

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA -MESTRADO
PÂMELA SANTOS TERCEIRO

Transição por Redução de Camadas em
Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos nas
Proximidades da Transição SmA-N

PÂMELA SANTOS TERCEIRO

Transição por Redução de Camadas em
Filmes Esméticos Livremente Suspensos nas
Proximidades da Transição SmA-N

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

Orientadora:

Profa. Maria Socorro Seixas Pereira

Co-orientador:

Prof. Italo Marcos Nunes de Oliveira

Maceió - 2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Taciana Sousa dos Santos - CRB-4 - 2062

T315t Terceiro, Pâmela Santos.

Transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos nas proximidades de transição SmA-N / Pâmela Santos Terceiro. – 2020.

100 f. : il. ; figs. ; tabs. color.

Orientadora: Maria Socorro Seixas Pereira.

Co-orientador: Italo Marcos Nunes de Oliveira.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. Maceió, 2020. Instituto de Física, Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 96-100.

1. Cristais líquidos. 2. Transições de fase. 3. Filmes esméticos livremente suspensos. 4. Flutuação térmica. I. Título.

CDU: 538.911



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

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

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***“Transição por Redução de Camadas em Filmes Esméticos Livrementemente
Suspensos nas proximidades da Transição SmA-N”***

por

Pâmela Santos Terceiro

A Banca Examinadora composta pelos professores Maria Socorro Seixas Pereira (orientadora e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Sérgio Henrique Albuquerque Lira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Lidiane Maria Omena da Silva, do Curso de Física da Universidade Federal de Alagoas, Campus Arapiraca, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

Maceió, 20 de fevereiro de 2020

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

Sérgio Henrique Albuquerque Lira
Prof. Dr. Sérgio Henrique Albuquerque Lira

Lidiane Maria Omena da Silva
Prof^a. Dr^a. Lidiane Maria Omena da Silva

Dedico essa dissertação ao maior amor da minha vida, minha mãe Marinês.

Agradecimentos

Não existem palavras suficientes para agradecer cada uma das pessoas que fizeram parte dessa etapa e de tantas outras que já passaram. Espero descrever minha gratidão de forma eloquente a cada uma dessas pessoas.

A minha mãe Marinês, que é a minha base de amor e carinho, que sempre me deu os melhores conselhos, não existe uma pessoa como ela, pois tudo que sou hoje eu devo a essa mulher. Sempre me incentivou, me apoiou nas minhas decisões e deu aquelas broncas necessárias, para que eu pudesse me tornar mais forte. Aos meus irmãos, Tâmeda e Antônio, que sempre foram meus companheiros e amigos. A minha pequena Heloíse, que faz meus dias mais coloridos e alegres, e Eduarda(negah), muito obrigada por ser a pessoa que és.

A minha amiga de longa data, Jéssica, por me proporcionar as melhores risadas e melhores histórias da minha vida.

Ao meu amigo e namorado Victor, por ser carinhoso, compreensivo e presente, tornando cada momento especial com os seus cuidados. A dona Vânia(amiga e sogra), por sempre me tratar com carinho, a Lyllian por se tornar uma amiga que me apoia sempre, e coloca minha auto-estima lá em cima e a Vivian, por ser um exemplo de mulher batalhadora, no qual eu me inspiro muitas vezes.

A Ufal Arapiraca, pois foi ela que me deu as melhores pessoas que eu podia encontrar, meus amigos, Júlio, Rodrigo, Lucas, Cida, Fabrício, Iago, Ícaro, Rafaela e Rafaele . Com eles eu sei o que é uma amizade de verdade, bem que todos dizem, é na faculdade que encontramos nossos melhores amigos. Eu amo cada um de vocês.

A Ufal Maceió, também me proporcionou conhecer pessoas fortes, determinadas, mas também uns amorzinhos. Laís, uma menina forte e batalhadora, a sergipana mais arretada que conheço, e também posso dizer com todas as letras que é minha amiga, me incentiva, e diz que tudo vai dá certo. Everton, por ser um exemplo de determinação e Ari, a pessoa mais centrada no que faz e um grande exemplo a ser seguido.

Ao grupo de pesquisa Glap, que me proporcionou ser companheira e amiga das melhores pessoas do instituto de física. Raul, Catarina, Ricardo, Elenilda, Rafael, Pedro Victor, Débora, Ellena e Walter, vocês são incríveis. Poder conviver com vocês é uma dádiva.

A meus professores da graduação, Lidiane, André, Henrique, Samuel e a todos que fizeram parte, por todo incentivo que deram em todas as etapas da minha graduação no

campus Arapiraca. Eu tive o prazer de ter os melhores professores.

A meus maiores incentivadores, Socorro e Italo, por todo apoio e orientação para a realização desse trabalho. Agradeço pela confiança e por todos os conselhos, pois tudo isso foi a base para meu crescimento profissional e pessoal.

Aos componentes da banca, por aceitar participar deste momento tão importante para minha formação.

Aos professores do IF, por serem essenciais para a minha formação.

A Deus, por te me dado forças e sabedoria para completar mais essa etapa da minha vida.

A CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Sorte a minha, no meio de tanta gente que não se importa, ter encontrado pequenos
grandes seres que fazem da minha existência algo leve e feliz.

Victor Fernandes

Resumo

No presente trabalho, estudamos como os efeitos de superfície e a presença de campo externo modificam as propriedades dos filmes esméticos. Inicialmente, investigamos a transição por redução de camadas num regime do parâmetro α que corresponde à vizinhança da transição de fase esmética-A-nemática ($SmA - N$). Utilizando o Modelo de McMillan-Mirantsev para ordem esmética, onde resolvemos as relações autoconsistentes que definem os parâmetros de ordem nemático s e esmético σ que minimizaram a energia livre de Helmholtz. Demonstramos que uma transição por redução de camadas induzida por um campo externo, pode ocorrer em filmes esméticos com anisotropia negativa mesmo abaixo da temperatura de transição do *Bulk*. Nós investigamos também, os perfis das flutuações na ordem esmética.

Palavras-chave: 1. Cristais Líquidos 2. Transições de fase 3. Filmes esméticos livremente suspensos 4. Flutuação

Abstract

In the present work, we studied how surface effects and the presence of an external field modify the properties of smectic films. Initially, we investigated the transition by reducing layers in a regime of the parameter α that corresponds to the neighborhood of the smectic-A-nematic phase transition ($SmA - N$). By using the McMillan-Mirantsev Model for smectic order, where we solve the self-consistent relationships that define the parameters of the nematic order s and smectic σ that minimized the free energy of Helmholtz. We demonstrated that a layer thinning induced by an external field, can occur in smectic films with negative anisotropy even below the *Bulk* transition temperature . We also investigated the profiles of fluctuations in the smectic order.

Keywords: 1. Liquid Crystal. 2. Phase Transitions. 3. Free-standing smectic films. 4. Fluctuation.

Sumário

1	Introdução	16
1.1	Histórico	17
1.2	Aplicações dos Cristais Líquidos	19
1.3	Apresentação Geral do Trabalho	21
2	Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos	23
2.1	Estruturas Típicas dos Cristais Líquidos	23
2.2	Classificação dos Cristais Líquidos	26
2.2.1	Cristais Líquidos Liotrópicos	27
2.2.2	Cristais Líquidos Poliméricos	28
2.2.3	Cristais Líquidos Termotrópicos	29
2.3	Fases Líquido-cristalinas	29
2.3.1	Fase Nemática	29
2.3.2	Fase Colestérica	31
2.3.3	Fase Esmética	32
2.4	Transição de Fase Envolvendo a Fase Esmética	36
2.4.1	Transição Esmética-A-Isotrópica	36
2.4.2	Transição Esmética-A-Nemática	37
3	Teoria da Transição de Fase	38
3.1	Parâmetro de Ordem	38
3.2	Teoria de Ginzburg-Landau	41
3.2.1	Transição de Primeira Ordem	42
3.2.2	Transição de Segunda Ordem	43

SUMÁRIO

3.3	Modelo de Maier-Saupe	44
3.4	Modelo de McMillan	47
3.4.1	Modelo de McMillan-Mirantsev	50
4	Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos	53
4.1	Energia livre na fase esmética-A	56
4.2	Efeitos de Superfície em Filmes Esméticos	59
4.3	Efeitos de Campo em Filmes Esméticos	61
4.3.1	Efeito de Campo magnético	61
4.3.2	Efeito de Campo elétrico	62
4.4	Flutuação térmica na ordem esmética	65
4.5	Transição por Redução de Camadas em Filmes Esméticos Livrementemente Suspensos	68
5	Transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos induzidos por um campo externo.	76
5.1	Nosso modelo e formalismo	77
5.2	Resultados	79
5.2.1	Teoria Microscópica	79
5.2.2	Flutuação térmica	85
6	Considerações Finais e Perspectivas	88
	Referências	91

Lista de Figuras

1.1	Esquema ilustrativo do grau de ordenamento da fase cristalina, líquido-cristalina e líquido-isotrópica.	17
2.1	Estrutura geométrica de molécula de cristais líquidos. Sendo a figura: (a) Moléculas que representam os compostos calamíticos e (b) Moléculas que representam os compostos discóides.	24
2.2	Estrutura química de uma molécula de cristal líquido.	24
2.3	Tipos de núcleos e radicais-R que formam uma molécula discótica de cristal líquido.	26
2.4	Figura ilustrativa de moléculas anfífilas e a formação de micelas em (a) e micelas reversas em (b).	27
2.5	Representação das cadeias polimérica: em (a) cadeia principal e em (b) cadeia lateral. O zig-zag representa a flexibilidade dos segmentos.	28
2.6	Esquema da ordem nemática para moléculas calamíticas.	30
2.7	Estrutura química do composto PAA (<i>p-azoxyanisole</i>) no qual apresenta a fase nemática.	31
2.8	Macroestrutura helicoidal da fase colestérica ou nemático quiral(N^*)	31
2.9	Representação do arranjo da fase esméctica-a.	33
2.10	Representação esquemática da fase esméctica-C.	34
3.1	Sistema de coordenadas utilizado para a caracterização do parâmetro de ordem.	39
3.2	Energia livre em função do parâmetro de ordem para três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$	42

3.3	Energia livre em função do parâmetro de ordem para três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$	44
3.4	Representação do ângulo entre duas moléculas calamíticas que interagem segundo o potencial de Maier-Saupe.	45
3.5	Representação do ângulo entre duas moléculas calamíticas que interagem segundo o potencial de McMillan.	47
3.6	Diagrama de fase para o modelo teórico de McMillan.	49
4.1	Representação ilustrativa de um filme esmétrico livremente suspenso envolto a um ambiente gasoso, onde d é a distância entre os centros de massas das moléculas.	54
4.2	Esquema ilustrativo do aparato para construção de filmes livremente suspensos. a) Vista superior do aparato enquanto o material é espalhado sobre o orifício. b) Vista superior do filme formado.	54
4.3	Nucleação da membrana visto no microscópio sob iluminação com a luz monocromática (imagem de vídeo em cores falsas). Uma membrana circular de pequeno diâmetro é rodeada pelo menisco.	55
4.4	Representação ilustrativa das coordenadas em um filme livremente suspenso. .	58
4.5	Dependência da espessura do filme em a maior temperatura na qual um filme com N camadas é estável.	70
4.6	Dependência da temperatura de transição por redução de camadas com espessura do filme.(1) é a curva teórica ($\alpha = 1,05, T_0 = 0,2249V_0/K_B$);(2) dados experimentais da referência [65].	71
4.7	Energia livre de Helmholtz versus temperatura para as soluções das equações autoconsistentes(3.19 e 3.20) que são localmente estáveis. Aqui temos: $N = 25$, $W_0 = 3,0V_0$, e $\alpha = 1,05$. A temperatura de transição da amostra é $T_B = 0,22782V_0/k_B$	72
4.8	Energia livre de Helmholtz em temperatura para as soluções das equações autoconsistentes (3.19 e 3.20) que são localmente estáveis. Aqui temos: $N = 25$, $W_0 = 2,5V_0$, e $\alpha = 1,05$. Em (a) temos $\sqrt{ \epsilon_a^* /V_0}E = 0$ e em (b) temos $\sqrt{ \epsilon_a^* /V_0}E = 0,12$	73

4.9	Diagrama de fases E versus T . Aqui temos: $N = 25$ (linha pontilhada), $N = 50$ (linha tracejada), $N = 100$ (linha traço e ponto), a linha sólida representa uma amostra no bulk, $W_0 = 2,5V_0$ e $\alpha = 1,05$	74
4.10	Dependência da espessura do filme esmético livremente suspenso com o campo externo de transição, para valores representativos de temperatura. Aqui $W_0 = 2,5V_0$. Em (a) $\alpha = 1,05$ e em (b) $\alpha = 1,50$. $E_B(T)$ é o campo de transição da amostra na temperatura T	75
5.1	Esquema ilustrativo de um filme esmético livremente suspenso, com anisotropia negativa, sujeito a uma campo externo \vec{E} perpendicular ao plano das camadas.	78
5.2	Energia livre em função do índice de camadas para um filme esmético livremente suspenso de $N = 25$ camadas, para diferentes valores do parâmetro α , com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento), a um campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ a uma temperatura $T = 0,21380V_0/K_B$	80
5.3	Energia livre em função do índice de camadas do filme de $N = 25$ camadas, com um parâmetro $\alpha = 0,92$, com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento) a diferentes valores de campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E$, e uma temperatura $T = 0,21380V_0/K_B$ fixa.	81
5.4	Perfis dos parâmetros de ordem nemático(s_i) e esmético (σ_i) para $\alpha = 0,92$ e $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial). Além disso, consideramos diferentes valores de campo. A linha sólida representa valores da temperatura abaixo da temperatura de transição e linha tracejada representa valores da temperatura iguais ao da temperatura de transição da amostra. (a) $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ (b) $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$	82
5.5	Dependência do número de camadas em função da temperatura. Temos um filme esmético com $N = 25$ camadas, $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial) e $\alpha = 0,92$, com diferentes valores de campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E$	83
5.6	Perfil do número de camadas em função a temperatura de transição do filme de $N = 100$ camadas, com $W_0 = 2,5V_0$ regime de forte ancoramento superficial, com o parâmetro $\alpha = 0,92$ e um campo externo induzido $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$	84

-
- 5.7 Perfil das constantes elásticas em função ao índice de camadas de um filme esmético de $N = 25$ camadas, com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial), um parâmetro $\alpha = 0,92$ para diferentes valores de campo. Sendo $K_0 = 1,6 \times 10^{-6} \text{dym/cm}^2$ e $B_0 = 6,5 \times 10^7 \text{dyn/cm}^2$ 86
- 5.8 Perfil da flutuação esmética em função o índice de camadas, para um filme de $N = 25$ camadas e diferentes valores de campo, as constantes elásticas são iguais para todas as camadas, com valores típicos de $K_0 = 1,6 \times 10^{-6} \text{dyn/cm}^2$ e $B_0 = 6,5 \times 10^7 \text{dyn/cm}^2$, para os quais a tensão superficial característica $\gamma_c = \sqrt{K_0 B_0} = 10,1 \text{dyn/cm}$ 87

1

Introdução

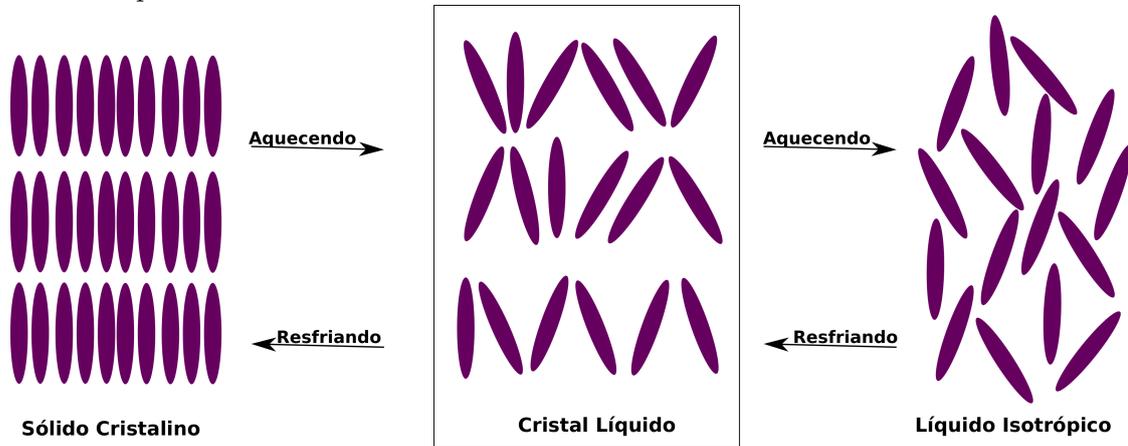
Desde cedo aprendemos que a matéria pode se apresentar em três fases fundamentais: sólido, líquido e gasoso. Mas isso não é uma verdade absoluta, pois existem materiais orgânicos que possuem mais de uma fase entre os estados sólido e líquido. Essas fases, melhor definidas como *mesofases* (do grego: Mesos Morphe: entre fases), apresentam propriedades intermediárias entre um líquido isotrópico e um sólido cristalino. Dessa forma, compostos que apresentam essa característica costumam ser chamados de cristais líquidos (CL's).

Para uma melhor compreensão dessas *mesofases*, é necessário entender as diferenças entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico. No sólido cristalino, o arranjo molecular é bem definido, com as moléculas (ou grupos de moléculas) regularmente espaçados, apresentando uma rede periódica tridimensional. Dessa forma, o sólido cristalino possui uma ordem posicional e orientacional de longo alcance. Na fase líquida-isotrópica, as moléculas estão livres para se mover no espaço disponível e, portanto, não possuem uma ordem posicional e/ou orientacional fixas. Já a fase líquido-cristalina possui propriedades intermediárias entre as fases sólida e líquida, podendo possuir uma ordem orientacional de longo alcance além de alguma ordem posicional de curto alcance. A figura 1.1 representa esquematicamente o grau de ordenamento molecular das fases sólida-cristalina, líquido-cristalina e líquido isotrópica. Aqui as moléculas são ilustradas por uma forma geométrica similar a um bastão.

Uma das principais características dos cristais líquidos é a anisotropia em suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas, semelhantes a um sólido cristalino, porém as moléculas apresentam propriedades mecânicas dos líquidos, como a capacidade de fluir. Segundo De Gennes e Prost[1], o cristal líquido é uma fase intermediária que possui fluidez

e ordem semelhante a de um líquido em pelo menos uma direção e possui algum grau de anisotropia¹, que caracteriza uma ordem sólida-cristalina.

Figura 1.1: Esquema ilustrativo do grau de ordenamento da fase cristalina, líquido-cristalina e líquido-isotrópica.



Fonte: Autora, 2020.

A fase líquida-cristalina além de poder ser observadas em compostos orgânicos, também pode ser vista em sistemas micelares de surfactantes, cadeias poliméricas e em um vasto número de sistemas biológicos. Então, dependendo dos parâmetros externos (temperatura, concentração de solventes, entre outros), pode-se observar um grande número de fenômenos e transições entre as mesofases de cristais líquidos[1].

Dentro desse contexto, as pesquisas envolvendo os cristais líquidos têm sido desenvolvidas em diversas áreas como, por exemplo, o estudo de transições de fase, das forças interfaciais e intermoleculares, além da área tecnológica, onde tem sido feito aplicações em sensores ópticos, dispositivos fotocondutores, fabricação de lubrificantes e, também, na indústria alimentícia.

1.1 Histórico

A descoberta do primeiro cristal líquido é associada ao botânico Friedrich Reinitzer em 1888, enquanto estudava a função de colesterol nas plantas[2, 3]. Reinitzer observou que a amostra de acetato de etila (éster) possuía dois pontos de fusão. Inicialmente, esse composto mudava de aparência para um líquido turvo e, em seguida, havia uma transição para um líquido transparente numa temperatura diferente. Essas mudanças de fase era

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

algo reproduzível com o aumento e diminuição da temperatura.

O botânico austríaco acreditava que esse fato ocorria devido a presença de impurezas e então enviou uma amostra ao físico alemão Otto Lehmann, para que ele analisasse com um microscópio equipado com polarizadores e um medidor de temperatura. Lehmann observou que, o composto na fase translúcida, consistia em um líquido homogêneo, mas que se comportava como um cristal na presença de luz polarizada. O físico observou que a substância como oleato de amônio e p-azoxientol se fundia passando por um estado intermediário em que o líquido era birrefringente [4]. Coube a Otto Lehmann a origem da denominação Cristal Líquido.

Em 1907, o químico, de origem alemã, Daniel Volander fez um vasto estudo em que conseguiu identificar as características moleculares com maior possibilidades de dar origem a cristais líquidos. A conclusão mais importante do seu trabalho foi a tendência das moléculas lineares em formarem fases líquido-cristalinas[5].

Em 1922, Georges Friedel publicou um trabalho em que descreveu as diferentes fases de um cristal líquido, isto é, a classificação dos cristais líquidos como: nemático, esméctico e colestérico. Friedel explica a razão pela qual existem linhas na observação de cristais líquidos em microscopia polarizada, estas correspondem às bruscas variações das orientações das moléculas [6].

Após os trabalhos de caracterização dos estados líquidos-cristalinos, uma grande quantidade de pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de compreender as propriedades físicas destes sistemas. Os pesquisadores C. Oseen [7, 8] e F.C. Frank [9] realizaram um estudo teórico entre os anos de 1920 e 1958, no qual descrevem as propriedades elásticas dos cristais líquidos. Tal estudo foi denominado de Teoria Contínua ou Teoria do Contínuo. Segundo esta teoria, as propriedades elásticas dos cristais líquidos podem ser completamente descritas a partir das deformações na ordem orientacional e/ou posicional das *mesofases*. Isto permitiu compreender várias propriedades hidrodinâmicas dos cristais líquidos.

Para compreender melhor as transições de fase em sistemas líquidos-cristalinos, em 1942, V. Tsevtkov introduziu um parâmetro de ordem definido como $S = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$, onde θ é o ângulo entre o vetor que representa orientação média das moléculas (vetor diretor) e o eixo maior da molécula. Em 1961, os físicos alemães Wilhelm Maier e Alfred Saupe formularam pela primeira vez uma teoria microscópica que relaciona as características

moleculares com as fases líquido-cristalinas [10, 11, 12]. Em 1962, G. Gray publicou um trabalho completo sobre cristais líquidos, no qual destacou grandes contribuições no estudo de cristais líquidos macromoleculares (polímeros). Na mesma década, o físico teórico francês Pierre-Gilles De Gennes que trabalhava com magnetismo e supercondutividade, voltou seu interesse para os cristais líquidos e logo encontrou analogias fascinantes entre os cristais líquidos e supercondutores, bem como materiais magnéticos [13]. Em 1991, Gennes foi agraciado com o Nobel de física por sua ampla contribuição para compreensão dos fenômenos que envolvem cristais líquidos.

Com a descoberta desse novo estado da matéria, as pesquisas não ficaram apenas nos trabalhos de físicos teóricos e experimentais, mas também excitou o interesse de químicos para síntese destes novos materiais. O primeiro cristal líquido sintético, o *p-azoxyanisole*, foi produzido por Ritschke e Gatterman. Posteriormente, mais cristais líquidos foram sintetizados e agora é possível produzir cristais líquidos com propriedades específicas previamente determinadas. Graças às contribuições de Reinitzer, Lehmann e seus seguidores, temos conhecimentos de milhares de substâncias que apresentam uma diversidade de *mesofases*. Alguns deles mostraram-se muito úteis em aplicações ligadas a inovações tecnológicas, entre as quais destacam-se os mostradores digitais baseados em cristais líquidos e termômetros de cristais líquidos [14].

1.2 Aplicações dos Cristais Líquidos

O interesse em cristais líquidos cresce ao passar dos anos, devido à grande variedade de fenômenos exibidos por esses materiais. A anisotropia apresentada em suas propriedades dielétricas e diamagnéticas permitem mudanças de suas propriedades óticas a partir da aplicação de campos elétricos ou magnéticos. Essas mudanças permite modular a luz, sendo este efeito a base da maior parte das aplicações tecnológicas dos cristais líquidos. Uma das maiores aplicações dos cristais líquidos é no avanço dos mostradores digitais ou displays fabricados com esses materiais, também conhecidos como "LCDs".

Com ascensão dos dispositivos OLEDs (organic light-emitting diode - diodo orgânico que emite luz), os dispositivos LCDs estão ficando um pouco antiquados. Contudo, isso não significa que os cristais líquidos estejam ficando sem função para telas digitais, mas que se deve encontrar novas aplicações. Dito isso, recentemente foi aplicado um estudo

sobre redes de cristal líquido polimérico luminescentes e transporte de cargas a partir de monômeros de cristal líquido nemático fornecem uma opção de baixo custo para fabricar multicamadas de OLEDs com a vantagem de serem fotolitograficamente padronizadas[21].

Estudos recentes estão se concentrando em novas aplicações com o cristal líquido, fazendo uso não apenas em moléculas com formas de bastão, mas também com formato de discos. Uma das aplicações que está em ascensão é o estudo de cromatografia, que usa o cristal líquido em sua fase estacionária para analisar a cromatografia gasosa. Dentro desse contexto, estão sendo feitos estudos para a cromatografia de fluidos supercríticos e na cromatografia líquida. Para o último caso, os cristais líquidos não são úteis apenas como fases estacionárias em colunas cromatográficas, mas podem ser usadas para visualizar cromatogramas de camada fina [22].

Outra aplicação bastante estudada é o armazenamento holográfico de imagens em volume e leitura ótica em filme de cristal líquido disperso em polímeros. O holograma é gravado em um processo rápido e de etapa única e pode ser apagado e restaurado de forma reversível pela aplicação de um campo externo [25].

O armazenamento óptico e a remoção induzida termicamente (local e não local) dos centros de dispersão em filmes finos de cristais líquidos esméticos, vem sendo estudado e acredita-se ser a primeira aplicação prática dos filmes esméticos. A aplicação consiste em uma válvula de luz endereçada a laser infravermelho para gravação, armazenamento e exibição de imagens gráficas de alta resolução. Usando o efeito termo-ótico, o feixe de laser varre a célula lentamente, assim o cristal líquido esfria de volta ao estado esmético a uma taxa relativamente lenta, formando assim a textura homeotrópica não dispersante. Dessa forma, a eliminação local é facilmente obtida apenas variando a taxa na qual o feixe de laser é varrido através da válvula de luz. Ou seja, uma varredura rápida grava e uma varredura lenta apaga [26].

Recentemente algumas pesquisas na biotecnologia, usaram o cristal líquido para detectar a presença da fita simples do DNA. Os pesquisadores usaram um cristal líquido nemático termotrópico em uma interface com uma solução aquosa de um surfactante catiônico, induzindo o alinhamento homeotrópico, de tal forma que a amostra pareça escura em microscopia polarizada. Se for adicionado ssDNA(aniônico)(material genético constituído por Dna fita simples), ocorre uma complexação eletrostática(é uma atração eletrostática entre um íon e um agente quelante, de modo que não há transferência de elétrons entre

estes) entre o DNA e o surfactante, alterando assim o alinhamento e a textura do cristal líquido. Se então for adicionada a fita de DNA complementar, as duas fitas formarão um duplex, quebrando a estrutura surfactante de DNA complexada eletrostaticamente e, assim, mudando novamente a orientação do diretor nemático e, novamente, a aparência óptica muda [27].

Os cristais líquidos exibem uma infinidade de propriedades únicas e atraentes que oferecem grandes potenciais para a ciência e tecnologia.

1.3 Apresentação Geral do Trabalho

No presente trabalho, buscamos investigar o fenômeno de transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos induzido por um campo externo, num regime de forte ancoramento, nas proximidades da transição esmético-A/nemático $SmA - N$. Esse fenômeno consiste basicamente na redução da espessura do filme esmético.

Esse trabalho está dividido da seguinte maneira: no capítulo 2 trataremos das definições gerais dos cristais líquidos, como a sua estrutura molecular básica. Descrevemos ainda os principais tipos de cristal líquido, suas principais mesofases e as características de algumas transições de fase envolvendo essas mesofases. Por fim, demonstraremos algumas aplicações básicas desse composto.

No capítulo 3, apresentaremos um breve estudo sobre as transições de fase, onde abordaremos o parâmetro de ordem, algumas teorias de transição de fase envolvendo o cristal líquido. Fizemos um estudo sobre os principais modelos que estudam a teoria de interação molecular desse composto orgânico.

No capítulo 4, estudamos os filmes esméticos livremente suspensos, onde analisamos sua definição, além disso fizemos uma breve identificação de sua teoria hidrodinâmica, onde estudamos os efeitos de superfície, os efeitos de campo e a flutuação térmica em um filme esmético. Nesse capítulo, também analisamos o efeito de transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos.

No capítulo 5, abordamos o nosso modelo e formalismo e os nossos resultados. Onde mostramos como um filme esmético livremente suspenso induzido por um campo pode ter efeito de transição por redução de camadas mesmo abaixo da temperatura de transição da amostra. Nossos resultados foram divididos em duas partes, onde analisamos a teoria

microscópica de um filme de $N = 25$ camadas com um $W_0 = 2,5V_0$ (é a intensidade do ancoramento do filme) que configura um regime de forte ancoramento e a sua flutuação térmica para campos distintos.

No capítulo 6, apresentamos uma revisão dos resultados, discutiremos brevemente as perspectivas futuras envolvendo esse trabalho.

Propriedades Fundamentais dos Cristais Líquidos

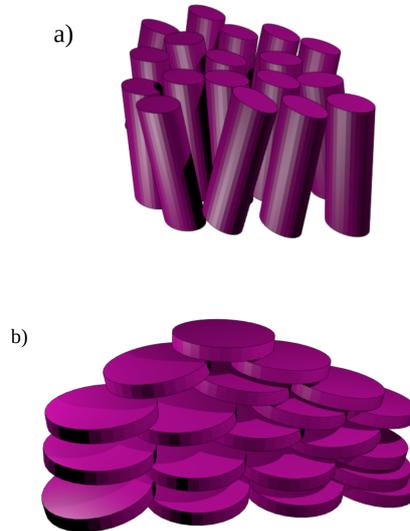
Como foi mostrado no capítulo anterior, cristal líquido é um termo que se refere a uma fase interessante de alguns compostos orgânicos. A estrutura molecular desempenha um papel importante para a determinação da temperatura de transição de fase, como também os estudos das propriedades óticas e eletro-óticas dos cristais líquidos. Esses compostos possuem várias formas moleculares, porém possuem uma característica em comum que é a anisotropia.

Dito isso, faremos um breve estudo sobre as propriedades dos cristais líquidos, que será bastante útil para a compreensão destes compostos orgânicos e para o trabalho apresentado.

2.1 Estruturas Típicas dos Cristais Líquidos

Considerando a geometria das moléculas, os cristais líquidos podem ser classificados em dois tipos. Os cristais líquidos formados por moléculas em formato de bastão (um dos eixos é maior que os outros dois) são classificados como *calamíticos*. Já os cristais líquidos cujas moléculas possuem formatos de discos, são chamados de *discóides* [15] (ver figura 2.1). Na verdade, estudos mostram que compostos cujas moléculas mesogênica possuem uma parte rígida ao longo de seu comprimento, com intuito de manter um formato alongado e, assim, produzir interações que beneficiem o seu alinhamento, favorecem o surgimento de fases líquido-cristalinas [16].

Figura 2.1: Estrutura geométrica de molécula de cristais líquidos. Sendo a figura: (a) Moléculas que representam os compostos calamíticos e (b) Moléculas que representam os compostos discóides.

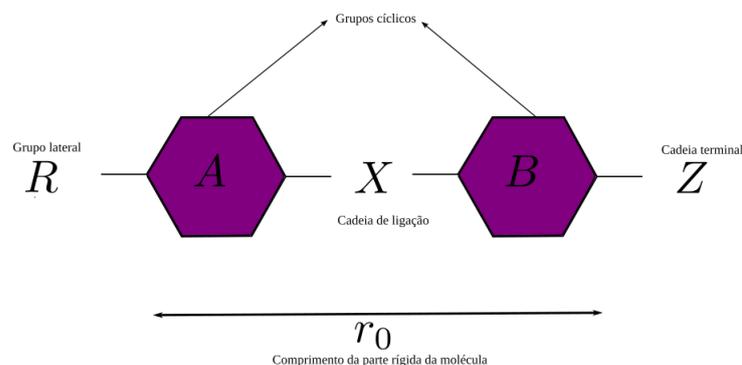


Fonte: Autora, 2020.

Os cristais líquidos *calamíticos* são compostos que apresentam uma forma alongada, responsável pela anisotropia da estrutura molecular, como resultado do comprimento molecular (r_o) ser maior do que a largura molecular (h). Um exemplo bastante conhecido é *p-azoxyanisole* (com fórmula química $C_{14}H_{14}N_2O_3$), que possui uma parte rígida com comprimento $\sim 20\text{\AA}$ e largura $\sim 5\text{\AA}$ [1].

A estrutura química dos cristais líquidos *calamíticos* pode ser caracterizada pela figura 2.2, onde R é chamada de cadeia lateral, X é cadeia de ligação, Z é cadeia terminal e A e B são grupos cíclicos (ver figura 2.2). Sendo que R e Z podem ser polar ou apolar.

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

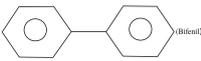


Fonte: Autora, 2020.

A cadeia lateral R é uma cadeia orgânica aberta, sendo as mais conhecidas os grupos *alquenila*, *alkoxy* e *alquila*; um grupo *alquila* formado por uma dupla ligação de carbono-carbono ou *alkenyloxy*. A temperatura de transição e a diversidade de *mesofases* estão ligadas diretamente ao comprimento e a flexibilidade dessas cadeias [16]. A influência da cadeia lateral R é bem exposta principalmente na série homóloga² cianobifenil (n-CB), que para $n = 1$ não existe *mesofase* liquido-cristalina, mas para $n \geq 3$ fases liquido-cristalinas começam a surgir.

Os grupos cíclicos A e B são compostos por anéis aromáticos que determinam as propriedades eletromagnéticas das moléculas de cristal líquido. Esses anéis podem ser ciclohexanos saturados, um fenil insaturado, bifenil ou combinações deles [16]. Normalmente, quanto maior for o número de anéis, maior será a temperatura de transição das *mesofases* para a fase isotrópica. . A cadeia de ligação X contribui diretamente para a temperatura

Tabela 2.1: Principais tipos de moléculas *calamíticas*[1].

R	X	Z
$C_nH_{2n+1}-$		R
$C_nH_{2n+1}O-$	$-CH = N-$	$-C \equiv N-$
$C_nH_{2n+1}COO-$	$-COO-$	$-Cl$
$C_nH_{2n+1}OCOO-$		$-Br; -F$
		$-NO_2$
	$-CH = CX-$	
	$-C \equiv C-$	
		
		

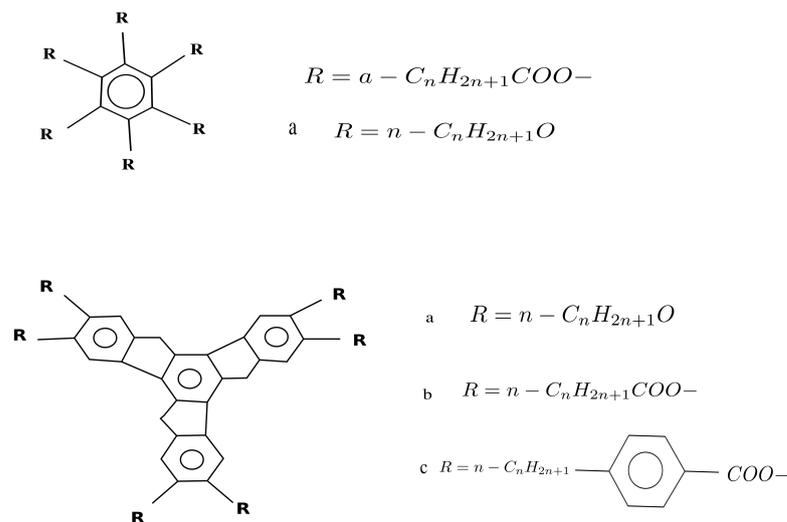
de transição e as propriedades físicas dos cristais líquidos. Além do mais, é também responsável por manter a forma alongada da molécula. E o grupo terminal Z contribui de forma direta para a anisotropia dielétrica. Diversos grupos polares e apolares podem ser usados como grupos terminais. Para compostos com grupos terminais fortemente polares, a anisotropia dielétrica será alta com $\Delta\epsilon \sim 20$, já para compostos com grupos terminais fracamente polares ou apolares a anisotropia dielétrica será baixa com $\Delta\epsilon \sim 1$. A tabela

²Série homóloga é um conjunto de compostos que possuem uma mesma estrutura química, mas que se diferenciam pelo número de carbonos na cadeia lateral

2.1 mostra alguns dos principais grupos de tipos de moléculas calamíticas.

Os primeiros cristais líquidos discóticos foram descobertos em 1977. Desde então, foram sintetizados um vasto número de compostos e, com isso, uma grande variedade de *mesofases* foram descobertas. De forma geral, as moléculas discóticas (um eixo molecular é muito mais curto que os outros dois) são formadas por um núcleo plano, rígido e vários anéis aromáticos fortemente ligados (ver figura 2.3). Devemos ressaltar que nesses anéis aromáticos, existe um conjunto de cadeia alifática que desempenha um papel semelhante a cadeia lateral dos compostos *calamíticos*. Os mesógenos compostos por moléculas tipo disco exibem duas classes de fases distintas, a colunar e a nemática discótica (discutiremos sobre essas fases a seguir)[15].

Figura 2.3: Tipos de núcleos e radicais-R que formam uma molécula discótica de cristal líquido.



Fonte: Autora, 2020.

2.2 Classificação dos Cristais Líquidos

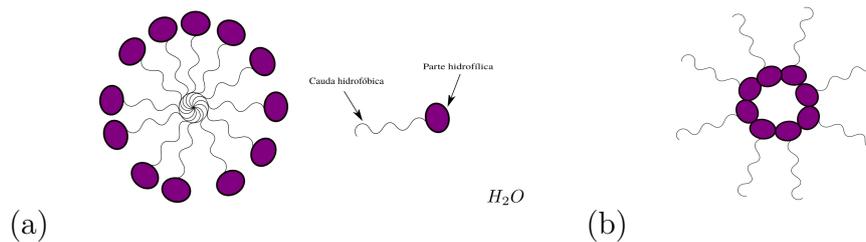
Os cristais líquidos também podem ser classificados conforme os parâmetros físicos que favorecem ao surgimento dessas mesofases. Estas propriedades remetem ao grau de ordenamento observado em cada fase liquido-cristalina. Conforme esses critérios de classificação, existem três tipos de cristais líquidos: liotrópicos, poliméricos e termotrópicos.

2.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos *liotrópicos* geralmente são formados pela mistura de surfactantes em um solvente que normalmente é a água. Esses cristais líquidos são compostos por moléculas anfífilas³ que são formadas a partir de um grupo principal polar e uma cadeia não polar. Há várias estruturas que formam fases líquido-cristalinas liotrópicas, onde cada uma dessas fases possuem um arranjo diferente dentro das moléculas da matriz do solvente [15]. É a concentração de material dissolvido no solvente que determina os tipos de fases líquido-cristalinas liotrópicas que são exibidas.

Para as fases líquido-cristalinas liotrópicas o mais importante para controlar esses sistemas é a concentração de solvente, apesar de que a variação de temperatura e pressão também influenciem no surgimento dessas fases [15].

Figura 2.4: Figura ilustrativa de moléculas anfífilas e a formação de micelas em (a) e micelas reversas em (b).



Fonte: Autora, 2020.

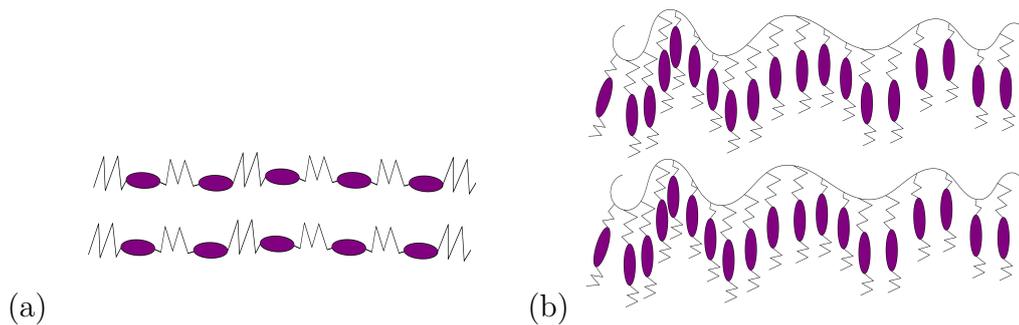
Quando as misturas de moléculas anfífilas atingem uma concentração superior a concentração micelar crítica, surgem grupos de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes [16]. Se esses compostos são dissolvidos em água, as cabeças que são hidrofílicas ficam em contato com a água (solvente polar), mas as caudas que são hidrofóbicas ficam unidas sem contato com a água. Essa formação estrutural é conhecida como micela conforme mostra a figura 2.4 (a). Caso as moléculas sejam misturadas em um solvente apolar, será formada a micela reversa, onde a cauda tem contato direto com o solvente e a cabeça polar fica no interior da micela (ver figura 2.4 (b)).

³são moléculas que possuem uma região hidrofílica (solúvel em água) e uma parte hidrofóbica (não solúvel em água, mas solúvel em solventes orgânicos e lipídios).

2.2.2 Cristais Líquidos Poliméricos

Polímeros são grupos de moléculas compostos por grandes sequências de arranjos moleculares, chamados de monômeros (ver figura 2.5). Os monômeros formam na macromolécula os chamados "meros", que são os responsáveis pelas características de um polímero. É através do número de meros que é definido o grau de polimerização do composto[17].

Figura 2.5: Representação das cadeias polimérica: em (a) cadeia principal e em (b) cadeia lateral. O zig-zag representa a flexibilidade dos segmentos.



Fonte: Autora, 2020.

O cristal líquido *polimérico* é constituído por macromoléculas que apresentam flexibilidade dependente do tipo de vínculo em sua estrutura. Esses vínculos são determinados pela composição química dos monômeros e, como resultado, é possível observar cadeias poliméricas bastante rígidas e outras bem flexíveis. Os polímeros de cadeia rígida sofrem rupturas a altas temperaturas, o que dificulta a origem de *mesofases* líquido-cristalinas, mas é possível reduzir essa sensibilidade térmica através da inserção de partes flexíveis nas macromoléculas.

Podemos encontrar duas versões de cristal líquido polimérico que são: os polímeros de cadeia principal e os polímeros de cadeia lateral. Os polímeros de cadeia principal consistem em moléculas *mesógenas* com baixa densidade molar usadas como monômeros (Ver figura 2.5(a)). Já os polímeros de cadeia lateral radicais mesogênicos são inseridos como correntes laterais ao longo de seu comprimento por curtos segmentos flexíveis. O que leva a formação da *mesofase* nesse caso é a estrutura individual de cada radical, consistindo assim uma cadeia mais flexível (ver figura 2.5(b)).

2.2.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Para os cristais líquidos *termotrópicos*, o comportamento mesomórfico é induzido pela variação de temperatura. Ao mudar a temperatura desse material é observado a formação de fases diferentes, sendo as mais comuns as fases nemática, colestérica e esmética, que serão discutidas a seguir .

Os cristais líquidos *termotrópicos* podem ser constituídos por componentes puros ou a partir da mistura de várias substâncias mesogênicas, isto é, substâncias entre as fases sólida e líquida. Estas misturas modificam algumas propriedades físicas do composto como a viscosidade e a temperatura de transição de fase. Por isso, tais misturas são muito úteis, pois podem se adequar a um dado uso específico.

A seguir, faremos uma pequena discussão das principais fases líquido-cristalinas de cristais líquidos termotrópicos.

2.3 Fases Líquido-cristalinas

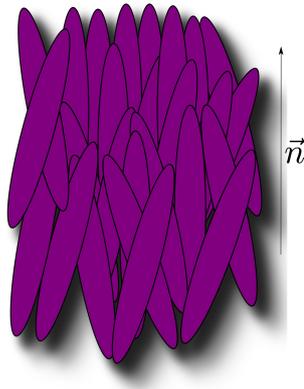
Como vimos, os CL's podem ser *calamíticos* ou *discóticos* e que os seus parâmetros físicos determinam que tipo de *mesofase* a molécula irá apresentar, sendo elas: *liotrópica*, *polimérica* ou *termotrópica*.

Em 1922, G. Friedel propôs uma classificação das mesofases líquido cristalinas de acordo com a simetria molecular. Ele propôs três tipos de fases líquido-cristalina: *nemática*, *colestérica* e *esmética*. Vale ressaltar que tal classificação foi feita inicialmente apenas para os cristais líquidos termotrópicos, pois eram os únicos conhecidos naquele momento.

2.3.1 Fase Nemática

A fase líquido-cristalina nemática é a fase que apresenta o mais simples ordenamento entre os cristais líquidos. Suas moléculas possuem uma ordem posicional de curto alcance, estando livres para fluírem por toda amostra, porém possuem uma ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas se alinham em média paralelas entre si. Esse alinhamento é representado por um *vetor unitário* \vec{n} , chamado de *vetor diretor* (ver figura 2.6). Como essa fase é formada apenas por moléculas aquirais (centrossimétrica), suas propriedades físicas são invariantes em relação as direções $+\vec{n}$ e $-\vec{n}$.

Figura 2.6: Esquema da ordem nemática para moléculas calamíticas.



Fonte: Autora, 2020.

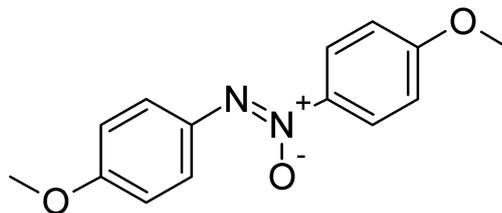
A ordem orientacional da fase nemática só é possível se suas moléculas forem anisométricas, ou seja, não possuam simetria molecular esférica. Em geral, essa preferência no alinhamento é arbitrário ao espaço, podendo defini-lo a partir da aplicação de campos externos, efeitos de superfície ou impurezas.

Uma boa parte dos cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, apresentando apenas uma direção preferencial que define o eixo ótico da amostra. Porém, existem casos em que a biaxialidade é observada, de forma que além de se orientar em uma dada direção pelo eixo principal molecular, as moléculas também se orientam ao longo de um eixo secundário.

A fase nemática biaxial tem origem na quebra de simetria rotacional do sistema em torno do vetor diretor, assim é caracterizada por possuir, além de um diretor, também apresenta direção privilegiada, denominada de co-diretor, \hat{l} . Nessa fase, os estados \hat{l} e $-\hat{l}$ também se comportam igualmente. A fase biaxial foi vista inicialmente em cristais líquidos liotrópicos, mas também já foi observada em cristais líquidos termotrópicos poliméricos [1].

Os compostos nematogênicos mais conhecidos são o PAA (*p-azoxyanisole*), onde a fase nemática é observada entre 116 °C e 135 °C e o MBBA (4 - *metoxi - benciliden - 4'butilanilina*) que apresenta a fase nemática entre as temperaturas de 20 °C e 47 °C [16]. A estrutura química do PAA é mostrada na figura 2.7.

Figura 2.7: Estrutura química do composto PAA (*p* – azoxyanisole) no qual apresenta a fase nemática.

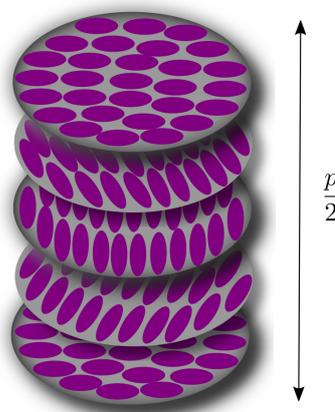


Fonte: Autora, 2020.

2.3.2 Fase Colestérica

A fase colestérica aparece em compostos orgânicos que consistem em moléculas alongadas, semelhantes a fase nemática, divergindo pelo fato de que a organização orientacional do vetor diretor ao longo da amostra varia segundo uma conformação helicoidal. Portanto, cristais líquidos colestéricos podem ser chamados de cristais líquidos nemáticos quirais.

Figura 2.8: Macroestrutura helicoidal da fase colestérica ou nemático quiral(N^*)



Fonte: Autora, 2020.

Como é visto na figura 2.8, a estrutura da fase colestérica é formada por planos nemáticos superpostos, onde as moléculas se orientam em uma dada direção preferencial. Essa direção se modifica continuamente de um plano para outro, formando essa estrutura helicoidal com um passo da hélice ou *pitch* p . O passo é definido como a distância medida ao longo do eixo helicoidal onde o vetor diretor completa uma rotação de 2π radianos.

As propriedades óticas dessa fase são bastante interessantes. Quando o passo da hélice que forma o ordenamento orientacional das moléculas é comparável com o comprimento

do espectro visível, a fase helicoidal espalhará ou transmitirá luz. Como o passo da hélice é sensível a mudança de temperatura, a cor da luz espalhada também depende da temperatura ambiente, sendo assim capaz de produzir o efeito termocrômico a partir do momento em que o passo da hélice é semelhante ao comprimento de onda da luz [23].

Por outro lado, as estruturas helicoidais podem ser relaxadas, devido a aplicação de um campo externo que acople com a polaridade ou anisotropia dielétrica do material. Assim, se o passo da hélice estiver espalhando luz visível, pode-se evitar esse fenômeno aplicando um campo elétrico, produzindo assim um efeito eletroóptico [23].

As principais aplicações da fase colestérica são: termômetros, espelhos polarizantes, mostradores eletroópticos, estocagem ótica de dados, entre outras.

2.3.3 Fase Esmética

Na fase esmética as moléculas apresentam uma ordem posicional em uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas. No interior das camadas há uma ordem orientacional bem definida. Essa fase é caracterizada por essa estrutura em camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento d bem definido. O termo esmético foi proposto por G. Friedel para definir certas mesofases que foram observadas em misturas de lipídios em água e em sabões [23].

As interações entre as camadas são fracas se comparadas com as forças entre as camadas moleculares. Como consequência, as camadas podem deslizar umas sobre as outras com uma certa facilidade. Isso demonstra a fluidez da fase, mesmo sendo mais viscosa do que a fase nemática.

Geralmente, as moléculas podem se difundir entre as camadas esméticas a partir de um processo chamado *permeação*, porém a densidade de moléculas por camadas é considerada constante, visto que esse processo é muito lento.

A espessura das camadas esméticas está relacionada com a estrutura molecular e pode ser medida por difração de raios-X. A espessura é determinada pelo comprimento da parte rígida da molécula e também da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal, devido ao arranjo molecular ser perpendicular ao plano das camadas.

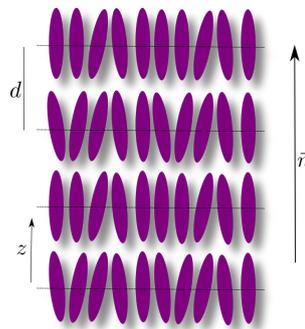
Existem várias fases esméticas que diferem uma das outras devido a forma que as moléculas se organizam dentro das camadas [16]. Dessa forma, ao passar do anos foram descobertas várias subfases esméticas que possuíam um arranjo ou orientação molecular

diferente. O pioneiro para classificar as diferentes fases foi D. Vorländer, em 1929. Podemos diferenciá-las em três grupos:

- I Fases que possuem ordem orientacional e/ou posicional de curto alcance no interior das camadas, semelhantes aos líquidos: fases esmética-A e esmética-C [24].
- II Fases que possuem vínculo de ordem orientacional dentro das camadas, são definidas como fases esméticas hexagonais. As fases líquido cristalinas hexagonais são: hexática-B, hexática-I e hexática-F [24].
- III Fases que possuem ordem posicional tridimensional de longo alcance: fases esmética-B, esmética-E e esmética-G, entre outras. Essas fases foram inicialmente definidas como "esméticas", mas são agora consideradas como fases cristalinas [24].

Fase esmética-A

Figura 2.9: Representação do arranjo da fase esmética-a.



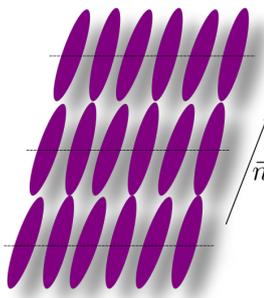
Fonte: Autora, 2020.

De todas as fases esméticas, a esmética-A (SmA) é a mais simples. Ela é constituída por moléculas não quirais e apolares. Nessa fase, as moléculas não possuem uma ordem posicional dentro das camadas, assim cada uma das camadas representa um líquido bidimensional. As moléculas são orientadas perpendicularmente ao plano das camadas e são paralelas em relação ao vetor diretor \vec{n} , conforme mostrado na figura 2.9. A fase esmética-A é, portanto, opticamente uniaxial, onde o eixo ótico é determinado pelo eixo normal ao plano das camadas. Dessa forma, a direção $+z$ e $-z$ são equivalentes.

Fase esmética-C

Semelhante à fase esmética-A, a fase esmética-C (SmC) também é estruturada em camadas, configurando assim um líquido bidimensional. No entanto, as moléculas estão orientadas em média em uma direção que forma um ângulo θ em relação à normal ao plano das camadas (ver figura 2.10). Em cristais líquidos esméticos não quirais, na ausência de influências externas o vetor diretor \vec{n} dessa fase é uniformemente alinhado.

Figura 2.10: Representação esquemática da fase esmética-C.



Fonte: Autora, 2020.

O ângulo de inclinação θ é definido como *ângulo de inclinação esmética*. Esse ângulo é inteiramente dependente da temperatura. Isso faz com que esse ângulo seja usado como um parâmetro de ordem para essa fase. Devido a inclinação das moléculas essa fase pode exibir propriedades óticas biaxiais.

As moléculas constituintes da fase esmética-C são oticamente inativas ou misturas racêmicas⁴. Se adicionarmos moléculas oticamente ativas em cristal líquido esmético-C, a estrutura distorce, gerando assim uma fase esmética quiral (SmC^*). Essa distorção ocorre devido ao processo de precessão da inclinação molecular em torno do eixo perpendicular do plano das camadas. Normalmente, quando a temperatura aumenta, o ângulo de inclinação diminui, resultando em um acréscimo no comprimento do passo da hélice. Dessa forma, as propriedades óticas da fase (SmC^*) são sensíveis a mudança de temperatura.

Existe uma grande variedade de outras fases líquido-cristalinas que não são objetos de estudo dessa dissertação. A tabela 2.2 resume as principais características das fases líquido-cristalinas que aqui foram abordadas.

⁴um sistema racêmico consiste em uma mistura formada por partes iguais de antípodas dextrogiras e levogiras.

Tabela 2.2: Polimorfismo do cristal líquido *termotrópico*[21].

Classe	Propriedades ótica	Texturas	Estruturas	Exemplo
Nemático	Uniaxialmente positiva	Schlieren; threaded	Paralelo ao longo do eixo molecular	para-azoxianisol
Colestérico (nemático twisted)	Uniaxialmente negativa, ópticamente ativa	Cônica focal	Torção sobreposta na direção perpendicular aos longos eixos das moléculas	nonanoato de colesterilo
Esmética-A	Uniaxialmente positiva	Cônico focal (em forma de leque ou polígono); gotas escalonadas;	Estrutura de camada; eixos moleculares ortogonais às camadas; arranjo aleatório dentro da camada	etilazoxibenzoato
Esmética-C	Biaxialmente positiva	Cônica focal quebrada; schlieren	Estrutura de camada; eixos moleculares inclinados para as camadas; arranjo aleatório dentro das camadas	dodeciloxiazoxibenzeno
Esmética-H	Biaxialmente positiva	Mosaico	Estrutura de camadas com arranjo hexagonal dentro das camadas e eixo molecular inclinado.	4-butiloxibenzal-4'-etilanilina

2.4 Transição de Fase Envolvendo a Fase Esmética

Desde o descobrimento das fases líquido-cristalinas há um grande interesse em entender a física das transições de fase desses compostos. Nesses sistemas, as transições se caracterizam por mudanças na simetria estrutural que correspondem a estágios intermediários da transição entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica.

A rica fenomenologia dos cristais líquidos, devidos as suas propriedades físicas, permite que esses compostos sejam uma ótima fonte para estudar os fenômenos críticos e transições de fase. A seguir, faremos uma breve discussão sobre as transições envolvendo as principais fases líquido-cristalinas.

2.4.1 Transição Esmética-A-Isotrópica

A transição entre a fase líquida e a fase esmética-A permite investigar a ordem induzida por substratos sólidos e outros efeitos de superfície, o que torna o seu estudo de grande interesse para áreas teóricas e experimentais.

Algumas medidas experimentais de reflectividade ótica e de calorimetria tem mostrado que a transição SmA-Iso é de primeira ordem, com um calor latente de $6KJ/mol$, essa transição está ligada diretamente a cadeia lateral desses compostos. O exemplo mais comum são as séries homologas dos nCB e $nOCB$. O baixo calor latente reflete a pequena mudança na ordem orientacional e posicional das moléculas [1, 15, 68].

Vários experimentos tem sido feitos para compreender o desenvolvimento da ordem esmética-A nas interfaces líquido-líquido e líquido-sólido, próximo da temperatura de transição T_{SmA-I} . Esses experimentos têm mostrado a formação de camadas esméticas em temperatura acima da temperatura de transição, esse fenômeno é definido como umedecimento (*wetting*) que pode ser completo, quando a espessura da fase esmética diverge ou incompleto quando a espessura da camada esmética permanece finita [13, 65].

Além do fenômeno de umedecimento, alguns materiais apresentam uma característica diferente durante a transição SmA-Iso. Ao aquecer os filmes esméticos é possível observar uma redução camada por camada, na espessura do filme. Esse fenômeno é conhecido como transição por redução de camadas (*layer thinning*), que será abordado mais adiante.

2.4.2 Transição Esmética-A-Nemática

A transição entre as fases esmética-A-nemática, consiste na manutenção da ordem orientacional da fase nemática e na reorganização dos centros de gravidade das moléculas, em planos igualmente espaçadas que caracterizam a fase esmética [1]. No interior das camadas, as moléculas podem se locomover aleatoriamente, desde que o vetor diretor permaneça perpendicular ao plano das camadas. Assim, a densidade deixa de ser periódica para ser homogênea na transição SmA-N.

Por mais pesquisas que vem sendo feitas, tanto teóricas como experimentais, a natureza da transição esmética-A-Nemática é um dos problemas não resolvidos na física estatística da matéria condensada. Essa transição pode ser de primeira ou de segunda ordem. Devido a isso, existe um grande interesse em estudar seus expoentes críticos e assim determinar a classe dessa transição.

Pesquisas teóricas têm mostrado que os expoentes críticos para a transição SmA-N possuem uma dependência com a razão T_{SmA-N}/T_{N-I} , onde T_{SmA-N} é a temperatura de transição da fase esmética-A-Nemática e T_{N-I} é a temperatura de transição Nemática-Isotrópica. Segundo Garland e colaboradores [30, 31, 32], esse parâmetro representa uma adequada mas imprecisa medida da força de dois acoplamentos entre os parâmetros de ordem nemático e esmético ($s - \sigma$), que envolve a mudança de transição de segunda para primeira ordem, através de um ponto *tricrítico*, quando $T_{SmA-N}/T_{N-I} \rightarrow 1$. Logo, reduzindo T_{SmA-N}/T_{N-I} , alterando a concentração de uma mistura binária por exemplo, podemos ter uma transição de primeira ordem.

Uma proposta interessante aplicada por Halperin e colaboradores [72], para a transição SmA-N, leva em consideração a presença de um campo magnético externo que modificaria a ordem da transição. O campo externo reduziria a discontinuidade na transição a partir das flutuações na ordem esmética. Isso alteraria a estrutura analítica da energia livre, introduzindo um termo cúbico negativo que garante que a transição seja fracamente de primeira ordem. Trabalhos teóricos têm corroborado essa teoria [72, 73].

3

Teoria da Transição de Fase

Transições de fase são mudanças no estado físico de um sistema termodinâmico causadas por variação controlada de parâmetros macroscópicos que descrevem o sistema. Na verdade, transições de fase no equilíbrio são caracterizadas pela descontinuidade ou singularidade nas funções termodinâmicas no ponto de transição. Em geral, numa transição de fase, um sistema passa de um estado menos ordenado para um estado mais ordenado, ou vice-versa. Normalmente, a fase mais simétrica (menos ordenada) corresponde a uma temperatura maior, enquanto a fase menos simétrica (mais ordenada) corresponde a uma temperatura menor.

Assim, as transições de fase ocorrem quando o sistema atinge um ponto de não analiticidade das derivadas na Energia Livre de Helmholtz F , com base na continuidade ou descontinuidade dos derivados da energia livre. A transição de fase pode ser classificada como de primeira e de segunda ordem. Transição de primeira ordem ocorre quando o parâmetro de ordem vai a zero de forma descontínua em $T = T_c$. E se na mudança de fase o parâmetro de ordem for de forma contínua a zero na temperatura de transição (T_c), dizemos que se trata de uma transição de segunda ordem.

3.1 Parâmetro de Ordem

Como há uma diferença na simetria exibida por cada fase, as funções termodinâmicas do sistema não podem ser continuamente analíticas ao longo de toda a transição. Como consequência da quebra de simetria, é necessário introduzir uma ou mais variáveis termodinâmicas que permitam descrever as propriedades termodinâmicas do sistema na

região de temperatura menor que a temperatura de transição, T_c . Como vimos, essas variáveis são definidas como parâmetros de ordem.

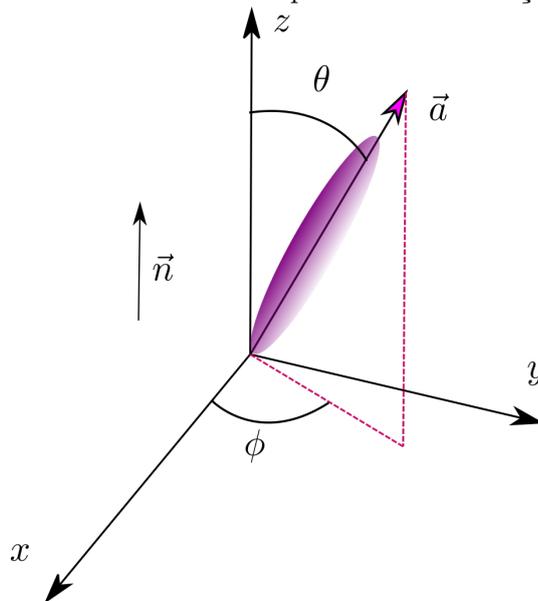
De fato, a transição entre diferentes fases corresponde a uma quebra de simetria e pode ser descrita em termos do chamado *Parâmetro de Ordem*. O parâmetro de ordem pode ser representado por um vetor, um escalar, um tensor, um número complexo ou qualquer outra quantidade a depender da transição. Esse parâmetro representa o quanto a configuração das moléculas na fase de menor simetria e, dessa forma, a mais ordenada, difere daquela mais simétrica, ou seja, menos ordenada.

Normalmente, o parâmetro de ordem é uma variável termodinâmica que pode ser medida experimentalmente, assumindo valores diferentes de zero para $T < T_c$, sendo nulo em $T > T_c$. Durante a transição de fase, a mudança no valor do parâmetro de ordem pode ocorrer de forma contínua ou descontínua.

Parâmetro de Ordem Nemático

Considerando um cristal líquido composto por moléculas calamíticas, onde o eixo maior é representado pelo vetor \vec{a} , como visto na figura 3.1. Podemos definir o vetor \vec{a} em função do ângulo polar θ e azimutal ϕ . A orientação média das moléculas, dada pelo vetor diretor \vec{n} , está caracterizado pelo eixo z .

Figura 3.1: Sistema de coordenadas utilizado para a caracterização do parâmetro de ordem.



Fonte: Autora, 2020.

O alinhamento das moléculas podem ser definidos por uma função de distribuição

$f(\theta, \phi)d\Omega$ [1], que representa a probabilidade de encontrar as moléculas em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, em torno da direção $z(\theta, \phi)$.

Com intuito de caracterizar o alinhamento das moléculas através de um parâmetro numérico, utilizaríamos uma média estatística, dada por:

$$\langle \cos\theta \rangle = \langle \vec{a} \cdot \vec{n} \rangle = \int f(\theta) \cos\theta d\Omega \quad (3.1)$$

Porém as moléculas não possuem um momento de dipolo líquido na direção preferencial, assim, temos que os cristais líquidos possuem uma preferencia orientacional, mas não direcional. Logo, não podemos descrever o alinhamento molecular através do momento de dipolo. Assim, devemos recorrer a uma ordem superior na expansão de multipolos.

Como já vimos anteriormente, a *mesofase* nemática é mais ordenada do que um líquido isotrópico, apresentando uma orientação média das moléculas em uma direção preferencial \vec{n} . Então, faz-se necessário a definição de um parâmetro de ordem que seja diferente de zero na fase nemática e que seja zero na fase líquido isotrópica. Dessa forma, o parâmetro de ordem nemático foi introduzido por Tsvetkov [32] da seguinte maneira:

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle = \int f(\theta) \left(\frac{3}{2} \cos^2\theta - \frac{1}{2} \right) d\Omega \quad (3.2)$$

onde $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ é o ângulo sólido, $(3 \cos^2\theta/2 - 1/2) = P_2(\cos\theta)$ é o segundo polinômio de Legendre.

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

Parâmetro de Ordem Esmético

Para a fase esmética, além da ordem orientacional semelhante à fase nemática, há uma ordem unidimensional de quase-longo alcance que se origina a partir da formação de camadas líquidas, que tendem a manter um espaçamento bem definido. Dessa forma,

para a fase esmética é necessário um segundo parâmetro que representa uma medida da variação da densidade da estrutura das camadas. Logo o parâmetro de ordem esmético pode ser definido como [10, 11, 12] :

$$\sigma = \left\langle \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right\rangle \quad (3.3)$$

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

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

- Se $s = \sigma = 0$ é a fase isotrópica;
- Se $s \neq 0$ e $\sigma = 0$ é a fase nemática;
- Se $s \neq 0$ e $\sigma \neq 0$ é a fase esmética.

3.2 Teoria de Ginzburg-Landau

A teoria de Ginzburg-Landau permite descrever as transições de fase baseada em séries de potências da energia livre em termos do parâmetro de ordem nas proximidades da transição de fase, de maneira que a forma final da energia livre seja compatível com a simetria apresentada pela fase ordenada do sistema.

Definindo o parâmetro de ordem φ , que define a quebra de simetria do sistema durante a transição de fase, a energia livre próxima da transição e na ausência de um campo ordenante é dado por:

$$F(\varphi) = a(T)\varphi^2 + b(T)\varphi^3 + c(T)\varphi^4 + \dots \quad (3.4)$$

Normalmente os coeficientes da série são funções da temperatura reduzida t , descrita como $t = (T - T_c)/T_c$. Porém é normal definir b e c como constantes de forma que a dependência da temperatura é dada por:

$$a(T) = a_0 t \quad (3.5)$$

sendo a_0 uma constante. Logo, minimizando a equação 3.4 é possível obter a dependência

do parâmetro de ordem com a temperatura. Lembrando que a teoria de Ginzburg-Landau é fenomenológica, tratando apenas grandezas macroscópicas. Portanto, qualquer mudança no estado macroscópico do sistema próximo da transição é representado por variações no valor do parâmetro de ordem [34].

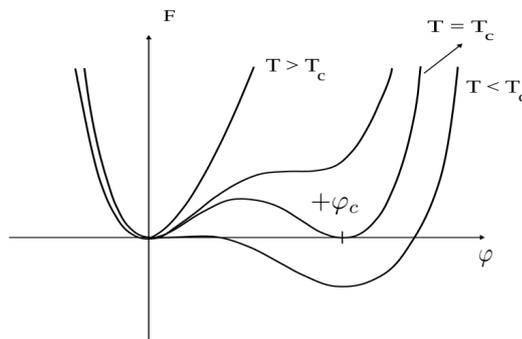
3.2.1 Transição de Primeira Ordem

Uma transição de fase é caracterizada pela existência de singularidade nas funções termodinâmicas, como a energia livre. Se houver uma descontinuidade em uma ou mais das primeiras derivadas da energia livre, definimos como transição de primeira ordem. Essa classificação foi introduzida por Ehrenfest que classifica as transições de fase segundo um grau de não analiticidade da energia livre [34].

Em uma transição de primeira ordem a função F é contínua na temperatura de transição, mas sua primeira derivada em relação à temperatura, à volume constante é descontínua, ou seja, $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$. Uma característica dessa transição é a existência do calor latente, resultado da descontinuidade da entropia.

Para compreender melhor o mecanismo das transições de fase de primeira ordem, é preciso analisar a energia livre, como função do parâmetro de ordem φ para diferentes temperaturas (ver figura 3.2).

Figura 3.2: Energia livre em função do parâmetro de ordem para três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$.



Fonte: Autora, 2020.

Para temperaturas acima da transição, notamos que a energia livre possui um mínimo em $\varphi = 0$, correspondendo a uma fase menos organizada. À medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição, observa-se um segundo mínimo em $\varphi = \varphi_c$. Mas o estado de menor energia livre continua sendo em $\varphi = 0$. Quando a temperatura é

igual à temperatura de transição os dois mínimos se equivalem representando o fenômeno de coexistência de fases. Por fim, quando a temperatura é menor que a temperatura de transição, o mínimo em φ_c é o mínimo absoluto da energia livre. Então, há uma transição de fase de primeira ordem em $T = T_c$, com o parâmetro de ordem variando descontinuamente de $\varphi = 0$, para algum valor finito de φ quando a temperatura decresce.

3.2.2 Transição de Segunda Ordem

A transição de segunda ordem ou transição de fase contínua é aquela onde o parâmetro de ordem decresce de forma contínua quando a temperatura se aproxima do ponto crítico em $T = T_c$. Esse tipo de transição está associada a descontinuidade nas derivadas de alta ordem da energia livre [34]. Portanto, as funções termodinâmicas de estado são contínuas no ponto crítico, entretanto as funções respostas são descontínuas em $T = T_c$.

As transições contínuas estão associadas a uma quebra espontânea de simetria do sistema [35]. Além disso, o sistema é fortemente correlacionado no ponto crítico, uma vez que as correlações espaciais do parâmetro de ordem Γ decaem a distância r de acordo com uma lei de potência da seguinte forma [34, 35]:

$$\Gamma(r) = \langle \varphi(0)\varphi(r) \rangle \sim \frac{1}{r^{d-2+\varepsilon}} \quad (3.6)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema e ε é o expoente crítico que caracteriza o decaimento da função de correlação.

Pela equação 3.6, observa-se que o sistema não possui uma escala de comprimento característico no ponto crítico, uma vez que o comprimento de correlação diverge na transição. Assim, podemos concluir que as propriedades termodinâmicas são invariantes por reescala de comprimento em $T = T_c$. Mesmo que o comprimento de correlação venha divergir em $T = T_c$, próximo do ponto crítico ele é grande, mas finito.

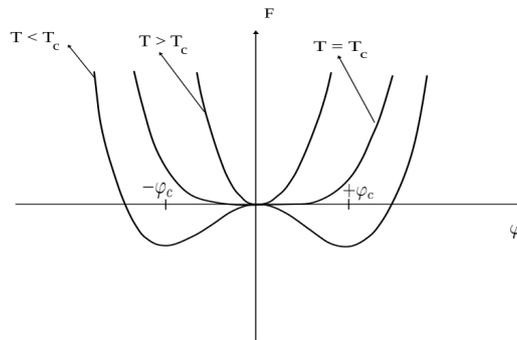
Na teoria de Ginzburg-Landau, as transições contínuas são observadas quando o termo cúbico não aparece na expressão da energia livre. Assim,

$$F(\varphi) = a(T)\varphi^2 + c(T)\varphi^4 + \dots \quad (3.7)$$

Para um ponto crítico simples, basta que o termo de ordem mais alta na série de

potências seja φ^4 . Assim, a energia livre possui um mínimo em $\varphi = 0$ para $T > T_c$ (ver figura 3.3). No ponto crítico, a energia livre apresenta uma curvatura suave com estado de equilíbrio do sistema permanecendo $\varphi = 0$. Para $T < T_c$, observamos que $\varphi = 0$ se torna um ponto máximo local, correspondendo um estado instável do sistema. Em contrapartida, vimos que podem surgir dois pontos mínimos da energia livre em $\varphi = \pm\varphi_c$, que corresponde aos estados estáveis do sistema.

Figura 3.3: Energia livre em função do parâmetro de ordem para três valores representativos da temperatura: $T > T_c$, $T = T_c$ e $T < T_c$.



Fonte: Autora, 2020.

Portanto, podemos concluir que as transições de fase de segunda ordem estão associadas a uma mudança contínua no parâmetro de ordem que minimiza a energia.

3.3 Modelo de Maier-Saupe

A teoria molecular dos cristais líquidos tem como objetivo a compreensão do comportamento físico desses materiais durante as mudanças de fase e próximo a temperatura de transição. As teorias sobre o comportamento da fase nemática próxima à transição de fase tem seguido várias vertentes. A abordagem mais conhecida é a de Landau-de Gennes, onde a energia livre de Helmholtz é expressa em termos de potências e gradientes dos parâmetros de ordem. Nesse modelo, alguns parâmetros ajustáveis associados com a simetria do sistema e processos físicos, são determinados experimentalmente [16].

A teoria de campo molecular tem se mostrado bastante útil para o desenvolvimento de uma teoria da ordem orientacional de longo alcance relacionada com as propriedades da fase nemática. A teoria mais conhecida baseada na aproximação de campo molecular foi elaborada por Maier e Saupe [29, 30, 31]. No formalismo de Maier-Saupe, considera-se

que cada molécula está sujeita a um campo interno médio que é independente de qualquer variação ou ordenamento de curto alcance. A natureza exata das forças intermoleculares não precisa ser especificada para o desenvolvimento da teoria. Porém, no trabalho original, Maier e Saupe assumiram que a estabilidade da fase nemática surge da parte anisotrópica das forças de dispersão de London.

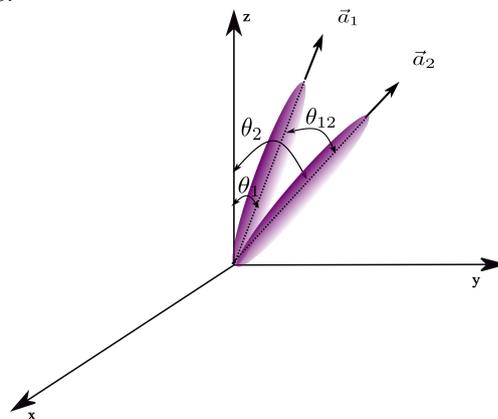
Essas forças ocorrem entre duas moléculas que não tem dipolos elétricos permanentes, mas que podem possuir dipolos elétricos induzidos. Se a estrutura eletrônica de uma das moléculas flutuar devido aos efeitos térmicos, é possível que essa molécula adquira um momento de dipolo momentâneo. O campo elétrico desse dipolo polariza rapidamente a outra molécula, produzindo um campo elétrico que fortalece o dipolo da primeira molécula. Logo, as flutuações espontâneas na estrutura eletrônica induz o surgimento de dois dipolos, que possuem uma atração entre eles, mantendo assim as duas moléculas alinhadas.

Na teoria de Maier-Saupe, a forma anisotrópica das moléculas é deixada de lado e as interações dipolo-dipolo são consideradas. Portanto, se considerarmos um par de moléculas, assim a interação entre elas é:

$$V_{12} = -\frac{V_0}{N} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_{12} - \frac{1}{2} \right) = -\frac{V_0}{N} P_2(\cos \theta_{12}) \quad (3.8)$$

sendo V_0 o potencial característico, N representa o número de moléculas, $P_2(\cos \theta_{12})$ é o segundo polinômio de Legendre e θ_{12} é o ângulo entre os eixos mais longos das moléculas, conforme mostra a figura 3.4.

Figura 3.4: Representação do ângulo entre duas moléculas calamíticas que interagem segundo o potencial de Maier-Saupe.



Fonte: Autora, 2020.

Dado o teorema da adição para harmônicos esféricos:

$$P_n(\cos \theta_{12}) = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^m(\theta_1, \phi_1) Y_n^{-m}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.9)$$

temos que,

$$P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2) \quad (3.10)$$

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

$$V_{12} = -\frac{V_0}{N} [P_2(\cos \theta_1) P_2(\cos \theta_2)] \quad (3.11)$$

Em uma aproximação de campo médio, cada molécula está sujeita a um campo devido a interação dessas com todas as outras moléculas do meio. Para determinar o potencial de interação entre duas moléculas, devemos fazer a seguinte integração

$$V_1(\cos \theta) = \frac{N \int d^3 \vec{r}_2 V_{12}(\cos \theta_{12}) e^{-\frac{V_{12}}{k_B T}} d\Omega_2}{\int d^3 \vec{r}_2 e^{-\frac{V_{12}}{k_B T}} d\Omega_2} \quad (3.12)$$

A integração feita em \vec{r}_2 refere-se à posição da partícula, enquanto a integração no ângulo sólido Ω seja as possíveis posições da molécula 2.

Resolvendo a integração da equação 3.12 é possível mostrar que o potencial de interação de uma molécula é dada por:

$$V_i = -V_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) s \quad (3.13)$$

onde $s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle$, é o parâmetro de ordem que descreve o alinhamento médio das moléculas na fase nemática. O parâmetro s tem sido definido, de um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.

Nessa aproximação de Maier-Saupe, a energia de interação de uma molécula é dada por:

$$u_i = -\frac{A}{V^2} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) s \quad (3.14)$$

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

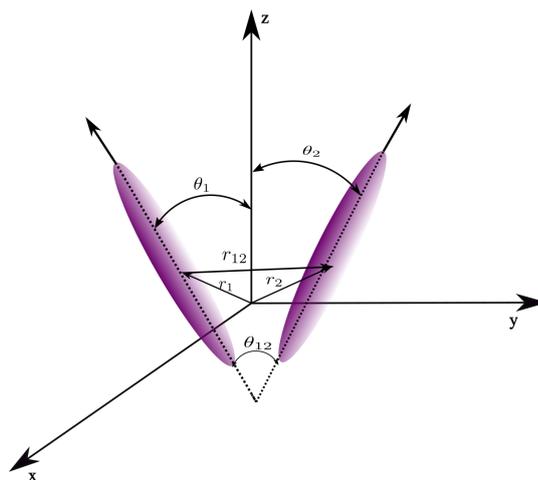
Apesar de muito conhecida, a teoria de Maier-Saupe apresenta alguns aspectos desfavoráveis. Como as teorias de campo molecular desprezam os efeitos da ordem de curto alcance, há discrepâncias entre os valores teóricos e experimentais de grandezas observáveis como calor específico e compressibilidade. Além disso, essa teoria não leva em consideração a anisotropia de forma das moléculas.

3.4 Modelo de McMillan

McMillan propôs um modelo para estudar as interações entre as moléculas na fase esmética-A [74]. Esse modelo é uma extensão da teoria de Maier-Saupe para a fase nemática, incluindo um parâmetro de ordem adicional que caracteriza a periodicidade translacional unidimensional de uma estrutura de camadas.

Como já foi dito, as moléculas calamíticas são formadas por uma estrutura rígida, constituída por anéis aromáticos unidos ou não por uma cadeia de ligação. A região aromática central da molécula possui grande polarizabilidade, fazendo com que as moléculas vizinhas interajam fortemente [16]. Logo, a formação das camadas esméticas dependem do tamanho da cadeia *alquila*, que deve ser suficientemente grande para separar as regiões aromáticas centrais, permitindo a formação das camadas. No modelo que McMillan propôs

Figura 3.5: Representação do ângulo entre duas moléculas calamíticas que interagem segundo o potencial de McMillan.



Fonte: Autora, 2020.

as moléculas interagem em um potencial de curto alcance que depende da posição e

orientação relativa das moléculas (ver figura 3.5). O potencial pode ser escrito como:

$$V_{12}(\vec{r}_{12}, \theta_{12}) = - \left(\frac{V_0}{Nr_0\pi^{3/2}} \right) \exp \left[- \left(\frac{r_{12}}{r_0} \right)^2 \right] P_2(\cos \theta_{12}) \quad (3.15)$$

aqui r_0 é da ordem do comprimento da parte rígida da molécula, r_{12} é a distância entre os centros das moléculas, N é o número de moléculas por unidade de volume, θ_{12} é o ângulo entre os eixos moleculares e V_0 é a amplitude de interação molecular (ver figura 3.5).

Como o sistema possui uma simetria azimutal, normal ao plano das camadas, temos que $P_2(\cos \theta_{12}) = P_2(\cos \theta_1)P_2(\cos \theta_2)$, logo o potencial pode ser reescrito da seguinte forma:

$$V_{12}(\vec{r}_{12}, \theta_{12}) = - \left(\frac{V_0}{Nr_0\pi^{3/2}} \right) \exp \left[- \left(\frac{r_{12}}{r_0} \right)^2 \right] P_2(\cos \theta_1)P_2(\cos \theta_2) \quad (3.16)$$

Podemos expandir o termo gaussiano em série de Fourier. Se mantivermos o primeiro da série e considerarmos o teorema da adição, é possível mostrar que o potencial efetivo de uma molécula dentro de uma aproximação de campo médio é dado por:

$$V_1(z, \cos \theta) = -V_0 \left[s + \alpha \sigma \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right] P_2(\cos \theta) \quad (3.17)$$

onde s é o parâmetro de ordem nemático, σ é o parâmetro de ordem esmético e $\alpha = 2\exp[-(\pi r_0/d)^2]$. A forma do potencial da equação 3.17 garante que um mínimo na energia livre é obtido quando a molécula está no plano da camada esmética com eixo principal ao longo da direção z .

A função distribuição de uma única partícula é:

$$f_1(z, \cos \theta) = \exp[-V_1(z, \cos \theta)/k_B T] \quad (3.18)$$

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

$$s = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (3.19)$$

$$\sigma = \left\langle P_2(\cos \theta) \cos \left(\frac{2\pi z}{d} \right) \right\rangle \quad (3.20)$$

O parâmetro s define a ordem orientacional, como no modelo de Maier-Saupe. Em contrapartida, σ representa a medida que da amplitude da onda de densidade que descreve

a estrutura em camadas. A partir das equações 3.19 e 3.20 podemos observar que os parâmetros de ordem são definidas a partir de relações de autoconsistência, uma vez que o potencial efetivo depende de s e σ . As equações dos parâmetros de ordem podem ser resolvidas numericamente e existem três possíveis soluções:

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

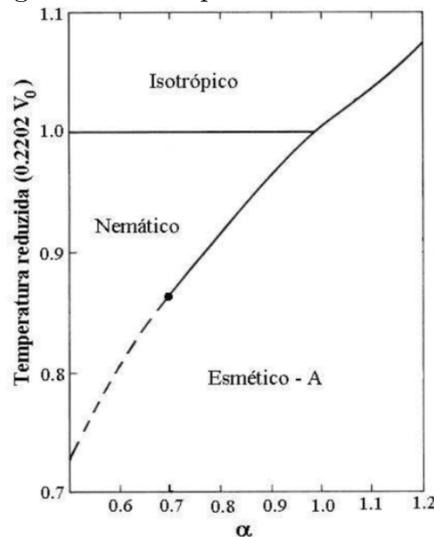
Essas soluções são obtidas ajustando os dois parâmetros livres do modelo: V_0 e α . A energia livre de Helmholtz de uma partícula pode ser escrita para esse modelo da seguinte forma:

$$F = \frac{NV_0}{2}(s^2 + \sigma^2\alpha) - Nk_B T \ln \left[\frac{1}{d} \int_0^1 dz \int_0^1 d(\cos\theta) f_1(z, \cos\theta) \right] \quad (3.21)$$

V_0 determina a temperatura de transição nemática-isotrópica e o parâmetro α que varia de 0 a 2, determina a intensidade da interação que induz a formação das camadas esméticas. Uma vez que depende da razão entre o comprimento da parte rígida e da espessura d das camadas. Geralmente, a energia associada com o ordenamento esmético tende a aumentar se α é maior, logo α cresce com o aumento do comprimento da cadeia *alquila*.

Os resultados a seguir foram obtidos por McMillan no seu estudo sobre a fase esmética-A, estão na figura 3.6.

Figura 3.6: Diagrama de fase para o modelo teórico de McMillan.



Fonte: McMillan, 1971 [74].

Observando o diagrama de fase obtida por McMillann (3.6), temos que as linhas sólidas representam as transições de fase de primeira ordem e a linha tracejada são transições de segunda ordem. Observe que em $\alpha = 0,70$ corresponde a um ponto tricrítico, pois temos um encontro entre as linhas de transição de primeira e de segunda ordem, sendo assim um ponto de bastante importância nesse diagrama de fase. Temos que para $\alpha < 0,70$ observou-se uma transição de fase esmética-A-Nemática de segunda ordem e uma transição Nemática-Isotrópica também de segunda ordem (Devemos lembrar que esse tipo de transição de fase é sempre de segunda ordem); Para $\alpha > 0,70$ até $\alpha < 0,98$ temos uma transição de fase esmética-A-Nemática de primeira ordem, seguida por uma transição de segunda ordem Nemática-Isotrópica. Ao observar $\alpha > 0,98$, temos uma transição de fase de primeira ordem esmética-A-Isotrópica. Para nosso modelo, estudamos $\alpha = 0,92$ onde há uma transição de fase de primeira ordem esmética-A-Nemática.

Dessa forma, o modelo de McMillan descreve satisfatoriamente alguns aspectos das transições de fase em cristais líquidos observados experimentalmente, tais como a dependência de diferentes transições em séries homólogas. Porém, mesmo sendo elegante, esse modelo não permite distinguir diferentes fases esméticas, pois parte do potencial (3.17) tem simetria esférica o que impede que a direção preferencial das moléculas surjam naturalmente do modelo.

3.4.1 Modelo de McMillan-Mirantsev

Com objetivo de estudar as transições de fase em filmes finos, Mirantsev [42] propôs uma extensão do modelo de McMillan para transições envolvendo a fase esmética-A. Esse modelo ficou conhecido como *Modelo de McMillan-Mirantsev*.

Mirantsev considerou um filme esmético livremente suspenso. Esses filme, como será visto mais adiante, consistem de N camadas líquido cristalinas discretas com espessura d da ordem do comprimento molecular envoltas por um ambiente gasoso. Nesses filmes, cada camada possui um par de parâmetros de ordem (um nemático e um esmético) que está acoplado aos parâmetros de ordem das camadas vizinhas. Dessa forma, as moléculas em cada camada podem interagir somente com as moléculas da mesma camada e com aquelas das camadas vizinhas mais próximas.

A interação entre as moléculas de cristal líquido e a superfície de contorno é simulado por um campo orientacional de curto alcance que age diretamente só na primeira e na

última camada do filme. Então, podemos escrever a energia associada a estas interações da seguinte forma:

$$W_i(\theta_i) = -W_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right); i = 1, N. \quad (3.22)$$

onde θ_i e θ_N são os ângulos entre o eixo longo das moléculas e a direção z , normal ao plano das camadas, W_0 é uma amplitude de interação, que incorpora também os efeitos de interação incompleta ou de volume excluído. Como as moléculas da i -ésima camada só interagem com as moléculas dessa camada e de camadas vizinhas, podemos associar um *pseudopotencial* $V_i(z_i, \theta_i)$ que descreve essa interação, dado por:

$$V_1(z_1, \theta_1) = -\frac{V_0}{3} \left[s_1 + s_2 + \frac{3W_0}{V_0} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_1}{d} \right) (\sigma_1 + \sigma_2) \right] (P_2 \cos \theta_1) \quad (3.23)$$

$$V_{2 \leq i \leq N-1}(z_i, \theta_i) = -\frac{V_0}{3} \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} q_j + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j \right] (P_2 \cos \theta_i) \quad (3.24)$$

$$V_N(z_N, \theta_N) = -\frac{V_0}{3} \left[s_{N-1} + s_N + \frac{3W_0}{V_0} + \alpha \cos \left(\frac{2\pi z_N}{d} \right) (\sigma_{N-1} + \sigma_N) \right] (P_2 \cos \theta_N) \quad (3.25)$$

onde $\alpha = 2 \exp \left[- \left(\frac{\pi r_0}{d} \right)^2 \right]$ e $(P_2 \cos \theta_i) = \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right)$. s_i e σ_i são os parâmetros de ordem orientacional nemático e esmétrico, para i -ésima camada que são determinadas pelas seguintes relações de autoconsistência:

$$s_i = \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right\rangle_i \quad (3.26)$$

e

$$\sigma_i = \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_i - \frac{1}{2} \right) \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \right\rangle_i \quad (3.27)$$

Para determinar as equações 3.24, foi considerado que o sistema tem simetria axial e o número médio de moléculas em cada camada é constante. O valor médio de uma grandeza física A é dado por :

$$\langle A \rangle_i = \frac{\int_{(i-l)l}^{il} \int_{-1}^1 A_i(z_i, \theta_i) f_i(z_i, \theta_i) dz d(\cos \theta_i)}{\int_{(i-l)l}^{il} \int_{-1}^1 f_i(z_i, \theta_i) dz d(\cos \theta_i)} \quad (3.28)$$

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

$$f_i(z_i, \theta_i) = A_i^{-1} \exp \left[-\frac{V_i(z_i, \theta_i)}{K_B T} \right] \quad (3.29)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura total do sistema.

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

$$F = \sum_{i=1}^N F_i \quad (3.30)$$

onde

$$F_1 = N_1 V_0 \left[\frac{1}{6} s_N (s_1 + s_2) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_1 (\sigma_1 + \sigma_2) - \frac{K_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^1 dz_1 \int_{-1}^1 f_1(z_1, \theta_1) d \cos \theta_1 \right) \right] \quad (3.31)$$

$$F_{2 \leq i \leq N-1} = N_i V_0 \left[\frac{1}{6} s_i \sum_{j=i-1}^{i+1} s_j + \frac{1}{6} \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j - \frac{K_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2d} \int_0^1 dz_1 \int_{-1}^1 f_i(z_i, \theta_i) d \cos \theta_i \right) \right] \quad (3.32)$$

$$F_N = N_N V_0 \left[\frac{1}{6} s_N (s_{N-1} + s_N) + \frac{1}{6} \alpha \sigma_N (\sigma_{N-1} + \sigma_N) - \frac{K_B T}{V_0} \ln \left(\frac{1}{2} \int_0^1 \int_{-1}^1 f_N(z_N, \theta_N) d \cos \theta_N \right) \right] \quad (3.33)$$

onde N_i é o número de moléculas dentro de uma única camada.

O modelo de McMillan-Mirantsev foi proposto para explicar a transição por redução de camadas em filmes livremente suspensos. Pela proposta de Mirantsev, a redução do número de camadas esméticas, ocorre pelo surgimento de uma fase *quasi*-esmética (Q-SmA) no centro do filme. Na fase *quasi*-esmética, a energia livre de Helmholtz seria uma função não monotônica de índice de camada i , de forma que uma força efetiva expulsaria as camadas centrais do filme.

Filmes Esméticos Livrementemente

Suspensos

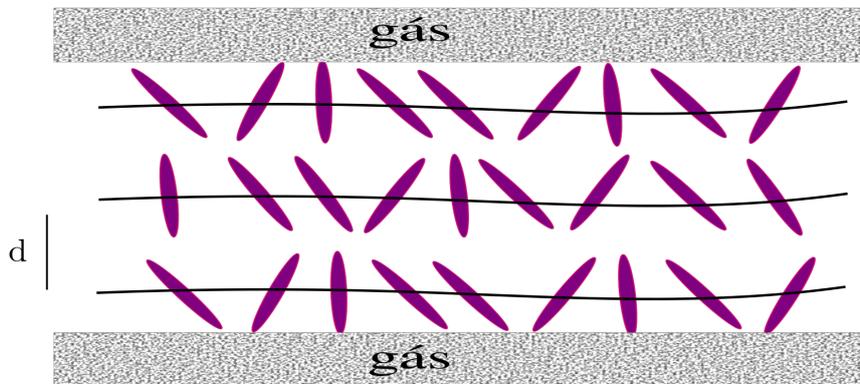
Devido a sua estrutura lamelar, o cristal líquido na fase esmética é capaz de formar filmes, semelhantes a bolhas de sabão. Essa propriedade da mesofase esmética é conhecida desde o início do Século XX por G.Friedel, mas só veio ser melhor investigada nos anos 70, com Young e colaboradores [63].

Os filmes esméticos livremente suspensos representam uma forma peculiar dos líquidos anisotrópicos e podemos descrevê-los como camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento bem definido, envoltos por um ambiente gasoso. A nomenclatura livremente suspenso se deve a ausência de um substrato sólido para estabilizar a amostra. Além disso, nas bordas desses filmes há um reservatório de volume, o menisco. Nesses sistemas, a espessura do filme se torna parâmetro termodinâmico livre [47].

O menisco tem um papel central para a estabilização do filme, servindo como reservatório de material, além de fornecer ligação à estrutura de suporte [61]. As propriedades físicas do menisco difere muito dos líquidos isotrópicos, onde podemos citar a existência de um ângulo de contato do filme com o menisco e o fato de que o filme resiste a uma tensão elástica normal [62].

A literatura destaca diferentes formas de produção desses filmes. Em geral, a técnica para a preparação dos filmes esméticos consiste em depositar um material, numa temperatura em que a amostra se encontra na fase esmética, sobre um plano com um orifício. Em seguida, espalha-se o cristal líquido sobre o orifício com auxílio de um "espalhador", como mostrado na figura 4.2. Essa técnica é a pioneira para a fabricação de filmes, existem

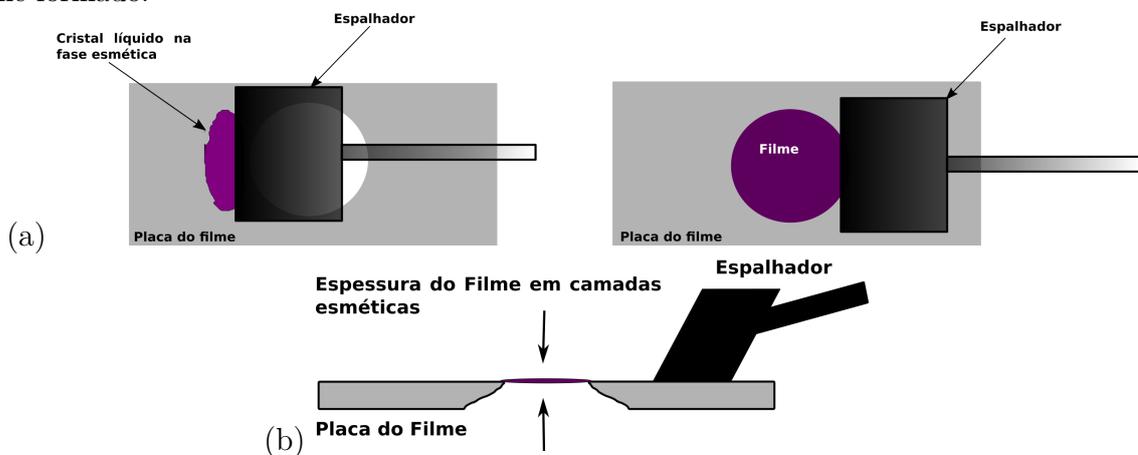
Figura 4.1: Representação ilustrativa de um filme esmétrico livremente suspenso envolto a um ambiente gasoso, onde d é a distância entre os centros de massas das moléculas.



Fonte: Autora, 2020.

muitas outras, mas pela sua praticidade essa forma é a mais usada.

Figura 4.2: Esquema ilustrativo do aparato para construção de filmes livremente suspensos. a) Vista superior do aparato enquanto o material é espalhado sobre o orifício. b) Vista superior do filme formado.

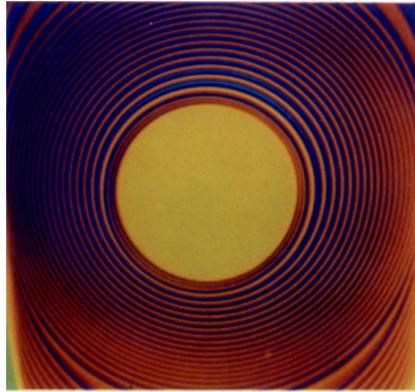


Fonte: Autora, 2020.

O diâmetro do orifício, pode variar entre 3mm a 10mm , assim quanto maior for o diâmetro do orifício, menor a espessura do filme. As dimensões transversais do orifício são muito maiores do que a da espessura, de forma que estes sistemas se tornam ideais para o estudo de baixa dimensionalidade.

A espessura l do filme depende diretamente do processo de fabricação. Assim, se durante o alongamento do filme, aparecerem poros com diferentes espessuras, a textura do filme pode se tornar complexa, levando o filme a ser dividido em domínios de diferentes espessuras[64]. A espessura pode ser medida usando a técnica de refletividade, usando a

Figura 4.3: Nucleação da membrana visto no microscópio sob iluminação com a luz monocromática (imagem de vídeo em cores falsas). Uma membrana circular de pequeno diâmetro é rodeada pelo menisco.



Fonte: Pieranski, 1993 [64].

interferência da luz refletida nas superfícies superior e inferior do filme (ver figura 4.3). Sendo assim,

Como nas bolhas de sabão, os efeitos gravitacionais nesses filmes são desprezíveis quando comparados às forças elásticas intrínsecas. De fato, os filmes esméticos podem ser estáveis por dias e isso se deve à tensão superficial na interface filme/gás, que reprime as variações na área superficial do filme. A tensão superficial está relacionada com as interações que o meio tem com a superfície [49]. Assim é possível distinguir dois tipos de tensão superficial: o de forte ancoramento, onde a tensão superficial induz uma maior organização na superfície do filme; Já no ancoramento superficial fraco, a organização no centro do filme é maior. Portanto, este tipo de sistema é ideal para estudos de efeitos de superfície.

Nos últimos anos, vem sendo medida a tensão superficial de filmes esméticos livremente suspensos com espessuras entre $N = 2$ a $N = 150$ camadas. Esses trabalhos mostram que para filmes muito finos a tensão superficial é independente da espessura do filme [65]. Mas para filmes mais espessos, existe um crescimento da tensão superficial com a espessura do filme e um lento crescimento não linear da tensão para filmes muito espessos [65].

Além disso, observa-se que os efeitos de superfície conseguem estabilizar a ordem esmética mesmo para temperaturas acima da temperatura de transição da amostra [43, 65]. Com isso, a depender do tipo de ancoramento superficial a que esses filmes estejam submetidos, vários fenômenos não usuais são observados.

Medida da espessura

Como já foi mencionado, a espessura do filme esmético pode ser medida através da técnica de reflectividade. A intensidade refletida para a luz do comprimento de onda λ e o ângulo de incidência θ de um filme opticamente isotrópico com índice de refração n consistindo em N camadas cada uma da espessura d é dada por [76]:

$$\mathcal{I}(\lambda, N) = \mathcal{I}_0(\lambda) \frac{F \sin^2 \phi}{1 + F \sin^2 \phi} \quad (4.1)$$

onde $\mathcal{I}_0(\lambda)$ é a intensidade da incidência,

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2} \quad (4.2)$$

e

$$\phi = \frac{2\pi\lambda}{Nd(n^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (4.3)$$

Embora a expressão geral para a reflectividade de filmes de cristal líquido uniaxialmente anisotrópico em uma direção arbitrária seja complicada, o caso especial da luz polarizada de um filme esmético-A (onde o eixo ótico é perpendicular à superfície do filme) é dada pela equação 4.4 com n substituído pelo índice ordinário n_0 e

$$R = \left[\frac{\cos \theta - (n_0^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}}{\cos \theta + (n_0^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}} \right]^2 \quad (4.4)$$

4.1 Energia livre na fase esmética-A

Para fazer o estudo das propriedades termodinâmicas de um sistema físico é necessário determinar quais os termos que alteram a energia livre do sistema.

Temos que as propriedades elásticas da fase esmética são representadas por meio de uma função de deslocamento $u(\vec{r})$, que mede o quanto as camadas se deslocam de suas posições de equilíbrio no ponto \vec{r} . Considerando o eixo z perpendicular ao plano das camadas, o alinhamento molecular (representado por \vec{n}) dentro das camadas tende a ser paralelo ao eixo z . É importante lembrar que a fase esmética-A não distingue as direções z e $-z$.

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

$$\delta u = \nabla u \cdot \delta \vec{r} + \frac{1}{2}(\delta \vec{r} \cdot \nabla \nabla u) \cdot \delta \vec{r} + O(\delta r^3). \quad (4.5)$$

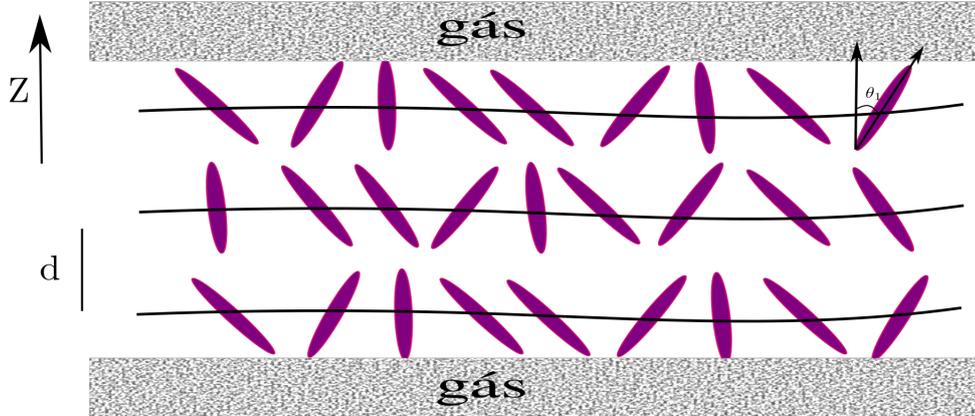
Escrevendo a equação 4.5 de forma mais explícita, é possível identificar quais os termos que contribuem para o funcional da energia livre da fase esmética-A :

$$\begin{aligned} \delta u = & \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \delta z - \nabla_{\perp} u \cdot \delta x_{\perp} + \frac{1}{4}(\delta x, \delta y) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} + \\ & + \frac{1}{4}(\delta x, \delta y) \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial x} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta x \\ \delta y \end{pmatrix} + \\ & + \delta z \delta x_{\perp} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x} + \delta z^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z \partial x}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Observe que na expressão acima, cada termo possui um significado físico:

- O primeiro termo consiste em uma variação na distância média d , associada à compressão ou dilatação das camadas do filme esmético;
- O segundo termo corresponde a uma rotação uniforme das camadas em torno do eixo z . Devido à invariância translacional no plano das camadas, este termo não representa nenhum custo energético para o sistema;
- O terceiro termo consiste na deformação que tornam o plano das camadas oblíquas (ondulações nas camadas esméticas);
- O quarto termo descreve uma deformação análoga a do item anterior, que pode ser vista escolhendo os eixos x_0 e y_0 que diagonaliza a matriz;
- O quinto termo corresponde a uma torção uniforme das camadas;
- O sexto termo define a proporção na qual a distância média entre as camadas varia.

A densidade de energia é composta por termos que satisfazem as condições referentes à simetria apresentadas pela fase esmética-A. Geralmente, essas condições estão relacionadas com a invariância translacional no plano das camadas e das direções z e $-z$ serem iguais.

Figura 4.4: Representação ilustrativa das coordenadas em um filme livremente suspenso.

Fonte: Autora, 2020.

Dessa forma, temos que para a equação 4.7, apenas o primeiro, terceiro e o último termo elevado ao quadrado isoladamente, bem como o produto de terceiro com o último termo satisfazem as condições de contorno, logo a energia livre é dada por:

$$F = \frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{K_1}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 + \frac{K_2}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{K_3}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \quad (4.7)$$

O termo que representa a proporção com a qual as camadas são comprimidas é $\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2$, que é o termo de mais baixa ordem no espaço das variações. Portanto, os dois últimos termos da equação 4.7 não contribuem de forma direta para a densidade de energia, dessa forma podem ser desprezados. Logo, podemos escrever o Hamiltoniano referente as distorções dos filmes esméticos dentro de uma aproximação harmônica:

$$H_B = \int_{a_0}^L \left[\frac{B}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{K}{2} (\nabla_{\perp}^2 u)^2 \right] d^3 r \quad (4.8)$$

onde

$$(\nabla_{\perp}^2 u)^2 = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right)^2 \quad (4.9)$$

O limite de integração superior L corresponde ao tamanho transversal do filme, variando entre $3mm$ e $10mm$. O limite inferior a_0 é um comprimento de corte da ordem do diâmetro molecular dos compostos calamíticos. Na ausência de termos de superfície e de agentes externos, notamos que na equação 4.8 que as propriedades elásticas de filmes esméticos são

descritas por B e K . A constante B descreve o custo energético associado a dilatação ou compressão das camadas esméticas, esta constante representa o vínculo entre as camadas, com dimensão de energia por unidade de volume. A constante K é a constante efetiva de Frank e representa o custo energético para ondular as camadas esméticas.

Com as definições de B e K , é possível relacionar estas constantes com os parâmetros de ordem esmético (σ) e nemático(s). As compressões das camadas estão associadas com a amplitude das modulações na densidade da amostra, assim B deve crescer com o parâmetro de ordem esmético. As ondulações nas camadas correspondem a uma mudança no alinhamento molecular. Portanto, quanto maior for o parâmetro de ordem nemático, maior deve ser o custo energético associado as ondulações. Assim, podemos definir[48]

$$B \propto \sigma^2 \quad (4.10)$$

e

$$K \propto s^2 \quad (4.11)$$

Podemos definir o comprimento característico na fase esmética-A, através de B e K ,

$$\lambda_c = \sqrt{\frac{K}{B}} \quad (4.12)$$

Usualmente, λ_c é chamado de comprimento de coerência da fase esmética. Distante da transição nemática-esmética-A de segunda ordem, o comprimento característico λ_c é da ordem da distância d entre as camadas. Porém, λ_c diverge próximo da transição esmética-A-nemático de segunda ordem já que σ vai a zero continuamente na transição [48].

4.2 Efeitos de Superfície em Filmes Esméticos

Para filmes esméticos livremente suspensos, a tensão superficial é a principal contribuição de elementos superficiais, sendo a responsável pela estabilidade do filme. Geralmente, a tensão superficial restringe as flutuações na ordem esmética na superfície do filme, de forma que é possível confeccionar filmes livremente suspensos de até 3000 camadas moleculares. Resultado das interações intermoleculares próximas a superfície [49], o mecanismo da ação da tensão superficial é igual ao que é visto em bolhas de sabão, uma vez que penaliza

qualquer variação na área do filme [37, 50].

Portanto, o custo energético associado a deformação na superfície do filme é:

$$H_s = \int_{a_0}^L \left[\gamma_1 |\nabla_{\perp} u(\vec{r}_{\perp}, z = 0)|^2 + \gamma_N |\nabla_{\perp} u(\vec{r}_{\perp}, z = Nd)|^2 \right] \quad (4.13)$$

Sendo γ_1 e γ_n as tensões superficiais que agem na primeira e na última camada e N é o número de camadas. Observe que a equação 4.13 é feita no plano, devido a tensão superficial atuar apenas nas interfaces gás/filme, determinadas pelas posições $z = 0$ e $z = Nd$. O número de camadas esméticas sendo discreta, é possível identificar as camadas a partir da posição que elas ocupam no eixo z . Portanto, podemos definir $u(\vec{r}_{\perp}, z = Nd) = u_N(\vec{r})$. Como as camadas tendem a manter o mesmo espaçamento d , é possível fazer:

$$\left[\frac{\partial u}{\partial z} \right]^2 = \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{u_{i+1}(\vec{r}) - u_i(\vec{r})}{d} \right]^2 \quad (4.14)$$

Aqui i é o índice de camadas. O termo que se refere ao custo energético para a ondulação do filme pode ser escrito de maneira análoga, assim o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$H = \int_{a_0}^L d^2r \left[\sum_{i=1}^{N-1} \frac{B_i}{2d} [u_{i+1}(\vec{r}) - u_i(\vec{r})]^2 + \sum_{i=1}^N \frac{dK_i}{2} [\nabla u_i(\vec{r})]^2 \frac{\gamma_1}{2} |\nabla u_i(\vec{r})|^2 + \frac{\gamma_N}{2} |\nabla u_N(\vec{r})|^2 \right] \quad (4.15)$$

Na equação 4.15, as constantes B e K variam com o índice de camadas. Pesquisas apontam que esta variação é uma função da temperatura do filme [39, 40, 41]. Porém, as constantes B_i e K_i , possuem dependência relevante apenas quando a temperatura está nas vizinhas da temperatura de transição esmética-A - isotrópica (T_{SmA-I}) e esmética-A - nemática (T_{SmA_N}). Assim, usando o formalismo de McMillan-Mirantsev, temos

$$B_i = B_0 \left[\frac{\sigma_i(T)}{\sigma_0} \right]^2 \quad (4.16)$$

e

$$K_i = K_0 \left[\frac{s_i(T)}{s_0} \right]^2 \quad (4.17)$$

B_0 e K_0 são constantes elásticas medidas numa temperatura de referência T_0 , onde a fase esmética é estável. Os parâmetros de ordem s_i e σ_i são dados pelas equações 3.19 e 3.20, enquanto s_0 e σ_0 são parâmetros de ordem em T_0 . As constantes elásticas podem ser

consideradas uniformes ao longo do filme, com $K_i = K$ e $B_i = B$, quando estiverem longe da temperatura de transição.

Assim podemos definir uma tensão superficial característica para filmes esméticos livremente suspensos através das constantes B e k , logo:

$$\gamma_c = \sqrt{KB} \quad (4.18)$$

onde γ_c determina a intensidade da ordem imposta pela tensão superficial. A razão γ_i/γ_c ($i = 1, N$) caracteriza os regimes de ancoramento superficial forte se $\gamma_i/\gamma_c > 1$ e fraco se $\gamma_i/\gamma_c < 1$.

4.3 Efeitos de Campo em Filmes Esméticos

O vetor diretor de um sistema líquido-cristalino pode ser reorientado na presença de um campo externo (magnético ou elétrico). Nesse caso, o vetor diretor assume um alinhamento que minimiza a energia. A resposta da fase líquido-cristalina depende da direção do campo aplicado.

Como é bem estabelecido, filmes na fase esmética-A de cristais líquidos termotrópicos calamíticos são formados por moléculas alongadas, constituídas por anéis aromáticos ligados a cadeias de hidrocarbonetos. Com isso, as diferentes partes das moléculas respondem de maneiras distintas na presença de campos externos. A seguir faremos uma breve introdução aos efeitos de campos externos, elétrico e magnético, na ordem esmética de filmes finos.

4.3.1 Efeito de Campo magnético

Cristais líquidos, como a maioria dos materiais orgânicos são diamagnéticos, ou seja, apresentam um magnetismo fraco, caracterizado por uma susceptibilidade negativa. Dessa forma, o campo magnético induz um momento magnético sobre as moléculas numa direção oposta ao campo aplicado, com o diamagnetismo particularmente forte quando a molécula é aromática. Quando um campo magnético \vec{H} é aplicado numa direção normal ao plano do anel benzênico, uma corrente diamagnética é gerada dentro do anel, que tende a reduzir o fluxo através da área do anel. Isso distorce as linhas de campo e a manutenção desse tipo de configuração tem um grande custo energético. Porém, se o campo \vec{H} é aplicado paralelo

ao anel, nenhuma corrente é induzida, assim as linhas de campo são pouco distorcidas e o custo energético é menor. Com isso, existe uma competição para definir a direção do alinhamento das moléculas.

Para melhor entender os efeitos de campos externos na ordem líquido-cristalina, vamos descrever quantitativamente o efeito do campo \vec{H} sobre o diretor \vec{n} . Sendo as moléculas de cristal líquido anisotrópicas, a magnitude do momento induzido depende da orientação relativa entre o campo aplicado e o eixo molecular. Podemos dizer que a magnetização desse sistema é dada por [48]:

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{H} + \chi_a (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n} \quad (4.19)$$

com \vec{M} sendo a magnetização, \vec{H} o campo externo perpendicular ao plano das camadas esméticas, \vec{n} é um vetor unitário que representa a direção do alinhamento médio das moléculas que tendem ser paralelas ao eixo z normal ao plano das camadas. Aqui, $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ é diferença entre as susceptibilidades magnéticas paralela (χ_{\parallel}) e perpendicular (χ_{\perp}) à direção do vetor diretor. Esta diferença é chamada de anisotropia diamagnética do sistema. Em geral, a anisotropia diamagnética é positiva e decresce com o aumento da temperatura. A partir da equação 4.19, o custo energético associado as flutuações no alinhamento molecular pode ser dado por:

$$H_M = \int_a^L \left[\sum_{i=1}^N \frac{d\chi_a H^2}{2} |\nabla_{\perp} u_i(\vec{r}_{\perp})|^2 \right] \quad (4.20)$$

Observe que o campo magnético acopla-se uniformemente com todas as camadas do filme esmético. Além disso, podemos notar que:

- $\chi_a > 0 \rightarrow$ há um acréscimo na energia devido ao alinhamento molecular local da sua direção;
- $\chi_a < 0 \rightarrow$ há um decréscimo na energia, o que diminui a ordem do sistema, pois o campo magnético induz um alinhamento molecular normal ao eixo z .

4.3.2 Efeito de Campo elétrico

A resposta das moléculas na presença de campo elétrico depende da existência de um dipolo permanente [42]. Desta maneira, o vetor deslocamento elétrico \vec{D} , para um campo

elétrico aplicado perpendicularmente ao plano das camadas é dado por [1]:

$$\vec{D} = \epsilon_{\perp} \vec{E} + (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) \vec{n} (\vec{E} \cdot \vec{n}) \quad (4.21)$$

Aqui ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} são constantes dielétricas paralela e perpendicular ao vetor diretor. Análogo ao campo magnético, a anisotropia dielétrica ϵ_a do sistema é representada pela diferença das constantes:

$$\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (4.22)$$

A anisotropia dielétrica pode ter valores positivos ou negativos, isso acontece devido a presença de dipolos elétricos na estrutura molecular. Se a molécula possui um momento de dipolo permanente na direção de seu eixo molecular, existe um alinhamento eficiente do dipolo na direção do campo, o que corresponde a $\epsilon_a > 0$. Porém, se o momento de dipolo permanente é perpendicular ao eixo molecular, não há um alinhamento eficiente na direção do campo, correspondendo $\epsilon_a < 0$.

Usando a equação 4.21, um termo adicional pode ser incluído no Hamiltoniano, devido a presença do campo elétrico perpendicular ao plano das camadas:

$$H_E = \int_a^L dr^2 \left[\sum_{i=1}^N \frac{d\epsilon_a E^2}{8\pi} |\nabla_{\perp} u_i(\vec{r})|^2 \right] \quad (4.23)$$

Observe que um campo elétrico externo paralelo ao eixo z acopla-se com todas as camadas do filme.

Além disso, o termo adicional é análogo ao do campo magnético, trocando apenas:

$$\frac{d\chi_a H^2}{2} \rightarrow \frac{d\epsilon_a E^2}{8\pi} \quad (4.24)$$

Assim podemos definir que o Hamiltoniano total de filmes livremente suspensos na fase esmética-A, referente a pequenas deformações nas camadas é dada por:

$$H_T = H + H_M + H_E \quad (4.25)$$

Usando apenas a equação 4.21 para representar a presença de um campo externo perpendicular ao plano das camadas esméticas, temos que o Hamiltoniano que descreve as

deformações esmética é:

$$H_T = H + H_E \quad (4.26)$$

Utilizando a transformada de Fourier é possível ter uma expressão mais compacta para o Hamiltoniano da equação 4.26. (Equações detalhadas no apêndice.)

$$u_i(\vec{r}) = L^2 \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} u_i(\vec{q}) e^{-i\vec{r}_\perp \cdot \vec{q}} \quad (4.27)$$

Com a equação 4.27, podemos diagonalizar parcialmente o Hamiltoniano do sistema, assim obter

$$H_T = \frac{L^4}{2} \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \sum_{i=1}^N u_k(q) M_{k,N} u_N(-q) \quad (4.28)$$

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

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & 0 & \cdots & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_{32} & M_{33} & M_{34} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \vdots \\ & & & \ddots & & \vdots & \vdots & \\ & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & M_{N-1,N-2} & M_{N-1,N-1} & M_{N-1,N} \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 & M_{N,N-1} & M_{N,N} \end{pmatrix}$$

Os elementos da matriz é dado por:

$$M_{11} = \gamma_1 q^2 + d\epsilon_a q^2 E^2 + dK_1 q^4 + \frac{B_1 + B_2}{2d} \quad (4.29)$$

$$M_{NN} = \gamma_N q^2 + d\epsilon_a E^2 q^2 + dK_N q^4 + \frac{B_N + B_{N-1}}{2d} \quad (4.30)$$

$$M_{ii} = d\epsilon_a E^2 q^2 + dK_i q^4 + \frac{B_{i+1} + 2B_i + B_{i-1}}{2d}, i \neq 1, 2, N-1, N \quad (4.31)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i+1,i} = -\frac{B + i + B_{i+1}}{2d}, i = 1, \dots, N-1 \quad (4.32)$$

Os limites de integração na equação 4.28, dados por $\frac{2\pi}{L} < q < \frac{2\pi}{a_0}$, correspondem aos possíveis comprimentos de onda que podem ser excitados no espaço de Fourier. Onde a_0 é o diâmetro molecular e L o tamanho transversal do filme. O Hamiltoniano da equação

4.28 representa o custo energético para pequenas deformações na ordem esmética, dentro de uma aproximação gaussiana.

4.4 Flutuação térmica na ordem esmética

O equilíbrio do estado termodinâmico de um sistema pode ser caracterizado a partir das suas flutuações no tipo de ordem que ele representa. Dessa forma, o estudo das flutuações fornecem dados sobre o aumento ou a diminuição da ordem no sistema, fazendo com que haja compreensão da transição de fase. Para os sistemas líquido cristalinos, o estudo das flutuações térmicas é essencial, pois as flutuações destroem a ordem de longo alcance no limite termodinâmico em sistemas com baixa dimensionalidade [51].

Foram desenvolvidas várias técnicas experimentais e teóricas com intuito de determinar como o perfil de flutuações nestes sistemas que dependem de condições de contorno e agentes externos, bem como analisar o papel das flutuações na transição de fase [37, 38, 44, 45, 46, 51, 53, 55, 56, 72]. Nos trabalhos teóricos, é possível verificar que a amplitude das flutuações é extremamente dependente da tensão superficial característica dos filmes. Assim, as camadas superficiais de filmes esméticos livremente suspensos flutuam menos que as camadas mais internas. Portanto, nestas condições, os filmes constituem um sistema diferente onde as superfícies são mais organizadas que a região central.

Por outro lado, alguns estudos mostram que as constantes elásticas B e K não são espacialmente uniformes, dependendo do índice de camadas. De fato, resultados apontam que acontece uma mudança considerável no perfil das flutuações apenas em temperaturas muito próximas da temperatura de transição T_{SmA-I} e T_{SmA-N} [37, 39, 40].

Experimentalmente, as flutuações são medidas a partir do espalhamento de raio-x [43, 44]. Através da reflectividade dos raios-x, estudos mostraram que as flutuações na superfície de filmes livremente suspensos são suprimidos durante o resfriamento camada a camada, mostrando que uma relação entre a diminuição das flutuações [45, 46].

Usando uma aproximação funcional gaussiana, calcularemos a amplitude quadrática média das flutuações dos filmes esméticos. Esta aproximação nos permite escrever uma expressão para a amplitude quadrática média das flutuações na ordem esmética em termos dos elementos da matriz de interação do sistema. Neste modelo considera-se um filme com N camadas discretas que podem ser organizadas.

A média termodinâmica da amplitude quadrática da i -ésima camada de um filme na fase esmética-A é dada por

$$\sigma_i^2 = \langle u_i^2(\vec{r}) \rangle = \left\langle \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} u_i(\vec{q}) e^{-i\vec{r}\cdot(\vec{q})} \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2q'}{(2\pi)^2} u_i(\vec{q}') e^{-i\vec{r}\cdot(\vec{q}')} \right\rangle \quad (4.33)$$

Lembrando que as camadas esméticas são formadas basicamente por líquidos bidimensionais, existe uma invariância translacional no plano. Logo, usando essa condição e supondo que as flutuações são uniformes no plano das camadas, podemos escrever:

$$\sigma_i^2 = \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \langle u_i(\vec{q}) u_i(-\vec{q}) \rangle \quad (4.34)$$

Aqui, $\langle u_i(\vec{q}) u_i(-\vec{q}) \rangle$ pode ser calculada a partir da distribuição de Boltzmann:

$$\langle u_i(\vec{q}') u_i(-\vec{q}') \rangle = \frac{\int Du_m(\vec{q}) e^{-H_T/K_B T} u_i(\vec{q}) u_i(-\vec{q}')}{\int Du_m(\vec{q}) e^{-H_T/K_B T}} \quad (4.35)$$

onde H_T é o Hamiltoniano total que descreve o sistema, Du_m determina que a integração é feita sobre os possíveis deslocamentos coletivos da camada m , como todos os vetores de onda \vec{q} . O denominador na expressão 4.35 é a função partição do sistema:

$$\mathcal{Z} = \int Du_m(\vec{q}) e^{-H_T/K_B T} \quad (4.36)$$

A exponencial da equação pode ser reescrito, usando uma soma de Riemann:

$$\begin{aligned} e^{-H_T/K_B T} &= \exp \left[\frac{1}{2K_B T} \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2q}{(2\pi)^2} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{kn} u_n(-q) \right] \\ &= \prod_q \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \sum_{k,n=1}^N u_k(q) M_{kn} u_n(-q) \right] \end{aligned} \quad (4.37)$$

O produto na equação 4.37 é feito sobre todo q no intervalo entre $\frac{2\pi}{L}$ e $\frac{2\pi}{a_0}$. Assim, a função partição é dada por :

$$\mathcal{Z} = \prod_q \int Du_m(\vec{q}) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \sum_{k,n=1}^N u_k(\vec{q}) M_{kn} u_n(-\vec{q}) \right] \quad (4.38)$$

Podemos escrever

$$\mathcal{Z} = \prod_q \prod_m \int du_m(\vec{q}) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \sum_{k,n=1}^N u_k(\vec{q}) M_{kn} u_n(-\vec{q}) \right] \quad (4.39)$$

Escrevendo a matriz M de interação na base de seus autovetores com base de transformações unitárias, temos que

$$\mathcal{Z} = \prod_q \prod_m \int du_m(\vec{q}) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \sum_{\alpha=1}^N u_\alpha(\vec{q}) \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha(-\vec{q}) \right] \quad (4.40)$$

Sendo $\tilde{M}_{\alpha\alpha}$ o elemento da matriz de interação escrita na nova base. $u(\vec{r})$ é uma função real, assim $u(q) = u(-q)$, sendo que $u(\vec{q})$ dependa apenas do módulo de \vec{q} devido a invariância translacional no plano das camadas. Portanto, $u_i(\vec{q}') u_i(-\vec{q}') = u_i^2(\vec{q}')$. Logo, juntando a equação 4.35 com a equação 4.40:

$$\langle u_i(\vec{q}') u_i(-\vec{q}') \rangle = \frac{\prod_q \prod_m \int du_m(q) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \sum_{\alpha=1}^N \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha^2(q) \right] u_i^2(q')}{\prod_q \prod_m \int du_m(q) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \sum_{\alpha=1}^N \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha^2(q) \right]} \quad (4.41)$$

Observe que, na equação 4.41, as integrais se cancelam pela existência no numerador e denominador, menos aquelas sobre q' . Portanto,

$$\langle u_i(\vec{q}') u_i(-\vec{q}') \rangle = \frac{\prod_\alpha \int du_\alpha(q) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha^2(q) \right] u_i^2(q)}{\prod_\alpha \int du_\alpha(q) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha^2(q) \right]} \quad (4.42)$$

Observe que fizemos $q' \rightarrow q$.

Perceba que o denominador da equação 4.42 é uma Gaussiana, então:

$$\prod_\alpha \int du_\alpha(q) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha^2(q) \right] = (2K_B T)^{-N/2} \det(M)^{-1/2} \quad (4.43)$$

Usando um pouco de álgebra, podemos escrever o numerador em termos do denominador, logo

$$\prod_\alpha \int du_\alpha(q) \exp \left[-\frac{1}{2K_B T} \tilde{M}_{\alpha\alpha} u_\alpha^2(q) \right] u_i^2(q) = K_B T (2K_B T)^{(N/2)} \det(M)^{-3/2} C_{ii} \quad (4.44)$$

Onde C_{ii} é o cofator associado ao elemento de matriz M_{ii} . Assim,

$$\langle u_i(\vec{q})u_i(-\vec{q}) \rangle = K_B T (M^{-1})_{ii} \quad (4.45)$$

Logo, a amplitude quadrática média das flutuações da i -ésima camada esmética de um filme livremente suspenso é dado por:

$$\sigma_i^2 = K_B T \int_{2\pi/a_0}^{2\pi/L} \frac{d^2 q}{(2\pi)^2} (M^{-1})_{ii} \quad (4.46)$$

A equação 4.46 é difícil do ponto de vista analítico, pois depende do elemento da inversa da matriz de interação. Entretanto, usando um método numérico, pode-se obter os elementos da matriz inversa de M . É possível obter os elementos diagonais da matriz inversa de M a partir [44, 53]

$$(M^{-1})_{ii} = \frac{A_i + A_{N-1}}{C_{N+1}} \quad (4.47)$$

Sendo

$$C_j = M_{11}^2 T_{j-2} - 2M_{11}M_{12}T_{j-3} + M_{12}^4 T_{j-4}, j > 2 \quad (4.48)$$

$$A_j = M_{11} T_{j-1} - M_{12}^2 T_{j-2}, j = 1, \dots, N \quad (4.49)$$

$$T_j = M_{ii}^j \frac{\eta_+^{j+1} - \eta_-^{j+1}}{\eta_+ - \eta_-} \quad (4.50)$$

com

$$\eta_{\pm} = \frac{1 \pm [1 - 4(M_{i,i+1}/M_{ii})^2]^{1/2}}{2} \quad (4.51)$$

Onde M_{ii} , M_{11} e M_{12} são elementos da matriz M .

4.5 Transição por Redução de Camadas em Filmes Esméticos Livremente Suspensos

Como já é bem estabelecido, os efeitos de superfície podem estabilizar a ordem esmética de filmes livremente suspensos, mesmo acima da temperatura de transição da amostra [57]. Dependendo da intensidade do ancoramento, vários fenômenos podem ser observados.

Um fenômeno induzido por efeitos de superfície é a transição por redução de camadas em filmes esméticos. Esse fenômeno consiste basicamente na redução, camada por camada, na espessura do filme quando a temperatura de transição do filme aumenta acima da temperatura de transição da amostra.

Stoebe e colaboradores [65], em 1994, observaram um fenômeno de derretimento fora do comum em filmes esméticos acima da temperatura de transição SmA-Iso da amostra. Nesse trabalho, os filmes tinham inicialmente 25 camadas e estavam a uma temperatura inicial de $\approx 85^\circ C$, que corresponde a fase SmA. Ao aquecer a amostra, foi observada uma redução gradativa na espessura do filme, de forma que o número de camadas reduziu sequencialmente para $N = 25 \rightarrow 15 \rightarrow 11 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 7 \rightarrow 6 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ antes de romper próximo a $112^\circ C$. Ainda segundo os autores, as camadas mais internas passam pela transição SmA-Iso e as interações de van der Waals entre as superfícies livres empurram a fase isotrópica para o menisco do filme, enquanto um filme menos espesso se forma. Portanto, a redução da espessura do filme se deve ao derretimento das camadas centrais desse filme.

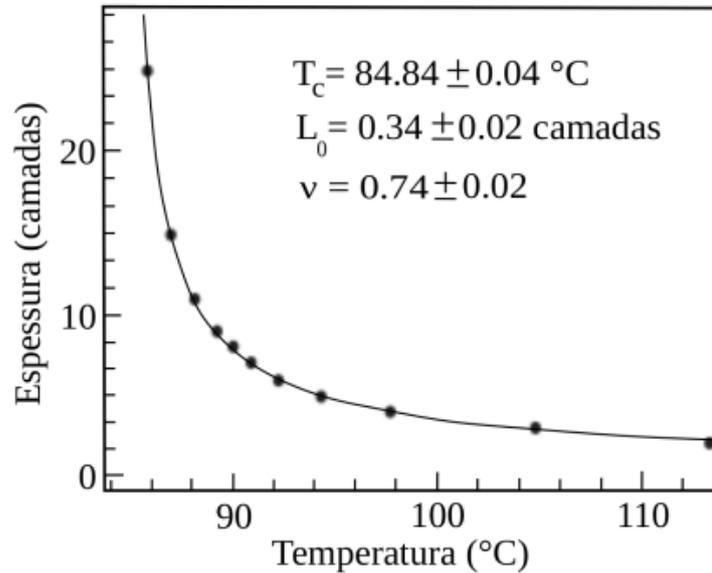
Além de ocorrer de forma discreta, a transição por redução de camadas parece obedecer uma lei de potência dada por:

$$L(t) = L_0 t^{-\nu} \quad (4.52)$$

onde L é a espessura do filme, $t = \frac{T_c(N) - T_0}{T_0}$ é a temperatura reduzida, T_c representa a máxima temperatura na qual N camadas do filme existem e T_0 é a temperatura de transição SmA-Iso da amostra, L_0 e ν são parâmetros ajustáveis. É importante lembrar que a transição SmA-Iso é de primeira ordem e a lei de potência da equação 4.52 não está associada a qualquer fenômeno crítico.

A figura 4.5 é um resultado experimental, obtido por Mirantsev [42], onde ele usou a extensão do modelo de McMillann. Mirantsev analisou um filme esmético livremente suspenso inicialmente com $N = 25$ camadas, submetido a um forte regime de ancoramento superficial. Observe que a figura mostra a dependência da espessura do filme esmético com a temperatura numa transição por redução de camadas.

Figura 4.5: Dependência da espessura do filme em a maior temperatura na qual um filme com N camadas é estável.



Fonte: Mirantsev, 1995 [42].

Alguns trabalhos experimentais em compostos com diferentes estruturas têm confirmado esse tipo de transição [43, 59, 60, 65]. Esses trabalhos mostram que o expoente ν varia entre $0,56 < \nu < 0,82$, não sendo universal. Isso confirma que este fenômeno de transição não está associado a nenhum fenômeno crítico.

Diversos modelos teóricos tem sido propostos para descrever esse tipo de transição. Em 1995, Mirantsev [42] usando uma extensão do modelo de McMillan, analisou a transição por redução de camadas em um filme esmético livremente suspenso, inicialmente com $N = 25$ camadas e em um regime de forte ancoramento.

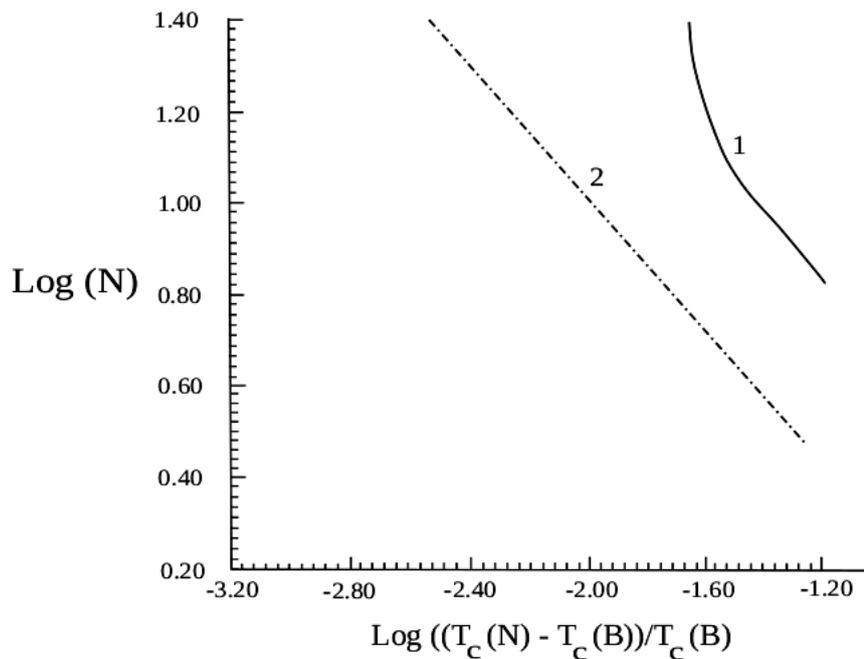
Na figura 4.6, temos a dependência da espessura de um filme com a temperatura reduzida $t = [T_c(N) - T_c(B)] / T_c(B)$. Aqui $T_c(N)$ é a temperatura de transição para um filme de N camadas e $T_c(B)$ é a temperatura de transição do bulk. A linha tracejada representa os resultados experimentais da referência [65] e a linha sólida representa os resultados do modelo de McMillan-Mirantsev [42]. Note que para filmes com $N < 13$, os resultados obtidos por Mirantsev mostraram-se compatíveis com os resultados experimentais. Porém, a temperatura de transição obtida pela teoria de McMillan-Mirantsev é maior do que os resultados experimentais. Para filmes com $N > 13$, o trabalho de Mirantsev prevê que a dependência da temperatura reduzida com a espessura do filme, durante a transição por

redução de camadas, segue a lei de Kelvin, ou seja,

$$t(N) \sim N^{-1}. \quad (4.53)$$

Essa discrepância entre os resultados teóricos e experimentais em filmes esméticos mais espessos, segundo Mirantsev, é devido ao uso da aproximação de campo médio que é a aproximação mais simples para o fenômeno em consideração.

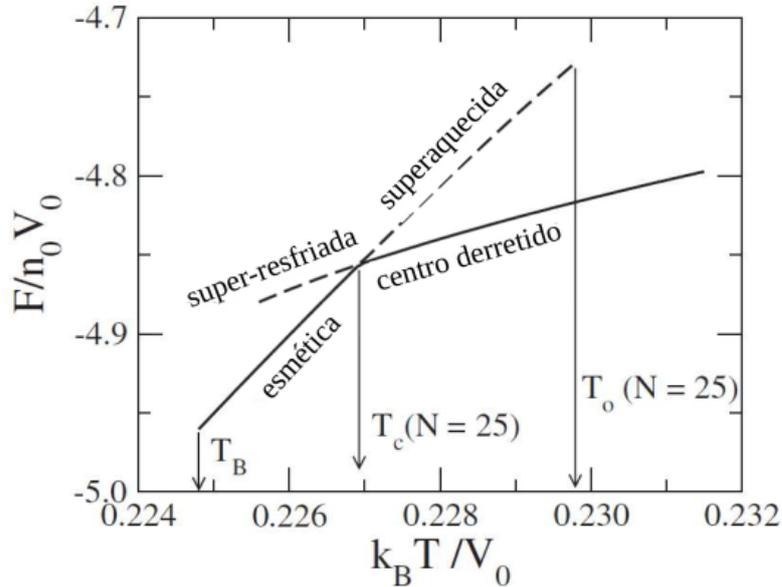
Figura 4.6: Dependência da temperatura de transição por redução de camadas com espessura do filme. (1) é a curva teórica ($\alpha = 1,05, T_0 = 0,2249V_0/K_B$); (2) dados experimentais da referência [65].



Fonte: Mirantsev, 1995 [42].

Em 2008, Canabarro e colaboradores [66], investigaram a relação entre os efeitos do ancoramento e de tamanho finito na transição SmA-Iso de filmes esméticos livremente suspensos. Resolvendo as equações autoconsistentes para os parâmetros de ordem nemático e esmético do modelo de McMillan-Mirantsev e tomando cuidado de selecionar a solução correspondente ao mínimo global da energia livre de Helmholtz, esses autores mostraram que um filme esmético com N camadas torna-se metaestável em temperatura menores. Dessa forma, comparando a energia livre de Helmholtz das duas soluções localmente estáveis, eles determinaram o perfil dos parâmetros de ordem que correspondem ao verdadeiro estado de equilíbrio do sistema.

Figura 4.7: Energia livre de Helmholtz versus temperatura para as soluções das equações autoconsistentes(3.19 e 3.20) que são localmente estáveis. Aqui temos: $N = 25$, $W_0 = 3,0V_0$, e $\alpha = 1,05$. A temperatura de transição da amostra é $T_B = 0,22782V_0/k_B$.



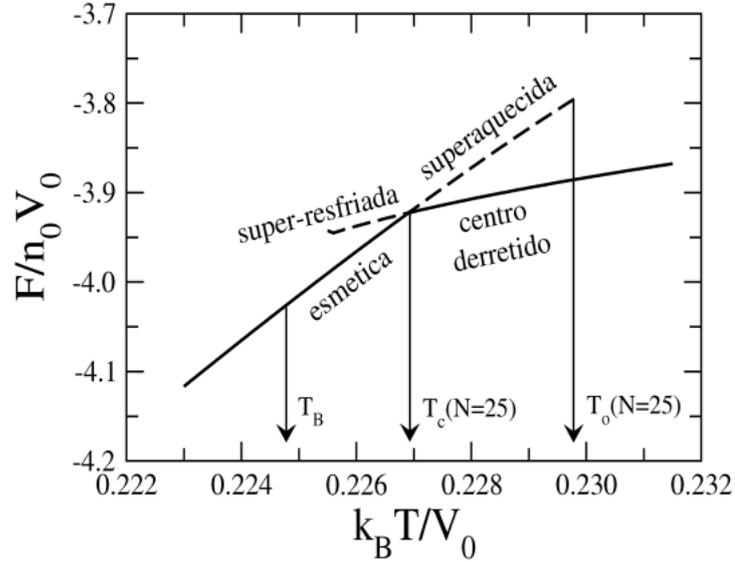
Fonte: Canabarro, 2008 [66].

Na figura 4.7, temos a energia livre em função da temperatura obtida teoricamente por Canabarro e colaboradores, em um regime de forte ancoramento. Observe que o filme permanece na fase esmética mesmo acima da temperatura de transição da amostra. Assim, seja $T_c(N)$, a temperatura máxima onde um filme com N camadas é estável, então para $T \ll T_c(N)$, as equações autoconsistentes têm uma única solução, onde os parâmetros de ordem (s e σ) são diferentes de zero ao longo do filme. Além disso, para $T \gg T_c$, tem uma única solução, mas o parâmetro de ordem esmético é nulo no centro do filme. Para temperaturas intermediárias, ambos os tipos de soluções são localmente estáveis.

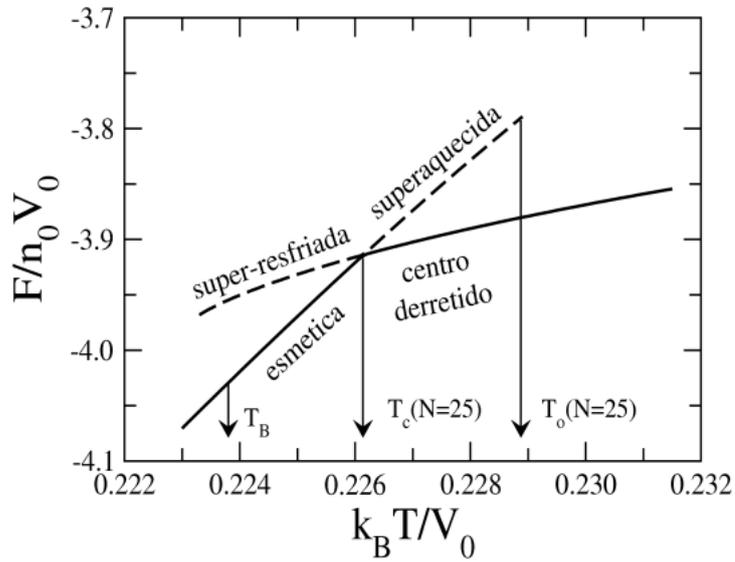
A temperatura na qual observamos a mesma energia livre para ambos as soluções localmente estáveis define a temperatura de transição, onde a ordem esmética começa a derreter no centro do filme. Para temperaturas próximas, mas acima da transição, vimos que a solução com ordem esmética não nula no centro do filme corresponde a uma fase esmética superaquecida.

Em 2009, Pereira e colaboradores [67], demonstraram que a transição por redução de camada pode ser induzida por um campo elétrico externo em filmes esméticos com anisotropia dielétrica negativa, mesmo com a temperatura abaixo da temperatura de transição da amostra. Usando o modelo de McMillan-Mirantsev, analisaram a dependência

Figura 4.8: Energia livre de Helmholtz em temperatura para as soluções das equações autoconsistentes (3.19 e 3.20) que são localmente estáveis. Aqui temos: $N = 25$, $W_0 = 2,5V_0$, e $\alpha = 1,05$. Em (a) temos $\sqrt{|\epsilon_a^*|/V_0E} = 0$ e em (b) temos $\sqrt{|\epsilon_a^*|/V_0E} = 0,12$.



(a)



(b)

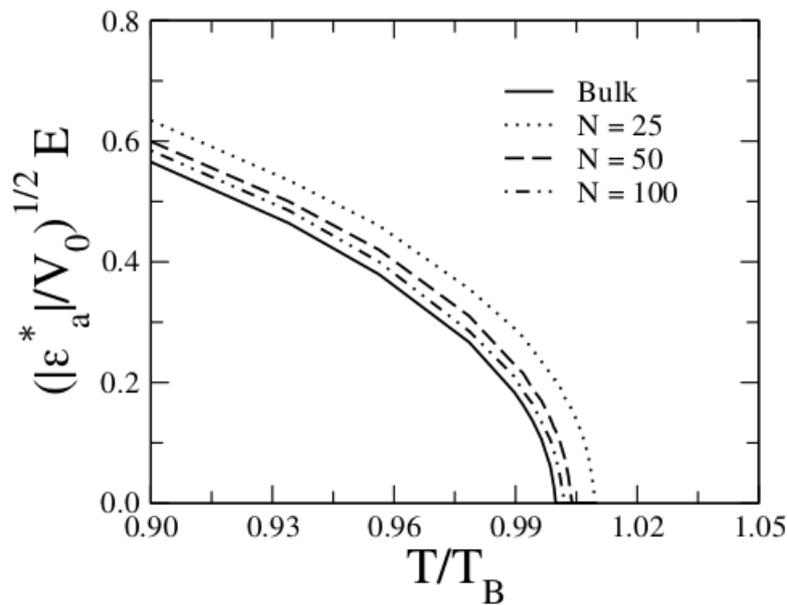
Fonte: Pereira, 2009 [67].

da energia livre Helmholtz com a temperatura para soluções localmente estáveis das relações autoconsistentes. Consideraram um filme com $N = 25$ camadas, $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento) e um parâmetro $\alpha = 1,05$.

Para campo nulo, o filme exibiu uma temperatura de transição em torno de $T_c = 0,2269V_0/K_B$ como mostra a figura 4.8 (a). Observou-se, que para temperaturas maiores do que T_c , a solução com uma ordem não nula no centro do filme correspondendo a uma

fase esmética superaquecida. No entanto, a solução de equilíbrio é a fase de *centro derretido*, com parâmetro de ordem esmético próximo a zero nas camadas mais centrais do filme livremente suspenso.

Figura 4.9: Diagrama de fases E versus T . Aqui temos: $N = 25$ (linha pontilhada), $N = 50$ (linha tracejada), $N = 100$ (linha traço e ponto), a linha sólida representa uma amostra no bulk, $W_0 = 2,50V_0$ e $\alpha = 1,05$.



Fonte: Pereira, 2009 [67].

Para campo não nulo, figura 4.8 (b), há uma redução na temperatura de transição associado com o derretimento das camadas centrais do filme, que passa a ter um valor de $T_c = 0,2261V_0/K_B$. Além disso, a temperatura de transição do bulk T_B e a temperatura T_0 acima do qual a fase esmética superaquecida se torna instável, também sofre uma redução. Segundo os autores, esse comportamento se deve à reorientação do alinhamento molecular devido ao campo elétrico externo. Assim, um campo externo, aplicado perpendicularmente ao plano das camadas, pode promover uma transição de Freedericksz no centro do filme [67].

Os autores também fizeram o estudo do diagrama de fase, onde mostraram a relação entre o campo externo e temperatura de transição em filmes com diferentes espessuras (ver figura 4.9). Eles usaram os mesmos parâmetros da figura 4.8. Nesse diagrama, podemos observar que a temperatura de transição, para campo nulo é maior para filmes mais finos, devido ao regime de forte ancoramento superficial. Porém, a reorientação molecular que

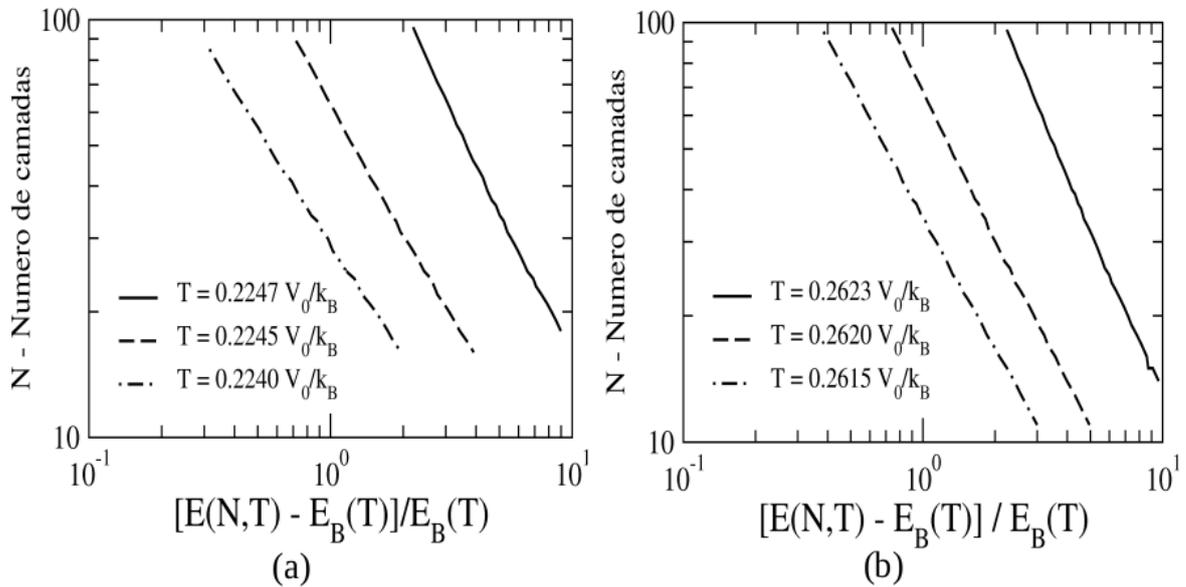
foi induzida pelo campo diminuiu a temperatura de transição para todas as espessuras. Esse diagrama, comprova o comportamento já observado na dependência da energia livre com a temperatura.

A figura 4.10 mostra a dependência do número de camadas de um filme esmético livremente suspensos para diferentes valores de temperatura. Novamente, os autores consideraram um regime de forte ancoramento e dois valores representativos do parâmetro α em (a) $\alpha = 1,05$ e (b) $\alpha = 1,50$.

Esses resultados mostram que houve uma redução gradativa da espessura do filme quando o campo excede o campo de transição da amostra $E_B(T)$ numa temperatura T . Essa redução foi descrita pela seguinte lei de potência:

$$N(E) \propto [E(T) - E_B(T)]^{-\nu} . \quad (4.54)$$

Figura 4.10: Dependência da espessura do filme esmético livremente suspenso com o campo externo de transição, para valores representativos de temperatura. Aqui $W_0 = 2,5V_0$. Em (a) $\alpha = 1,05$ e em (b) $\alpha = 1,50$. $E_B(T)$ é o campo de transição da amostra na temperatura T .



Fonte: Pereira, 2009 [67].

Observe que, existe uma dependência do expoente ν com a temperatura. Segundo aos autores, o expoente efetivo ν depende do parâmetro geométrico α . Assim, a redução na espessura do filme é mais rápida em compostos com cadeias alquila mais longa, ou seja, com α maior.

Transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos induzidos por um campo externo.

Como discutido em capítulos anteriores, filmes esméticos livremente suspensos, submetidos a um regime de forte ancoramento, podem apresentar uma redução gradativa do número de camadas quando a temperatura é elevada acima da temperatura de transição esmético-isotrópico da amostra [66]. Pereira e colaboradores[67] mostraram que essa transição também pode ser induzida pela presença de um campo externo. Nesse trabalho ficou evidente que a redução na espessura do filme é bem descrita por uma lei de potência com o expoente aumentando a medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição da amostra, sendo maior em compostos com longas cadeias alquila.

No trabalho citado anteriormente, os pesquisadores concentraram suas investigações nos efeitos de campo externo e temperatura na transição por redução de camadas em filmes esméticos nas vizinhanças da transição $SmA - Iso$. Neste trabalho, nos concentramos no estudo dos efeitos de superfície e campo externo da transição por redução de camadas mais especificamente nas vizinhanças da transição $SmA - N$. A seguir, apresentamos o modelo, formalismo e principais resultados.

5.1 Nosso modelo e formalismo

Como já foi mencionado, um filme esmétrico é definido como um empilhamento de camadas esmétricas envoltas por um gás. Devido ao forte ancoramento superficial, o alinhamento molecular tende a ser normal ao plano das camadas e o filme pode ser considerado como um monodomínio esmétrico.

Usando um campo externo perpendicular ao plano das camadas podemos induzir uma reorientação molecular no sistema. Em uma aproximação de campo médio para um filme de N camadas discretas, o potencial efetivo de uma partícula localizada na i -ésima camada pode ser escrita como:

$$V_1(z_1, \theta_1) = -\frac{1}{3}V_0 \left[s_1 + s_2 + \frac{3W_0}{V_0} + \frac{\epsilon_a^* E^2}{V_0} + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_1}{d}\right) (\sigma_1 + \sigma_2) \right] P_2(\cos \theta_1) \quad (5.1)$$

$$V_{2 \leq i \leq N_1}(z_i, \theta_i) = -\frac{1}{3}V_0 \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} q_j + \frac{\epsilon_a^* E^2}{V_0} + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_i}{d}\right) \sum_{j=i-1}^{i+1} \sigma_j \right] P_2(\cos \theta_i) \quad (5.2)$$

$$V_N(z_N, \theta_N) = -\frac{1}{3}V_0 [s_{N-1} + s_N + \frac{3W_0}{V_0} + \frac{\epsilon_a^* E^2}{V_0} + \alpha \cos\left(\frac{2\pi z_N}{d}\right) (\sigma_{N-1} + \sigma_N)] P_2(\cos \theta_N) \quad (5.3)$$

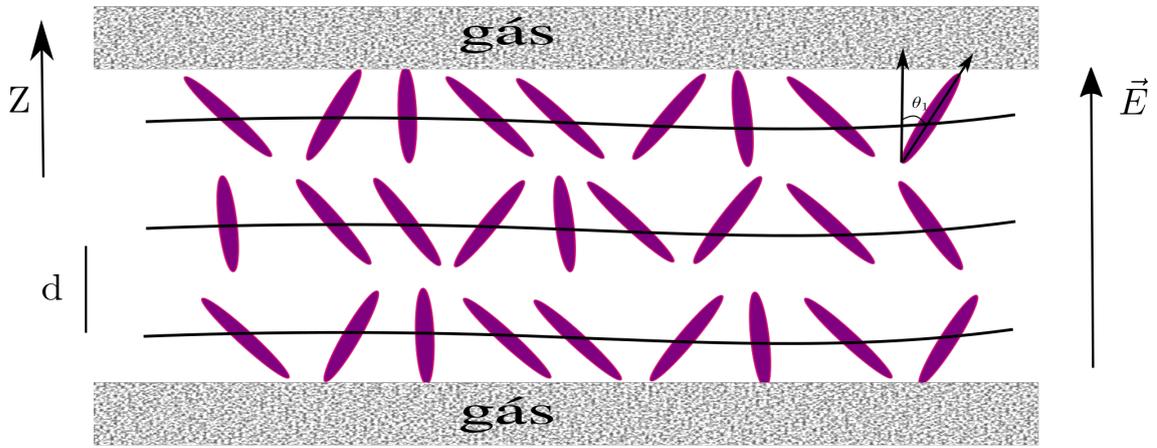
(5.5)

onde $P_2(\cos \theta_i)$ é o polinômio de Legendre de segunda ordem, θ_1 é o ângulo entre o eixo maior da molécula na i -ésima camada e a direção z (ver figura 5.1). s_i e σ_i são os parâmetros de ordem orientacional e translacional na i -ésima camada respectivamente. V_0 é o parâmetro do modelo microscópico que determina a escala da temperatura de transição nemática-isotrópica[81]. $\alpha = 2 \exp\left(-\left(r_0 \pi/d\right)^2\right)$ é o parâmetro relacionado ao comprimento da cadeia alquila das moléculas calamíticas, sendo r_0 o comprimento da parte rígida da molécula, d é o espaçamento entre as camadas esmétricas. W_0 é a intensidade

do ancoramento superficial, essa intensidade é de curto alcance, já que atinge apenas a primeira e a última camada do filme.

O campo externo, representando por E é aplicado perpendicularmente ao plano das camadas. $\epsilon_a^* = \epsilon_a/4\pi n_0$, sendo ϵ_a a anisotropia dielétrica do sistema e n_0 a densidade de partículas.

Figura 5.1: Esquema ilustrativo de um filme esmétrico livremente suspenso, com anisotropia negativa, sujeito a uma campo externo \vec{E} perpendicular ao plano das camadas.



Fonte: Autora, 2020.

Da mesma forma que Pereira e colaboradores [67], nós utilizamos o modelo de McMillan-Mirantsev para descrever os parâmetros s_i e σ_i . Dessa forma, esses parâmetros devem satisfazer, respectivamente, as seguintes equações autoconsistentes:

$$s_i = \left\langle \frac{3}{2} \cos \theta_i - \frac{1}{2} \right\rangle_i \quad (5.6)$$

e

$$\sigma_i = \left\langle \left(\frac{3}{2} \cos \theta_i - \frac{1}{2} \right) \cos \left(\frac{2\pi z_i}{d} \right) \right\rangle_i \quad (5.7)$$

Aqui a média termodinâmica foi feita a partir da função de distribuição de uma única partícula na i -ésima camada esmétrica, dada por

$$f_i(z_i, \theta_i) \propto \alpha \exp[-V_i/K_B T] \quad (5.8)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. As relações autoconsistentes

5.6 e 5.7 devem minimizar a energia livre de Helmholtz.

Aqui consideramos apenas o limite de valores do parâmetro geométrico α que corresponde à transição de fase de primeira ordem esmético-nemático ($SmA - N$). A seguir, apresentamos os principais resultados obtidos nesse trabalho.

5.2 Resultados

Em nosso trabalho, estudamos um filme inicialmente de $N = 25$ camadas com $W_0 = 2,5V_0$ que caracteriza um regime de forte ancoramento superficial. Num primeiro momento, mostramos os resultados da teoria microscópica, onde variamos alguns parâmetros e fixamos outros. Num segundo momento, nós fizemos um estudo da flutuação térmica desses filmes esméticos livremente suspensos.

Para a análise microscópica, inicialmente investigamos a energia livre em função do índice de camadas para valores fixos de campo externo e diferentes valores do parâmetro α . Em seguida, realizamos um estudo sobre os efeitos do campo externo nessa transição e também analisamos os perfis dos parâmetros de ordem na presença do campo externo.

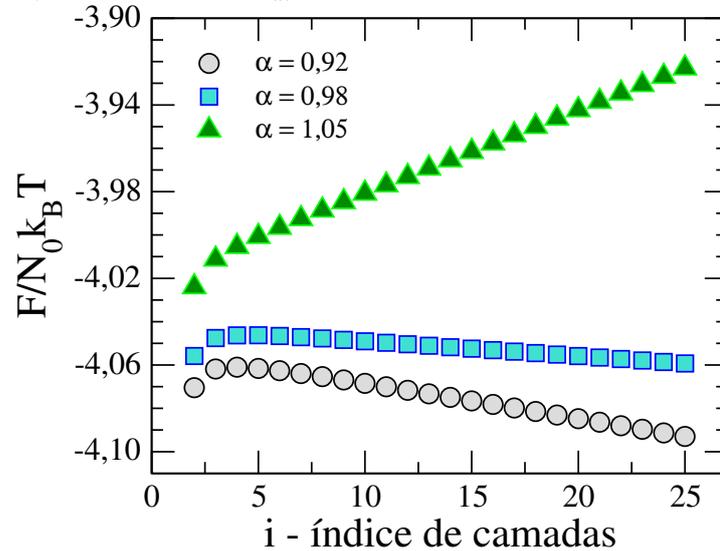
Na análise da flutuação térmica, estudamos como as constantes elásticas do filme esmético livremente suspensos se comportam ao serem expostos a um campo externo.

5.2.1 Teoria Microscópica

Inicialmente, analisamos a energia livre em função do índice de camadas, para três valores representativos de α de um filme esmético livremente suspenso com $N = 25$ camadas, a campo nulo $\sqrt{|\epsilon_a^*|/V_0}E = 0,00$, submetido a um regime de forte ancoramento superficial $W_0 = 2,5V_0$ (ver figura 5.2). Também foi considerada uma temperatura fixa de $T = 0,21380V_0/K_B$. Vale salientar que aqui consideramos a anisotropia dielétrica negativa. Nesse caso, o mínimo de energia ocorre quando o vetor diretor e o campo externo são ortogonais, ou seja, as moléculas tendem a se alinhar na direção perpendicular ao campo.

De acordo com a figura 5.2, é possível observar que para $\alpha = 1.05$ (triângulos verdes) há a possibilidade de surgir uma transição por redução de camadas mesmo na ausência de campo externo, haja visto que filmes mais finos possuem energia livre menor e, portanto, são mais estáveis. É importante destacar que esse valor do parâmetro α corresponde a uma região do diagrama de fase onde a transição de primeira $Sma - Iso$ é prevista. Nessa

Figura 5.2: Energia livre em função do índice de camadas para um filme esmético livremente suspenso de $N = 25$ camadas, para diferentes valores do parâmetro α , com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento), a um campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ a uma temperatura $T = 0,21380V_0/K_B$.



Fonte: Autora, 2020.

região, a possibilidade de transição por redução de camadas, mesmo na ausência de campo externo, já era prevista em estudo anteriores.

Por outro lado, para valores menores do parâmetro $\alpha = 0,92$ (círculos cinzas) e $\alpha = 0,98$ (quadrados azuis), a energia livre está aumentando à medida que o número de camadas do filme está sendo reduzido. Isso, significa que não há uma configuração onde filmes mais finos sejam mais estáveis, logo não há a possibilidade de transição por redução de camadas, a campo nulo, nesse regime de parâmetro α . É bom recordar que esse regime de α corresponde a transição $SmA - N$ do diagrama de McMillan.

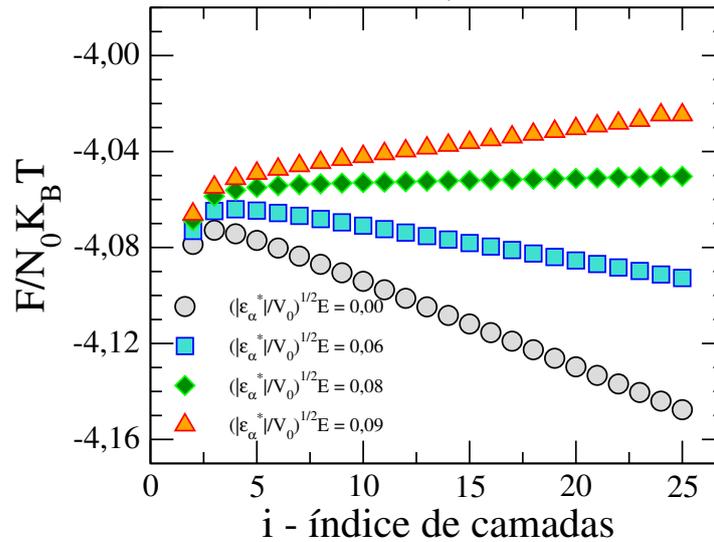
Na figura 5.3, analisamos a dependência da energia livre com o índice de camadas de uma filme, com $N = 25$, para um valor representativo do parâmetro geométrico $\alpha = 0,92$, que corresponde a uma transição $SmA - N$. Aqui consideramos diferentes valores do campo externo e $T = 0,21380V_0/K_B$ e um regime de forte ancoramento superficial.

Novamente, a curva para campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ (círculos cinzas) e muito baixo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,06$ (quadrados azuis), a energia livre aumenta conforme a espessura do filme diminui, demonstrando que não existe um filme mais fino que seja estável. Ou seja, não há possibilidade de transição por redução de camadas nesse regime de α , a campos muito baixos.

Contudo, para valores de campo externos ligeiramente maiores, $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,08$

(losangos verdes) e $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$ (triângulos vermelhos), a energia aumenta com a espessura do filme. Isso mostra que filmes com espessura menor do que $N = 25$ camadas podem ser mais estáveis e, portanto, há a possibilidade de uma redução gradual do número de camadas do filme com a aplicação de um campo externo um pouco maior.

Figura 5.3: Energia livre em função do índice de camadas do filme de $N = 25$ camadas, com um parâmetro $\alpha = 0,92$, com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento) a diferentes valores de campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E$, e uma temperatura $T = 0,21380V_0/K_B$ fixa.



Fonte: Autora, 2020.

Na figura 5.4, temos os perfis dos parâmetros de ordem nemático s_i e esmético σ_i , respectivamente. Nesses perfis, as linhas sólidas (preta) representam valores de temperatura menores do que a temperatura de transição e as linhas tracejadas (vermelhas) representam valores de temperatura iguais a temperatura de transição da amostra.

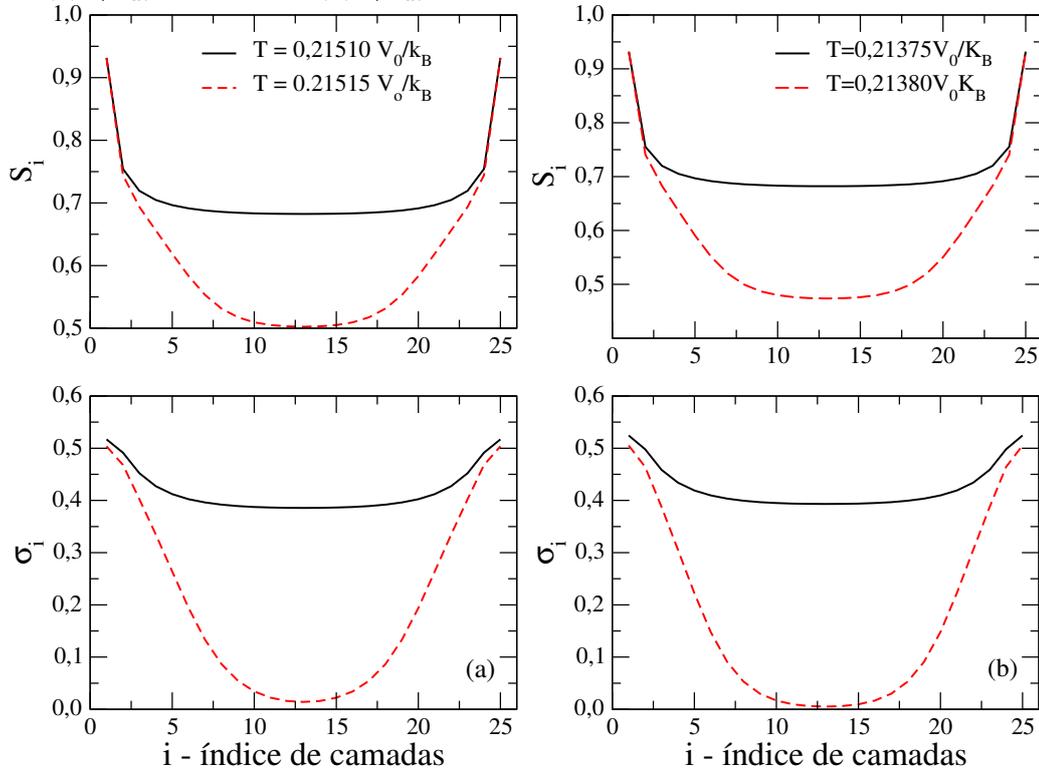
Foi considerado um filme de $N = 25$ camadas, com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial) e o parâmetro $\alpha = 0,92$, que representa a região de interesse do diagrama de fase de McMillan, ou seja, a região próxima à transição $SmA - N$. Além disso, consideramos dois valores representativos do campo externo: primeira coluna (ver figura 5.4 (a)) temos um campo nulo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ e na segunda coluna (figura 5.4(b)) temos um campo externo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$. Observe que ambos os perfis possuem concavidades positivas, indicando que o filme é mais ordenado nas camadas superficiais do filme.

Na figura 5.4(a), os parâmetros de ordem nemático s_i e esmético σ_i são finitos no centro do filme, o que define uma ordem esmética. Note ainda que o parâmetro esmético σ vai praticamente a zero, mas não se anula nas camadas centrais do filme. Isso indica que alguma ordem esmética permanece estável, ou seja, não há derretimento das camadas

centrais. Tal verificação está condizente com os gráficos anteriores. De fato, na ausência de campo externo, a transição por redução de camadas não ocorre mesmo quando na temperatura de transição da amostra. Foi observado ainda que, para temperaturas maiores, o filme estoura!

Já para a figura 5.4(b), em que o filme foi submetido a um campo externo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$, observamos que o parâmetro de ordem nemático s , permanece estável e finito no centro do filme nos dois regimes de temperatura, indicando assim a ordem nemática. No entanto, quando analisamos o parâmetro de ordem esmético σ , notamos que, para temperatura mais elevada, esse parâmetro vai a zero no centro do filme, o que demonstra que a camada central do filme derreteu. Note ainda que para valores de campo não nulo, a temperatura onde isso ocorre é menor do que no caso de campo nulo.

Figura 5.4: Perfis dos parâmetros de ordem nemático(s_i) e esmético (σ_i) para $\alpha = 0,92$ e $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial). Além disso, consideramos diferentes valores de campo. A linha sólida representa valores da temperatura abaixo da temperatura de transição e linha tracejada representa valores da temperatura iguais ao da temperatura de transição da amostra. (a) $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ (b) $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$.



Fonte: Autora, 2020.

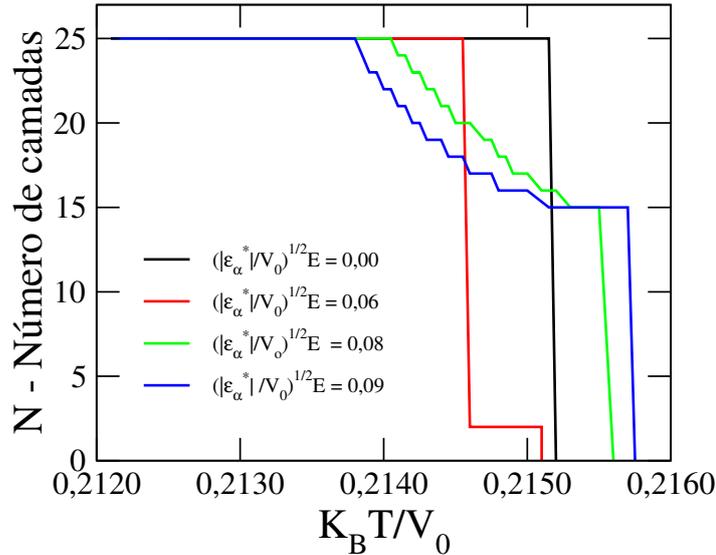
Após termos estudado como o campo externo influencia os parâmetros de ordem nemático(s_i) e esmético (σ_i), fizemos uma análise da dependência do número de camadas do filme esmético em função da temperatura. Isso também permite verificar se o que está

ocorrendo é o derretimento das camadas centrais do filme e, portanto, uma transição por redução de camadas, ou se o filme estava estourando.

Dito isso, investigamos como um filme esmético se comporta conforme é um campo externo é aplicado. Na figura 5.5, temos a dependência do índice ou número de camadas em função da temperatura para os mesmos valores representativos do campo externo e do parâmetro $\alpha = 0.92$ da figura anterior.

Observe que para $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,00$ (linha preta) ou campos muito pequenos $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,06$ (linha vermelha), existe uma temperatura onde há uma redução abrupta do número de camadas. Por exemplo, para o campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,06$ (linha vermelha) essa temperatura é $T = 0,2146V_0/K_B$. Isso significa que o filme não é mais estável acima dessa temperatura, isto é, ele estoura.

Figura 5.5: Dependência do número de camadas em função da temperatura. Temos um filme esmético com $N = 25$ camadas, $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial) e $\alpha = 0,92$, com diferentes valores de campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E$.

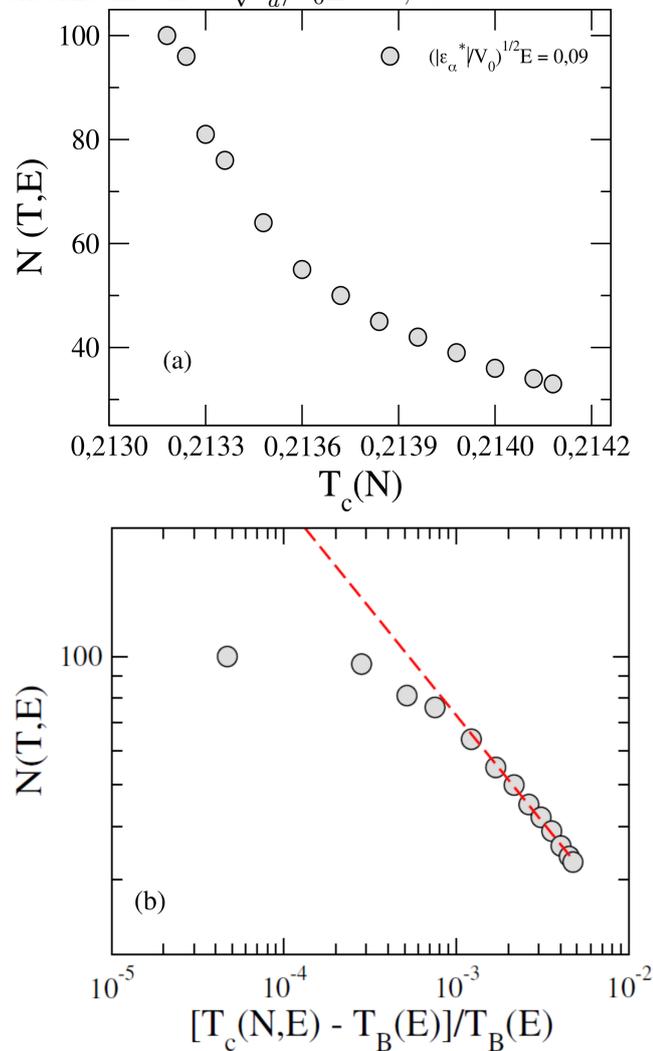


Fonte: Autora, 2020.

Por outro lado, para valores ligeiramente maiores do campo externo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,08$ (linha verde) e $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$ (linha azul), existe uma região onde, ao aumentar a temperatura, há uma redução gradual no número de camadas do filme. Essa redução ocorre até o filme se romper numa temperatura definida, que para o campo externo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,08$ (linha verde) ocorre em $T = 0,2154V_0/K_B$ e para o campo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$ (linha azul) ocorre por volta de $T = 0,2157V_0/K_B$. Dessa forma, o campo externo pode induzir uma transição por redução de camadas, ou seja, ao aumentar o campo há um derretimento

das camadas centrais e o filme se estabiliza numa espessura menor.

Figura 5.6: Perfil do número de camadas em função a temperatura de transição do filme de $N = 100$ camadas, com $W_0 = 2,5V_0$ regime de forte ancoramento superficial, com o parâmetro $\alpha = 0,92$ e um campo externo induzido $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$.



Fonte: Autora, 2020.

A figura 5.6, exibe a dependência do número de camadas com a temperatura para um filme bem espesso, com $N = 100$ camadas. Novamente, consideramos regime de forte ancoramento superficial $W_0 = 2,5V_0$, com o mesmo valor do parâmetro geométrico das figuras anteriores ($\alpha = 0,92$). Além disso, consideramos um campo externo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E = 0,09$.

Como podemos notar, há uma redução gradativa na espessura do filme, induzida pela temperatura quando o filme está sujeito a uma campo externo não nulo. A figura 5.6 (b) mostra que essa redução parece seguir uma lei de potência a medida que o filme se torna mesmo espesso.

Essa dependência da espessura com o campo externo é de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos óticos baseados em filmes esméticos livremente suspensos.

Normalmente, para o processo de fabricação do filme esmético livremente suspenso, não há como controlar o número de camadas. Entretanto, pesquisas recentes vêm tentando desenvolver técnicas que possibilitem controlar a espessura desses filmes a partir do campo elétrico aplicado.

5.2.2 Flutuação térmica

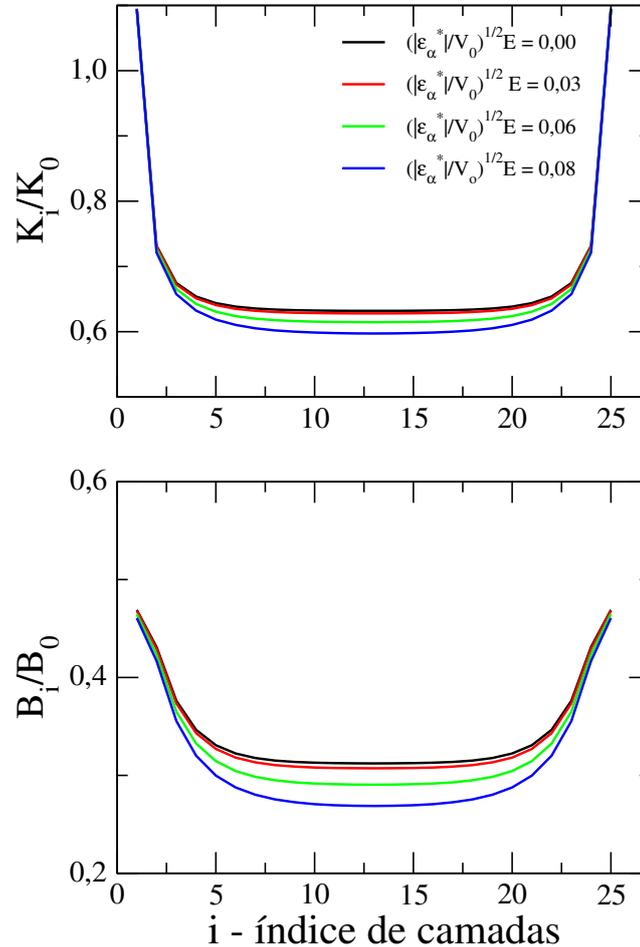
O estudo das flutuações térmicas na ordem esmética é de grande importância para a compreensão de como as propriedades hidrodinâmicas de filmes esméticos são afetadas durante as transições de fase envolvendo a fase esmética-A. No que diz respeito ao fenômeno de transição por redução de camadas, vários trabalhos experimentais verificaram que há formação de defeitos na ordem esmética, conhecidos como deslocamentos, durante a redução de camadas [37, 38]. A formação de tais defeitos foi atribuída ao aumento das flutuações térmicas na ordem esmética, nas vizinhanças de cada transição por redução de camada.

Foi comprovado que alguns fenômenos, tais como transição por redução de camadas e o surgimento de forças de longo alcance, estão associados à natureza das flutuações térmicas na ordem esmética[75]

A amplitude média das flutuações térmicas da *iésima* camada de um filme livremente suspenso é obtida a partir da integração direta da equação 4.46 utilizando as expressões de 4.47 a 4.51 que constituem um método analítico para obter os elementos diagonais da matriz inversa de M . Num primeiro momento, iremos analisar o perfil das constantes elásticas do filme esmético, e logo em seguida mostraremos o perfil da flutuação térmica na fase esmética em função ao índice de camadas, para um filme de para um filme de $N = 25$ camadas com ancoramento superficial forte e diferentes valores de campo.

Na figura 5.7, temos o perfil de flutuações térmicas das constantes elásticas de um filme esmético de $N = 25$ camadas sob condições de contorno simétricas, ou seja, $\gamma_1 = \gamma_N = \gamma$, com forte ancoramento superficial e um parâmetro $\alpha = 0,92$ a uma temperatura fixa de $T = 0,2138V_0/K_B$ e valores distintos de campo externo. Dado os valores típicos das constantes elásticas $K_0 = 1,6 \times 10^{-6} \text{dyn/cm}^2$ e $B_0 = 6,5 \times 10^7 \text{dyn/cm}^2$, constante de ondulação e compressão, respectivamente, com uma tensão superficial característica $\gamma_c = \sqrt{K_0 B_0} = 10,1 \text{dyn/cm}$.

Figura 5.7: Perfil das constantes elásticas em função ao índice de camadas de um filme esmético de $N = 25$ camadas, com $W_0 = 2,5V_0$ (regime de forte ancoramento superficial), um parâmetro $\alpha = 0,92$ para diferentes valores de campo. Sendo $K_0 = 1,6 \times 10^{-6} \text{dym/cm}^2$ e $B_0 = 6,5 \times 10^7 \text{dyn/cm}^2$.



Fonte: Autora, 2020.

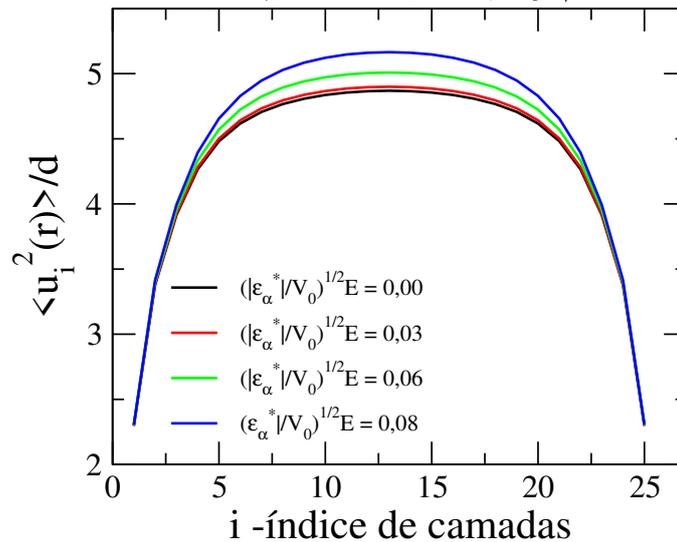
Observem que as camadas superficiais possuem uma resistência maior a ondulações, elas flutuam com menor amplitude, porém, as camadas centrais possuem menor resistência a ondulações, dessa forma acabam aumentando a amplitude da flutuação. Dito isso, temos que quando as camadas superficiais possuem uma resistência a ondulações, diferentemente das camadas centrais do filme, temos que o perfil possui uma concavidade positiva.

Considerando a constante de compressão, notamos um forte vínculo entre as camadas mais externas, resultando assim uma redução na amplitude das camadas mais centrais do filme esmético livremente suspenso. Assim, a existência de um forte ancoramento superficial é transmitido de forma mais eficaz para as camadas internas do filme.

Na figura 5.8 temos os resultados obtidos para a flutuação média na ordem esmética em função ao índice de camadas do filme para vários campos e a mesma tensão superficial.

Podemos notar que a flutuação média na ordem esmética, possui uma dependência com a espessura do filme, passando por um máximo numa dada espessura característica. A superposição entre a ordem superficial imposta pela tensão superficial e a ordem imposta pelo campo externo resulta na existência de uma espessura característica do filme. Assim, acima dessa espessura característica o ordenamento é induzido pelo campo externo, mas para espessuras menores do que a espessura característica, quem dita o ordenamento é a tensão superficial. Portanto, a espessura característica depende tanto do campo externo induzido como da tensão superficial.

Figura 5.8: Perfil da flutuação esmética em função o índice de camadas, para um filme de $N = 25$ camadas e diferentes valores de campo, as constantes elásticas são iguais para todas as camadas, com valores típicos de $K_0 = 1,6 \times 10^{-6} \text{ dyn/cm}^2$ e $B_0 = 6,5 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$, para os quais a tensão superficial característica $\gamma_c = \sqrt{K_0 B_0} = 10,1 \text{ dyn/cm}$.



Fonte: Autora, 2020.

Portanto, os resultados obtidos mostram que conforme aumentamos o campo externo, a flutuação esmética nas camadas centrais do filme é maior do que nas camadas superfícies, caracterizando uma tensão superficial γ maior que a tensão superficial característica γ_c . Dito isso, a amplitude média das flutuações cresce a medida que o campo externo aumenta. Então, em regime de forte ancoramento superficial ($\gamma > \gamma_c$) o perfil das flutuações na ordem esmética possui uma concavidade negativa.

Observe que as superfícies flutuam menos que as camadas internas, logo temos que a tensão superficial é maior que a tensão superficial característica, assim, com essas condições de contorno, os filmes esméticos livremente suspensos constituem um sistema diferente, onde a superfície é mais organizada do que o centro do filme.

6

Considerações Finais e Perspectivas

Neste trabalho propomos investigar alguns fenômenos relacionados a filmes esméticos livremente suspensos. Esses filmes podem ser definidos como camadas líquidas bidimensionais, que tendem a manter um espaçamento bem definido, envoltas a uma interface filme/gás. Eles são denominados livremente suspensos devido a falta de substratos sólidos.

Vários fenômenos não usuais podem ser vistos em filmes esméticos livremente suspensos, a depender do tipo de ancoramento superficial a que esse sistema for submetido. Em particular, a transição por redução de camadas, que consiste na redução gradual da espessura do filme quando sujeito a uma variação de temperatura ou na presença de um campo externo. Tais são ideias para estudar efeitos de baixa dimensionalidade, efeitos de superfície, estudos envolvendo transição de fase, entre outros.

Em nosso trabalho estudamos como os efeitos de superfície e a presença de campo externo modificam as propriedades dos filmes esméticos. Aqui estávamos particularmente interessados em investigar a transição por redução de camadas num regime do parâmetro α que corresponde à vizinhança da transição $SmA - N$. Para isso, utilizamos o Modelo de McMillan-Mirantsev para ordem esmética, tomando o cuidado de resolver as relações autoconsistentes que definem os parâmetros de ordem nemático s e esmético σ que minimizasse a energia livre de Helmholtz. Além disso, ao longo do texto, foi mostrado todo o formalismo matemático para os estudos das flutuações térmicas na ordem esmética.

Em primeiro momento mostramos resultados da teoria microscópica para filmes esméticos de $N = 25$ camadas, com forte regime de ancoramento $W_0 = 2,5V_0$, onde mostramos que o parâmetro α influencia como a energia livre do filme se comporta para um campo nulo. Pudemos observar que, para um $\alpha = 0,92$, a curva de energia livre mostra um

fenômeno não usual, onde a energia aumenta conforme a espessura do filme diminui, provando que não existe um filme estável com um número menor de camadas. Contudo, quando aumentamos o parâmetro para $\alpha > 1,05$, regime próximo à transição $SmA - Iso$, observamos a energia livre decrescer com a espessura do filme, mostrando que existe um filme com menor valor de energia e, portanto, mais estável com um número menos de camadas. Esse último resultado já era previsto na literatura.

Com isso, mostramos que, no regime do parâmetro α que corresponde as proximidades da transição $SmA - N$, a campo nulo não há a possibilidade de uma redução gradual na espessura do filme esmético livremente suspenso, logo a transição por redução de camadas não foi prevista.

Em seguida, submetemos o filme esmético de $N = 25$ camadas, com forte regime de ancoramento $W_0 = 2,5V_0$, com o parâmetro $\alpha = 0,92$ (região na vizinhança da transição $SmA - N$), a campos externos diferentes. Nesse caso, notou-se que a energia livre para campo externo $\sqrt{\epsilon_a^*/V_0}E > 0$ diminui a medida que a espessura do filme diminui, mostrando que é possível existir um filme esmético menos espesso e mais estável do que o filme inicial. Com esse resultado, pudemos concluir que nesse regime de interesse do parâmetro α , a presença de um campo externo pode favorecer a transição por redução de camadas.

Mostramos também, como os perfis dos parâmetros de ordem orientacional nemático e esmético se comportam com a ausência e a presença de campo. Além disso, fizemos o estudo da dependência do número de camadas com a temperatura, mostrando que pode ocorrer uma transição por redução de camada, mesmo abaixo da temperatura de transição da amostra. A literatura mostra que o mecanismo mais provável para essa redução gradativa se deve ao fato de que, após derreter, o material oriundo das camadas centrais são expelidos para o menisco, formando um filme esmético mais fino que permanece estável até se atingir uma nova temperatura, suficientemente alta, capaz de promover um novo derretimento.

Em resumo, foi mostrado que uma transição por redução de camadas pode ser induzida por um campo externo em um filme esmético sob forte regime de ancoramento superficial, mesmo a temperatura abaixo da transição. A reorientação induzida pelo campo no alinhamento molecular é acompanhada pelo derretimento das camadas do filme, levando a transição por redução de camadas. Entretanto, a lei de potência prevista na literatura, para a transição por redução de camadas, precisa ser melhor avaliada para filmes de outras espessuras.

Observamos ainda que o perfil das flutuações térmicas possui uma concavidade negativa, mesmo na presença de campos externos, mostrando assim que a tensão superficial é maior que a tensão superficial característica do filme. Nessa análise, estudamos as flutuações das constantes elásticas K_0 e B_0 , com a presença de campo. Percebemos que nas camadas mais externas existe uma resistência maior a flutuações, fazendo com que a tensão superficial aja mais diretamente nas camadas mais internas do filme.

Assim, esperamos que o presente trabalho tenha contribuído para o melhor entendimento das transições de fase em filmes esméticos, especialmente numa região de parâmetro α que ainda não havia sido explorada, à vizinhança da transição $SmA - N$ (esmética A-nemática). Por outro lado, como perspectivas de trabalhos futuros, esperamos conseguir realizar a parte experimental da investigação do efeito de um campo externo na transição por redução de camadas em filmes esméticos livremente suspensos, bem como o efeito a adição de corantes nesses filmes. Esse trabalho, apesar de já ter sido iniciado no laboratório do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros - GLAP da UFAL, ainda está em fase bem inicial.

Referências Bibliográficas

- [1] De Gennes, P. G. and Prost, J. The Physics of Liquid Crystals. Oxford Science Publications, 2aedition, (1993).
- [2] Reinitzer, F. Monatsh. Chem. 9, 421 (1888).
- [3] Reinitzer, F. Liquid Crystals 5, 7 (1989).
- [4] Lehmann, O. Z. Phys. Chem 4, 462 (1889).
- [5] Vorlander, D. Z. Phys. Chem. 105 , 211 (1923).
- [6] Friedel, G. Ann. Physique 18, 273 (1922).
- [7] Oseen, C. W. Arkiv För Matematik, Astronomi Och Fysik 19A, 1 (1925).
- [8] Oseen, C. W. Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933).
- [9] Frank, F. C. Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958).
- [10] Maier, W. and Saupe, A. Z. Naturforsch. A 13, 564 (1958).
- [11] Maier, W. and Saupe, A. Z. Naturforsch. A 14, 882 (1959).
- [12] Maier, W. and Saupe, A. Z. Naturforsch A 15, 287 (1960)
- [13] Pankratz, S., Johnson, P. M., HoÅyst, R., and Huang, C. C. Physical Review E 60 , R2456 (1999).
- [14] Kawamoto, H. Proceedings of the IEEE 90(4) (2002).
- [15] Signh,S. Liquid Crystal Fundamentals(WSP)(2002).

- [16] Pereira, Maria Socorro Seixas. Transições de fase e efeitos da adição de nanopartículas em sistemas líquido-cristalinos / Maria Socorro Seixas Pereira, 2011.222 f.: il. tabs., grafs. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada)-Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2011.
- [17] R. Repnik, L. Mathelitsch, M. Svetec and S Kralj. Eur. J. Phys., 24, 481 (2003).
- [18] S. Chandrasekhar. Liquid Crystals. 1. ed. Cambridge, UK: Cambridge University-Press, 1980.
- [19] Brown, Glenn H. Structure, properties, and some applications of liquid crystals, Journal of the Optical Society of America, volume 63, numero 13, dezembro de 1973.
- [20] Dunmur, D. A.; Fukuda, A. and Luckhurst, G. R. Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics. INSPEC and IEE, London, 2001.
- [21] O'Neill, Mary and Kelly, Stephen M. Liquid Crystals for Charge Transport, Luminescence, and Photonics. Adv. Mater. 2003, 15, No. 14, July 17.
- [22] Witkiewicz, Zygyrd. Application of liquid crystals in chromatography . Journal of Chromatography, 466 (1989) 37-87 Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-Printed in The Netherlands.
- [23] G. Friedel, Ann. Phys. 18, 273 (1922).
- [24] Silva, Lidiane Maria Omena da. Efeitos da adição de fulereno nas propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas do cristal líquido esméticos / Lidiane Maria Omena da Silva. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas – Maceió, 2014.
- [25] Tondiglia, V. P. ; Natarajan, L. V. ; Sutherland, R. L.; Bunning, T. J; Adams, W. W. .Volume holographic image storage and electro-optical readout in a polymer-dispersed liquid-crystal film. June 1, 1995 / Vol. 20, No. 11 / OPTICS LETTERS
- [26] Kahn, Frederic J. ir-laser-addressed thermo-optic smectic liquid-crystal storage displays, Appl. Phys. Lett. 22, 111 (1973).

- [27] Lagerwall, Jan P.F. ; Scalia , Giusy ; A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology; Current Applied Physics 12 (2012) 1387 e 1412.
- [28] Jeu, Wim H. de; Ostrovskii, Boris I.; Shalaginov, Arcadi N. Structure and fluctuations of smectic membranes. Reviews of modern physics, volume 75, january 2003.
- [29] Garland, C. W. and Nounesis, G. Physical Review E 49 , 2964 (1994).
- [30] Garland, C. W., Nounesis, G., Young, M. J., and Birgeneau, R. J. (1993). Physical Review E 47 , 1918.
- [31] Nounesis, G., Blum, K. I., Young, M. J., Garland, C. W., and Birgeneau, R. J. Physical Review E 47 , 1910 (1993).
- [32] Tsvetkov , V.. Acta Physicochim, 16:132, 1942.
- [33] Oliveira, Italo Marcos Nunes de. Efeitos de superfície nas propriedades térmicas e dinâmicas de filmes de cristais líquidos esmétricos / Italo Marcos Nunes de Oliveira- Tese de Doutorado, Universidade Federal de Alagoas, 2007.
- [34] Kerson Huang, Statistical Mechanics, John Wiley e Sons, 1987.
- [35] L.E. Reichl. A Modern Course in Statistical Physics, John Wiley e Sons, 1998.
- [36] R. Holyst, D. J. Tweet e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. 65, 2153 (1990).
- [37] R. Holyst, Phys. Rev. E 44, 2153 (1991).
- [38] R. Holyst, D. J. Tweet e L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. 65, 2153 (1990).
- [39] L. V. Mirantsev, Phys. Solid State 41, 1729 (1999).
- [40] L. V. Mirantsev, Phys. Rev. E 62, 647 (2000).
- [41] L. V. Mirantsev, Liq. Cryst. 20, 417 (1996).
- [42] L. V. Mirantsev, Phys. Lett. A 205 412 (1995).
- [43] E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord, W. H. de Jeu, Physica B 248, 191 (1998).

- [44] E. A. L. Mol, J. D. Shindler, A. N. Shalaginov e W. H. de Jeu, Phys. Rev. E 54, 536 (1996).
- [45] A. Fera, B. I. Ostrovskii, D. Sentenac, I. Samoilenko e W. H. de Jeu, Phys. rev. E60, R5033 (1999).
- [46] A. Fera, I. P. Dolbnya, R. Opitz, B. I. Ostrovskii e W. H. de Jeu, Phys. rev. E 60, 020601 (2001).
- [47] Jakli, Antal. Saupe, Alfred. One- and two-dimensional fluids : physical properties of smectic, lamellar, and columnar liquid crystals (2006).
- [48] S. Chandrasekhar, Liquid Crystals, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1992
- [49] P. Mach, C. C. Huang, T. Stoebe, E. D. Wedell, T. Nguyen, W. H. de Jeu, F. Guittard, J. Naciri, R. Shashidhar, N. Clark, I. M. Jiang, F. J. Kao, H. Liu e H. Nohira, Langmuir 14, 4330 (1998).
- [50] H. E. Stanley, Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford Univ. Press, Oxford, 1971.
- [51] J. March, Avanced Organic Chemistry, Reactions Mechanisms and Structure, Fourth Edition (Wiley -Interscience, New York, 1992).
- [52] B. I. Halperin, T. C. Lubensky, S. K. Ma, Phys. Rev. Lett. 32, 292 (1974).
- [53] D. J. Tweet, R. Holyst, B. D. Swanson, H. Stragier e L. B. Sorenson Phys. Rev.Lett. 65, 2157 (1990).
- [54] E. A. L. Mol, J. D. Shindler, A. N. Shalaginov e W. H. de Jeu, Phys. Rev. E 54, 536 (1996).
- [55] I. W. Stewart, Phys. Rev. E 58, 5926 (1998).
- [56] I. W. Stewart, Phys. Rev. E 60, 1888 (1999).
- [57] Barh, C. International Journal of Modern Physi s B 8 , 3051 (1994).
- [58] Stoebe, T., Ma h, P., and Huang, C. C. Physi al Review Letters 73 , 1384 (1994).
- [59] Geer, R., Stoebe, T., and Huang, C. C. Physi al Review E 48 , 408 (1993).

-
- [60] Demikhov, E. I., Pikin, S. A., and Pikina, E. S. *Physical Review E* 52 , 6250 (1995).
- [61] Kirsten Harth, Benjamin Schulz, Christian Bahr and Ralf Stannarius, *Soft Matter*, 2011, 7, 7103.
- [62] M. Selmi, ac J.-C. Loudet, P. V. Dolganov, T. Othman and P. Cluzeau, *Soft Matter*, 2017, 13, 364.
- [63] Young, C. Y., Pindak, R., Clark, N. A., and Meyer, R. B. 40 , 773 (1978).
- [64] P. Pieranski', L. Beliard, J.-Ph. Tournellec, X. Leoncini, C. Furtlehner, H. Dumoulin, E. Riou, B. Jouvin, J.-P. Fknerol, Ph. Palaric, J. Heuving, B. Cartier and I. Kraus. *Physica A* 194 (1993) 364-389.
- [65] Stoebe, T., Mach, P., and Huang, C. C. *Physical Review E* 49 , R3587 (1994)
- [66] Canabarro, A. A., de Oliveira, I. N., and Lyra, M. L. *Physical Review E* 77 , 011704 (2008).
- [67] Maria S. S. Pereira, Marcelo L. Lyra, and Italo N. de Oliveira, *Physical Review L* 103, 177801 (2009).
- [68] S. Singh, *Phys. Rep.* 324, 107 (2000).
- [69] A. Primak, M. Fisch e S. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* 88, 035701 (2002).
- [70] R. Mukhopadhyay, A. Yethiraj e J. Bechhoefer, *Phys. Rev. Lett.* 65, 4796 (1999).
- [71] I. Lelidis, *Phys. Rev. Lett.* 86, 1267 (2001).
- [72] Halperin, B. I., Lubensky, T. C., and Ma, S. K. *Physical Review Letters* 32 ,292(1974).
- [73] Oweimreen, C. A. *Journal of Physical Chemistry B* 105 , 8417 (2001).
- [74] McMillann, W.L. *Physical Review A* 4 , 1238 (1971).
- [75] A. Adjari, L. Peliti e J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1481 (1991).
- [76] E.B. Sirota, P.S. Pershan, L.B. Sorensen and J. Collet, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 2890.