aqui, as maiores potências de $\sin \omega$ são ignoradas. Então, o aumento na área excluída pode ser escrita como $\Delta A \propto \sin^2 \omega$. O aumento na energia livre devido as fortes interações intermoleculares é proporcional aos efeitos do volume excluído para elipsóides, por isso, desprezando as maiores potências de $\sin \omega$, a contribuição da interação intermolecular para a energia livre pode ser escrita como $\delta F_{hr} = A(S)\tau^2 \sin^2 \omega$, onde $A(S) > 0$ é uma função da ordem orientacional, e possui dimensão de energia. Goossens [22] calculou $A(S)$ para elipsóides de diferentes excentricidades assumindo $S = 0.7$. Utilizando as equações usadas por Goossens é possível mostrar que o valor de $A(S)$ muda apenas 50% quando S aumenta de 0.7 à 0.8 para $a/b = 2$. Dessa forma, a dependência de $A(S)$ com S é ignorada, e escrevemos $\delta F_{hr} = \gamma K_B T \tau^2 \sin^2 \omega$, onde $\gamma > 0$ é um parâmetro dependente das dimensões do elipsóide. Govind e Madhusudana adotaram a técnica desenvolvida por Katriel e Kventzel [23] para propor uma teoria de campo médio para a fase líquido cristalina Sm-*C*.

3.3.4 Energia Livre de Helmholtz e os Parâmetros de Ordem

Usando os potenciais de partícula única U_C e U_M descritos anteriormente, a energia interna do sistema é escrita como

$$U = -(N/2)U_0(1 + \alpha\tau^2)S^2 - (N/2)U_0\alpha\beta\tau^2\eta^2, \quad (3.44)$$

Onde N é o número de Avogadro. Note que U_0 representa a energia de interação do sistema, $U_0\alpha$ denota a força do potencial de camadas e $U_0\alpha\beta$ define a força do potencial de inclinação. A entropia molar do sistema é dada por

$$S = -Nk_B \left[\frac{1}{2\pi d} \times \int_{-1}^{+1} d \cos \theta \int_0^\pi d\phi \int_{+d/2}^{-d/2} dz f \ln f + \gamma \tau^2 \sin^2 \omega \right] \quad (3.45)$$

Onde, o primeiro termo é derivado da função de distribuição de partícula única $f(\theta, \phi, z)$ e o segundo termo surge a partir da contribuição dada em δF_{hr} . Com isso, a energia livre deve ser minimizada em relação à $f(\theta, \phi, z)$ a partir de um procedimento variacional, onde é encontrada a seguinte equação

$$f = Z^{-1} \exp \left\{ (U_0/k_B T) [(1 + \alpha\tau^2) \times S(3 \cos^2 \psi - 1)/2 + \alpha\beta\tau^2\eta \sin 2\theta \cos \phi] \right. \\ \left. + [(U_0/k_B T)\alpha(S^2 + \beta\eta^2) - 2\gamma \sin^2 \omega] \tau \cos(2\pi z/d) \right\} \quad (3.46)$$

com, Z é a integral de normalização. É possível observar que na fase Sm- C , o vetor diretor no plano Z - X está inclinado em ângulo ω com relação a normal ao plano de camadas.

Os parâmetros de ordem, obtidos a partir de uma média da função de distribuição, são dados por

$$S = \frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^{+1} d \cos \theta \int_0^\pi d\phi \int_{-d/2}^{+d/2} dz f \cdot (3 \cos^2 \psi - 1)/2, \quad (3.47)$$

$$\tau = \frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^{+1} d \cos \theta \int_0^\pi d\phi \int_{-d/2}^{+d/2} dz f \cdot \cos(2\pi z/d), \quad (3.48)$$

$$\eta = \frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^{+1} d \cos \theta \int_0^\pi d\phi \int_{-d/2}^{+d/2} dz f \cdot \sin 2\theta \cos \phi. \quad (3.49)$$

Essas equações autoconsistentes também minimizam a energia livre de Helmholtz. Embora o modelo de Govind e Madhusudana seja eficiente para descrever uma grande variedade de séries homólogas que apresentam a fase esmética- C , tal modelo possui um grande número de parâmetros livres. Como resultado, há uma grande variedade de diagramas de fases possíveis, dado o número total de parâmetros livres.

Modelo Teórico para a Transição de Fase N-Sm-A-Sm-C em Sistemas Calamíticos

A compreensão das transições de fase envolvendo cristais líquidos esméticos é um problema antigo. Nestes sistemas, uma fenomenologia muito rica pode ser observada devido à interação do comportamento crítico anisotrópico [24, 25], ordenamento de superfície [26, 27, 28], efeitos de tamanho-finito [29, 30], e campos externos [31, 32, 33]. Nas últimas décadas, um notável interesse foi dedicado às transições de fase envolvendo cristais líquidos esméticos com um alinhamento molecular inclinado [34, 25, 35, 36, 37, 30, 38, 39, 40, 41]. Diferentes técnicas experimentais têm sido empregadas para determinar a natureza das transições de fase esmética-C-esmética-A (Sm-C-Sm-A) e esmética-C-nemática (Sm-C-N) [34, 35, 36, 37, 42, 43, 44, 45, 38]. Em compostos com formato de bastão, e que apresentam um momento de dipolo pequeno ou moderado ($P \leq 20nC/cm^2$), foi verificado que a transição de fase Sm-C-Sm-A tem perfil de segunda ordem [34, 36], enquanto a transição de fase Sm-C-N exibe um comportamento considerado de primeira ordem com um pequeno calor latente [34]. No entanto, uma transição de fase Sm-C-Sm-A de primeira ordem foi relatada em compostos que apresentam um grande momento de dipolo transversal ($P > 50nC/cm^2$) [43], com uma grande faixa de temperatura Sm-A [38].

Estudos realizados em 1980 e no início dos anos 90 foram recentemente revisados por Goodby [46]. A partir desses estudos, constatou-se que a presença de uma componente lateral do momento dipolar elétrico na molécula é necessária para a ocorrência da fase Sm-C, de tal forma que se o número de dipolos laterais for aumentado, a tendência para a formação de um cristal líquido na fase Sm-C também aumenta. Pesquisas experimentais em várias séries homólogas mostram que, no geral, as seguintes sequências podem ser observadas no processo de resfriamento:

- I-N-Sm-A-Sm-C;

- I-N-Sm-C;
- I-Sm-A-Sm-C;
- I-Sm-C.

Baseado em interações moleculares entre moléculas em formato de bastão com momento de dipolo transversal, Govind e Madhusudana desenvolveram uma versão modificada do modelo de McMillan para sistemas Sm-A-N-Iso, obtendo sucesso na descrição de diagramas de fase experimentais que apresentam a fase Sm-C [20]. Entretanto, tal modelo requer a introdução da contribuição de volume excluído para estabilizar a fase Sm-A, levando assim à um grande número de parâmetros livres, o que dificulta a comparação com as características de compostos líquido cristalinos. Na próxima seção, mostraremos um modelo teórico molecular para sistemas que apresentam a transição de fase esmética-C-esmética-A, onde realizamos uma mudança nos parâmetros presentes no modelo proposto por Govind e Madhusudana. Por fim, apresentaremos os principais resultados obtidos a partir do nosso modelo, onde foi realizada uma comparação com estudos experimentais envolvendo compostos termotrópicos que apresentam a sequência de fases N-Sm-A-Sm-C.

4.1 Nosso Modelo e Formalismo

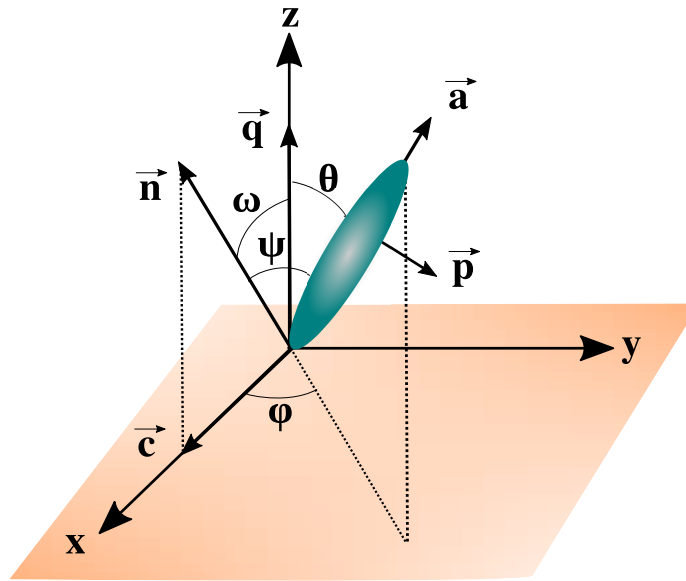
Investigamos um sistema que apresenta fase esmética, com moléculas em formato de bastão, e momento de dipolo transversal pequeno ou moderado [20]. Tal sistema exhibe uma contração nas camadas esméticas à medida que a orientação molecular média no interior das camadas torna-se oblíqua. Para caracterizar a orientação média molecular dentro das camadas esméticas, consideramos a orientação relativa do diretor \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$) e o vetor de onda esmético \vec{q} , que é representado pelo ângulo de inclinação média ω , como mostra a figura 4.1, onde \vec{q} é considerado normal ao plano de camadas esméticas (plano $x - y$), com uma magnitude dependente do espaçamento entre as camadas d ($|\vec{q}| = 2\pi/d$). Além disso, assumimos que o vetor diretor \vec{n} está fixo no plano $x - z$, por conveniência.

Considerando um sistema de coordenadas cartesiano, onde o eixo z está paralelo ao vetor \vec{q} , a orientação do eixo maior molecular \vec{a} é definido em termos dos ângulos polar e azimutal θ e ϕ , respectivamente. Além do mais, a orientação do eixo maior molecular em

relação ao vetor diretor é representada pelo ângulo ψ , que satisfaz a relação

$$\cos \psi = \cos \theta \cos \omega + \sin \theta \sin \omega \sin \phi. \quad (4.1)$$

Figura 4.1: Representação esquemática do eixo maior molecular \vec{a} na fase Sm-C, para um sistema de coordenadas cartesianas com o eixo \vec{z} normal ao plano de camadas esméticas. Por conveniência, assumimos que o vetor diretor \vec{n} está restrito ao plano $x - z$, definido como o plano de inclinação molecular. Aqui, o vetor \vec{c} corresponde à projeção do vetor diretor no eixo x , enquanto ω representa o ângulo de inclinação do diretor \vec{n} em relação ao vetor de onda esmético \vec{q} . A orientação do eixo maior molecular é definido pelos ângulos polar e azimutal θ e ϕ , respectivamente. ψ é o ângulo relativo entre o eixo maior molecular \vec{a} e o diretor \vec{n} .

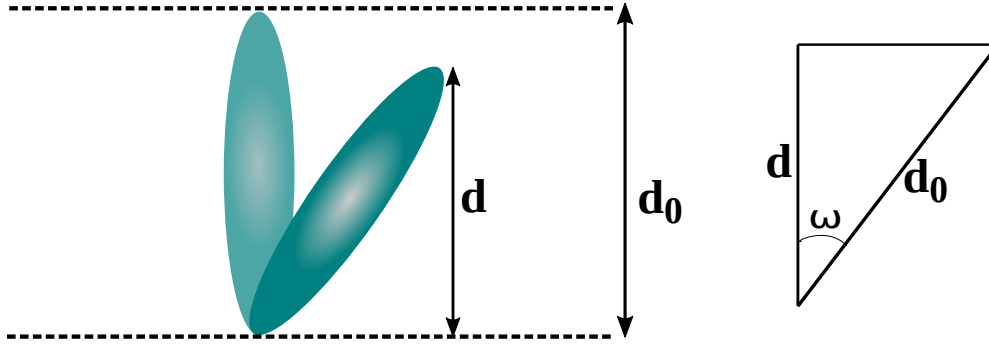


Fonte: Autora, 2021.

Em seguida, assumimos que a direção da inclinação média das moléculas é a mesma para todas as camadas esméticas e o centro molecular está aleatoriamente distribuído dentro das camadas esméticas. Além disso, consideramos que uma inclinação média não nula resulta em uma redução no espaçamento entre as camadas, sendo definida por $d = d_0 \cos \omega$, com d_0 representando o espaçamento entre as camadas na fase Sm-A, como mostra a figura 4.2.

Usando a aproximação de Govind and Madhusudana [47, 20], consideramos um potencial de campo médio para uma partícula, que corresponde a uma extensão do modelo de McMillan com a inclusão de um termo de inclinação. Em se tratando de uma fase esmética, é necessário que este potencial dependa do parâmetro de ordem que representa a estrutura estratificada das camadas esméticas. Sendo assim, vamos supor que $V_C \propto \alpha \sigma^2$. Na fase esmética-C, vamos supor que o eixo-maior molecular faz um ângulo θ com o eixo- z do sistema de coordenadas. Neste caso, o potencial deve se anular quando $\langle \theta \rangle = 0$

Figura 4.2: Representação do estreitamento das camadas esméticas induzida pela inclinação molecular, com d_0 sendo o espaçamento entre as camadas na fase Sm-A.



Fonte: Autora, 2021.

ou $\langle \theta \rangle = \pi/2$, uma vez que estas configurações moleculares correspondem: (i) a uma fase esmética-A, em que \vec{n} é paralelo ao eixo z ; e (ii) a uma fase nemática, com \vec{n} perpendicular ao eixo z e $\sigma = 0$. Sendo assim, vamos supor que

$$V_C(\theta) \propto \alpha \sigma^2 \sin 2\theta. \quad (4.2)$$

Há ainda a possibilidade de existir uma contribuição associada a algum grau de biaxialidade no sistema, caracterizado por um vetor diretor \vec{c} . Este novo diretor faz um ângulo ϕ com eixo- x do sistema de coordenadas, sendo relevante apenas na situação em que o ângulo ω é não nulo, como definido na equação 4.1. Com isto, vamos considerar que

$$V_C(\phi) \propto \alpha \sigma^2 \sin 2\theta \cos \phi. \quad (4.3)$$

Note que o valor médio do produto $\sin 2\theta \cos \phi$ fornece uma medida do alinhamento molecular na situação em que o diretor não é paralelo ao eixo- z . Vale salientar que o eixo- z é normal ao plano das camadas esméticas. Com isso, vamos introduzir um parâmetro de ordem da fase esmética-C, η , dado por

$$\eta = \langle \sin 2\theta \cos \phi \rangle. \quad (4.4)$$

Neste caso, a contribuição para o potencial molecular associado à fase esmética-C deve ser proporcional a η , tal que

$$V_C(\theta, \phi) \propto -\alpha \beta \eta \sigma^2 \sin 2\theta \cos \phi. \quad (4.5)$$

Aqui, β é uma constante associada ao arranjo geométrico das moléculas e amplitude dos dipolos em moléculas com formato de bastão, que por sua vez definem o maior valor para o ângulo de inclinação ω do vetor diretor, em relação ao eixo- z , normal ao plano das camadas esméticas. O sinal negativo na última equação foi introduzido para favorecer a existência da fase esmética- C .

O potencial de interação associado a formação das camadas esméticas é apresentado por McMillan em seu modelo para a fase esmética- A . Entretanto, no caso da transição envolvendo a fase esmética- C , o espaçamento entre as camadas esméticas vai depender do ângulo de inclinação das moléculas, pois a espessura das camadas é determinada pelo comprimento da parte rígida das moléculas, como mostra a figura 4.2.

Dessa forma, é necessário uma mudança no parâmetro α do modelo de McMillan associado a formação das camadas esméticas. Assim, o potencial de camadas V_L para a fase esmética- C será dado por

$$V_L(\psi, z) = -V_0 \left[s + \alpha \sigma \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2 \cos \psi. \quad (4.6)$$

O parâmetro α , neste caso, é escrito na forma

$$\alpha = 2 \left(\frac{\alpha_0}{2} \right)^{\sec^2 \omega}, \quad (4.7)$$

onde α_0 é o parâmetro definido por McMillan, dado por

$$\alpha_0 = 2e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d_0}\right)^2}, \quad (4.8)$$

sendo r_0 o comprimento característico associado a parte rígida da molécula.

Com isso, temos que o potencial de interação para a fase esmética- C deve ser dado pela junção do potencial de inclinação com o potencial de camadas, $V = V_C + V_L$, sendo enfim definido como

$$V = -V_0 \left\{ \left[s + \alpha \sigma \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2 \cos \psi + \alpha \beta \eta \sigma^2 \sin 2\theta \cos \phi \right\}, \quad (4.9)$$

onde V_0 foi tomado como constante de proporcionalidade na expressão 4.5, que é a energia típica de interação que determina a escala da temperatura de transição nemática-isotrópica de uma amostra macroscópica.

Usando o potencial de interação definido anteriormente podemos escrever a energia interna do sistema, que é dada por

$$U = \frac{N}{2} \bar{V}. \quad (4.10)$$

Assim, temos que para a fase esmética-C a energia interna é representada como

$$U = -\frac{NV_0}{2}(s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2) \quad (4.11)$$

A entropia do sistema é definida como $S = N \left(k_B \ln Z + \frac{\bar{V}}{T} \right)$, onde a função canônica de partição Z é dada por

$$Z = \iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz. \quad (4.12)$$

Com isso, a entropia do sistema é escrita na forma

$$S = Nk_B \ln \frac{1}{2\pi d} \iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz - \frac{NV_0}{T} (s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2) \quad (4.13)$$

Desta forma, a energia livre de Helmholtz, dada por $F = U - TS$, é definida como

$$\frac{F}{NV_0} = \frac{1}{2}(s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2) - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left[\frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^\pi d\phi \int_0^d dz Z \right] \quad (4.14)$$

Os estados de equilíbrio do sistema são encontrados a partir da minimização da energia livre de Helmholtz. As soluções correspondentes para as diferentes fases são

- $s = \sigma = \eta = 0 \rightarrow$ fase isotrópica;
- $s \neq 0$ e $\sigma = \eta = 0 \rightarrow$ fase nemática;
- $s \neq 0$, $\sigma \neq 0$ e $\eta = 0 \rightarrow$ fase esmética-A;
- $s \neq 0$, $\sigma \neq 0$ e $\eta \neq 0 \rightarrow$ fase esmética-C.

Os parâmetros de ordem s , σ e η são obtidos a partir de uma média estatística, sendo escritos como

$$s = \frac{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} P_2(\cos \psi) d(\cos \theta) d\phi dz}{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz}, \quad (4.15)$$

$$\sigma = \frac{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} P_2(\cos \psi) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) d(\cos \theta) d\phi dz}{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz}, \quad (4.16)$$

$$\eta = \frac{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} \sin 2\theta \cos \phi d(\cos \theta) d\phi dz}{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz}. \quad (4.17)$$

Estas equações são ditas autoconsistentes e minimizam a energia livre de Helmholtz.

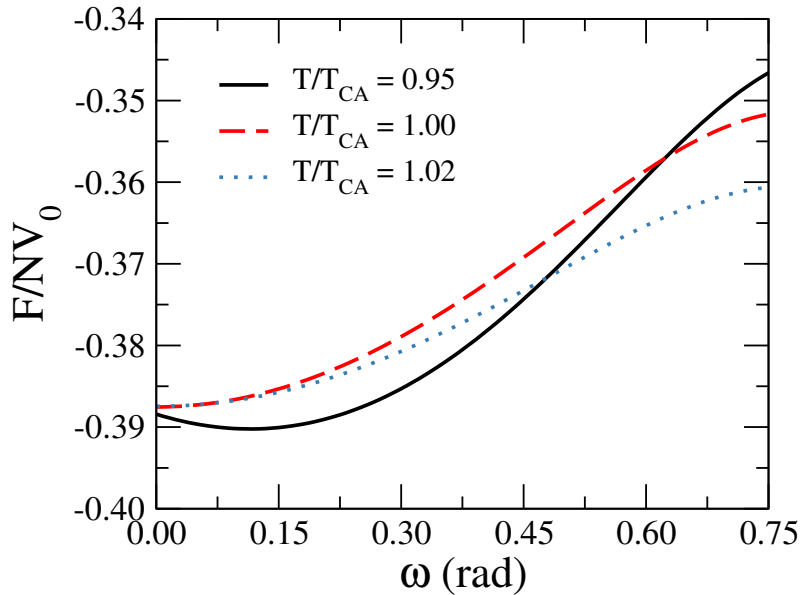
O nosso problema se resume em um problema de minimização. Em nosso modelo, os parâmetros de ordem são numericamente determinados usando as equações de autoconsistência para diferentes valores de ω , para valores fixos de T , α_0 e β . A solução do problema se dá a partir da minimização da energia livre de Helmholtz em relação ao ângulo de inclinação da fase Sm- C , ω . Para valores determinados do parâmetro α_0 de McMillan, e do parâmetro β , algum valor de ω é assumido na fase Sm- C , e os parâmetros s , σ e η são avaliados ao satisfazer as relações de autoconsistência.

4.2 Resultados

A configuração de equilíbrio do sistema é determinada pelo mínimo na energia livre de Helmholtz em relação ao ângulo ω . Na figura 4.3 nós mostramos a energia livre de Helmholtz como uma função do ângulo de inclinação na vizinhança da temperatura de transição Sm- C -Sm- A , T_{CA} , onde foram considerados os parâmetros $\alpha_0 = 0.85$ e $\beta = 0.33$. Para $T > T_{CA}$, podemos notar que, para o ângulo de inclinação nulo temos um único mínimo na energia livre de Helmholtz, o que exclui a possibilidade de uma coexistência entre as fases Sm- C e Sm- A em $T = T_{CA}$. Tal cenário é típico de uma transição de fase de segunda ordem, onde o mínimo de energia na fase desordenada se torna um máximo na fase ordenada. Na verdade, um valor não nulo do ângulo de inclinação torna-se o mínimo da energia livre de Helmholtz quando $T < T_{CA}$. Além disso, nota-se que para uma temperatura menor que a temperatura de transição, T_{CA} , a energia livre de Helmholtz varia consideravelmente com o ângulo ω , tendo o mínimo na energia bem ressaltado. À medida que a temperatura vai se aproximando da temperatura de transição, a amplitude da curva vai diminuindo, de tal forma que o mínimo da energia passa a ser em $\omega = 0$.

Na figura 4.4 mostramos a dependência térmica dos parâmetros de ordem s , σ e η para diferentes valores do parâmetro α . A temperatura do sistema é normalizada pela temperatura de transição nemática-isotrópica, $T_{NI} = 0.2202V_0/k_B$. Aqui fixamos $\beta = 0.33$. Nas figuras 4.4(a) e 4.4(b), o parâmetro de ordem η decai continuamente conforme a temperatura do sistema aumenta, enquanto os parâmetros de ordem orientacional e

Figura 4.3: Variação da energia livre de Helmholtz em função do ângulo de inclinação ω , na vizinhança da temperatura de transição Sm-C-Sm-A, T_{CA} . Usamos valores representativos dos parâmetros do modelo: $\alpha_0 = 0.85$ e $\beta = 0.33$.

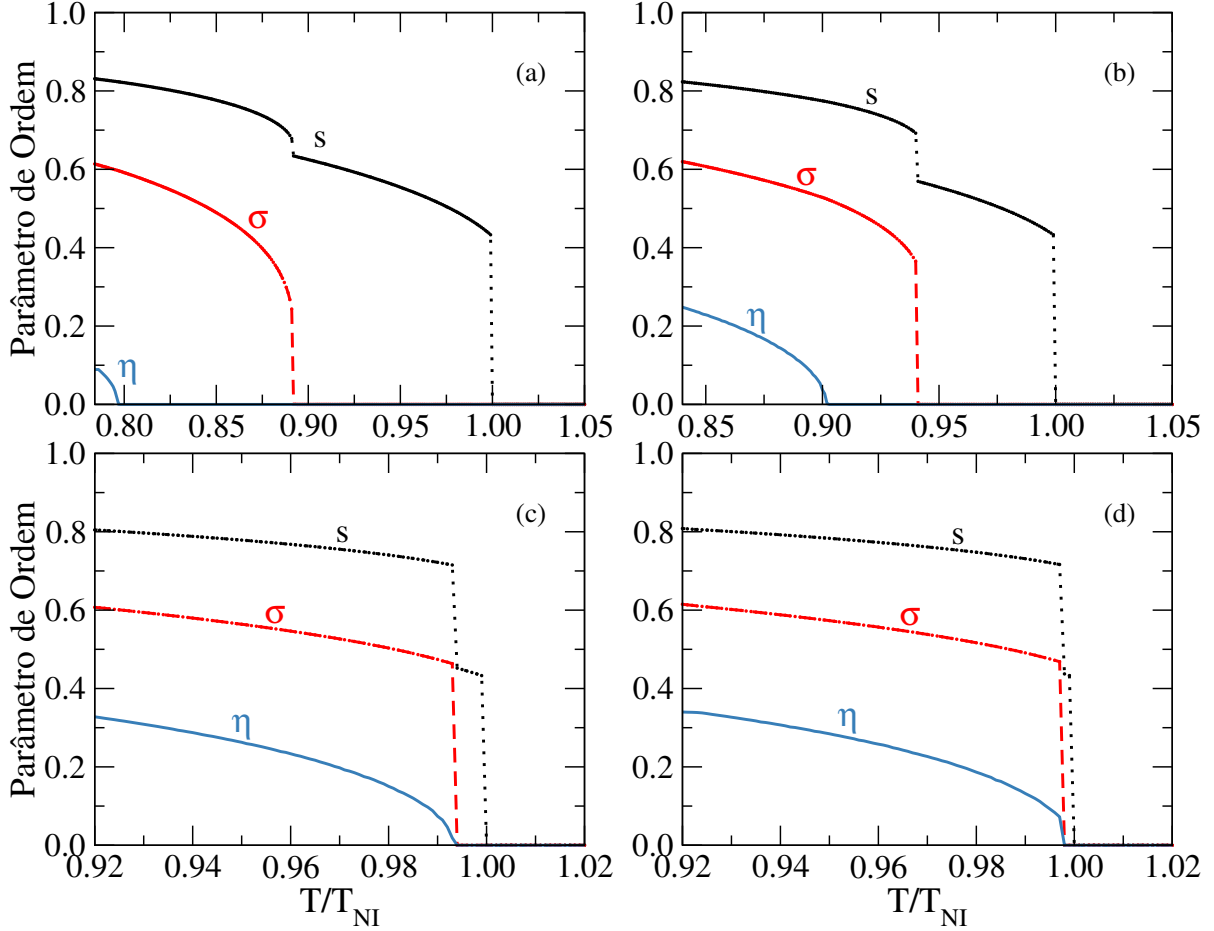


Fonte: Autora, 2021.

translacional, s e σ , permanecem finitos. Esta configuração corresponde a uma transição de fase Sm-C-Sm-A de segunda ordem. Analisando o conjunto especial de parâmetros $\alpha_0 = 0.85$ e $\beta = 0.33$, na fig. 4.4(b), podemos notar uma transição de fase Sm-C-Sm-A de segunda ordem em $T/T_{NI} = 0.902$. Para $\eta = 0$, o potencial de partícula única é reduzido ao modelo de McMillan, que prevê que uma transição de fase Sm-A-N de primeira ordem ocorre a partir de $\alpha_0 > 0.70$. Notamos que o parâmetro de ordem translacional, σ , apresenta uma descontinuidade em $T/T_{NI} = 0.941$, que é acompanhada por uma redução abrupta no parâmetro de ordem s , apontando uma transição de fase Sm-A-N de primeira ordem. Além disso, vemos um aumento na faixa de temperatura onde a fase esmética-C é estável, enquanto a fase esmética-A parece ser suprimida. De fato, vemos que uma transição Sm-C-N de primeira ordem é favorecida quando $\alpha_0 > 0.95$, como mostram as figuras 4.4(c) e 4.4(d). Nesses casos, o parâmetro de ordem η vai à zero de forma descontínua, caracterizando uma transição de fase Sm-C-N de primeira ordem. Vale salientar ainda que há uma redução na faixa de temperatura onde a fase nemática corresponde ao estado de equilíbrio, quando o parâmetro α_0 cresce. Isto indica que uma transição de fase Sm-C-Isotrópica pode ocorrer.

Podemos usar as razões T_{CA}/T_{NI} e T_{AN}/T_{NI} para comparar os resultados teóricos com os resultados experimentais encontrados para compostos que apresentam a fase esmética-

Figura 4.4: Variação dos parâmetros de ordem orientacional s , translacional σ e η , com a temperatura para diferentes valores de α_0 e $\beta = 0.33$. Na figura (a) temos a variação dos parâmetros de ordem para $\alpha_0 = 0.75$, em (b) temos $\alpha_0 = 0.85$, em (c) temos $\alpha_0 = 0.97$ e em (d) temos $\alpha_0 = 0.98$.



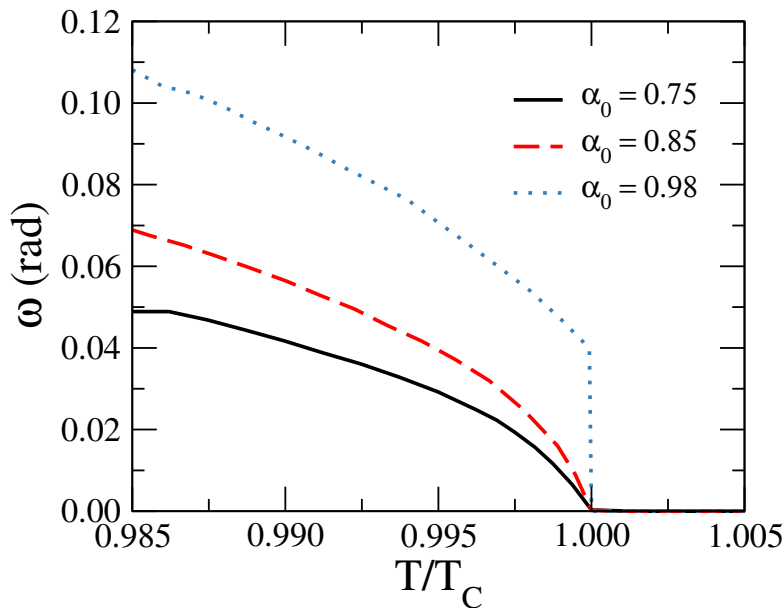
Fonte: Autora, 2021.

C e que contém um momento de dipolo transversal. Lembramos que o composto líquido cristalino aquiral *p-decyloxybenzoic acid p-n-hexyphenyl ester* (DOBHOP) exibe uma transição de fase Sm- C -Sm- A de segunda ordem, seguida por uma transição de fase Sm- A -N de primeira ordem, com $T_{CA}/T_{NI} = 0.872$ e $T_{AN}/T_{NI} = 0.937$ [48]. Como a molécula DOBHOP apresenta um pequeno momento de dipolo transversal ($P \approx 4 \text{ nC/cm}^2$) [49], os nossos resultados indicam que o potencial molecular de uma partícula fornece uma descrição da sequência de fases do composto DOBHOP, com $\alpha_0 = 0.85$ e $\beta = 0.33$.

Para caracterizar os efeitos da estrutura molecular no comportamento de inclinação da fase Sm- C , analisamos a dependência do ângulo de inclinação com a temperatura para $\beta = 0.33$ e diferentes valores do parâmetro α_0 , como mostrado na figura 4.5. Por conveniência, reescalamos a temperatura do sistema com relação a T_C , que corresponde

a temperatura na qual o parâmetro η vai à zero. Observamos que enquanto o parâmetro α_0 é aumentado, o decaimento contínuo do ângulo de inclinação é substituído por uma descontinuidade em $T = T_C$. Tal comportamento sugere que o valor do parâmetro α_0 afeta a natureza das transições de fase envolvendo a fase Sm-C, mesmo quando β permanece constante. Como α_0 está associado ao comprimento das cadeias alquilas em moléculas com formato de bastão, este resultado está em acordo com os resultados experimentais encontrados para diferentes séries homólogas [34, 50], onde a parte rígida da molécula permanece constante e o comprimento da cadeia alquila varia. Para $T < T_C$, notamos que o ângulo de inclinação é favorecido conforme o valor de α_0 aumenta, onde a contração das camadas se torna mais pronunciada.

Figura 4.5: Variação do ângulo de inclinação ω como função de T/T_C para $\beta = 0.33$ e diferentes valores do parâmetro α_0 . Em preto, temos a linha sólida para $\alpha_0 = 0.75$, em vermelho, a linha tracejada representa os resultados para $\alpha_0 = 0.85$, e em azul, a linha pontilhada mostra os resultados para $\alpha_0 = 0.98$, onde T_C representa a temperatura na qual o parâmetro de ordem η vai à zero.

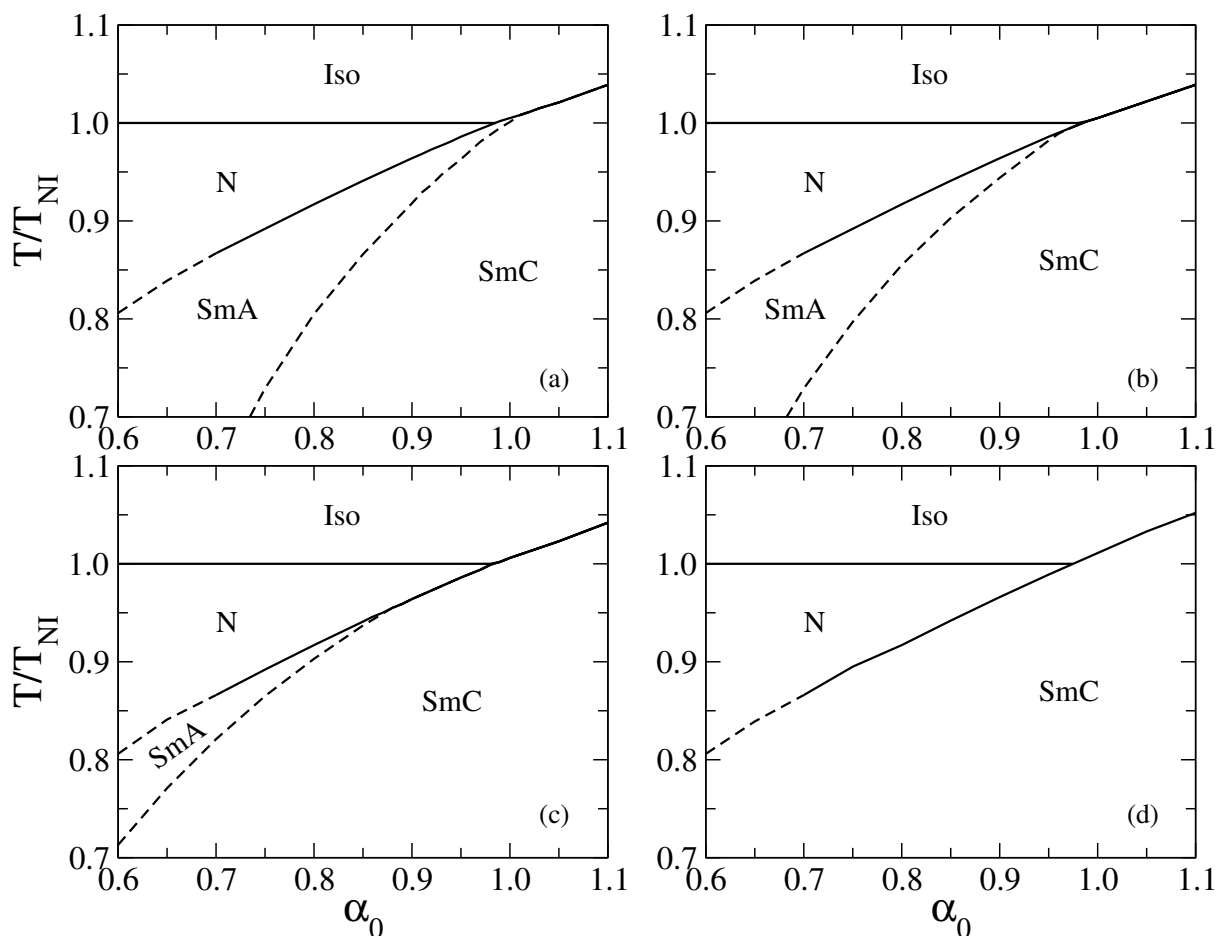


Fonte: Autora, 2021.

Na figura 4.6 mostramos os diagramas de fase da temperatura em função do parâmetro α_0 , considerando diferentes valores de β . A temperatura foi reescalada com a temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} . Para $\beta = 0.30$, observamos uma transição de fase Sm-C-Sm-A de segunda ordem para $\alpha_0 < 1.01$, enquanto uma transição de fase Sm-C-Iso de primeira ordem aparece para $\alpha_0 > 1.01$, como mostrado na figura 4.6(a). Isto indica que $\alpha_0 = 1.01$ é um ponto crítico terminal, o qual corresponde à posição onde

a linha de transição Sm-*C*-Sm-*A* encontra a linha de coexistência entre as fases Sm-*C* e isotrópica. Similar ao modelo de McMillan [17], observamos um ponto tricrítico em $\alpha_0 = 0.70$, delimitando as regiões das transições Sm-*A*-*N* contínua e descontínua. Além disso, podemos notar o ponto triplo em $\alpha_0 = 0.98$, que determina a coexistência das fases nemática, esmética-*A* e isotrópica.

Figura 4.6: Diagrama de fases da temperatura reduzida em função do parâmetro α_0 , para diferentes valores do parâmetro β . Em (a) temos o diagrama de fases para $\beta = 0.30$, em (b) temos $\beta = 0.33$, em (c) $\beta = 0.40$ e em (d) temos $\beta = 0.70$. As linhas sólidas correspondem à transições de fase de primeira ordem, enquanto as linhas tracejadas representam transições de segunda ordem.



Fonte: Autora, 2021.

Este comportamento das fases está em concordância com os resultados experimentais encontrados para as séries homólogas *terephthal-bis-(4n)-alkylaniline* (TBnA) [34] e *2-(4-alkyloxyphenyl)-5-alkyloxypyrimidines* (PhPn) [50]. Na figura 4.6(b), mostramos o diagrama de fases para $\beta = 0.33$, onde um ponto crítico terminal é observado para $\alpha_0 = 0.96$. No entanto, a linha de transição Sm-*C*-Sm-*A* de segunda ordem atinge a linha de transição Sm-*A*-*N* de primeira ordem, correspondendo assim à um ponto crítico

terminal N-Sm-A-Sm-C. Um cenário similar é observado para $\beta = 0.40$, como mostra a figura 4.6(c). É notável que o ponto crítico terminal N-Sm-A-Sm-C é deslocado para valores menores de α_0 conforme β aumenta, o que é acompanhado por uma redução na faixa de temperatura da fase esmética-A. Para $\beta = 0.70$, a fase Sm-A é completamente suprimida e um ponto tricrítico em $\alpha_0 = 0.70$ delimita as regiões de transições Sm-C-N contínua e descontínua, como mostra a figura 4.6(d). Nota-se que o ponto tricrítico NA e o ponto crítico terminal N-Sm-A-Sm-C tendem a se fundir conforme o parâmetro β é aumentado, dando origem a um ponto tricrítico NC. É importante enfatizar que a fase Sm-A é estabilizada pela contração nas camadas, sem necessidade de incluir a contribuição do volume-excluído, como sugerido por Govind e Madhusudana [47, 20]. Neste caso, o potencial de campo médio de partícula única captura as principais características das transições de fase envolvendo a fase esmética-C, com um número reduzido de parâmetros livres.

Efeitos de Campo Elétrico nas Transições de Fase N-Sm-*A*-Sm-*C*

Os efeitos de campos externos no ordenamento molecular de sistemas líquido-cristalinos são um campo de pesquisas ativo [51, 52, 53, 54, 55, 56], com importantes implicações para o desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos [57, 58, 59, 60, 61, 62]. Em particular, a interação da anisotropia geométrica e diferentes grupos funcionais leva a respostas eletromagnéticas anisotrópicas em compostos termotrópicos [1, 63]. Isto porque a orientação molecular destes sistemas depende da anisotropia dielétrica do composto e da orientação do campo externo aplicado, que por sua vez podem modificar os parâmetros de ordem e a sequência das fases líquido-cristalinas. Por exemplo, um campo externo pode dar origem a fases ordenadas bem acima das temperaturas de transição nemática-isotrópica e esmética-isotrópica [55, 56, 64]. Além disso, as medidas de birrefringência perto da temperatura de transição nemática-esmética-*A* têm mostrado que campos elétricos fortes tendem a suprir as flutuações nemáticas em sistemas com uma anisotropia dielétrica positiva, causando uma mudança de transição de fase de primeira para segunda ordem [65]. Com relação a reorientação molecular, Wen e Rosenblatt identificaram uma mudança na transição de Fréedericksz de segunda para primeira ordem em cristais líquidos nemáticos com uma anisotropia dielétrica negativa, na presença de um campo externo especialmente homogêneo [66]. Do ponto de vista prático, a reorientação do vetor diretor induzida por um campo externo tem se mostrado crucial para o desenvolvimento de moduladores eletro-ópticos de rápida resposta, e filtros ópticos de alto desempenho [57, 58, 59, 60, 61, 62].

Os efeitos de campo externo na fase esmética-*C* foram considerados pela primeira vez por Rapini [67], que se concentrou na estabilidade da fase e na reorientação do diretor. A descoberta de diferentes respostas elétricas na fase esmética-*C*, como ferroeletricidade

[68, 69, 70, 71, 72, 73, 74] e antiferroeletricidade [75], encorajou um estudo mais aprofundado das fases esméticas, particularmente sob a influência de um campo externo. Por outro lado, se as moléculas constituintes são quirais e possuem um dipolo transversal permanente, cada camada na fase esmética- C exibe uma polarização espontânea. O acoplamento entre o ângulo de inclinação e a polarização elétrica, que causa a polarização espontânea, também pode ocorrer na fase esmética- A em altas temperaturas, a partir do efeito eletroclínico [76]. Lee e Petel [77] estudaram o comportamento de uma inclinação angular induzida pelo campo em um cristal líquido ferroelétrico. Eles observaram que a inclinação molecular mudou de uma dependência linear para uma lei de potência com expoente $\nu \in (1/3, 1)$, próximo à transição Sm- A -Sm- C^* . A presença do campo externo pode ainda distorcer o alinhamento molecular médio, devido à rotação do diretor em torno da normal às camadas esméticas. Como resultado, na maioria dos materiais eletroclínicos, as camadas se contraem e, portanto, se dobram [78]. Este efeito vem sendo considerado teoricamente [79, 80, 81] e observado experimentalmente [82, 81].

A rica fenomenologia das transições de fases líquido cristalinas sob efeito de um campo externo levou à vários modelos propostos. Apesar dos numerosos estudos macroscópicos experimentais e teóricos acima mencionados sobre sistemas que apresentam a fase esmética- C sob efeito de campos elétricos externos, ainda falta uma abordagem microscópica detalhada. Portanto, investigamos as transições de fase nemática-esmética- A -esmética- C estendendo a teoria de campo médio para cristais líquidos na fase esmética- C , considerando a ação de um campo elétrico externo. Os efeitos resultantes no comportamento térmico dos parâmetros de ordem, e na natureza das transições de fase são analisados para anisotropias na polarizabilidade positiva e negativa.

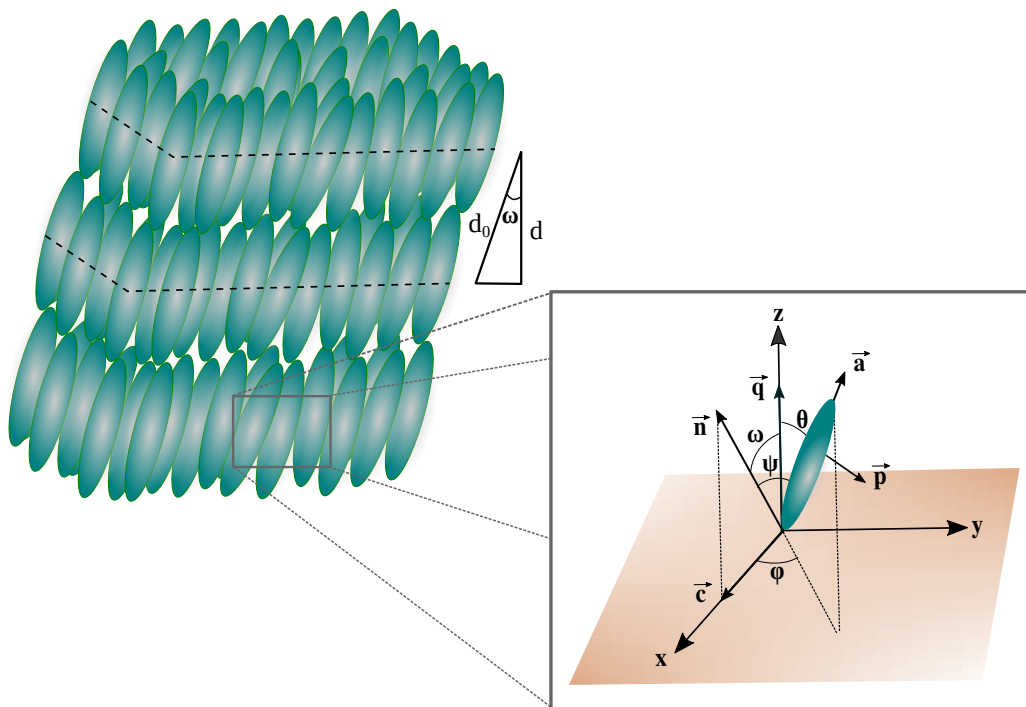
5.1 Nosso Modelo e Formalismo

Investigamos um sistema que contém a fase esmética de componente única de moléculas semelhantes à bastões apresentando um momento de dipolo transversal pequeno ou moderado [20]. Similar ao capítulo anterior, será considerada a contração nas camadas esméticas quando o vetor diretor faz um ângulo não nulo com o vetor normal ao plano das camadas. Para caracterizar a orientação molecular média dentro das camadas esméticas, consideramos a orientação relativa do vetor diretor \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$) e o vetor de onda esmético

\vec{q} , que é representado pelo ângulo de inclinação média ω , como mostra a Fig. 5.1. Aqui, \vec{q} é assumido como normal ao plano da camada esmética, plano $x-y$, com módulo dependendo do espaçamento da camada d ($|\vec{q}| = 2\pi/d$).

Consideramos um potencial de campo médio para uma partícula que corresponde a uma extensão do modelo de McMillan, com a inclusão de um termo de inclinação sob influência de um campo elétrico externo aplicado ao longo do eixo z , como mostra a figura 5.1. A direção de inclinação é considerada constante para todas as camadas esméticas.

Figura 5.1: Representação esquemática do eixo maior molecular \vec{a} na fase Sm- C , mostrando a redução da camada induzida pela inclinação molecular, onde d representa a distância entre as camadas na fase Sm- C , d_0 representa a inclinação molecular na fase Sm- C , e ω é o ângulo entre d e d_0 . Um sistema de coordenadas cartesianas com o eixo \vec{z} normal ao plano de camadas esméticas é utilizado. Por conveniência, o vetor diretor \vec{n} está restrito ao plano $x-z$, definido como o plano de inclinação molecular. Aqui, o vetor \vec{c} corresponde à projeção do vetor diretor no eixo x , enquanto w representa o ângulo de inclinação do diretor \vec{n} em relação ao vetor de onda esmético \vec{q} . A orientação do eixo maior molecular é definido pelos ângulos polar e azimutal, θ e ϕ , respectivamente. ψ é o ângulo relativo entre o eixo maior molecular \vec{a} e o diretor \vec{n} . Consideramos o campo elétrico externo, \vec{E} , aplicado ao longo do eixo \vec{z} .



Fonte: Autora, 2021.

Como as moléculas que formam a fase esmética- C possuem um momento de dipolo transversal baixo, vamos considerar duas contribuições associadas ao efeito do campo

elétrico externo: (i) contribuição de interação campo-dipolo transversal - V_{dip} ; (ii) contribuição ligada à anisotropia na polarizabilidade molecular - V_{die} . Mais especificamente,

$$V_{dip} = -\vec{p} \cdot \vec{E}. \quad (5.1)$$

$$V_{die} = -\frac{1}{3}\Delta\alpha_p E^2 P_2(\cos\theta). \quad (5.2)$$

Aqui, \vec{p} é o momento de dipolo transversal e $\Delta\alpha_p$ é a anisotropia na polarizabilidade molecular.

As expressões de contribuição devido ao efeito de campo elétrico devem ser adicionadas ao potencial de interação descrito para transições de fase envolvendo a fase Sm-C no capítulo anterior. Dessa forma, o potencial de interação sob efeito de um campo elétrico externo é escrito na forma

$$V = -V_0 \left\{ \left[s + \alpha\sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos\psi) + \alpha\beta\eta\sigma^2 \sin(2\theta) \cos\phi - \frac{pE}{V_0} \sin\theta + \frac{\Delta\alpha_p E^2}{3V_0} P_2(\cos\theta) \right\}. \quad (5.3)$$

V_0 é a energia de interação que determina a escala da temperatura de transição nemática-isotrópica. $P_2(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem. Os parâmetros do modelo são α_0 e β , onde o primeiro é um parâmetro geométrico relacionado ao comprimento das cadeias alquilas de moléculas semelhantes a bastões, dado por $\alpha_0 = 2e^{-\left(\frac{\pi r_0}{d_0}\right)^2}$. O valor r_0 define o comprimento característico da parte rígida da molécula. O parâmetro β depende do arranjo espacial e da força dos dipolos em moléculas do tipo bastão. Uma inclinação média não nula contrai o espaçamento da camada, conforme mostrado na figura 5.1, esse novo espaçamento é definido por $d = d_0 \cos\omega$, onde d denota o espaçamento entre as camadas na fase esméctica-A. Portanto, definimos a quantidade α em termos do parâmetro α_0 do modelo para contabilizar a contração da camada devido à inclinação molecular, como

$$\alpha = 2 \left(\frac{\alpha_0}{2} \right)^{\sec^2\omega}. \quad (5.4)$$

A orientação molecular ao longo do eixo x com relação ao vetor diretor é representada pelo ângulo ψ , como mostrado no inset da figura 5.1, que satisfaz a equação

$$\cos\psi = \cos\theta \cos\omega + \sin\theta \sin\omega \sin\phi. \quad (5.5)$$

Os parâmetros de ordem s , σ , η são definidos por

$$s = \langle P_2(\cos \psi) \rangle, \quad (5.6)$$

$$\sigma = \langle P_2(\cos \psi) \cos(2\pi z/d) \rangle, \quad (5.7)$$

$$\eta = \langle \sin 2\theta \cos \phi \rangle. \quad (5.8)$$

Onde as médias termodinâmicas, $\langle \dots \rangle$, são calculadas a partir da seguinte função de distribuição de uma partícula

$$\mathcal{Z}(z, \theta, \phi) \propto \exp[-V/k_B T]. \quad (5.9)$$

Aqui, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Usando a média termodinâmica, podemos escrever as propriedades estatísticas do sistema. A energia interna do sistema é dada por

$$U = -\frac{NV_0}{2} \left(s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2 - \frac{p_0 E}{V_0} M + \frac{\Delta\alpha E^2}{3V_0} D \right), \quad (5.10)$$

Onde, $M = \langle \sin \theta \rangle$ e $D = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$.

E, a entropia do sistema é definida como

$$S = Nk_B \ln \frac{1}{2\pi d} \iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz - \frac{NV_0}{T} \left(s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2 - \frac{p_0 E}{V_0} M + \frac{\Delta\alpha E^2}{3V_0} D \right). \quad (5.11)$$

Desta forma, a energia livre de Helmholtz, dada por $F = U - TS$, é escrita na forma

$$\begin{aligned} \frac{F}{NV_0} &= \frac{1}{2} \left(s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2 - \frac{p_0 E}{V_0} M + \frac{\Delta\alpha E^2}{3V_0} D \right) \\ &- \frac{k_B T}{V_0} \ln \left[\frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^\pi d\phi \int_0^d dz Z \right]. \end{aligned} \quad (5.12)$$

Os parâmetros de ordem são determinados numericamente usando as equações auto-consistentes para diferentes valores do ângulo de inclinação ω , e valores fixos de T , α_0 e β . A configuração de equilíbrio corresponde ao mínimo da energia livre de Helmholtz em relação a ω . As soluções correspondentes às diferentes fases são mostradas na tabela 5.1.

Os parâmetros do modelo são definidos em $\alpha_0 = 0.84$ e $\beta = 0.31$, que representa

Fases	Parâmetros de ordem		
	s	σ	η
Isótropica	nulo	nulo	nulo
Nemática	não-nulo	nulo	nulo
Esmética-A	não-nulo	não-nulo	nulo
Esmética-C	não-nulo	não-nulo	não-nulo

Tabela 5.1: Possíveis soluções correspondentes a diferentes fases.

bem o composto líquido-cristalino não-quiral *p-decyloxybenzoic acid p-n-hexyphenyl ester* (DOBHOP). Este composto exibe a seguinte sequência de transição de fase: Sm-C - 77.5 - Sm-A - 83.3 - N - 88.9 - Iso. Temos então os seguintes importantes parâmetros: momento de dipolo $p = 1.16 \times 10^{-29} \text{ Cm}$, anisotropia na polarizabilidade $|\Delta\alpha_p| = 2.03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ e potencial característico $V_0 = k_B T_{NI}/0.2202 = 2.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ [48].

Os parâmetros de ordem s , σ e η são obtidos a partir de uma média estatística, sendo escritos como

$$s = \frac{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} P_2(\cos \psi) d(\cos \theta) d\phi dz}{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz} \quad (5.13)$$

$$\sigma = \frac{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} P_2(\cos \psi) \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) d(\cos \theta) d\phi dz}{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz} \quad (5.14)$$

$$\eta = \frac{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} \sin 2\theta \cos \phi d(\cos \theta) d\phi dz}{\iiint e^{\frac{-V}{k_B T}} d(\cos \theta) d\phi dz}. \quad (5.15)$$

Embora este composto específico apresente polarizabilidade negativa, é útil analisar um composto semelhante que apresente polarizabilidade oposta. Por esse motivo, vamos apresentar os resultados para ambas as polarizabilidades: $\Delta\alpha_p^* = \pm|\Delta\alpha_p|$.

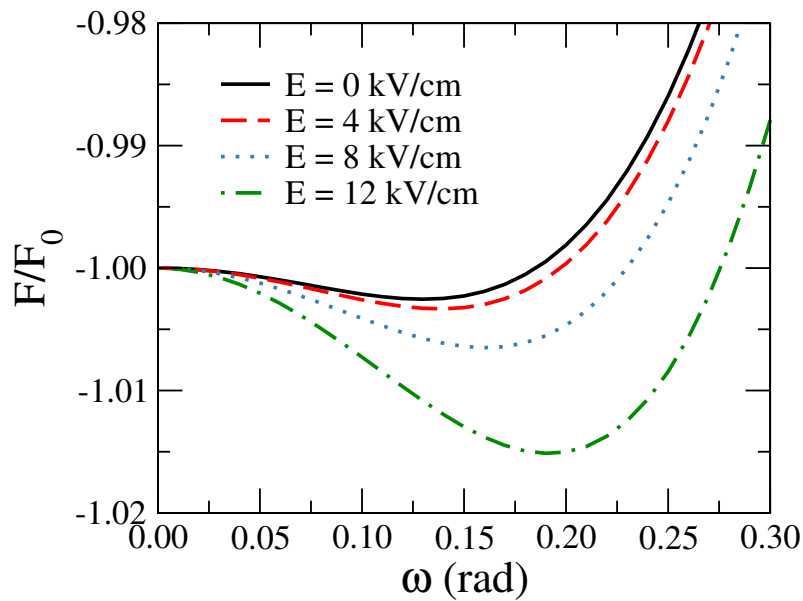
5.2 Resultados - Polarizabilidade Negativa ($\Delta\alpha_p^* < 0$)

Para investigar como a ordem esmética-C pode ser favorecida sob influência de um campo elétrico, consideramos uma anisotropia de polarizabilidade negativa $\Delta\alpha_p^* < 0$.

Para caracterizar a estabilidade da fase Sm-C, apresentamos a energia livre de Helmholtz em função do ângulo de inclinação média para diferentes valores de campo elétrico externo, conforme mostrado na figura 5.2. Fixamos a temperatura em $T = T_{CA} = 0.8$, onde T_{CA} é a temperatura na qual a ordem Sm-C desaparece sem influência de um campo externo. Para ajudar na visualização, normalizamos o eixo de energia livre para F_0 , ener-

gia livre correspondente a campo nulo e $\omega = 0$. Notamos que, para um campo elétrico crescente e temperatura fixa, o ângulo de inclinação de equilíbrio permanece não nulo e aumenta com o campo elétrico aplicado, mostrando que um campo elétrico externo inclina proporcionalmente as moléculas. A contribuição da polarizabilidade negativa tende a alinhar as moléculas perpendicularmente ao campo externo. No entanto, a presença de um pequeno momento de dipolo tende a alinhar as moléculas na direção do campo. Para campos pequenos, há uma competição entre essas duas contribuições, de modo que as moléculas se inclinam levemente em direção às camadas esmécticas. Para campos mais fortes, a contribuição da polarizabilidade é mais influente.

Figura 5.2: Energia livre de Helmholtz em função do ângulo de inclinação ω para diferentes valores de campo elétrico aplicado. Usamos os valores representativos do modelo $\alpha_0 = 0.84$ e $\beta = 0.31$. Usamos $\Delta\alpha_p^* < 0$ e fixamos a temperatura em $T/T_{CA} = 0.8$. Podemos notar que o valor mínimo de F/F_0 aumentando em módulo implica numa maior estabilidade da fase.

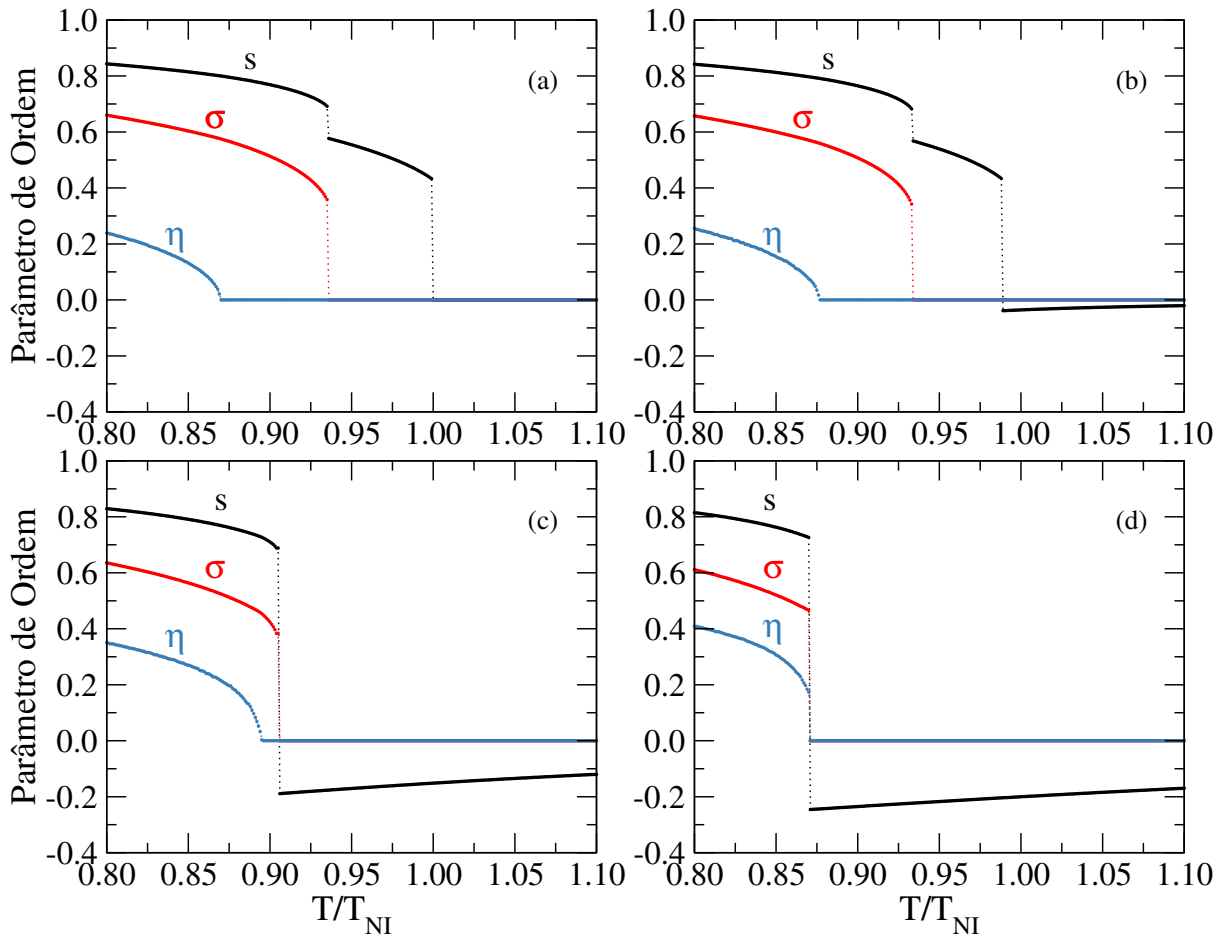


Fonte: Autora, 2021.

Na figura 5.3 apresentamos a dependência térmica dos parâmetros de ordem s , σ e η , para diferentes valores de campo elétrico externo. Na figura 5.3(a), vemos os parâmetros de ordem sem a ação de um campo elétrico, apresentando uma transição de fase de segunda ordem Sm-*C*-Sm-*A*, seguida de uma transição de fase Sm-*A*-N e N-Iso de primeira ordem. Notamos que mesmo para um pequeno campo elétrico aplicado, a fase isotrópica é suprimida, dando origem a uma fase nemática induzida pelo campo, com parâmetro de ordem orientacional negativo, conforme mostrado na figura 5.3(b). Além disso, nota-se que à medida que o valor do campo elétrico aumenta, ocorre uma redução no valor do pa-

râmetro de ordem das fases nemática e esmética-*A*, e também uma menor temperatura de transição, enquanto que a fase esmética-*C* é favorecida pelo campo externo, apresentando um parâmetro de ordem e uma faixa de temperatura maior. Na figura 5.3(c), temos uma fase esmética-*A* de curto alcance seguida de uma transição de fase Sm-*A*-fi-N de primeira ordem, suprimindo completamente a fase nemática com parâmetro de ordem positivo. Para um campo elétrico suficientemente forte, como visto na figura 5.3(d), temos uma transição de fase esmética-*C*-fi-nemática de primeira ordem, com o desaparecimento da fase esmética-*A*.

Figura 5.3: Variação dos parâmetros de ordem orientacional s , translacional σ , e de inclinação η em função da temperatura reduzida para diferentes campos elétricos, com $\Delta\alpha_p^* < 0$. Para a figura (a), $E = 0$ kV/cm, temos a dependência térmica dos parâmetros de ordem sem o efeito de campo. Na figura (b), $E = 4$ kV/cm, já podemos observar os efeitos de um campo elétrico externo, onde o parâmetro de ordem nemático começa a apresentar valores negativos. Analizando a figura (c), $E = 12$ kV/cm, podemos notar que a fase Sm-*A* está sendo suprimida, onde temos uma transição de fase Sm-*A*-fi-N de primeira ordem. E na figura (d), $E = 16$ kV/cm, a fase Sm-*A* é completamente suprimida, e então temos uma transição de fase Sm-*C*-fi-N.

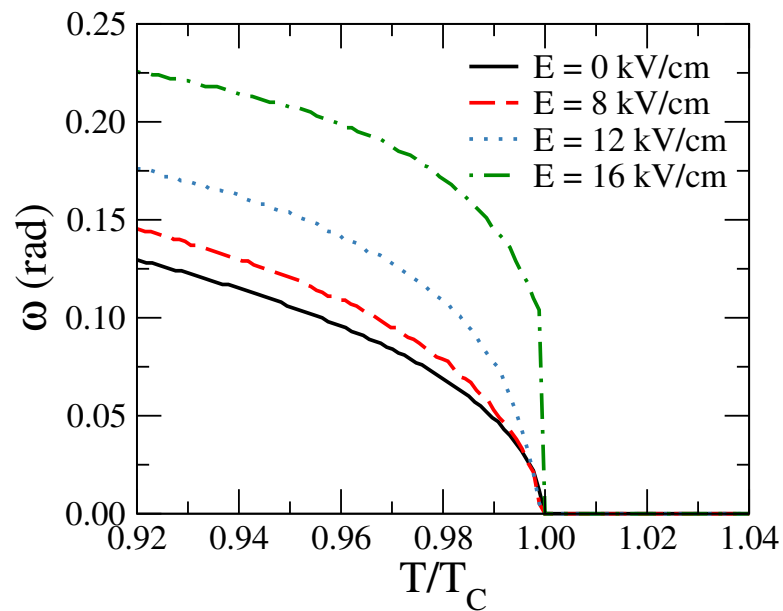


Fonte: Autora, 2021.

Para caracterizar os efeitos do campo elétrico na natureza das transições de fase, ana-

lizamos a dependência térmica do ângulo de inclinação para diferentes valores de campo elétrico, como mostrado na figura 5.4. Por conveniência, consideramos uma temperatura reduzida, que é normalizada pela temperatura na qual o parâmetro de ordem desaparece. À medida que o campo elétrico aumenta, notamos que o declínio contínuo do ângulo de inclinação é substituído por um salto na temperatura reduzida = 1. Tal comportamento sugere que campos elétricos suficientemente fortes afetam a natureza das transições de fase envolvendo a fase Sm-C, mesmo que os parâmetros do modelo sejam mantidos constantes. Por estarmos considerando uma polarizabilidade negativa, esse resultado está de acordo com estudos experimentais, visto que campos elétricos suficientemente fortes suprimem a fase Sm-A.

Figura 5.4: Variação do ângulo de inclinação ω em função da temperatura reduzida, na qual é normalizada pela temperatura em que o parâmetro de ordem η vai à zero, para diferentes valores de campo elétrico e $\Delta\alpha_p^* < 0$. Podemos observar que o ângulo de inclinação assumido aumenta à medida que o campo elétrico é aplicado. Além disso, é possível notar que ocorre uma mudança na natureza das transições de fase para campos elétricos considerados altos.

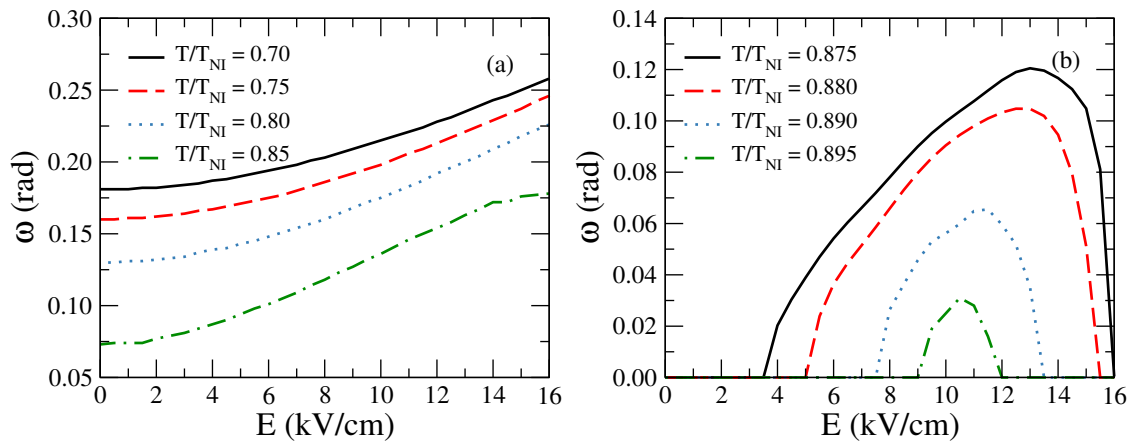


Fonte: Autora, 2021.

Na figura 5.5, apresentamos a variação do ângulo de inclinação ω como função do campo elétrico, para diferentes valores de temperatura. Na figura 5.5(a), foram consideradas temperaturas inferiores abaixo da temperatura de transição Sm-A-Sm-C a campo nulo, $T < T_{CA}$. Em baixas temperaturas, vemos que o ângulo de inclinação cresce significativamente à medida que o campo aplicado aumenta, refletindo o aumento no parâmetro de ordem η . Mais especificamente, é observado um crescimento quase quadrático com o

campo aplicado, indicando que a contribuição associada à anisotropia na polarizabilidade predomina em relação à contribuição do dipolo transversal. Este comportamento persiste em temperaturas onde a fase esmética- C é bem estabelecida. À medida que a temperatura se aproxima de T_{CA} , vemos que ω satura em um valor máximo à medida que o campo aumenta. Isto se deve ao fato que a transição Sm- A -Sm- C de segunda ordem ser suprimida em campos altos quando $T \rightarrow T_{CA}$, dando lugar à transição Sm- C -N, como mostrado na figura 5.3(d). A dependência do ângulo de inclinação com o campo externo exibe um comportamento distinto quando $T > T_{CA}$. Em particular, o ângulo de inclinação permanece nulo até que o campo elétrico atinja um valor limite devido à competição entre os efeitos térmicos e de campo. Isto está associado ao pequeno momento de dipolo da molécula, exigindo um campo elétrico mais forte para superar os efeitos térmicos e, portanto, induzir uma inclinação. Aumentando o campo elétrico aplicado, é possível notar que o ângulo de inclinação é favorecido até um certo ponto. Ao se aproximar da transição de fase esmética- C -nemática, há uma redução contínua no ângulo de inclinação, representando assim um comportamento do tipo reentrante.

Figura 5.5: Variação do ângulo de inclinação ω em função do campo elétrico, para diferentes valores de temperatura, com $\Delta\alpha_p^* < 0$. Em (a), temos a variação para temperaturas abaixo de T_{CA} , e em (b) temos a variação para temperaturas acima de T_{CA} . Abaixo de T_{CA} , notamos que para campos baixos, quanto maior a temperatura, maior é a variação no valor do ângulo de inclinação. Acima de T_{CA} , é importante observar o comportamento reentrante em torno da transição Sm- C -nemática.

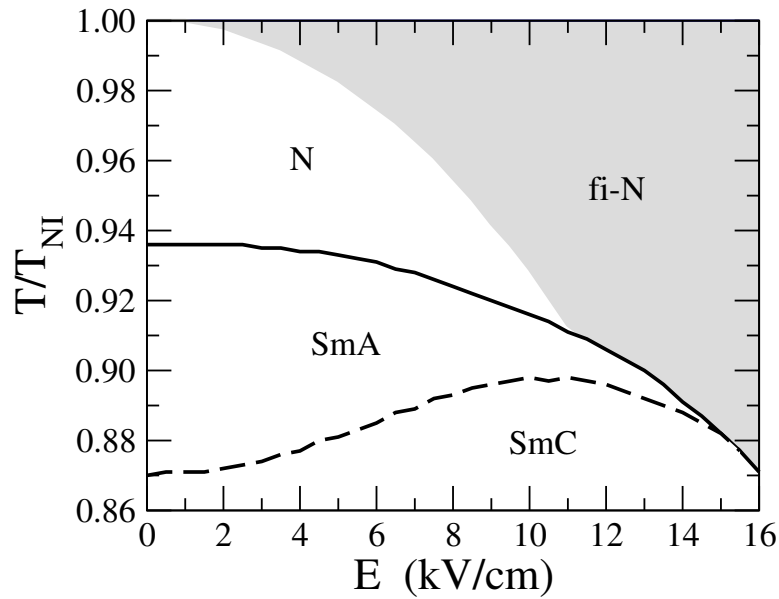


Fonte: Autora, 2020.

Por fim, na figura 5.6, apresentamos o diagrama de fases da temperatura em função do campo elétrico aplicado. A temperatura é redimensionada pela temperatura de transição nemática-isotrópica, T_{NI} . Note que há uma redução na faixa de temperaturas onde a fase esmética- A corresponde ao estado de equilíbrio do sistema. Isto ocorre tanto porque há

uma redução na temperatura de transição Sm-A-N, como pelo aumento na temperatura de transição Sm-C-Sm-A. É possível observar ainda o surgimento de uma fase nemática

Figura 5.6: Diagrama de fases da temperatura reduzida em função do campo elétrico aplicado, com $\Delta\alpha_p^* < 0$. Para campos baixos é possível notar uma transição de fase Sm-C-Sm-A de segunda ordem. À medida que o campo elétrico aumenta, a fase Sm-A é suprimida, e podemos ver o intervalo de representação fase nemática induzida pelo campo externo aumentar. Para $E > 15$ kV/cm, temos uma transição de fase contínua Sm-C-fi-N. Aqui, a linha preenchida representa uma transição de fase de segunda ordem, a linha tracejada descreve uma transição de fase de primeira ordem. A parte escura na figura representa a fase nemática induzida pelo campo externo aplicado.



Fonte: Autora, 2020.

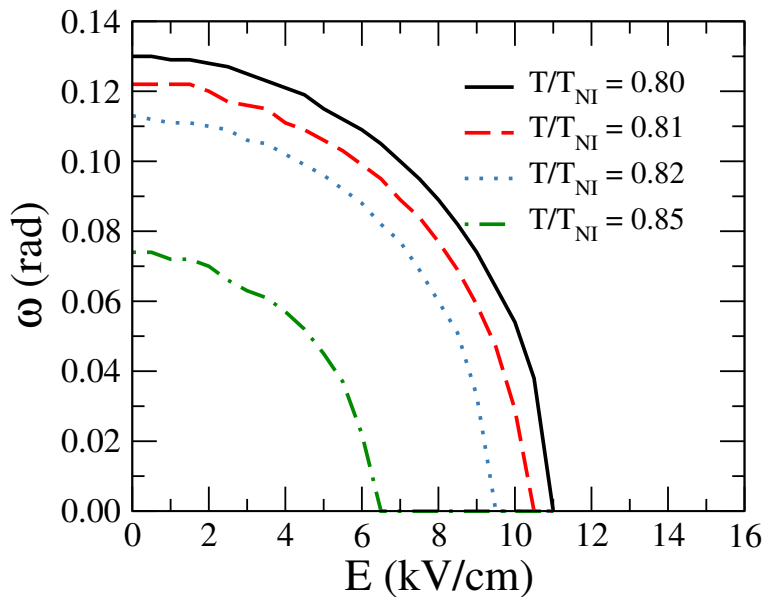
induzida pelo campo elétrico externo (fi-N), caracterizada por um valor negativo do parâmetro de ordem orientacional s . Para $E = 15$ kV/cm, observamos uma transição de fase esméctica-C-esméctica-A de segunda ordem, enquanto uma transição de fase esméctica-C-fi-N de primeira ordem ocorre para $E > 15$ kV/cm. Isto nos indica que $E = 15$ kV/cm é um ponto crítico terminal, que corresponde ao ponto onde a linha de transição Sm-C-Sm-A encontra a linha de coexistência entre as fases esméctica-C e nemática.

5.3 Resultados - Polarizabilidade Positiva ($\Delta\alpha_p^* > 0$)

Agora, consideramos uma anisotropia de polarizabilidade positiva, $\Delta\alpha_p^* > 0$. Em todos os resultados mostrados a seguir, consideramos o mesmo conjunto de parâmetros, $\alpha_0 = 0.84$ e $\beta = 0.31$, utilizados anteriormente. Na figura 5.7, apresentamos os resultados obtidos para a variação do ângulo de inclinação, ω , como função do campo elétrico apli-

cado, para diferentes valores de temperatura. Notamos que, diferentemente do que ocorre para o caso da anisotropia de polarizabilidade negativa, o ângulo de inclinação ω decresce sob a influência de um campo elétrico externo para uma determinada temperatura, com uma redução do seu valor máximo quando o campo elétrico aplicado aumenta. Isto acontece pois o eixo maior das moléculas tende a se alinhar paralelamente ao campo elétrico, uma vez que a contribuição associada à anisotropia na polarizabilidade predomina sobre a contribuição do dipolo trasversal.

Figura 5.7: Variação do ângulo de inclinação, ω , em função do campo elétrico aplicado, para diferentes temperaturas, e $\Delta\alpha_p^* > 0$. Notamos que o ângulo de inclinação decresce sob influência de um campo elétrico externo, e o ângulo de inclinação máximo assumido também decresce à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição.

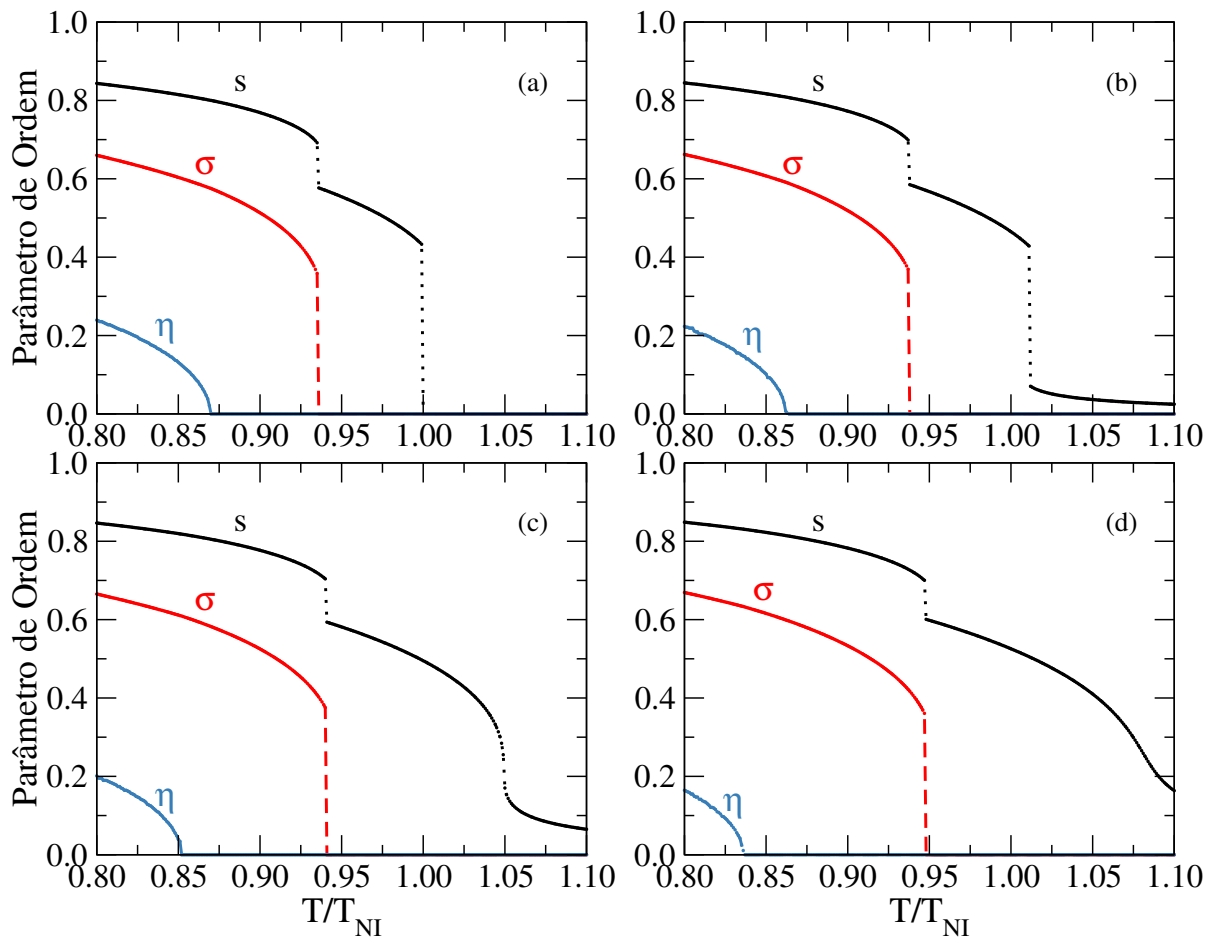


Fonte: Autora, 2021.

Na figura 5.8, mostramos a dependência térmica dos parâmetros de ordem s , σ e η , para diferentes valores de campo elétrico. Na figura 5.8(b) observamos que para $E = 4$ kV/cm a faixa de representação da fase esmética- C diminui, favorecendo as fases esmética- A e nemática. Além disso, notamos que a fase isotrópica é suprimida, dando origem a uma fase nemática induzida pelo campo, a qual chamamos de fase nemática residual. A medida que o campo elétrico aumenta notamos que ocorre uma redução na descontinuidade presente na linha de transição nemática-isotrópica. Para um campo suficientemente alto, constatamos o desaparecimento da segunda descontinuidade na transição de fase N-Iso, como podemos ver na figura 5.8(d).

Neste caso, a natureza das transições de fase Sm- C -Sm- A e Sm- A -N permanecem as

Figura 5.8: Variação dos parâmetros de ordem s , σ e η , em função da temperatura reduzida para diferentes valores de campo elétrico, e $\Delta\alpha_p^* > 0$. Na figura (a) temos $E = 0$ kV/cm, (b) $E = 4$ kV/cm, (c) $E = 6$ kV/cm e em (d) $E = 8$ kV/cm. Para $E = 4$ kV/cm, é possível notar o surgimento de uma fase nemática residual sob influência de um campo elétrico externo. Na figura (c) podemos observar uma redução na fase esmética- C e um aumento no intervalo de representação da fase esmética- A . É importante observar que a fase nemática suprime a fase líquido isotrópica. Além disso, na figura (d), podemos ver que o ângulo de inclinação assumido pela fase esmética- C decresce à medida que o campo elétrico externo aplicado aumenta.

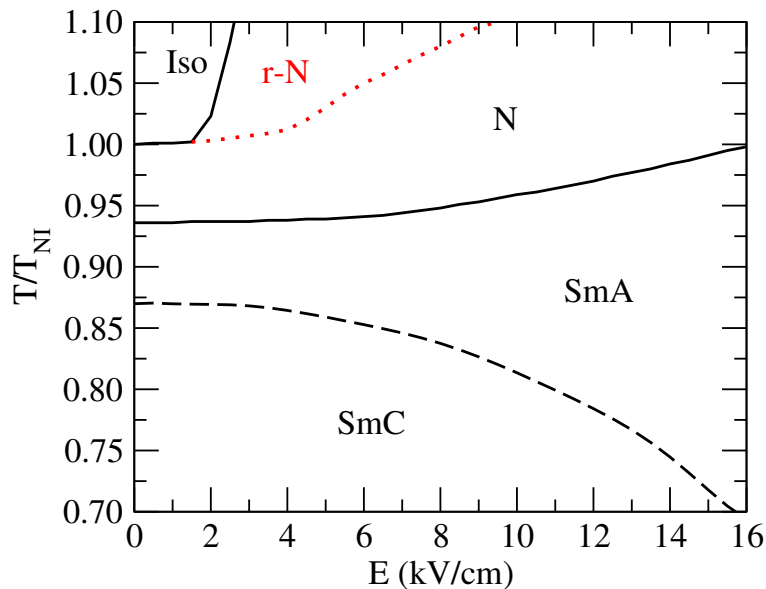


Fonte: Autora, 2021.

mesmas, como transições de segunda e primeira ordem, respectivamente, diferente do que foi observado nos resultados relacionados a uma polarizabilidade negativa, $\Delta\alpha_p^* < 0$.

Finalmente, na figura 5.9, apresentamos o diagrama de fases da temperatura reduzida em relação ao campo elétrico externo aplicado, para $\Delta\alpha_p^* > 0$. Aqui, observamos que as fases esmética- A e nemática são favorecidas, enquanto que a fase esmética- C é suprimida a medida que o campo elétrico externo é aplicado. Também podemos observar o surgimento de uma fase nemática residual induzida pelo campo elétrico externo, favorecendo a fase enquanto o campo elétrico aumenta e, conseqüentemente suprimindo a fase isotrópica. Observando o diagrama de fases, é possível caracterizar a natureza das transições de fase

Figura 5.9: Diagrama de fases da temperatura reduzida em função do campo elétrico aplicado, com $\Delta\alpha_p^* > 0$. Aqui, é possível notar que para campos baixos temos a fase líquido isotrópica presente no diagrama de fases. À medida que o campo elétrico aumenta, notamos o surgimento de uma fase nemática residual (r-N), que é representada pela linha vermelha pontilhada, causando o desaparecimento da fase líquido isotrópica para campos altos. Além disso, a fase esmética-A suprime a fase esmética-C enquanto o campo elétrico aumenta. Aqui, a linha preenchida representa uma transição de fase de segunda ordem, e a linha tracejada representa uma transição de fase de primeira ordem.



Fonte: Autora, 2021.

de forma clara, onde é possível observar que a transição de fase esmética-C-esmética-A é de segunda ordem ao longo de todos os valores de campo observados. Da mesma forma, notamos que a transição de fase esmética-A-nemática é de primeira ordem. Para campos baixos, ainda podemos observar a existência da fase líquida isotrópica. Os resultados obtidos neste capítulo estão em processo de escrita para submissão em periódico científico a decidir.

6

Considerações Finais e Perspectivas

Neste trabalho de dissertação, foi estudado mais extensivamente as propriedades apresentadas pela fase líquido-cristalina esmética-*C*. Realizamos uma revisão aprofundada dos modelos teóricos que antecedem o modelo para a fase Sm-*C*, proposto por mim juntamente com o grupo de pesquisa ao qual participo, para enfim iniciar os estudos sobre o tema desta dissertação: Os efeitos de campo elétrico em sistemas líquido cristalinas que apresentam a fase Sm-*C*.

Primeiramente, foi realizada uma revisão do modelo teórico de Maier-Saupe que descreve a transição de fase nemática-isotrópica. A partir disso, reproduzimos numericamente o modelo de Maier-Saupe e verificamos as propriedades deste tipo de transição com nossos próprios resultados. Observamos o comportamento do parâmetro de ordem da fase nemática, que vai à zero abruptamente na temperatura de transição, apresentando assim uma descontinuidade, caracterizando uma transição de fase de primeira ordem.

Utilizando o modelo de McMillan, que é uma extensão bem sucedida do modelo de Maier-Saupe, revisamos e o reproduzimos para estudar as propriedades da transição de fase esmética-*A*-nemática. Neste modelo, há a inclusão de um segundo parâmetro de ordem, representando a formação das camadas esméticas. Ao observar o diagrama de fases obtido a partir deste modelo, notamos que a fase esmética-*A* é favorecida quando o parâmetro α , definido por McMillan, é grande. Este parâmetro relaciona o comprimento da parte rígida da molécula com a espessura das camadas esméticas, de tal forma que quanto maior o comprimento da cadeia lateral, menor é a interação entre as moléculas vizinhas, favorecendo a formação das camadas. Apesar de representar bem a formação das camadas esméticas e as transições envolvendo a fase esmética-*A*, o modelo de McMillan não reproduz transições envolvendo a fase esmética-*C*, pois o modelo não inclui um parâmetro que se relacione com a inclinação característica da fase esmética-*C*.

Para alcançar o objetivo de nosso trabalho, revisamos o trabalho realizado por Go-

vind e Madhusudana, que propuseram um modelo teórico que descreve a transição de fase esmética-*C*-esmética-*A*. Com a revisão deste trabalho, realizamos uma adaptação no modelo teórico por eles proposto a fim de obter melhores resultados. Realizamos uma mudança no potencial de interação, onde nos baseamos no fato de que na fase esmética-*C* a espessura das camadas possui uma dependência com a inclinação média das moléculas. Além disso, consideramos o parâmetro de ordem da fase esmética-*A* acoplado ao parâmetro de ordem da fase nemática, assim como no modelo teórico de McMillan. Dessa forma, propomos um modelo teórico capaz de reproduzir todos os diagramas de fase envolvendo a fase esmética-*C*, como um número menor de parâmetros do que no modelo de Govind e Madhusudana, sendo assim mais eficiente. Os resultados obtidos com este trabalho foram publicados em 19 de Agosto de 2020, na revista *Physical Review E* **102**, 022702.

Com este modelo reproduzimos os diagramas de fase envolvendo a fase esmética-*C*, onde foi possível observar que para valores bem definidos dos parâmetros α_0 de McMillan, e β , podemos favorecer ou não a fase esmética-*C*, assim como na fase esmética-*A*, no qual observamos que para grandes valores do parâmetro β esta fase é completamente suprimida. Também foi possível observar o comportamento do ângulo de inclinação da fase esmética-*C* com relação à temperatura de transição, no qual notamos que para valores maiores do parâmetro α_0 , um maior ângulo de inclinação do vetor diretor é obtido na fase esmética-*C*. Ainda analisamos o comportamento da energia livre de Helmholtz em relação ao ângulo de inclinação das moléculas na fase esmética-*C*, o qual atestamos que a variação da energia livre vai diminuindo ao se aproximar da temperatura de transição.

Como extensão do estudo realizado com o nosso modelo para a transição de fase esmética-*C*-esmética-*A*, analisamos os efeitos de campo elétrico na interação entre as partículas nas transições de fase envolvendo a fase esmética-*C*. Para isso, implementamos em nosso modelo um termo relacionado ao efeito de campo, que deve ser adicionado ao potencial de interação e, conseqüentemente a energia livre de Helmholtz. Além disso, obtivemos resultados para polarizabilidades negativa e positiva. Um dos importantes resultados obtidos é que para um campo elétrico externo perpendicular ao plano das camadas, e temperatura fixa, observamos que o ângulo de inclinação aumenta com o campo elétrico aplicado, mostrando que a contribuição da polarizabilidade negativa tende a alinhar as moléculas perpendicularmente ao campo externo. Outro fato observado é que para campos mais altos, a polarizabilidade é mais influente. Por outro lado, a fase isotrópica

é suprimida mesmo para um campo aplicado baixo, dando origem a uma fase nemática induzida pelo campo, com parâmetro de ordem negativo. Já para um campo elétrico suficientemente forte, observamos o desaparecimento da fase esmética-*A*, através de uma transição de fase esmética-*C*-fi-nemática de primeira ordem. Ao observar a dependência térmica do ângulo de inclinação para diferentes valores de campo elétrico, notamos que campos elétricos suficientemente fortes podem afetar a natureza das transições de fase envolvendo a fase Sm-*C*. Analisando a variação do ângulo de inclinação como função do campo elétrico, para diferentes valores de temperatura, foi observado que aumentando o campo elétrico aplicado é possível notar que o ângulo de inclinação é favorecido até um certo ponto e ao se aproximar da transição de fase Sm-*C*-nemática, há uma redução contínua do ângulo de inclinação, representando um comportamento do tipo reentrante.

Considerando uma polarizabilidade positiva, notamos que diferentemente do que para o caso de uma polarizabilidade negativa, o ângulo de inclinação ω decresce sob influência de um campo elétrico externo para uma determinada temperatura. A conclusão é que isto acontece pois o eixo maior molecular tende a se alinhar paralelamente ao campo elétrico. Já em relação a dependência térmica dos parâmetros de ordem, a natureza das transições de fase permanece a mesma. Entretanto, a fase isotrópica também é suprimida, dando origem a uma fase nemática induzida pelo campo. Por fim, a partir do diagrama de fases obtido através do nosso modelo, é possível notar que as fases Sm-*A* e nemática são favorecidas, enquanto que a fase Sm-*C* é suprimida a medida que o campo elétrico é aplicado. Além disso, com esta polarizabilidade também é possível observar o surgimento de uma fase nemática residual induzida pelo campo elétrico aplicado, favorecendo a fase enquanto o campo aumenta e, conseqüentemente suprimindo a fase isotrópica. Contudo, para campos baixos, ainda podemos observar a existência da fase isotrópica.

Portanto, todos os resultados obtidos neste trabalho de dissertação oferecem um aprofundamento na compreensão dos aspectos das transições de fase envolvendo fases esméticas, além de propor um modelo satisfatório e abrangente para estudo de efeitos de campo elétrico externo em sistemas líquido cristalinos envolvendo a fase esmética-*C*, onde o modelo proposto é capaz de reproduzir resultados para inúmeros tipos de compostos que apresentam a fase Sm-*C* e um momento de dipolo lateral. Os resultados obtidos no capítulo 4 deste trabalho foram publicados na revista *Physical Review E*, e os resultados obtidos no capítulo 5 desta dissertação serão submetidos em uma revista ainda a decidir.

Referências Bibliográficas

- [1] P.G. de Gennes and J. Prost. The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, 1993.
- [2] F. Reinitzer. Beitr age zur Kenntniss des Cholesterins. Monatshefte für Chemie, 9:421, 1888.
- [3] F. Reinitzer. Contributions to the knowledge of cholesterol. Liquid Crystals, 5:7, 1989.
- [4] O. Lehmann. Über Fliessendre Kristalle. Physical Chemistry, 4:462, 1889.
- [5] D. Vorlander. Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand. Ber. Dtsch. Chem. Ges., 40:1970, 1907.
- [6] D. Vorlander. Die Erforschung der molekularen Gestalt mit Hilfe der kristallinen Flüssigkeiten. Z. Phys. Chem., 105:211, 1923.
- [7] M.G. Friedel. Les états mésomorphes de la matière. Ann. Physique, 9:273, 1922.
- [8] Siegmur Diele Gerhard Pelzl and Wolfgang Weissflog. Banana-Shaped Compounds—A New Field of Liquid Crystals. Advanced Materials, 9:707–724, 1999.
- [9] S. Chandrasekhar. Liquid Crystals. Cambridge University Press, 1992.
- [10] B. Senyuk. Liquid Crystals: A Simple View on Complex Matter Kent State University.
- [11] D. Andrienko. Introduction to liquid crystals. International Max Planck Research School, 2006.
- [12] H. Sackmann and D. Demus. The Polymorphism of Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2:81–102, 1966.
- [13] I. G. Chistyakov, R. I. Jarenov L. S. Schabischev, and L. A. Gusakova. The Polymorphism of the Smectic Liquid Crystal. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 7:279–284, 1969.

- [14] W. Maier and A. Saupe. Eine einfache molekulare Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. Z. Naturforsch, A 13:564, 1958.
- [15] W. Maier and A. Saupe. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I. Z. Naturforsch, A 14:882, 1959.
- [16] W. Maier and A. Saupe. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II. Z. Naturforsch, A 15:287, 1960.
- [17] W. L. McMillan. Simple molecular model for the smectic-A phase of liquid crystals. Phys. Rev. A, 4:1238, 1971.
- [18] S. Singh. Phase Transitions in Liquid Crystals. Physics Reports., 324:107–269, 2000.
- [19] S.C Lien and C.C. Huang. Possible general behavior in smectic-A-smectic-C (chiral smectic-C) transitions in liquid crystals. Phys. Rev. A, 30:624, 1984.
- [20] A. S. Govind and N. V. Madhusudana. A molecular theory of smectic C liquid crystals made of rod-like molecules. Eur. Phys. J. E, 9:107, 2002.
- [21] J.W. Goodby. Ferroelectric Liquid Crystals. Gordon and Breach, Philadelphia, 1991.
- [22] W. J. A. Goossens. The Smectic A and the Smectic C Phase: A Coherent Molecular Picture. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 150:419–445, 1987.
- [23] J. Katriel and G. F. Kventsel. Generalized mean-field theory: Formulation, thermodynamic consistency, and application to the isotropic-nematic-smectic transitions in liquid crystals. Phys. Rev. A, 28:3037, 1983.
- [24] C. W. Garland and G. Nounesis. Critical behavior at nematic-smectic-A phase transitions. Phys. Rev. E, 49:2964, 1994.
- [25] J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Kishi, Y. Shinoda, K. Ema, and H. Takezoe. Critical anomalies in thermal diffusivity of liquid-crystalline terephthal-bis-(4-n-butylaniline). Phys. Rev. E, 87:022501, 2013.
- [26] J. Als-Nielsen, F. Christensen, and P. S. Pershan. Smectic-A order at the surface of a nematic liquid crystal: synchrotron X-ray diffraction. Phys. Rev. Lett., 48:1107, 1982.

- [27] T. Jin, G. P. Crawford, R. J. Crawford, S. Zumer, and D. Finotello. Surface ordering transitions at a liquid crystal–solid interface above the isotropic smectic-A transition. Phys. Rev. Lett., 90:015504, 2003.
- [28] L.D. Pan, B. K. McCoy, S. Wang, W. Weissflog, and C. C. Huang. Surface and bulk uniaxial to biaxial smectic-A transition in a bent core Liquid crystal. Phys. Rev. Lett., 105:117802, 2010.
- [29] R. Geer, T. Stoebe, and C. C. Huang. Thickness dependence of the interior smectic-A–hexatic-B transition temperatures in liquid-crystal films. Phys Rev. B, 45:13055, 1992.
- [30] C. Y. Chao, C. R. Lo, P. J. Wu, Y. H. Liu, D. R. Link, J. E. MacLennan, N. A. Clark, M. Veum, C. C. Huang, and J. T. Ho. Unusual Thickness-Dependent Thermal Behavior and Anticlinic Coupling in Chiral Smectic Free-Standing Liquid-Crystal Films. Phys. Rev. Lett., 86:4048, 2001.
- [31] Z. Li and O. D. Lavrentovich. Surface anchoring and growth pattern of the field-driven first-order transition in a smectic-A liquid crystal. Phys. Rev. Lett., 73:280, 1994.
- [32] M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, and I. N. de Oliveira. Field-induced layer thinning transition on free-standing smectic films. Phys. Rev. Lett., 103:177801, 2009.
- [33] O. Francescangeli, F. Vita, F. Fauth, and E. T. Samulski. Extraordinary magnetic field effect in bent-core liquid crystals. Phys. Rev. Lett., 107:207801, 2011.
- [34] S. Kumar. High-resolution x-ray measurements of the smectic phases of terephthal-bis-(4*n*)-alkylanilines. Phys. Rev. A, 23:3207, 1981.
- [35] S. Heinekamp, R. A. Pelcovits, E. Fontes, E. Y. Chen, R. Pindak, and R. B. Meyer. Smectic- C* to Smectic-A Transition in variable-thickness liquid-crystal order-parameter measurements and theory. Phys. Rev. Lett., 52:1017, 1984.
- [36] C. C. Huang and J. M. Viner. Nature of the smectic-A –smectic-C phase transition in liquid crystals. Phys. Rev. A, 25:3385, 1982.

- [37] R. Shashidhar, B. R. Ratna, and S. K. Prasad. Nematic-smectic-A-smectic-C multicritical point in a single-component system. Phys. Rev. Lett., 53:2141, 1984.
- [38] T. Stoebe, L. Reed, M. Veum, and C. C. Huang. Nature of the smectic-A –smectic-C transition of a partially perfluorinated compound. Phys. Rev. E, 54:1584, 1996.
- [39] K. Ema and H. Yao. Crossover from XY critical to tricritical behavior of heat capacity at the smectic-A –chiral-smectic-C liquid-crystal transition. Phys. Rev. E, 57:6677, 1998.
- [40] C.-Y. Chao, S. W. Hui, and J. T. Ho. Layer-dependent surface-induced tilt, hexatic, and positional orders in free-standing 7O.7 films. Phys. Rev. Lett., 78:4962, 1997.
- [41] M M. Rasi, K. P. Zuhail, A. Roy, and S. Dhara. N-SmA-SmC phase transitions probed by a pair of elastically bound colloids. Phys. Rev. E, 97:032702, 2018.
- [42] C. C. Huang and S. C. Lien. Effect of the smectic-A temperature range on the behavior of smectic-A-smectic-C (or -chiral-smectic-C) transition . Phys. Rev. A, 31:2621, 1985.
- [43] Ch. Bahr and D. Fliegner. Behavior of a first-order smectic- A — smectic-C transition in free-standing liquid-crystal films. Phys. Rev. A, 46:7657, 1992.
- [44] L. Reed, T. Stoebe, and C. C. Huang. Critical fluctuations near the smectic-A–smectic-C transition of a partially perfluorinated compound. Phys. Rev. E, 52:R2157, 1995.
- [45] H. Y. Liu, C. C. Huang, T. Min, M. D. Van, D. M. Walba, N. A. Clark, Ch. Bahr, and G. Hefpe. Effect of the transverse dipole moment on the smectic-A-smecticC (or -chiral-smectic-C) transition. Phys. Rev. A, 40:6759, 1989.
- [46] Volkmar Vill John W. Goodby, Hans-Wolfgang Spiess. The Handbook of Liquid Crystals, Volume 2A. Wiley VCH, 1998.
- [47] A. S. Govind and N. V. Madhusudana. A simple molecular theory of smectic-C liquid crystals. Europhys. Lett., 55:505, 2001.
- [48] S. Pestov. Physical Properties of Liquid Crystals. Advanced Materials and Technologies. Springer-Verlag, 2003.

-
- [49] P. O. Andreeva, V. K. Dolganov, C. Gors, R. Fouret, and E. I. Kats. Nonchiral ferroelectric smectic-C films. JETP Lett., 67:856, 1998.
- [50] N. Kapernaum, C. S. Hartley, J. C. Roberts, F. Schoerg, D. Krueerke, R. P. Lemieux, and F. Giesselmann. Systematic variation of length ratio and the formation of smectic A and smectic C phases. ChemPhysChem, 11:2099, 2010.
- [51] C. Rosenblatt. Magnetically induced nematic-smectic A tricritical point. J. Physique Lett., 42:9, 1981.
- [52] C. Rosenblatt. Magnetically induced nematic phase at a smectic A-isotropic transition. Phys. Lett. A, 83:221, 1981.
- [53] H. Hama. Effects of a Magnetic Field on the Nematic-Smectic A Transition in Liquid Crystals. J. Phys. Soc. Jpn., 54:2204, 1985.
- [54] I. Lelidis, M. Nobili, and G. Durand. Electric-field-induced change of the order parameter in a nematic liquid crystal. Phys. Rev. E, 48:3818, 1993.
- [55] I. Lelidis and G. Durand. Electric-field-induced isotropic-nematic phase transition. Phys. Rev. E, 48:3822, 1993.
- [56] I. Lelidis and G. Durand. Electrically Induced Isotropic-Nematic-Smectic-A Phase Transitions in Thermotropic Liquid Crystals. Phys. Rev. Lett., 73:672, 1994.
- [57] Akihiro Mochizuki. Molecular tilting effect on Smectic liquid crystal sub-phase stability from its retardation switching behavior. J. Mol. Liq., 267:456–468, 2018.
- [58] Luigi Sirleto, Giuseppe Coppola, Antonella D'Agata, Giovanni Breglio, and Antonello Cutolo. Optoelectronic switch and continuously tunable filter based on a liquid crystal waveguide. In Integrated Optics Devices V, volume 4277, pages 320 – 327. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 2001.
- [59] Roberta Cassano, Roman Dabrowski, Jerzy Dziaduszek, Sonia Trombino, Francesca Iemma, Fiore Pasquale Nicoletta, Giovanni De Filpo, and Nevio Picci. New ferroelectric liquid crystals for high-performance optical devices. Liq. Cryst., 35(5):625–632, 2008.



- [60] Aya Nagai, Hideaki Kondo, Yohei Miwa, Tomonori Kondo, Shoichi Kutsumizu, Yasuhisa Yamamura, and Kazuya Saito. Optical Switching between Liquid-Crystalline Assemblies with Different Structural Symmetries and Molecular Orders. B. Chem. Soc. Jpn., 91(11):1652–1659, 2018.
- [61] Veridiana G. Guimarães, Junren Wang, Steven Planitzer, Katalin Fodor-Csorba, Rafael S. Zola, and Antal Jákli. Fast Electro-Optical Switching of Dichroic Dye-Doped Antiferroelectric Liquid Crystals Without Polarizers. Phys. Rev. Appl., 10:064008, 2018.
- [62] L. Sirleto, G. Coppola, G. C. Righini, and G. Abbate. Photonics Devices Based on Hybrid Approach Combining Liquid Crystals and Sol-Gel Waveguides. Fiber Integrated Opt., 25(3):175–194, 2006.
- [63] I.C. Khoo and S.T. Wu. Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals. World Scientific, 1993.
- [64] T. Ostapenko, D. B. Wiant, S. N. Sprunt, A. Jákli, and J. T. Gleeson. Magnetic-Field Induced Isotropic to Nematic Liquid Crystal Phase Transition. Phys. Rev. Lett., 101:247801, 2008.
- [65] I. Lelidis. Experimental Evidence of the Halperin-Lubensky-Ma Effect in Liquid Crystals. Phys. Rev. Lett., 86:1267, 2001.
- [66] B. Wen and C. Rosenblatt. First-Order Fréedericksz Transition Above the Nematic–Smectic-A Phase Transition. Phys. Rev. Lett., 89:195505, 2002.
- [67] A. Rapini. Instabilités magnétiques d’un smectique C. J. Phys. France, 33:237, 1972.
- [68] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller. Ferroelectric liquid crystals. J. Physique Lett., 36:69, 1975.
- [69] R. B. Meyer. Ferroelectric Liquid Crystals; A Review. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 40(1):33–48, 1977.
- [70] S. T. Lagerwall and I. Dahl. Ferroelectric Liquid Crystals. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114(1-3):151–187, 1984.

- [71] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, M. A. Osipov, and S. A. Pikin. Ferroelectric Liquid Crystals. Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics, 158(1):1–150, 1988.
- [72] F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, and S. V. Yablonsky. Ferroelectric liquid crystals from achiral molecules. Nature, 359:621–623, 1992.
- [73] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules. J. Mater. Chem., 6:1231–1233, 1996.
- [74] M. Hird. Ferroelectricity in liquid crystals—materials, properties and applications. Liq. Cryst., 38(11-12):1467–1493, 2011.
- [75] S. T. Lagerwall. Ferroelectric and Antiferroelectric Liquid Crystals. Ferroelectrics, 301(1):15–45, 2004.
- [76] S. Garoff and R. B. Meyer. Electroclinic effect at the $A - C$ phase change in a chiral smectic liquid crystal. Phys. Rev. A, 19:338, 1979.
- [77] Sin-Doo Lee and J. S. Patel. Nonlinear behavior of the field-induced molecular tilt near the smectic A-C* transition. Appl. Phys. Lett., 54(17):1653, 1989.
- [78] M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt, and R. Shashidhar. Electroclinic liquid crystals with large induced tilt angle and small layer contraction. Phys. Rev. E, 61:1579–1584, Feb 2000.
- [79] E. Meirovitch, Z. Luz, and S. Alexander. Magnetic instabilities of smectic- C liquid crystals. Phys. Rev. A, 15:408, 1977.
- [80] P. Schiller and G. Pelzl. Discontinuous Fredericksz transition in the smectic C phase. Cryst. Res. Technol., 18:923, 1983.
- [81] G. Pelzl, P. Schiller, and D. Demus. Fredericksz transition of planar oriented smectic C phases. Liq. Cryst., 2:131, 1987.
- [82] E. Meirovitch, Z. Luz, and S. Alexander. Magnetic instabilities of smectic C liquid crystals studied by electron spin resonance spectroscopy. Mol. Phys., 37:1489, 1979.

Apêndice

A

Efeitos de Superfície e de Tamanho Finito
nas Transições de Fase N-Sm-*A*-Sm-*C* em
Filmes Livrementemente Suspensos

Surface and finite-size effects on N –Sm- A –Sm- C phase transitions in free-standing filmsE. J. L. de Oliveira ¹, D. C. S. de Melo,¹ Maria S. S. Pereira,¹ L. R. Evangelista,² and I. N. de Oliveira ¹¹*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil*²*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá 87020-900 Maringá-PR, Brazil*

(Received 19 June 2020; accepted 3 August 2020; published 19 August 2020)

The present study is devoted to the investigation of surface anchoring and finite-size effects on nematic–smectic- A –smectic- C (N –Sm- A –Sm- C) phase transitions in free-standing films. Using an extended version of the molecular theory for smectic- C liquid crystals, we analyze how surface anchoring and film thickness affect the thermal behavior of the order parameters in free-standing smectic films. In particular, we determine how the transition temperature depends on the surface ordering and film thickness. We show that the additional orientational order imposed by the surface anchoring may lead to a stabilization of order parameters in central layers, thus modifying the nature of the phase transitions. We compare our results with experimental findings for typical thermotropic compounds presenting a N –Sm- A –Sm- C phase sequence.

DOI: [10.1103/PhysRevE.102.022702](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.102.022702)**I. INTRODUCTION**

The comprehension of phase transitions involving smectic liquid crystals is a long standing issue. In these systems, a very rich phenomenology can be observed due to the interplay of anisotropic critical behavior [1,2], surface ordering [3–5], finite-size effects [6,7], and external fields [8–10]. In particular, smectic samples have a unique ability of forming freely suspended films, also termed as free-standing films, which correspond to a stack of smectic layers confined in a surrounding gas [11]. Due to the absence of a solid substrate, the equilibrium configuration is determined by the film holder, with the surface tension reducing the thermal fluctuations at the film surface [12]. In fact, surface anchoring conditions at the gas/film interface can lead to the stabilization of the smectic ordering even above the bulk transition temperatures [13]. As a consequence, a large variety of unusual physical phenomena can be observed in free-standing smectic films, such as layer thinning and thickening transitions [14–16], anomalies on the specific heat [2,17,18], thickness dependence of the transition temperature [6], as well as surface-induced biaxiality [5]. Since the film thickness can vary from a few nanometers to several micrometers, free-standing films constitute a suitable experimental setup for understanding how changes in the system dimensionality affect the thermodynamic behavior of the smectic phase [13,19].

Over the past decades, a remarkable amount of interest has been devoted to phase transitions involving smectic liquid crystals with a tilted molecular alignment [2,7,17,18,20–25]. Different experimental techniques have been employed to determine the nature of smectic- C –smectic- A (Sm- C –Sm- A) and smectic- C –nematic (Sm- C – N) phase transitions [17,20–23,26–29]. In rodlike compounds presenting a small or moderate transverse dipole moment ($P \leq 20$ nC/cm²), it has been verified that the Sm- C –Sm- A phase transition has a second-order character [20,22], while the Sm- C – N phase

transition exhibits a first-order behavior with a small latent heat [20]. Moreover, the analysis of heat-capacity measurements in several compounds revealed that the temperature range of the Sm- A phase plays an important role to the behavior of continuous Sm- C –Sm- A phase transition [26], delimiting the crossover between the mean-field tricritical and the ordinary mean-field character of this transition [17]. However, a first-order Sm- C –Sm- A phase transition has been reported in smectogenic compounds presenting a large transverse dipole moment ($P > 50$ nC/cm²) [27], with a large Sm- A temperature range [17]. Besides, a nematic–smectic- A –smectic- C (N –Sm- A –Sm- C) multicritical point has been reported in binary liquid-crystal mixtures [30], as well as in single component systems under high pressures [23].

Motivated by the rich phenomenology observed in the experimental results, several theoretical studies have been performed to better describe transitions involving Sm- C liquid-crystal phase [31–38]. In fact, a large variety of microscopic models have been introduced to characterize intermolecular interactions in smectogenic systems. Assuming a bilinear mean-field potential for the tilt angle distribution, Giebelman and Zugenmeier provided an equation of state for the Sm- C phase [32], consisting in a Langevin function of the reduced tilt angle and the reduced temperature. Despite the good description of the temperature dependence of tilt angle, such an oversimplified model cannot reproduce the variety of experimental phase diagrams. Considering a system of rodlike molecules with a perfect orientational order, van der Meer and Vertogen analyzed how a dipole-induced interaction leads to the emergence of a tilted smectic phase [39], in which the Sm- C –Sm- A transition does not correspond to the usual order-disorder type. Based on molecular interactions between rodlike molecules with off-axis dipoles, Govind and Madhusudana have developed a modified version of McMillan’s model for Sm- A – N -Iso

systems, being successful in the description of experimental phase diagrams presenting the Sm-C phase [33,34]. However, such a model requires the introduction of an excluded-volume contribution to stabilize the Sm-A phase, thus leading to a large number of free parameters. Using a complete set of orientational- and translational-order parameters, recent studies have introduced different pair-interaction potentials for polar and nonpolar molecules, to reproduce phase diagrams containing conventional or “de Vries-type” Sm-C phases [36,37,40–42]. Nevertheless, the use of a complete set of order parameters implies a large number of free parameters in these molecular models, making difficult their comparison with the typical characteristic of liquid-crystalline compounds.

Tilting transitions in free-standing smectic films may exhibit a distinct behavior in relation to those observed in bulk systems [7,21,24,27,43–46]. In fact, surface anchoring conditions and finite size effects tend to affect the thermal behavior of orientational- and translational-order parameters in thin free-standing smectic films. From monitoring the transmittance of such systems close to a second-order Sm-C–Sm-A phase transition, an unusual thickness dependence has been reported for the thermal behavior of the average tilt angle [21], with the transition temperature in thin films being higher than that of a bulk system. Optical ellipsometry measurements have revealed that a finite average tilt may remain in the surface layers of free-standing films, well above the bulk transition temperature [27]. Such a scenario has been supported by electron diffraction measurements in thin film [24], where a surface-induced phase sequence is identified. Moreover, surface-effects may lead to changes in the nature of Sm-C–Sm-A phase transition [27,46], especially in films with a few layers. For compounds presenting a first-order Sm-C–Sm-A bulk phase transition, the discontinuous jump in the tilt angle is replaced by a continuous behavior at the transition temperature, when the film thickness is lower than a characteristic thickness [27,46]. Furthermore, surface anchoring and finite size effects give rise to a nonuniform tilt profile in free-standing Sm-C films [45], with the outermost layers being more tilted than the inner layers. In chiral smectic samples, a series of discrete transitions has been reported [7], where a reentrant synclinic-antclinic-synclinic ordering sequence takes place at the surface film in the presence of an external electric field.

Although several studies have been devoted to the theoretical description of phase transitions in bulk Sm-C systems, microscopic models for free-standing films have not been exploited so far. In the present study, we investigate N –Sm-A–Sm-C phase transitions by using an extended version of the mean-field theory for Sm-C liquid crystals. We analyze how the interplay of surface anchoring and finite size effects affect the thermal behavior of the order parameters in free-standing smectic films. In particular, we show that the additional orientational order imposed by the surface anchoring may lead to a stabilization of order parameters in central layers, thus modifying the nature of the phase transitions. We compare our results with experimental findings for typical thermotropic compounds presenting a N –Sm-A–Sm-C phase sequence.

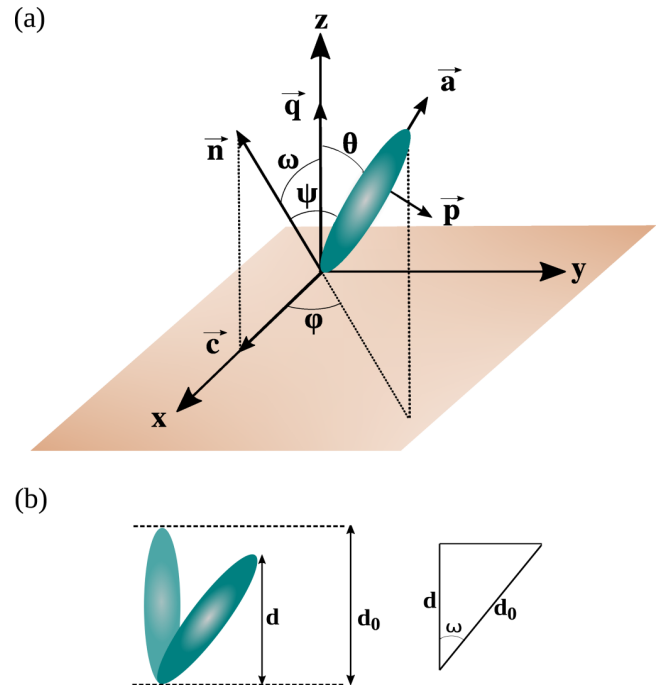


FIG. 1. (a) Schematic representation of the long molecular axis \vec{a} in the Sm-C phase, for a Cartesian coordinate system with the z axis being normal to the smectic layer plane. For convenience, we assume that the director \vec{n} is restricted to the z - x plane, defined as the tilt plane. Here, the vector \vec{c} corresponds to the projection of the director in the x axis, while ω represents the tilt angle of the director \vec{n} in relation to the smectic wave vector \vec{q} . The orientation of the long molecular axis is defined by polar and azimuthal angles θ and ϕ , respectively. ψ is the relative angle between the long molecular axis \vec{a} and director \vec{n} . (b) Representation of the layer contraction induced by the molecular tilt, with d_0 being the layer spacing in the Sm-A phase.

II. MICROSCOPIC MODEL FOR BULK TRANSITIONS

We investigate a single component smectogenic system of rodlike molecules with a small or moderate transverse dipole moment [34], which presents a layer contraction in the tilted smectic phase. To characterize the average molecular orientation inside the smectic layers, we consider the relative orientation of the director \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$) and the smectic wave vector \vec{q} , which is represented by average tilt angle ω , as shown in Fig. 1(a), where \vec{q} is assumed to be normal to the smectic layer plane (x - y plane), with a magnitude depending on the layer spacing d ($|\vec{q}| = 2\pi/d$). Moreover, we assume that the director \vec{n} is fixed at the z - x plane for convenience. Considering the Cartesian coordinate system where the z axis is parallel to \vec{q} , the orientation of the molecular long axis \vec{a} is defined in terms of polar and azimuthal angles θ and ϕ , respectively. Besides, the orientation of molecular long axis in relation to the director is represented by the angle ψ , which satisfies the relation

$$\cos \psi = \cos \theta \cos \omega + \sin \theta \sin \omega \sin \phi. \quad (1)$$

In what follows, we assume that the average tilt direction is the same for all smectic layers and the molecular centers are randomly distributed inside the smectic layers. Furthermore,

we consider that a nonnull average tilt leads to a contraction of the layer spacing, being defined by $d = d_0 \cos \omega$, with d_0 denoting the layer spacing in the Sm-A phase, as represented in Fig. 1(b).

Using Govind and Madhusudana's approach [33,34], we consider a single-particle mean-field potential that corresponds to an extension of McMillan's model with the inclusion of a tilting term, written as

$$V = -V_0 \left\{ \left[s + \alpha \sigma \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2(\cos \psi) + \alpha \beta \sigma^2 \eta \sin 2\theta \cos \phi \right\}. \quad (2)$$

In Eq. (2), V_0 is a typical interaction energy that determines the scale of the nematic-isotropic transition temperature of bulk sample; $P_2(\cos \psi)$ is the second-order Legendre polynomial, with ψ being the angle between the molecular long axis and the director \vec{n} ; s , σ and η are orientational, translational and tilt-order parameters, respectively, and β is a constant associated with the geometrical arrangement and amplitude of the dipoles in rodlike molecules. The quantity α is given by

$$\alpha = 2 \left(\frac{\alpha_0}{2} \right)^{\sec^2 \omega}, \quad (3)$$

in which α_0 is the geometric parameter related to the length of alkyl chains of rodlike molecules, through the expression $\alpha_0 = 2 \exp[-(\pi r_0/d)^2]$, with r_0 being a characteristic length associated with the molecular rigid part.

The order parameters s , σ , and η are defined by

$$s = \langle P_2(\cos \psi) \rangle, \quad (4)$$

$$\sigma = \langle P_2(\cos \psi) \cos(2\pi z/d) \rangle, \quad (5)$$

and

$$\eta = \langle \sin(2\theta) \cos \phi \rangle. \quad (6)$$

The thermodynamical averages, $\langle \dots \rangle$, are computed from the one-particle distribution function, that is,

$$\mathcal{Z}(z, \theta, \phi) \propto \exp[-V/k_B T], \quad (7)$$

in which k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature. The equilibrium order parameters are solutions of the self-consistent equations, corresponding to the extreme values of the Helmholtz free energy, given by

$$\frac{F}{N_0 V_0} = \frac{1}{2} (s^2 + \alpha \sigma^2 + \alpha \beta \sigma^2 \eta^2) - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left[\frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^1 d \cos(\theta) \int_0^\pi d\phi \int_0^d dz \mathcal{Z} \right], \quad (8)$$

where N_0 is the number of molecules. The equilibrium state is determined from the global minimum of the Helmholtz free energy. The solutions corresponding to the different phases are

- (1) $s = \sigma = \eta = 0 \rightarrow$ Isotropic;
- (2) $s \neq 0$ and $\sigma = \eta = 0 \rightarrow$ Nematic;
- (3) $s \neq 0$, $\sigma \neq 0$ and $\eta = 0 \rightarrow$ Sm-A;
- (4) $s \neq 0$, $\sigma \neq 0$ and $\eta \neq 0 \rightarrow$ Sm-C.

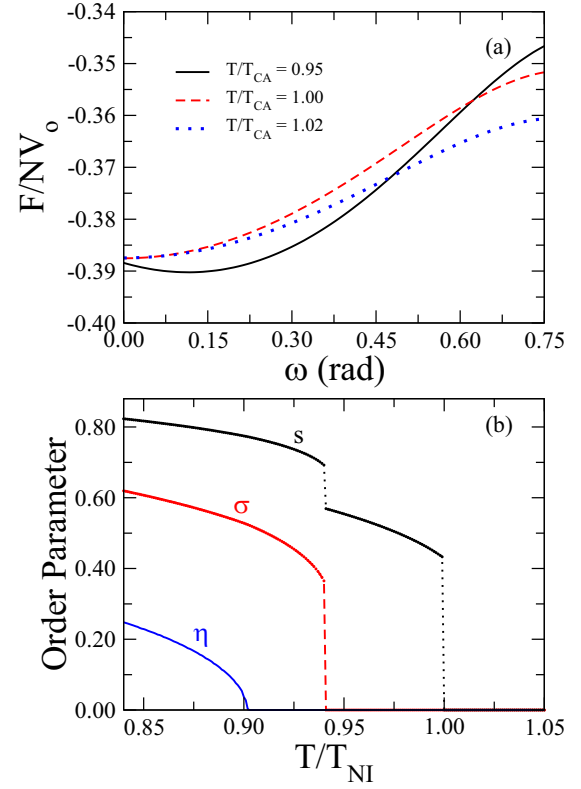


FIG. 2. (a) Helmholtz free energy as a function of the tilt angle ω , at the vicinity of the Sm-C–Sm-A transition temperature, T_{CA} . We use representative values of the model parameters: $\alpha_0 = 0.85$ and $\beta = 0.33$. Notice that a nonnull tilt angle corresponds to a minimum of the Helmholtz free energy for $T < T_{CA}$. (b) Temperature dependence of tilt, η , translational, σ , and orientational, s , order parameters for $\alpha_0 = 0.85$ and $\beta = 0.33$. We observe that η decays continuously as the system temperature is increased, while σ and s stay finite, signaling a second-order Sm-C–Sm-A phase transition.

In the present model, the order parameters are numerically determined using the self-consistent equations for different values of the tilt angle ω , for fixed values of T , α_0 , and β . The equilibrium configuration is determined from the minimum value of the Helmholtz free energy with respect to ω .

In Fig. 2(a), we present the Helmholtz free energy as a function of the average tilt angle, at the vicinity of the Sm-C–Sm-A transition temperature, T_{CA} . We consider as representative values of the model parameters $\alpha_0 = 0.85$ and $\beta = 0.33$. For $T > T_{CA}$, we notice that the null tilt angle corresponds to the only minimum of the Helmholtz free energy, which excludes the possibility of a coexistence of Sm-C and Sm-A phases at $T = T_{CA}$. Such a scenario is typical of a second-order phase transition, where the energy minimum in the disordered phase becomes a local maximum in the ordered one. In fact, a nonnull value of the tilt angle becomes the minimum of the Helmholtz free energy when $T < T_{CA}$. In Fig. 2(b), we show the temperature dependence of s , σ and η order parameters. The system temperature is normalized by the nematic-isotropic transition temperature, $T_{NI} = 0.2202V_0/k_B$. The tilt-order parameter η decays continuously as the system temperature is raised, while the

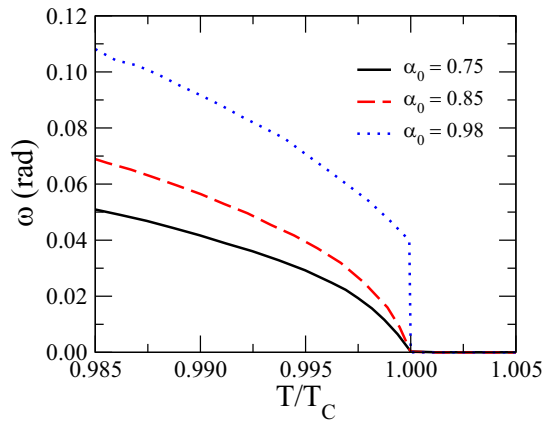


FIG. 3. The tilt angle as a function of T/T_C for $\beta = 0.33$ and three representative values of the geometric parameter α_0 : $\alpha_0 = 0.75$ (black solid line), $\alpha_0 = 0.85$ (red dashed line), and $\alpha_0 = 0.98$ (blue dotted line), where T_C represents the temperature where η order parameter vanishes. Notice that the continuous decay of the tilt angle is replaced by a discontinuous behavior as the parameter α_0 is increased.

orientational- and translational-order parameters stay finite, characterizing a second-order Sm-C–Sm-A phase transition at $T/T_{NI} = 0.902$. For $\eta = 0$, the single-particle potential is reduced to that of McMillan’s model, which predicts that a first-order Sm-A–N phase transition takes place for $\alpha_0 > 0.70$. We notice that the translational-order parameter σ develops a discontinuity at $T/T_{NI} = 0.941$, which is accompanied by an abrupt reduction of the orientational order parameter s , signaling a first-order Sm-A–N phase transition. Moreover, we can use T_{CA}/T_{NI} and T_{AN}/T_{NI} ratios to compare the present results with experimental findings for smectogenic compounds with a small transverse dipole moment. We recall that the non-chiral liquid-crystalline compound p-decyloxybenzoic acid p-n-hexyphenyl ester (DOBHOP) exhibits a second-order Sm-C–Sm-A phase transition, followed by a first-order Sm-A–N phase transition, with $T_{CA}/T_{NI} = 0.872$ and $T_{AN}/T_{NI} = 0.937$ [47]. As the DOBHOP molecules present a small transverse dipole moment ($P \approx 4$ nC/cm²) [48], the present results indicate that the single-particle molecular potential of Eq. (2) provides a reasonable description of the phase sequence of DOBHOP compound, with $\alpha_0 = 0.85$ and $\beta = 0.33$.

To characterize the effects of molecular structure on the tilt behavior of Sm-C phase, we analyze the temperature dependence of tilt angle for $\beta = 0.33$ and distinct values of the parameter α_0 , as shown in Fig. 3. For the sake of convenience, the system temperature was rescaled by T_C , which corresponds to the temperature at which the η order parameter vanishes. As the parameter α_0 is increased, we observe that the continuous decay of the tilt angle is replaced by a discontinuous jump at $T = T_C$. Such a behavior suggests that the value of the parameter α_0 affects the nature of the phase transitions involving Sm-C phase, even though β is kept constant. Since α_0 is associated with the length of alkyl-chain in rodlike molecules, this result is in agreement with experimental findings for different homologous series [20,49], where the molecular rigid part is kept constant and the length of alkyl-chain is varied. For $T < T_C$, we notice that the tilt

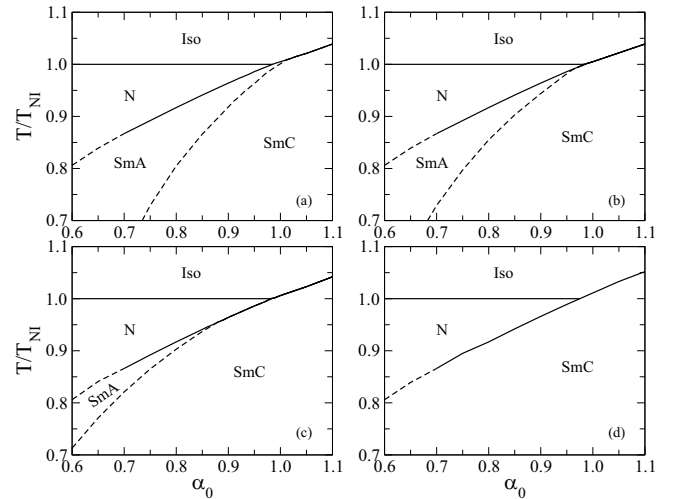


FIG. 4. The phase diagram in the reduced temperature vs α_0 plane for different values of the parameter β . (a) $\beta = 0.30$, (b) $\beta = 0.33$, (c) $\beta = 0.40$, and (d) $\beta = 0.70$. Solid (dotted) lines corresponds to first-order (second-order) transitions. As the parameter β increases, the Sm-A phase disappears.

angle is favored as the value of the parameter α_0 is raised, with the layer contraction becoming more pronounced.

In Fig. 4, we present the phase diagrams, temperature versus the parameter α_0 , considering different values for the parameter β . The temperature is rescaled by nematic-isotropic transition temperature, T_{NI} . For $\beta = 0.30$, we observe a second-order Sm-C–Sm-A phase transition for $\alpha_0 < 1.01$, while a first-order Sm-C–Iso phase transition takes place for $\alpha_0 > 1.01$, as shown in Fig. 4(a). This indicates that $\alpha_0 = 1.01$ is a critical end point, which corresponds to the position where the line of continuous Sm-C–Sm-A transition encounters the coexistence line between the Sm-C and the isotropic phase. Similar to McMillan’s model [50], we observe a tricritical point at $\alpha_0 = 0.70$, delimiting the regions of continuous and discontinuous Sm-A–N transitions. Moreover, one can note the triple point at $\alpha_0 = 0.98$, which determines the coexistence of nematic, Sm-A and isotropic phases. This phase behavior is in agreement with experimental findings for terephthal-bis-(4n)-alkylaniline (TBnA) [20] and 2-(4-alkyloxyphenyl)-5-alkyloxy-pyrimidines (PhPn) [49] homologous series. In Fig. 4(b), we show the T - α_0 phase diagram for $\beta = 0.33$, where a critical end point is observed for $\alpha_0 = 0.96$. However, the line of continuous Sm-C–Sm-A transition reaches the coexistence line of discontinuous Sm-A–N transition, thus corresponding to a N–Sm-A–Sm-C critical end point. A similar scenario is observed for $\beta = 0.40$, as presented in Fig. 4(c). It is remarkable that the N–Sm-A–Sm-C critical end point is displaced to lower values of α_0 as β is increased, which is accompanied by a reduction in the Sm-A temperature range. For $\beta = 0.70$, the Sm-A phase is suppressed and a tricritical point at $\alpha_0 = 0.70$ delimits the regions of continuous and discontinuous Sm-C–N transitions, as shown in Fig. 4(d). We notice that the NA tricritical point and the N–Sm-A–Sm-C critical end point tend to merge as the parameter β is increased, thus giving rise to a NC tricritical point. It is important to emphasize that

the Sm-A phase is stabilized by the layer contraction, without the need to introduce an excluded-volume contribution, as suggested by Govind and Madhusudana [33,34]. In this case, the single-particle mean-field potential introduced in Eq. (2) captures the main features of the phase transitions involving Sm-C phase, with a reduced number of free parameters.

III. EXTENDED MOLECULAR MODEL FOR FREE-STANDING FILMS

Let us now describe phase transitions in free-standing Sm-C films. We consider an extended version of McMillan-Mirantsev's model [51], by inserting the effective tilting potential. We assume a stratified film with N discrete layers, where each layer has its own set of orientational, s_i , translational, σ_i , and tilt, η_i , order parameters. Considering the layer located at the position z_i and the molecular orientation defined by polar and azimuthal angles, θ_i and ϕ_i , respectively, the effective one-particle mean-field potential can be written as

$$V_i = -V_0 \{ P_2(\cos \psi_i) [\bar{s}_i + \alpha_i \bar{\sigma}_i \cos(2\pi z_i/d_i)] + \alpha_i \beta \bar{\sigma}_i^2 \bar{\eta}_i \sin(2\theta_i) \cos \phi_i \}, \quad (9)$$

in which $\alpha_i = 2(\alpha_0/2)^{\sec^2 \omega_i}$, $d_i = d_0 \cos \omega_i$, and ω_i is the tilt angle in the i th layer, satisfying the angular relation $\cos \psi_i = \cos \theta_i \cos \omega_i + \sin \theta_i \sin \omega_i \sin \phi_i$. In addition, \bar{s}_i , $\bar{\sigma}_i$, and $\bar{\eta}_i$ are the average order parameters in i th layer and its two neighboring layers, being given by

$$\bar{s}_i = \frac{(1 - \delta_{i-1,0})s_{i-1} + s_i + (1 - \delta_{i+1,N+1})s_{i+1} + \frac{W_0(\delta_{i,1} + \delta_{i,N})}{V_0}}{3}, \quad (10)$$

$$\bar{\sigma}_i = \frac{(1 - \delta_{i-1,0})\sigma_{i-1} + \sigma_i + (1 - \delta_{i+1,N+1})\sigma_{i+1}}{3}, \quad (11)$$

and

$$\bar{\eta}_i = \frac{(1 - \delta_{i-1,0})\eta_{i-1} + \eta_i + (1 - \delta_{i+1,N+1})\eta_{i+1}}{3}, \quad (12)$$

with $i = 1, 2, \dots, N$, and δ_{ij} is the Kronecker's δ . In this approach, the surface anchoring is represented by a surface orientational field of strength W_0 . For free-standing Sm-C film, we assume that the surface ordering gives rise to a tilt angle profile as follows [52]:

$$\omega_i = \omega_B + \frac{(\omega_S - \omega_B) \cosh [d_0(2i - N - 1)/2\xi]}{\cosh [d_0(N - 1)/2\xi]}, \quad (13)$$

where ω_B is the bulk tilt angle and ω_S is the tilt angle in outermost layers. ξ is the surface penetration length, which delimits the range of anchoring effects on the tilt ordering along the film. As we consider a short-range surface contribution in the one-particle mean-field potential, we assume $\xi = 2d_0$. In fact, previous studies reported that the surface penetration length is of the order of the average smectic layer spacing d_0 [45,53,54], not exceeding a few molecular layers. It is important to highlight that the tilt angle profile defined by Eq. (13) was introduced by Tweet and co-workers [52], using a simple phenomenological elastic model. However, experimental results indicate that the tilt angle disappears before the layered structure is disrupted when the film temperature is

increased [21,55,56]. To provide a better description of free-standing Sm-C films, we consider that the surface tilt angle presents a typical temperature dependence of a mean-field model, that is,

$$\omega_S = \omega_0 \left(\frac{T_{AN} - T}{T_{AN} - T_{CA}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

In Eq. (14), T_{CA} and T_{AN} are the bulk Sm-C–Sm-A and Sm-A–N transition temperatures, respectively. In this model, ω_S vanishes as the smectic order is reduced. In what follows, we use $\omega_0 = 0.26$ ($\sim 15^\circ$).

The local order parameters s_i , σ_i , and η_i are defined as the thermodynamical averages

$$s_i = \langle P_2(\cos \psi_i) \rangle, \quad (15)$$

$$\sigma_i = \langle P_2(\cos \psi_i) \cos(2\pi z_i/d_i) \rangle, \quad (16)$$

and

$$\eta_i = \langle \sin(2\theta_i) \cos \phi_i \rangle, \quad (17)$$

being computed from the one-particle distribution function in the i th smectic layer, that is,

$$\mathcal{Z}_i \propto \exp [-V_i/k_B T]. \quad (18)$$

The total Helmholtz free energy is then given by

$$\frac{F}{N_0 V_0} = \sum_{i=1}^N F_i, \quad (19)$$

with

$$F_i = \frac{1}{2} (s_i \bar{s}_i + \alpha_i \sigma_i \bar{\sigma}_i + \alpha_i \beta \bar{\sigma}_i^2 \bar{\eta}_i) - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left[\frac{1}{2\pi d_i} \int_{-1}^1 d \cos(\theta_i) \int_0^\pi d \phi_i \int_{(i-1)d_{i-1}}^{id_i} dz_i \mathcal{Z}_i \right]. \quad (20)$$

From this model, we can compute the profile of the order parameters for different sets of free parameters in the single-particle mean-field potential: α_0 , β , and W_0 . Indeed, we use the tilt angle profile defined in Eq. (13) to obtain the actual profiles of order parameters that minimize the Helmholtz free energy, thus yielding the equilibrium configuration of the system. It is important to highlight that the tilt angle profile of Eq. (13) has been widely used in several experimental studies, leading to a reasonable description of the thermal and hydrodynamic properties of free-standing Sm-C films [28,52,55].

In combination with Eq. (14), we use the bulk values of ω_B to compute the tilt angle profile for distinct film temperatures, as shown in Fig. 5. We consider $N = 15$, $\omega_0 = 0.26$, $\alpha_0 = 0.85$, and $\beta = 0.33$. We observe that Eq. (13) provides a tilt profile with a positive curvature, where the outermost layers present tilt angles larger than the internal ones. For $T > T_{CA}$, a pronounced tilt reduction takes place at central layers as ω_B vanishes, while a non vanishing tilt persists in outermost layers. Such a scenario is similar to the experimental findings, where the surface layers exhibit a Sm-C–Sm-A transition well above the bulk transition temperature [21]. Besides, it

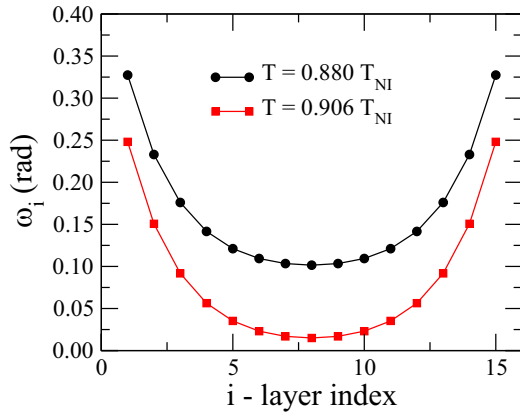


FIG. 5. Tilt angle profile for a $N = 15$ layer film, for distinct temperatures: $T = 0.880T_{NI}$ (black circles) and $T = 0.906T_{NI}$ (red squares). We consider $\omega_0 = 0.26$, $\alpha_0 = 0.85$, and $\beta = 0.33$. For these parameters, bulk Sm-C–Sm-A transition temperature is estimated as $T_{CA} = 0.902T_{NI}$. Notice that a pronounced reduction takes place in the tilt angle of central layers when $T > T_{CA}$, while a nonnull tilt persists in outermost layers.

is important to stress that the tilt angle profile is assumed to be independent of the surface anchoring, W_0 .

In Fig. 6, we present the profiles of order parameters for a free-standing smectic film with $N = 15$ layers. We use the same model parameters of Fig. 5. Furthermore, we consider $W_0/V_0 = 0.25$, which corresponds to the regime of weak surface anchoring [35]. For $T < T_{CA}$, we observe that nematic and smectic order parameters present nonuniform profiles with a negative curvature, where central layers are more ordered than the surface. More specifically, the weak anchoring leads to a small value of smectic order parameter in surface layers. However, the tilt-order parameter exhibits a nonuniform profile with a positive curvature. This profile is characterized by a high tilt ordering in surface layers, due to the tilt angle profile defined in Eq. (13). Such a scenario holds for $T > T_{CA}$, with a small reduction in the nematic and smectic order parameters. However, the tilt-order parameter becomes almost negligible in central layers, while surface layers present a finite tilt ordering. In this case, surface layers remain in the Sm-C phase, with the central layers being in the Sm-A phase. These results show that the tilt angle profile is the dominant effect in the regime of weak surface anchoring.

A distinct scenario emerges in the regime of strong surface anchoring, where profound modifications can be observed in the profiles of order parameters near the bulk Sm-C–Sm-A transition temperature, as exhibited in Fig. 7. Figure 7(a) shows that the profile of the nematic order parameter presents a positive curvature, with surface layers exhibiting an almost saturated orientational ordering. Such a behavior holds for $T > T_{CA}$, with a small reduction in the nematic order parameter of internal layers. In Fig. 7(b), we observe that the smectic order parameter exhibits a nonuniform profile with a negative curvature for $T < T_{CA}$. In this case, internal layers are more ordered than the outermost ones. For $T > T_{CA}$, the smectic order parameter exhibits a nearly flat profile, in which a small positive curvature can be verified. Although W_0/V_0 is not directly coupled to the tilt ordering, we notice that the

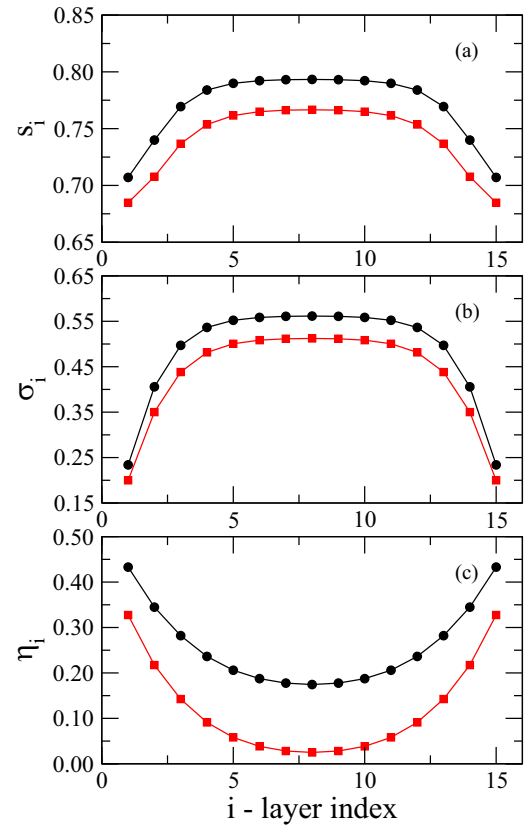


FIG. 6. Profiles of (a) orientational, (b) translational, and (c) tilt-order parameters for a free-standing film with $N = 15$, at different temperatures: $T = 0.880T_{NI}$ (black circles) and $T = 0.906T_{NI}$ (red squares). The model parameters are the same used in Fig. 5, where the bulk Sm-C–Sm-A transition temperature takes place at $T_{CA} = 0.902T_{NI}$. We use $W_0/V_0 = 0.25$, corresponding to the regime of weak anchoring condition. Notice that the tilt-order parameter stays finite in the surface layers above the bulk Sm-C–Sm-A transition temperature, even in the regime of weak surface anchoring.

strong anchoring condition leads to the enhancement of η_i along the whole film, specially in surface layers, as presented in Fig. 7(c). For $T > T_{CA}$, a strong surface anchoring tends to stabilize the tilt order along the film, with exception of the central layers where tilt ordering is negligible.

To investigate the interplay of finite size effects and surface anchoring conditions, in Fig. 8 we analyze the thickness dependence of order parameters at the central layer of free-standing films for distinct anchoring regimes. The penetration surface length is kept constant, with $\xi = 2d_0$. In the regime of weak surface anchoring, the nematic and smectic order parameters of central layer increase rapidly as the film thickness is enhanced, reaching their maximum values for $N = 15$. However, the tilt-order parameter exhibits a gradual reduction as the film thickness increases, thus reflecting the thickness dependence of tilt angle defined by Eq. (13). This result indicates that the finite size effects govern the thermal behavior of order parameters in the regime of weak surface anchoring. A distinct behavior is observed for strong surface anchoring, as shown in Fig. 8(b). The nematic order parameter at the central layer is independent of the film thickness, while

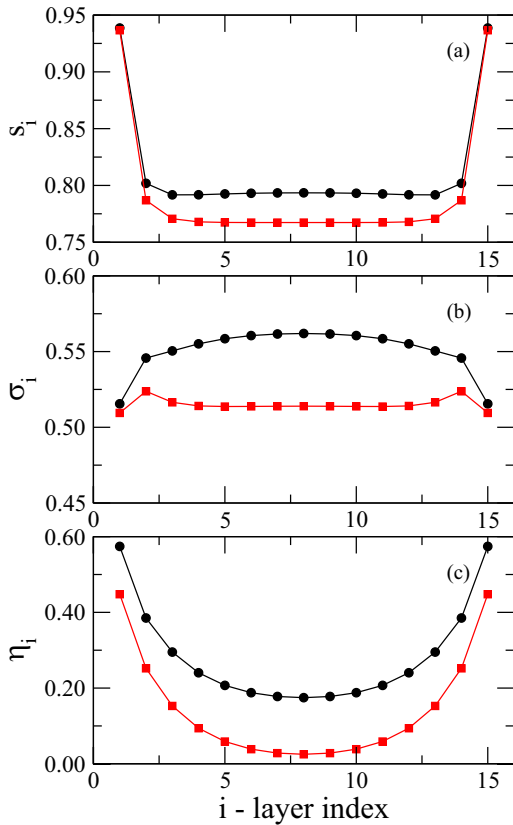


FIG. 7. Profiles of (a) orientational, (b) translational, and (c) tilt-order parameters for a free-standing smectic film, at the vicinity of bulk Sm-C–Sm-A transition temperature ($T_{CA} = 0.902T_{NI}$). We consider different film temperatures: $T = 0.880T_{NI}$ (black circles) and $T = 0.906T_{NI}$ (red squares). The model parameters are $\alpha_0 = 0.85$, $\beta = 0.33$, $\omega_0 = 0.26$, $N = 15$, and $W_0/V_0 = 2.5$. We notice an enhancement in the tilt-order parameter due to the strong anchoring condition.

a very small increase is observed in the smectic order parameter. Concerning the tilt-order parameter, we notice that η_{cl} is slightly larger in thin films due to the strong surface anchoring. However, the effects of tilt angle profile predominates as the film thickness is increased. In fact, we have assumed that the surface tilt amplitude ω_0 is independent of the surface anchoring W_0 , as it is related to the molecular structure and excluded-volume contribution. More specifically, there is no experimental evidence supporting the dependence of surface tilt angle on the surrounding gas in free-standing films.

Figure 9 exhibits the temperature dependence of the order parameters at the central layer for different values of surface anchoring ($W_0/V_0 = 0.25$ and $W_0/V_0 = 2.5$) and two representative film thicknesses ($N = 7$ and $N = 25$). For a thin film with $N = 7$, we observe that a first-order Sm-C–N transition takes place in the regime of weak anchoring conditions, while the nematic order vanishes smoothly as the temperature is raised, as shown in Fig. 9(a). This result indicates the absence of the nematic-isotropic transition, even for small values of the anchoring strength. However, the transition to the nematic phase leads in practice to the film thinning or to the film rupture. For a thin film with $N = 7$ and strong anchoring con-

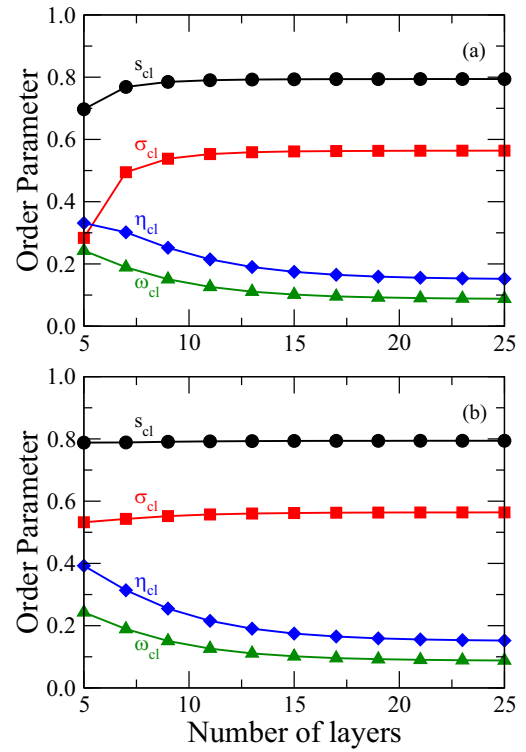


FIG. 8. Thickness dependence of order parameters in central layer of free-standing Sm-C films: nematic (s_{cl} , black circles), smectic (σ_{cl} , red squares), and tilt (η_{cl} , blue diamonds) order parameters. The tilt angle of central layer is also shown (ω_{cl} , green triangles). Different regimes of surface anchoring are considered: (a) $W_0 = 0.25$ and (b) $W_0 = 2.50$. The model parameters are $\alpha_0 = 0.85$, $\beta = 0.33$, and $\omega_0 = 0.26$. Notice that the surface anchoring plays an important role in central order parameters of thin films.

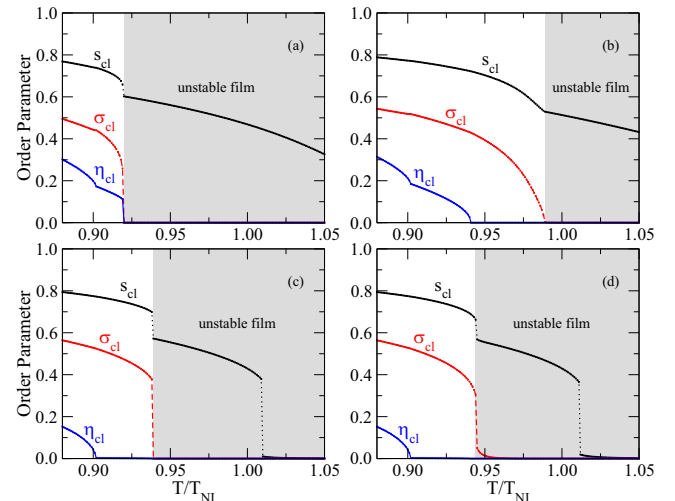


FIG. 9. Temperature dependence of order parameters at the central layer in smectic films with different thicknesses and anchoring conditions: (a) $N = 7$ and $W_0 = 0.25$, (b) $N = 7$ and $W_0 = 2.50$, (c) $N = 25$ and $W_0 = 0.25$, and (d) $N = 25$ and $W_0 = 2.50$. Notice that the interplay of finite size effects and surface anchoring may change the phase diagram of free-standing films. The gray areas represent the temperature regions where a dramatic reduction in the smectic order takes place, corresponding to an unstable film.

ditions, one can note that the first-order Sm-C– N transition is replaced by a sequence of second-order Sm-C–Sm-A and Sm-A– N transitions, occurring in higher temperatures than that observed in bulk systems [see Fig. 2(b)]. For the thicker film ($N = 25$), we observe a phase sequence similar to the bulk system, even for a weak anchoring strength, as observed in Fig. 9(c). Nevertheless, a residual smectic order parameter persists after the jump in Sm-A– N transition temperature for a 25-layer film under strong anchoring, as shown in Fig. 9(d). In this case, the nematic phase presents a residual smectic order, corresponding to a surface-induced smectic phase (si-Sm-A). A similar behavior is observed above the nematic-isotropic transition temperature, where a residual nematic order is observed.

IV. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In summary, we have studied the phase transitions in bulk systems and free-standing films presenting a Sm-C phase. Using a single-particle mean-field potential introduced by Govind and Madhusudana [33], we have shown that the phase diagram of smectogenic compounds with a small transverse dipole can be reasonably described when the tilt-induced contraction of smectic layers is considered. This approach eliminates the need to introduce an additional excluded-volume contribution to stabilize the Sm-A phase, thus reducing the number of free parameters of the model. By varying the model parameter associated with the transverse dipoles in rodlike molecules, a rich variety of phase diagrams have been observed. In particular, we have identified a N –Sm-A–Sm-C critical end point, corresponding to the position at which the line of continuous transition between the Sm-C and Sm-A phases encounters the coexistence line between the Sm-C and the nematic phases. Concerning free-standing Sm-C films, our results showed that the interplay of finite size effects and surface anchoring conditions affects the phase diagrams of thin films. Considering a tilt angle profile and a discrete ver-

sion of single-particle mean-field potential, we have computed the profiles of order parameters of free-standing films under different anchoring regimes. We have observed that surface effects stabilize the tilt-order parameter in outermost layers of films above the bulk Sm-C–Sm-A transition temperature. As a consequence, surface layers may remain in the Sm-C phase, while the central layers are in the -Sm-A phase. Such a coexistence of Sm-C and -Sm-A phases in a free-standing film has been reported in previous experimental studies [24,46]. However, some questions still remain open, such as the possible connection between the surface anchoring strength and surface tilt angle. From a practical point of view, the control of the anchoring strength may be a challenging task. Although free-standing smectic films under strong anchoring condition have been widely probed, the scenario of films with a weak anchoring is very difficult to be realized. However, recent studies of free-standing smectic films immersed in aqueous solutions of surfactants revealed a reduction of anisotropic contribution of the surface tension [57,58], indicating a reduction of the orientational order at the surface layers. Furthermore, the effective control of surface anchoring has been realized in the study of spherical smectic shells [59], where an aqueous solution of an amphiphilic triblock copolymer was used to induce a weak homeotropic anchoring. Considering the status of the experiments nowadays, the present results may stimulate experimental efforts aiming to probe the rich scenario predicted by the extended version of the molecular theory for Sm-C liquid crystals.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to M. L. Lyra for useful discussions. This work was partially supported by Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx), CAPES, CNPq/MCT, FAPEAL, and FINEP (Brazilian Research Agencies). I. N. de Oliveira thanks CNPq for the financial support (Grant No. 438198/2018-2).

-
- [1] C. W. Garland and G. Nounesis, *Phys. Rev. E* **49**, 2964 (1994).
 - [2] J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Kishi, Y. Shinoda, K. Ema, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **87**, 022501 (2013).
 - [3] J. Als-Nielsen, F. Christensen, and P. S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1107 (1982).
 - [4] T. Jin, G. P. Crawford, R. J. Crawford, S. Zumer, and D. Finotello, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015504 (2003).
 - [5] L. D. Pan, B. K. McCoy, S. Wang, W. Weissflog, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 117802 (2010).
 - [6] R. Geer, T. Stoebe, and C. C. Huang, *Phys. Rev. B* **45**, 13055 (1992).
 - [7] C. Y. Chao, C. R. Lo, P. J. Wu, Y. H. Liu, D. R. Link, J. E. Maclennan, N. A. Clark, M. Veum, C. C. Huang, and J. T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4048 (2001).
 - [8] Z. Li and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 280 (1994).
 - [9] M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, and I. N. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177801 (2009).
 - [10] O. Francescangeli, F. Vita, F. Fauth, and E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207801 (2011).
 - [11] W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii, and A. N. Shalaginov, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 181 (2003).
 - [12] R. Hofyst, D. J. Tweet, and L. B. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2153 (1990).
 - [13] C. Bahr, *Int. J. Mod. Phys.* **8**, 3051 (1994).
 - [14] T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1384 (1994).
 - [15] F. Bougrioua, P. Cluzeau, P. Dolganov, G. Joly, H. T. Nguyen, and V. Dolganov, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 027802 (2005).
 - [16] E. S. Pikina, B. I. Ostrovskii, and W. H. de Jeu, *Eur. Phys. J. E* **38**, 13 (2015).
 - [17] T. Stoebe, L. Reed, M. Veum, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **54**, 1584 (1996).
 - [18] K. Ema and H. Yao, *Phys. Rev. E* **57**, 6677 (1998).
 - [19] Z. H. Nguyen, M. Atkinson, C. S. Park, J. Maclennan, M. Glaser, and N. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 268304 (2010).
 - [20] S. Kumar, *Phys. Rev. A* **23**, 3207 (1981).
 - [21] S. Heinekamp, R. A. Pelcovits, E. Fontes, E. Y. Chen, R. Pindak, and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1017 (1984).

- [22] C. C. Huang and J. M. Viner, *Phys. Rev. A* **25**, 3385 (1982).
- [23] R. Shashidhar, B. R. Ratna, and S. K. Prasad, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2141 (1984).
- [24] C.-Y. Chao, S. W. Hui, and J. T. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4962 (1997).
- [25] M. R. M, K. P. Zuhail, A. Roy, and S. Dhara, *Phys. Rev. E* **97**, 032702 (2018).
- [26] C. C. Huang and S. C. Lien, *Phys. Rev. A* **31**, 2621 (1985).
- [27] C. Bahr and D. Fliegner, *Phys. Rev. A* **46**, 7657 (1992).
- [28] L. Reed, T. Stoebe, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **52**, R2157 (1995).
- [29] H. Y. Liu, C. C. Huang, T. Min, M. D. Wand, D. M. Walba, N. A. Clark, C. Bahr, and G. Heppke, *Phys. Rev. A* **40**, 6759 (1989).
- [30] D. Brisbin, D. L. Johnson, H. Fellner, and M. E. Neubert, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 178 (1983).
- [31] R. G. Priest, *J. Chem. Phys.* **65**, 408 (1976).
- [32] F. Gießelmann and P. Zugenmaier, *Phys. Rev. E* **55**, 5613 (1997).
- [33] A. S. Govind and N. V. Madhusudana, *Europhys. Lett.* **55**, 505 (2001).
- [34] A. S. Govind and N. V. Madhusudana, *Eur. Phys. J. E* **9**, 107 (2002).
- [35] K. Saunders, *Phys. Rev. E* **77**, 061708 (2008).
- [36] M. Osipov and G. Pajak, *Phys. Rev. E* **85**, 021701 (2012).
- [37] G. Pajak and M. A. Osipov, *Phys. Rev. E* **88**, 012507 (2013).
- [38] A. V. Emelyanenko and A. R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.* **142**, 204905 (2015).
- [39] B. W. van der Meer and G. Vertogen, *J. Phys. Colloq.* **40**, C3-222 (1979).
- [40] M. V. Gorkunov, M. A. Osipov, J. P. F. Lagerwall, and F. Giesselmann, *Phys. Rev. E* **76**, 051706 (2007).
- [41] M. V. Gorkunov and M. A. Osipov, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 465101 (2008).
- [42] M. V. Gorkunov, F. Giesselmann, J. P. F. Lagerwall, T. J. Sluckin, and M. A. Osipov, *Phys. Rev. E* **75**, 060701(R) (2007).
- [43] V. K. Dolganov, E. I. Demikhov, R. Fouret, and C. Gors, *JETP* **84**, 522 (1997).
- [44] M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt, and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **61**, 1579 (2000).
- [45] A. Fera, R. Opitz, W. H. de Jeu, B. I. Ostrovskii, D. Schlauf, and C. Bahr, *Phys. Rev. E* **64**, 021702 (2001).
- [46] I. Kraus, P. Pieranski, E. Demikhov, H. Stegemeyer, and J. Goodby, *Phys. Rev. E* **48**, 1916 (1993).
- [47] S. Pestov and V. Vill, *Physical Properties of Liquid Crystals* (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [48] P. O. Andreeva, V. K. Dolganov, C. Gors, R. Fouret, and E. I. Kats, *JETP Lett.* **67**, 856 (1998).
- [49] N. Kapernaum, C. S. Hartley, J. C. Roberts, F. Schoerg, D. Krueerke, R. P. Lemieux, and F. Giesselmann, *ChemPhysChem* **11**, 2099 (2010).
- [50] W. L. McMillan, *Phys. Rev. A* **4**, 1238 (1971).
- [51] M. V. Mirantsev, *Phys. Lett. A* **205**, 412 (1995).
- [52] D. J. Tweet, R. Holyst, B. D. Swanson, H. Stragier, and L. B. Sorensen, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2157 (1990).
- [53] C. Bahr, C. J. Booth, D. Fliegner, and J. W. Goodby, *Phys. Rev. E* **52**, R4612 (1995).
- [54] J. V. Selinger and D. R. Nelson, *Phys. Rev. A* **37**, 1736 (1988).
- [55] P. O. Andreeva, V. K. Dolganov, C. Gors, R. Fouret, and E. I. Kats, *Phys. Rev. E* **59**, 4143 (1999).
- [56] D. Schlauf, C. Bahr, and C. C. Huang, *Phys. Rev. E* **55**, R4885 (1997).
- [57] Y. Iwashita, S. Herminghaus, R. Seemann, and C. Bahr, *Phys. Rev. E* **81**, 051709 (2010).
- [58] K. Harth and R. Stannarius, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7204 (2013).
- [59] H.-L. Liang, R. Zentel, P. Rudquist, and J. Lagerwall, *Soft Matter* **8**, 5443 (2012).

Apêndice **B**

Efeitos de Campo Elétrico nas Transições de
Fase N-Sm-*A*-Sm-*C*

Electric field effects on N–Sm–A–Sm–C phase transitions

D. C. S. de Melo¹, E. J. L. de Oliveira¹, Maria S. S. Pereira¹, L. R. Evangelista² and I. N. de Oliveira¹

¹*Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas 57072-970 Maceió-AL, Brazil*

²*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá 87020-900 Maringá-PR, Brazil*

The effects of external electric fields on nematic–smectic–A–smectic–C liquid crystal phase transitions are studied using a microscopic molecular theory of smectic–C liquid crystals. The resulting thermal behavior of the system’s order parameters, in the smectic–C phase, are analyzed. We compare our results with experimental findings for typical thermotropic compounds presenting a nematic–smectic–A–smectic–C phase sequence.

I. INTRODUCTION

The effects of external fields on molecular ordering in liquid crystalline systems are an active research field [1–6] with major implications for developing new electro-optical devices [7–12]. In particular, the interplay of geometric anisotropy and different functional groups leads to anisotropic electromagnetic responses in thermotropic compounds [13, 14]. The system’s molecular orientation depends on both the compound’s dielectric anisotropy and the orientation of the applied external field, which in turn modifies the order parameters and liquid crystalline sequence phases. For example, an external field can give rise to ordered phases well above the nematic–isotropic and smectic–isotropic bulk transition temperatures [5, 6, 15]. Moreover, birefringence measurements close to the nematic–smectic–A transition temperature have shown that strong electric fields suppress the nematic fluctuations in systems with a positive dielectric anisotropy, causing a crossover from first to second order phase transition [16]. Concerning molecular reorientation, Wen and Rosenblatt have identified a crossover from second to first order Fréedericksz transition in nematic liquid crystals with a negative dielectric anisotropy in the presence of a spatially homogeneous external field [17]. From a practical standpoint, external field induced director reorientation has proven crucial for developing fast response electro-optic modulators, switching devices and high-performance optical filters [7–12].

External field effects in the smectic–C phase were first considered by Rapini [18], which focused on phase stability and director reorientation. The discovery of different electric responses in the smectic–C phase, such as ferroelectricity [19–25] and antiferroelectricity [26], greatly encouraged further study of smectic phases, particularly under the influence of an external field. On the other hand, if the constituent molecules are chiral and possesses a permanent transversal dipole, each layer in the smectic–C phase exhibits a spontaneous polarization. The coupling between tilt angle and electric polarization, which causes the spontaneous polarization, can also occur at the smectic–A phase at high temperatures as the electroclinic effect [27]. In a bookshelf configuration, the director proportionally tilts perpendicular to the layers. Lee and Patel [28] studied the behavior of a field-induced tilt

angle in a ferroelectric liquid crystal. They observed that the molecular tilt crossed from a linear to a power law dependence with exponent $\nu \in (1/3, 1)$, near the Sm–A–Sm–C* transition. The director field can deform due to the director’s rotation around the normal to the smectic layers. As a result, in most electroclinic materials, the layers contract and therefore buckle. [29]. This effect has been considered theoretically [30–32] and observed experimentally [32, 33].

The rich phenomenology of liquid crystal phase transitions under an external field have led to several proposed models. Despite the numerous aforementioned macroscopic experimental and theoretical studies of bulk smectic–C systems under external electric fields, a detailed microscopic approach is as of yet lacking. We therefore investigate nematic–smectic–A–smectic–C phase transitions by extending the mean-field theory for smectic–C liquid crystals under an external electric field. The resulting effect on the thermal behaviour of the order parameters, and the nature of the phase transitions is analyzed for both positive and negative polarizability anisotropies.

II. MICROSCOPIC MODEL FOR BULK TRANSITIONS

We investigate a single component smectogenic system of rod-like molecules with a small or moderate transverse dipole moment [34], which presents a layer contraction in the tilted smectic phase. In order to characterize the average molecular orientation inside the smectic layers, we consider the relative orientation of the director \vec{n} ($|\vec{n}| = 1$) and the smectic wave vector \vec{q} , which is represented by average tilt angle ω , as shown in Fig. 1, where \vec{q} is assumed to be normal to the smectic layer plane ($x-y$ plane), with a magnitude depending on the layer spacing d ($|\vec{q}| = 2\pi/d$).

We consider a single-particle mean-field potential that extends McMillan’s model by including a tilting term and an external electric field along the z -axis, as shown in Fig. 1. The tilt direction is assumed to be constant for all smectic layers.

The contribution due to the electric field is given by a linear term, $V_{dip} = pE \sin \theta$, and a dielectric term, $V_{die} = -\frac{1}{3}\Delta\alpha_p E^2 P_2(\cos \theta)$, where p is the dipolar moment and

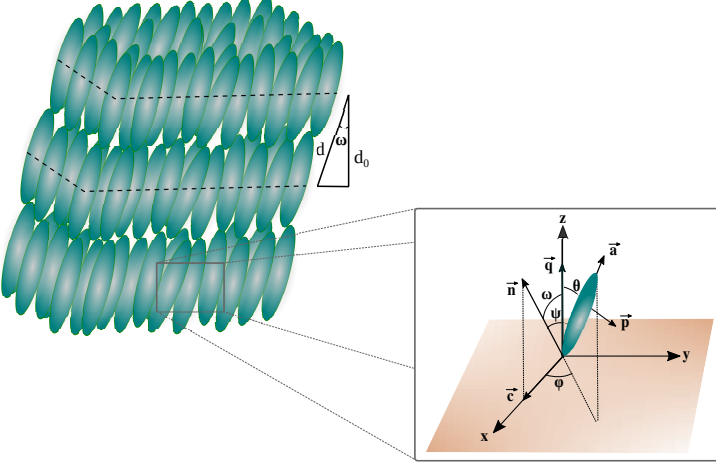


FIG. 1. Schematic representation of the Sm-C system, showing the layer contraction induced by the molecular tilt, where d_0 denotes the distance between layers in the Sm-A phase, d represents the molecular tilt in the Sm-C phase, and ω is the angle between d and d_0 . A Cartesian coordinate system whose z -axis is normal to the smectic layer plane is used. For convenience, we assume that the director \vec{n} is restricted to the z - x plane, defined as the tilt plane. Here, the vector \vec{c} corresponds to the projection of the director in the x -axis, while ω represents the tilt angle of the director \vec{n} with respect to the smectic wave vector \vec{q} . The orientation of the long molecular axis is defined by the polar and azimuthal angles θ and ϕ , respectively. ψ is the relative angle between the long molecular axis \vec{a} and director \vec{n} . The external electric field is applied along the z axis, i.e. $\vec{E} = E\hat{z}$.

$\Delta\alpha_p$ is the molecular polarizability anisotropy.

The interaction potential is written as:

$$V = -V_0 \left\{ \left[s + \alpha\sigma \cos\left(\frac{2\pi z}{d}\right) \right] P_2(\cos\psi) + \alpha\beta\eta\sigma^2 \sin 2\theta \cos\phi - \frac{pE}{V_0} \sin\theta + \frac{\Delta\alpha_p E^2}{3V_0} P_2(\cos\theta) \right\}. \quad (1)$$

where V_0 is an interaction energy that determines the scale of the bulk sample's nematic-isotropic transition temperature. $P_2(\cos\psi)$ is the second order Legendre polynomial. The model parameters are α_0 and β . The former is a geometric parameter related to the length of alkyl chains of rod-like molecules, given by $\alpha_0 = 2 \exp[-(\pi r_0/d)^2]$, where r_0 defines the characteristic length of the molecular rigid portion. The latter parameter depends on the spatial arrangement and strength of the dipoles in rod-like molecules.

A non-null average tilt contracts the layer spacing, as defined by $d = d_0 \cos\omega$, where d_0 denotes the layer spacing in the smectic-A phase. We therefore define the quantity α in terms of the model parameter α_0 to account for the layer contraction due to tilting, as:

$$\alpha = 2 \left(\frac{\alpha_0}{2} \right)^{\sec^2 \omega}. \quad (2)$$

The orientation of the molecular long axis with respect to the director is represented by the angle ψ , as shown in the inset of Fig. 1, which satisfies:

$$\cos\psi = \cos\theta \cos\omega + \sin\theta \sin\omega \sin\phi. \quad (3)$$

The order parameters s , σ and η are defined by:

$$s = \langle P_2(\cos\psi) \rangle, \quad (4)$$

$$\sigma = \langle P_2(\cos\psi) \cos(2\pi z/d) \rangle, \quad (5)$$

and

$$\eta = \langle \sin 2\theta \cos\phi \rangle. \quad (6)$$

Where the thermodynamic averages, $\langle \dots \rangle$, are computed from the following one-particle distribution function:

$$\mathcal{Z}(z, \theta, \phi) \propto \exp[-V/k_B T], \quad (7)$$

k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature. The equilibrium order parameters are solutions of self-consistent equations, found at extreme values of the following Helmholtz free energy:

$$\begin{aligned} \frac{F}{N_0 V_0} = & \frac{1}{2} (s^2 + \alpha\sigma^2 + \alpha\beta\sigma^2\eta^2) + \\ & + \frac{1}{2} \left(-\frac{pE}{V_0} \langle \sin\theta \rangle + \frac{\Delta\alpha_p E^2}{3V_0} \langle P_2(\cos\theta) \rangle \right) - \\ & - \frac{k_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2\pi d} \int_{-1}^1 d \cos\theta \int_0^\pi d\phi \int_0^d dz \mathcal{Z} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

where, for $\omega = 0$, $s = \langle P_2(\cos\theta) \rangle$.

The order parameters are numerically determined using the self-consistent equations for different values of the tilt angle ω , and fixed values of T , α_0 and β . The equilibrium configuration corresponds to the Helmholtz free energy minimum with respect to ω . The solutions corresponding to the different phases are shown in table I.

The model parameters are henceforth $\alpha_0 = 0.84$ and $\beta = 0.31$ which well represents the nonchiral liquid-crystalline compound p-decyloxybenzoic acid p-hexyphenyl ester (DOBHO). This compound exhibits the following phase transition sequence: Sm-C - 77.5 - Sm-A - 83.3 - N - 88.9 - Iso. We then have the following important parameters: dipole moment $p = 1.16 \times 10^{-29}$ Cm, polarizability anisotropy

Phases	Order parameters		
	s	σ	η
Isotropic	null	null	null
Nematic	non-null	null	null
Smectic-A	non-null	non-null	null
Smectic-C	non-null	non-null	non-null

TABLE I. Possible solutions corresponding to the different phases.

$|\Delta\alpha_p| = 2.03 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ and characteristic potential $V_0 = k_B T_{NI}/0.2202 = 2.3 \times 10^{-20} \text{ J}$ [35].

Although this specific compound presents a negative polarizability, it is useful to analyze a similar compound that presents an opposite polarizability. For that reason, we are going to present the results for both polarizabilities: $\Delta\alpha_p^* = \pm|\Delta\alpha_p|$.

A. Results - Negative Polarizability

To investigate how the smectic-C order can be favoured under the influence of an electric field, we consider a negative polarizability anisotropy ($\Delta\alpha_p^* < 0$).

In order to characterize the stability of the smectic-C phase, we present the Helmholtz free energy as a function of the average tilt angle for different values of external electric field, as shown in Fig. 2. We fixed the temperature $T/T_{CA} = 0.8$, where T_{CA} is the temperature at which the Sm-C order disappears with no external field influence. To aid visualization, we normalized the free energy axis to F_0 , the free energy corresponding to no field and $\omega = 0$. We notice that, for increasing electric field and fixed temperature, the equilibrium tilt angle remains non-null and increases with the applied electric field, showing that an electric field proportionally tilts the molecules. The negative polarizability contribution tends to align the molecules perpendicular to the external field. However, the presence of a small dipole moment tends to align the molecules in the direction of the field. For small fields, there is a competition between these two contributions, so that the molecules slightly tilts towards the smectic layers. For stronger fields, the polarizability contribution excels.

In Fig. 3, we show the temperature dependence of s , σ and η order parameters, for different values of the electric field. In Fig. 3(a), we see the order parameters without the action of the electric field, presenting a second order Sm-C-Sm-A phase transition, followed by first-order Sm-A-N and N-Iso phase transitions. We note that even for a small electric field the isotropic phase is suppressed, giving rise to an field-induced nematic phase, with negative orientational order parameter, as shown in Fig. 3(b). Additionally, we see a reduction in the temperature-range of the smectic-A phase, while the smectic-C phase is favoured by the external field. In Fig. 3(c), we have a small-range smectic-A phase followed by a first-order smectic-A-fi-N phase transition, completely suppressing

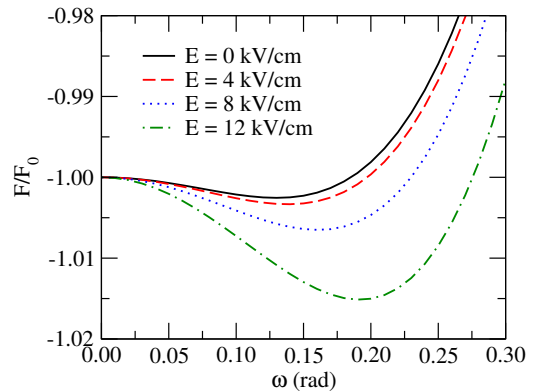


FIG. 2. Helmholtz free energy as a function of the tilt angle ω for different values of applied electric field. We use representative values of the model parameters $\alpha_0 = 0.84$ and $\beta = 0.31$. We use $\Delta\alpha_p^* < 0$ and fixed temperature $T/T_{CA} = 0.8$. We can notice that the minimum value of F/F_0 increasing in module implies a greater phase stability.

the nematic phase with positive order parameter. For sufficiently strong electric field, as seen in Fig. 3(d), we have a first order smectic-C-fi-nematic phase transition, with the disappearing of the smectic-A phase.

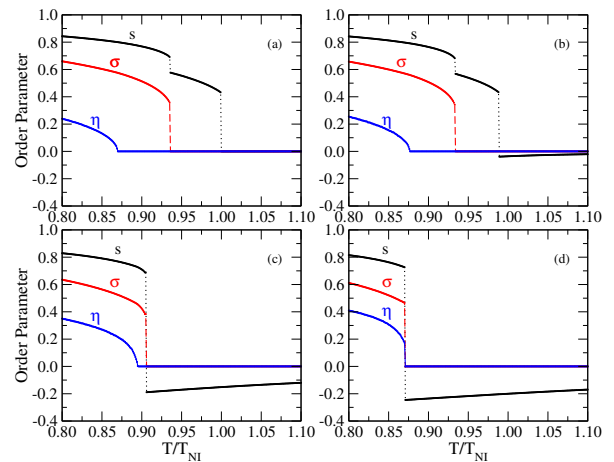


FIG. 3. Variation of the orientational s , translational σ , and tilt η order parameters as a function of the reduced temperature for different values of electric field and $\Delta\alpha_p^* < 0$. For figure (a), $E = 0 \text{ kV/cm}$, we have the temperature dependence of order parameters on bulk. In figure (b), $E = 4 \text{ kV/cm}$, we can already see the external field effects, where nematic order parameter start to have negative values. Analysing figure (c), $E = 12 \text{ kV/cm}$, we can notice that the Sm-A phase is being suppressed, where we have a first order Sm-A-fi-N phase transition. And in figure (d), $E = 16 \text{ kV/cm}$, the Sm-A phase is completely suppressed and we have a Sm-C-fi-N phase transition.

To characterize the effects of electric field on the nature of phase transitions, we analyzed the temperature dependence of tilt angle for different values of electric

field, as showed in Fig. 4. For the sake of convenience, we consider an reduced temperature, which is normalized by the temperature at which the η order parameter vanishes. As the electric field increases, we notice that the continuous decay of the tilt angle is replaced by a jump at reduced temperature = 1. Such a behavior suggests that sufficiently strong electric fields affects the nature of the phase transitions involving the smectic- C phase, even though the model parameters are kept constant. Since we are considering a negative polarizability, this result is in agreement with experimental studies, given that sufficiently strong electric fields suppresses the Sm- A phase.

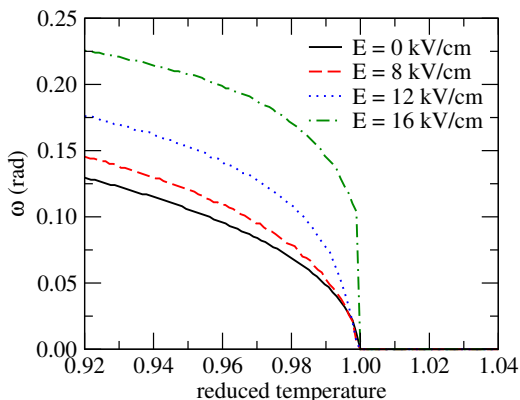


FIG. 4. Variation of the tilt angle ω as a function of the reduced temperature, which is normalized by the temperature at which the η order parameter vanishes, for different electric field values and $\Delta\alpha_p^* < 0$. We can observe that the assumed tilt angle increases as the electric field is applied. In addition, it's possible to notice that there is a change in the nature of the phase transition for high fields.

In Fig. 5, we present the variation of the tilt angle ω as a function of the electric field, for different values of temperature. In Fig. 5(a), for $T < T_{CA}$, which corresponds to the temperature at which the η order parameter vanishes, we observe an monotonic increase of tilt angle under the influence of an external electric field. Moreover, it is possible to notice that the value of the tilt angle assumed by the phase decreases as the temperature approaches the transition temperature. In Fig. 5(b), for $T > T_{CA}$, the tilt angle remains null until the electric field reaches a threshold value due to competition between thermal and field effects. This is associated with the molecule's small dipole moment, requiring a stronger electric field to overcome thermal effects and therefore induce a tilting. For increasing field, we notice that the tilt angle is favoured to a certain point. When approaching the smectic- C -nematic phase transition, there's a continuous reduction on the tilt angle, thus representing an reentrant-like behavior.

In Fig. 6, we present the phase diagram, temperature versus the applied electric field. The temperature is rescaled by nematic-isotropic transition temperature, T_{NI} . For $E = 15$ kV/cm, we observe a second-order

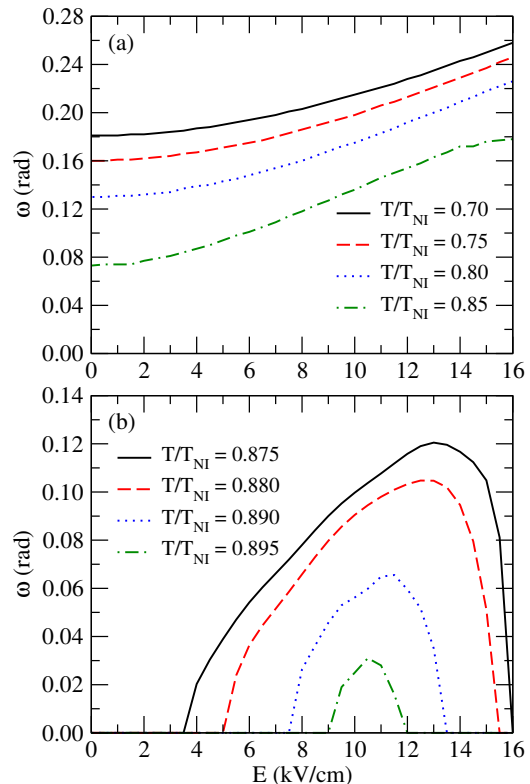


FIG. 5. Variation of the tilt angle ω as a function of the electric field, for different temperatures, with $\Delta\alpha_p^* < 0$. Temperatures (a) below T_{CA} and (b) above T_{CA} . Below T_{CA} , we notice that for smaller fields, the higher the temperature, the greater the variation in the tilt angle value. Above T_{CA} , it's important to notice the reentrant-like behavior around the smectic- C -nematic transition.

Sm- C -Sm- A phase transition, while a first-order Sm- C -fi-N phase transition takes place for $E > 15$ kV/cm. This indicates that $E = 15$ kV/cm is a critical end point, which corresponds to the point where the line of continuous Sm- C -Sm- A transition encounters the coexistence line between the Sm- C and the nematic phase.

B. Results - Positive Polarizability

Now, we consider a positive polarizability anisotropy ($\Delta\alpha_p^* > 0$). In Fig. 7, we present the variation of the tilt angle ω as a function of the electric field, for different values of temperature. We note that, differently than for the case of negative polarizability anisotropy, the tilt angle ω decreases under the influence of an external field for a given temperature. This happens because the molecules' major axis tend to align parallel to the field.

In Fig. 8, we show the temperature dependence of s , σ and η order parameters, for different values of the electric field. We notice that the electric field suppresses the isotropic phase, giving rise to an field-induced nematic phase. Additionally, we see a reduction in the

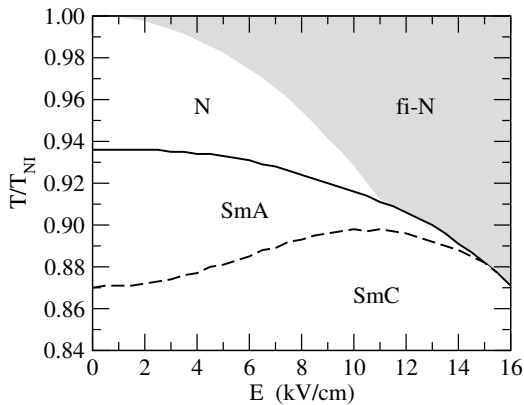


FIG. 6. Phase diagram of the reduced temperature as a function of the applied electric field for $\Delta\alpha_p^* < 0$. For low fields it's possible to notice a second order Sm-C-Sm-A phase transition. As the applied field increases, the Sm-A phase is suppressed, and we can see the representation range of the nematic phase induced by the external field increase. For $E > 15$ kV/cm, we have a continuous phase transition Sm-C-fi-N. Here, the dashed line represents a second order phase transition, and the filled line describes a first order phase transition. The painted part in the figure represents the field-induced nematic phase.

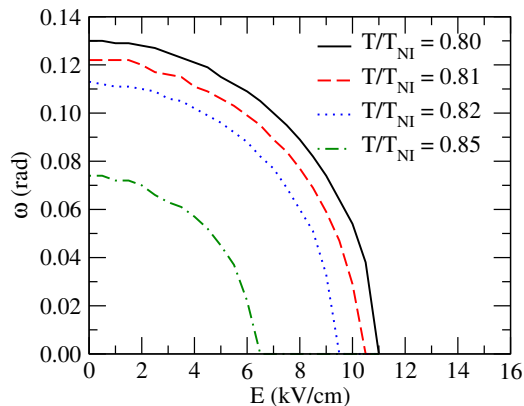


FIG. 7. Variation of the tilt angle ω as a function of the electric field, for different temperatures and $\Delta\alpha_p^* > 0$. We notice that the tilt angle decreases under the influence of the external electric field, and the maximum tilt angle assumed also decreases as the temperature approaches the transition temperature.

temperature-range of the smectic-C phase, while the smectic-A phase is favoured by the external field. In

this case, the nature of the Sm-C-Sm-A and Sm-A-N transitions remain the same, as second and first order transitions, respectively.

Finally, in Fig. 9, we present the phase diagram, for $\Delta\alpha_p^* > 0$. We note that the smectic-A phase is favoured, while the smectic-C phase is suppressed with increasing fields. With the effect of the applied electric field, we observe the appearance of a nematic residual phase, fa-

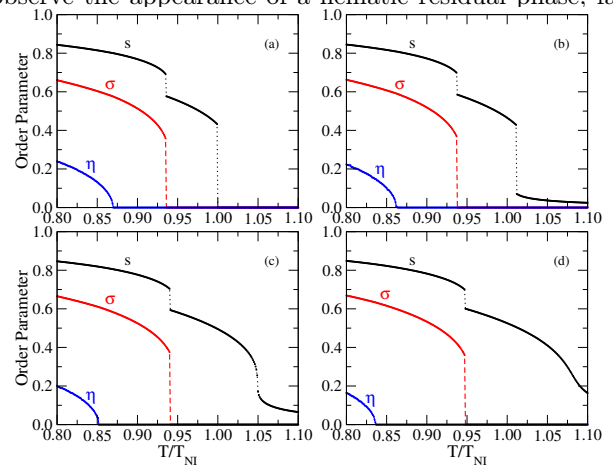


FIG. 8. Variation of the orientational s , translational σ , and tilt η order parameters as a function of the reduced temperature for different values of electric field and $\Delta\alpha_p^* > 0$. (a) $E = 0$ kV/cm, (b) $E = 4$ kV/cm, (c) $E = 6$ kV/cm and (d) $E = 8$ kV/cm. For $E = 4$ kV/cm, it's possible to notice the appearance of a nematic residual phase under the influence of the external electric field. Analysing Fig. 8(c), for $E = 6$ kV/cm, we can already to observe the reduction of the smectic-C phase and an increase in the range of the smectic-A phase. It is important to notice that the nematic phase suppresses the liquid isotropic phase. Moreover, in 8(d), we can see that the tilt angle assumed by the smectic-C phase decrease as the electric field increase.

voraging the phase while the electric field increases. For low fields, we can still observe the existence of the liquid isotropic phase.

III. SUMMARY AND CONCLUSIONS

ACKNOWLEDGMENTS

-
- [1] C. Rosenblatt, *J. Physique Lett.* **42**, 9 (1981).
 - [2] C. Rosenblatt, *Phys. Lett. A* **83**, 221 (1981).
 - [3] H. Hama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2204 (1985).
 - [4] I. Lelidis, M. Nobili, and G. Durand, *Phys. Rev. E* **48**, 3818 (1993).
 - [5] I. Lelidis and G. Durand, *Phys. Rev. E* **48**, 3822 (1993).
 - [6] I. Lelidis and G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 672 (1994).
 - [7] A. Mochizuki, *J. Mol. Liq.* **267**, 456 (2018).
 - [8] L. Sirleto, G. Coppola, A. D'Agata, G. Breglio, and A. Cutolo, in *Integrated Optics Devices V*, Vol. 4277,

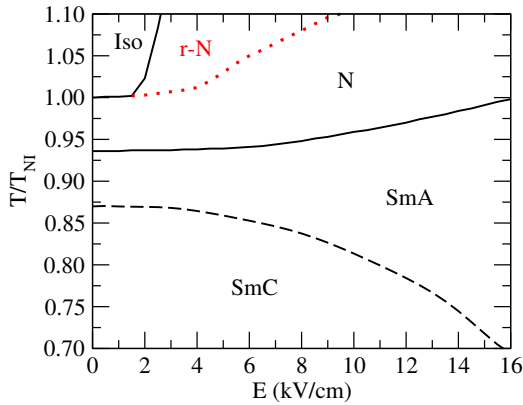


FIG. 9. Phase diagram of the reduced temperature as a function of the applied electric field for $\Delta\alpha_p^* > 0$. Here, it is possible to observe that for low fields we have the liquid isotropic phase present in the phase diagram. As the electric field increases, we notice the appearance of a nematic residual phase (r-N) represented by the dotted red line, causing the disappearance of the liquid isotropic phase for high fields. Moreover, the smectic-A phase suppresses the smectic-C phase as the applied electric field increases. Here, the dashed line represents a second order transition, and the filled line represents the first order transition.

International Society for Optics and Photonics (SPIE, 2001) pp. 320 – 327.

- [9] R. Cassano, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, S. Trombino, F. Iemma, F. P. Nicoletta, G. D. Filpo, and N. Picci, *Liq. Cryst.* **35**, 625 (2008).
- [10] A. Nagai, H. Kondo, Y. Miwa, T. Kondo, S. Kutsumizu, Y. Yamamura, and K. Saito, *B. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1652 (2018).
- [11] V. G. Guimarães, J. Wang, S. Planitzer, K. Fodor-Csorba, R. S. Zola, and A. Jákli, *Phys. Rev. Appl.* **10**, 064008 (2018).
- [12] L. Sirleto, G. Coppola, G. C. Righini, and G. Abbate, *Fiber Integrated Opt.* **25**, 175 (2006).
- [13] P. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, 1993).
- [14] I. Khoo and S. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals* (World Scientific, 1993).
- [15] T. Ostapenko, D. B. Wiant, S. N. Sprunt, A. Jákli, and J. T. Gleeson, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 247801 (2008).
- [16] I. Lelidis, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1267 (2001).
- [17] B. Wen and C. Rosenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195505 (2002).
- [18] A. Rapini, *J. Phys. France* **33**, 237 (1972).
- [19] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. Physique Lett.* **36**, 69 (1975).
- [20] R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 33 (1977).
- [21] S. T. Lagerwall and I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **114**, 151 (1984).
- [22] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, M. A. Osipov, and S. A. Pikin, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **158**, 1 (1988).
- [23] F. Tournilhac, L. M. Blinov, J. Simon, and S. V. Yablonsky, *Nature* **359**, 621 (1992).
- [24] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996).
- [25] M. Hird, *Liq. Cryst.* **38**, 1467 (2011).
- [26] S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics* **301**, 15 (2004).
- [27] S. Garoff and R. B. Meyer, *Phys. Rev. A* **19**, 338 (1979).
- [28] S.-D. Lee and J. S. Patel, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 1653 (1989).
- [29] M. S. Spector, P. A. Heiney, J. Naciri, B. T. Weslowski, D. B. Holt, and R. Shashidhar, *Phys. Rev. E* **61**, 1579 (2000).
- [30] E. Meirovitch, Z. Luz, and S. Alexander, *Phys. Rev. A* **15**, 408 (1977).
- [31] P. Schiller and G. Pelzl, *Cryst. Res. Technol.* **18**, 923 (1983).
- [32] G. Pelzl, P. Schiller, and D. Demus, *Liq. Cryst.* **2**, 131 (1987).
- [33] E. Meirovitch, Z. Luz, and S. Alexander, *Mol. Phys.* **37**, 1489 (1979).
- [34] A. S. Govind and N. V. Madhusudana, *Eur. Phys. J. E* **9**, 107 (2002).
- [35] S. Pestov, *Physical Properties of Liquid Crystals*, Advanced Materials and Technologies (Springer-Verlag, 2003).