

ABSTRACT

The orientational states of self-assembled system (membrane) are analyzed by means of a power series in the tilt angle near the homeotropic alignment. The system is formed by N rodlike molecules deposited on a isotropic substrate. The molecules interact among themselves by means of a Lennard-Jones potential, extended to long molecules, and with the substrate. From these interactions, the total energy of the uniform part is constructed in an exact manner, and then approximated by a power series in the tilt angle, leading to an approach similar to the Landau theory for continuous phase transitions. Even if simplified, the model is useful in the investigation of the phase transitions between orientational states using the surface molecular density as a control parameter. This approach permits us to investigate the role of the molecular chain length in the determination of the orientational states of the system. In this manner, it is possible to perform a preliminary comparison between the predictions of the model and a few available experimental results.

RESUMO

Os estados orientacionais de um sistema auto-montado (membrana) são analisados por meio de um desenvolvimento em série de potências do ângulo de inclinação nas vizinhanças do alinhamento homeotrópico. O sistema consiste de N moléculas na forma de bastões rígidos depositadas sobre um substrato isotrópico. As moléculas interagem entre si por meio do potencial de Lennard-Jones, estendido para o caso de moléculas longas, e também com o substrato. A partir dessas interações, a energia total da parte uniforme é construída de maneira exata e depois aproximada por uma série de potências, resultando numa abordagem semelhante à teoria de Landau para as transições contínuas. Embora simplificado, o modelo é útil para o estudo das transições entre os estados, usando como parâmetro de controle a densidade superficial de moléculas. Esse desenvolvimento também permite investigar o papel do comprimento da cadeia molecular na determinação dos estados orientacionais do sistema. Desse modo, é possível realizar uma comparação preliminar entre as predições do modelo e alguns poucos resultados experimentais disponíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço . . .

- A Deus Uno e Trino pelas suas manifestações e mistérios.
- Ao Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista pela sabedoria e pela orientação competente e dedicada.
Agradeço ainda disponibilidade irrestrita, a paciência nestes quase dois anos de trabalho, a valiosa amizade e conselhos. Ao Professor meus irrestritos agradecimentos e eterna admiração pela forma exigente, crítica e criativa de tratar o trabalho e as idéias.
- Ao pessoal do Departamento de Física, em especial à akiko, pela prestatividade e inestimável amizade.
- Aos amigos e amigas que tornaram minha vida mais alegre com a sua amizade: Keila, Yednak, Josiane, Zola, Roseli, Andressa, Elizandra, Ney, e os muitos que vivem em meu coração.
- Aos meus amados pais pelo incentivo e carinho. A eles meus eternos agradecimentos.
- As minhas queridas irmãs pelo inesgotável apoio e encorajamento.
- A CAPES que me concedeu uma bolsa durante a realização deste mestrado, fato este que muito contribuiu para viabilização desta tese. Portanto, deixo aqui expressos os agradecimentos.

Sumário

1	Introdução	6
2	Modelo para o Potencial de Interação	15
2.1	Introdução	15
2.2	Termo Atrativo do Potencial de Lennard-Jones	21
2.3	Termo Repulsivo do Potencial de Lennard-Jones	23
2.4	Considerações Adicionais ao Potencial de Lennard-Jones	25
3	Elementos da Teoria Elástica dos Cristais Líquidos e o Método Pseudo-Molecular	26
3.1	Características Fundamentais dos Cristais Líquidos	26
3.1.1	Cristais Líquidos Liotrópicos	27
3.1.2	Cristais Líquidos Termotrópicos	27
3.2	Elasticidade de Frank	28
3.2.1	O Parâmetro de Ordem Nemático	29
3.2.2	Densidade de energia elástica	30
3.3	Método Pseudo-Molecular	34
3.3.1	Equações Fundamentais	34
3.3.2	Nehring-Saupe: Um exemplo de aplicação do método pseudo-molecular	36
4	Descrição Elástica de um Sistema Auto-montado	43
4.1	Interação Intermolecular	43
4.1.1	Análise da Parte Não-Uniforme d Energia Intermolecular	46
4.2	Cálculo das Constantes Elásticas	48
4.2.1	Pequenas Flutuações em Torno do Estado Uniforme	53

5	Teoria de Landau para os Estados Orientacionais de um Sistema Auto-montado	57
5.1	Tratamento Intuitivo das idéias básicas da Teoria de Landau .	57
5.2	Parte Uniforme da Energia	65
5.3	Desenvolvimento em série nas proximidades da orientação homeotrópica	69
6	Conclusão	76
	Bibliografia	79

Capítulo 1

Introdução

A natureza está envolvida em um processo de nanofabricação há um longo tempo e o método usado por ela é o *self-assembly* (auto-montagem).

É um processo caracterizado por estruturas que se unem espontaneamente em uma ordem e uma configuração correta tal que este agregado é capaz de desempenhar a mesma operação sucessivamente. Os vírus são um exemplo que se encaixa perfeitamente nesta descrição.

Existem outros processos que parecem ser auto-montados em alguns aspectos. Na cristalização, por exemplo, pequenas moléculas aparecem juntas para formar um agregado ordenado translacionalmente. Contudo, não é considerada um verdadeiro sistema auto-montado, pois existem moléculas internas do cristal que no processo não desempenham função específica. Na verdade, em auto-montagem os vizinhos de cada molécula não são simplesmente moléculas similares, mas são moléculas com as quais é preciso desempenhar alguma função. A função normalmente é a de interação química ou de processos informativos em nível molecular e ambos requerem que as moléculas estejam intimamente conectadas com o meio. Então um agregado auto-montado é do tamanho molecular. A membrana celular biológica é um processo de auto-montagem, pois existe relação entre as moléculas que a compõem que desempenham funções específicas.

Neste trabalho, iremos explorar um exemplo de sistema auto-montado que são os filmes de monocamadas. Tais monofilmes lipídicos numa interface de água-ar vêm sendo estudados há mais de um século. Porém, foi na última década que se observou uma dramática evolução no conhecimento desses sistemas, tanto no que se refere à estrutura como também às transições de fase. Este avanço se deu em virtude do advento de novas técnicas experimentais e teóricas.

Neste capítulo introdutório, apresentaremos alguns conceitos relevantes

sobre os filmes de monocamadas (camada com uma molécula de espessura, na superfície de um sólido). Estas monocamadas são assim chamadas porque se formam espontaneamente quando se colocam determinadas moléculas em contato com um dado sólido, e porque as moléculas que as compõem também se organizam espontaneamente.

Tais moléculas orgânicas orientam-se na interface entre uma fase líquida e uma fase gasosa (ou entre duas fases líquidas) formando filmes de monocamada que são denominados Monocamadas de Langmuir (ML). Tal monocamada anfífilica em interface ar-água exibe uma rica variedade de fases ordenadas, e por este motivo torna-se um excelente modelo para o estudo dos mais complexos sistemas de membranas biológicas. São, desta forma, uma ferramenta ideal para o estudo de ordem e desordem em estruturas espaço-temporais em duas dimensões e um excelente modelo para o estudo de membranas biofísicas, uma vez que uma membrana biológica pode ser considerada como formada por duas monocamadas fracamente acopladas. Elas, ainda, podem ser usadas para estudar a química das reações biológicas em duas dimensões, entre outras aplicações [1, 2, 3, 4].

Como é bem conhecido experimentalmente, os ML são mais comumente formados numa superfície de água por moléculas, chamadas de lipídios ou anfífilicos, que consistem de duas partes: uma é hidrofílica (polar) denominada como “cabeça”, e o resto da molécula é hidrofóbica contendo uma ou mais cadeias alcalinas saturadas (“cauda”). Exemplos típicos são ácidos graxos, lipídios, álcoois e outros. Estes filmes podem existir em diferentes fases, desde a fase gasosa de baixa densidade e em diversas fases fluidas e fases sólidas. Até a fase líquido cristalina, que é rara em muitos materiais, é encontrada em muitas monocamadas lipídicas. Isto se deve ao fato de a fusão do sólido cristalino (fase ordenada) dentro de um líquido isotrópico (fase desordenada), em duas dimensões, tomar lugar através de uma fase intermediária, denominada *hexática* onde a ordem posicional é destruída mas a ordem de *quase longo alcance* persiste [5].

As monocamadas lipídicas, quando submetidas a baixas temperaturas e alta pressão, exibem uma ordem translacional de longo alcance. O grau de ordem orientacional das cadeias alcalinas pode ser analisado pelo grau de ordem rotacional, uma vez que os graus de liberdade de tal sistema residem na parte angular (θ, ϕ). Estes graus de liberdade permitem diferentes fases, dependendo da natureza da ordem orientacional (ou do líquido cristalino)[3].

As monocamadas se formam espontaneamente quando se colocam determinadas moléculas em contato com um dado sólido e, como mencionado acima, elas podem existir em diferentes fases desde a fase gasosa de baixa densidade e em diversas fases fluidas e fases sólidas. Cada molécula consiste de uma cauda hidrofóbica (geralmente uma ou duas cadeias de hidrocarbo-

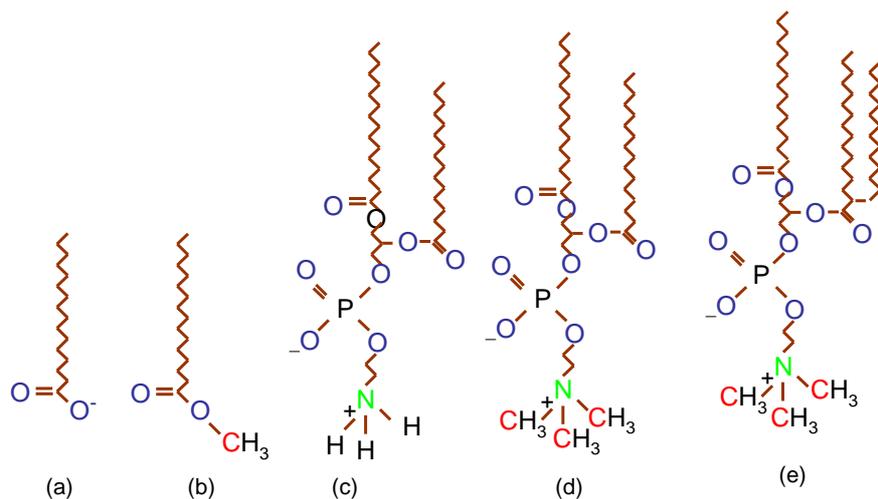


Figura 1.1: Algumas moléculas lipídicas que formam as monocamadas de Langmuir na superfície de água. (a) ácido graxo, (b) metil-éster graxo, (c)-(e) fofolipídios com um ramo alifático.

neto $(CH_2)_MCH_3$ que, por sua vez, não é solúvel em água) e uma cabeça de grupo hidrofílica imersa na água. A cabeça de grupo pode ser neutra [e.g. éster graxo Fig. [1.1(b)]] ou poder estar ionizada com um certo pH [e.g. ácido graxo Fig. [1.1(a)]]. Os anfifílicos mais frequentemente encontrados na natureza, que são os fosfolipídios [e.g. ácido graxo Fig. 1.1(c)-(e)], consistem de uma seqüência química de ácidos graxos acoplados. Cada molécula consiste de uma cauda hidrofóbica (geralmente cadeia de hidrocarboneto) e uma cabeça de grupo hidrofílica imersa na água.

A principal fonte de dados termodinâmicos sobre as monocamadas tem sido a isoterma pressão - área medida construída por meio de um simples experimento (cf. Fig. 1.2). A área da monocamada é variada correndo a barreira móvel sobre a superfície da água. A tensão de superfície é determinada suspendendo-se uma placa de um material que é completamente molhado pela água e medindo-se a força sobre ela. A pressão superficial Π é o análogo bidimensional de pressão hidrostática, e é a diferença entre a tensão superficial da água pura e a tensão superficial da monocamada coberta pela água. A Fig. 1.2 mostra uma isoterma generalizada de ácidos graxos

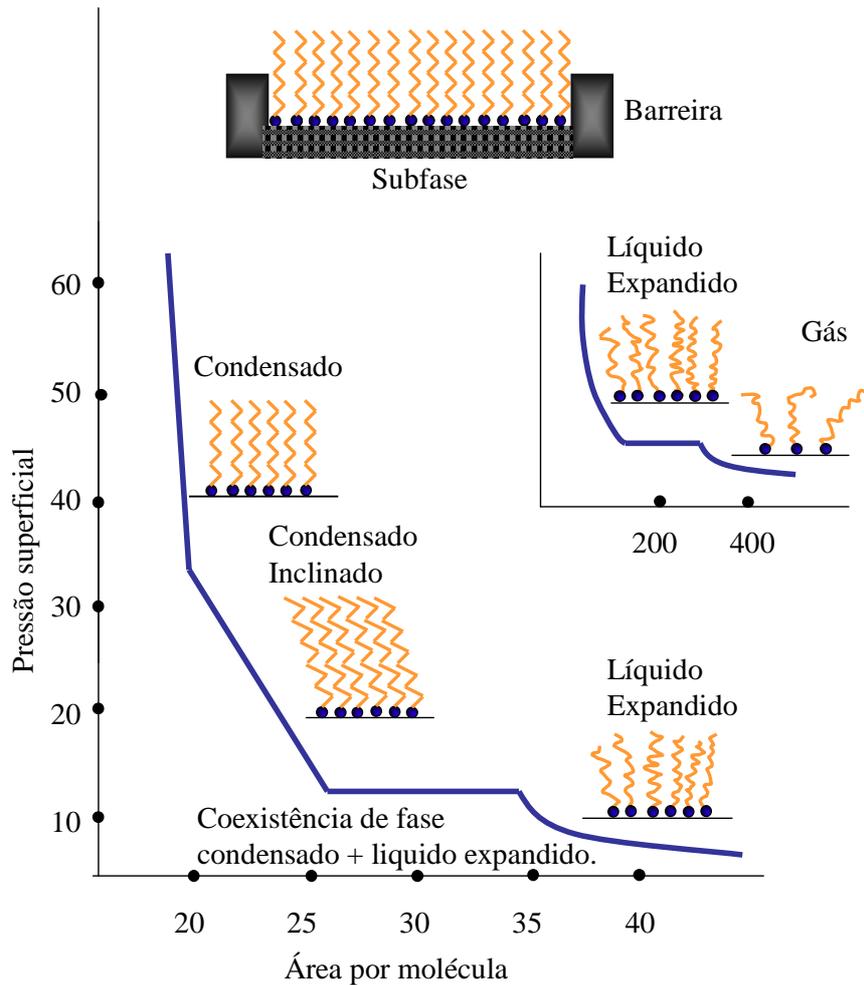


Figura 1.2: Diagrama esquemático de uma isoterma generalizada da monocamada de Langmuir.

(n alcalino). Com o decréscimo da área por molécula (aumenta a pressão superficial) atinge-se a chamada fase líquido expandida (denotada por L_1).

Contudo, a compressão da monocamada dá origem a uma transição de fase líquido expandida para a fase condensada. Esta transição é de primeira ordem e é indicada por um *platô*. As linhas de transição gás-líquido-expandido e líquido-expandido-condensado se fundem em baixas temperaturas, dando origem ao ponto triplo gás-líquido-expandido-condensado. Abaixo do ponto triplo, uma transição de primeira ordem da fase gás para a fase condensada toma lugar.

A diferença de entropia (por molécula) ΔS e a entalpia $\Delta Q = T\Delta S$ entre as duas fases co-existent em uma transição de primeira ordem é dada por

$$\Delta S = \frac{d\Pi_c}{dT} \Delta A, \quad (1.1)$$

onde $\Pi_c(T)$ é a pressão de transição. Extrapolando a entalpia de transição para $\Delta Q = 0$ encontramos uma temperatura crítica.

A monocamada sofre menos compressão no estado condensado do que no estado expandido. Na verdade, estes filmes possuem o mesmo grau de ordem translacional em ambas as regiões da isoterma, que pode ser, dependente da temperatura [3, 6, 7].

A temperatura da transição de fase depende do comprimento da cadeia de hidrocarboneto. Quanto maior a cadeia, mais altas são as temperaturas para que aconteça a transição. Assim, monocamadas formadas por moléculas que diferem apenas no comprimento da cadeia experimentam a mesma seqüência de transições de fase, mas em diferentes temperaturas [4, 8]. Para os filmes de monocamada o comprimento da cadeia depende da energia livre por molécula.

Com o advento de novas técnicas experimentais se tornou possível um amplo estudo dos ML.

A difração de raios X é uma técnica primária usada para estudar estruturas de filmes de monocamadas diretamente numa superfície de água. Uma ampla escolha de técnicas está disponível, mas infelizmente a estrutura da monocamada, em geral, se altera durante a transferência [9]. Embora os estudos estruturais da transferência destes filmes não possam ser diretamente empregados na análise da termodinâmica e das transições de fase estruturais em meio aquoso, eles são uma excelente fonte de informação que consideram possíveis pacotes de moléculas e estruturas dos monofilmes.

O primeiro estudo de filmes multicamadas realizado através de difração de elétron forneceu a evidência de uma estrutura de pacotes fechados onde cada molécula possuía seis vizinhos. Em 1990, descobriu-se que existe uma ordem hexagonal no sistema e a microscopia de força atômica providenciou imagens diretas desta estrutura [10].

Várias técnicas de espalhamento de raios X têm sido aplicadas para estudar monocamadas de Langmuir na superfície da água. Os resultados obtidos através desta técnica são de grande importância pois fornecem muitos dados. Diretamente obtém-se, por exemplo, a espessura do filme e por meio deste, o ângulo médio das moléculas é calculado.

Espalhamento de nêutron [11] e espalhamento de fótons têm também papel relevante no que se refere à investigação das propriedades das monocamadas em água. Por meio desta última técnica, se detectam as periodicidades das moléculas dadas pelas informações obtidas através do estudo do tamanho dos picos e da intensidade do espalhamento [12].

As estruturas e as transições de fase em monocamadas de Langmuir podem ser modeladas por meio de simulações computacionais de duas maneiras diferentes. O modelo no qual se incluem todos os átomos da molécula (ou grupos de CH_2 e CH_3 tratados como “átomos unidos”) e se tenta simular o correspondente sistema experimental. O modelo simplificado, em que se incluem somente alguns graus de liberdade selecionados da molécula e visam a imitar as características essenciais relatadas para estes graus de liberdade. No modelo simplificado, focam-se as características gerais do modelo empregado na simulação e analisam-se os resultados das simulações com referência ao conhecimento da simetria, estrutura e comportamento real das monocamadas de Langmuir.

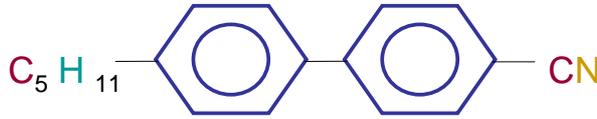
Em baixa temperatura as monocamadas são governados por densos pacotes de cadeia. Eles podem ser encontrados negligenciando-se os efeitos térmicos, bem como as interações da cabeça polar das molécula entre si e com a água [13, 14, 15]; obtém-se, desta forma, a energia de um cristal bidimensional de hidrocarboneto. Em decorrência, a energia pode ser encontrada como uma função de um dos parâmetros que caracterizam o pacote, enquanto os demais são mantidos fixos com valores determinados experimentalmente.

O modelo molecular inclui a interação de Lennard-Jones para pares de átomos bem como uma simples interação de sítios (pseudo-átomos) que pode ser sentido como resultado de uma média sobre o movimento dos hidrogênios [16] existentes nas monocamadas. O substrato não é modelado explicitamente, mas é trocado por um potencial suave.

Embora o estudo destes filmes já exista há mais de um século, o conhecimento ainda é rudimentar, e isto se deve ao fato de esses filmes apresentarem uma complexa estrutura química das moléculas lipídicas e ao acoplamento de todos os graus de liberdade por várias interações. Isso dificulta uma compreensão teórica das fases do ML e das transições entre elas.

De fato, modelar estes sistemas por simulação computacional se torna bem atrativo e tem sido feito com o uso do Método de Monte Carlo [17, 18]. Contudo, tenta-se construir modelos realísticos com a inclusão de todos os graus de liberdade de cada molécula lipídica, o que resulta num limitado sucesso, devido ao conhecimento incompleto do potencial intermolecular e ao fato de que somente um pequeno número de moléculas pode ser usado nas simulações. Com efeito, para ter resultados razoáveis, ao simular um fenômeno cooperativo, é geralmente preciso tomar um grande número de moléculas.

Uma outra maneira de se investigar o comportamento orientacional desses filmes considera modelos moleculares em sistemas mais simples, com um reduzido número de graus de liberdade. Um modelo desse tipo foi recentemente proposto e suas principais características foram investigadas por



5CB *p-n pentyl-p'-cyanobiphenyl* (PCB).

Figura 1.3: Fórmula química do 5CB

métodos numéricos mais simples [19]. Trata-se do modelo de uma membrana formada por N moléculas na forma de bastão, sem graus de liberdade internos, que interagem entre si e com um substrato isotrópico sobre o qual estão depositadas. As possíveis orientações coletivas desse sistema – especificadas pelo ângulo de *tilt* ou inclinação – são investigadas em função da densidade superficial, que é, assim, usada como um parâmetro de controle. Com esse parâmetro de controle foi possível estabelecer a existência de uma densidade molecular crítica, separando fases orientadas homeotropicamente (i.e., com o eixo longo molecular orientado perpendicularmente ao substrato) de fases com orientação inclinada. Essas mudanças de orientação dependem da importância da energia de interação com a superfície relativamente ao termo de interação intermolecular.

Nessa mesma direção, recentemente, uma transição de ancoramento planar para homeotrópico foi observada experimentalmente fazendo-se variar o comprimento molecular em um sistema líquido-cristalino formado pelos membros da série homóloga nCB ($n = 5-9$) [20]. O aumento do número n implica aumento do comprimento da cadeia *alkyl*. Subseqüentemente, o estudo reportado em [20] foi estendido aos sistemas com cadeias ainda mais longas e também a sistemas na fase esméctica [21], revelando que a dependência da orientação molecular com o comprimento da cadeia é bastante acentuada. Misturas de $8CB$ com $10CB$ mostraram a existência de uma transição fortemente dependente do comprimento molecular. De fato, com o aumento de n , o ancoramento planar decresce em intensidade, podendo até mesmo mudar de sinal, e o ancoramento superficial se torna fracamente homeotrópico, aparentemente tendendo a uma saturação para um certo valor (ótimo) de n .

A Fig. 1.3 exhibe a estrutura do mais famoso dos membros da série homóloga nCB , o 5CB (*penthyl-cyanobiphenyl*). O principal objetivo deste trabalho é o de investigar o papel do comprimento da cadeia molecular nos estados orientacionais do sistema de moléculas descrito na Ref. [19], tentando uma comparação preliminar entre as predições do modelo e alguns resul-

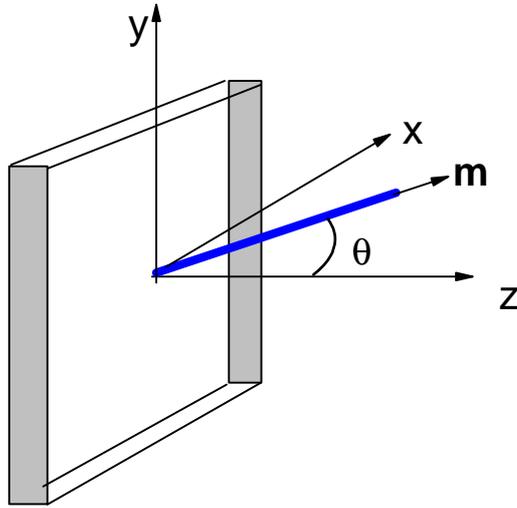


Figura 1.4: Desenho ilustrativo da orientação de uma única molécula relativamente ao substrato, escolhido como paralelo ao plano $x - y$. A orientação homeotrópica uniforme corresponde a $\theta = 0$.

tados experimentais – como os brevemente descritos acima. O ponto de partida é a consideração de uma interação intermolecular na forma da interação de Lennard-Jones, estendida para o caso de moléculas longas (i.e., não-puntiformes, como usualmente é feito) e levando em conta a interação dessas moléculas com um substrato-isotrópico. Contudo, ao invés de seguir o tratamento numérico desenvolvido em [19], um desenvolvimento semelhante ao de Landau é realizado. O estado em torno do qual se dá esse desenvolvimento é o estado uniforme homeotrópico. A Fig. 1.4 ilustra a orientação típica de uma molécula, especificada unicamente pelo ângulo de inclinação, θ , formado pelo eixo longo molecular com a direção perpendicular ao plano do substrato (aqui coincidente com a direção positiva do eixo z).

Um desenvolvimento em série de potências em torno do estado uniforme homeotrópico permite-nos analisar as transições de fase, entre as configurações homeotrópica e inclinada, usando como parâmetro de controle tanto a densidade superficial quanto o comprimento da cadeia molecular. Evidentemente, o desenvolvimento em torno da configuração especificada por $\theta = 0$ não nos permite a determinação do valor desse mesmo θ , que nos informaria sobre a orientação final do estado. Contudo, é possível mostrar que a interação intermolecular – quando ausente a interação com o substrato – tende a favorecer um alinhamento homeotrópico à medida que cresce o comprimento da cadeia molecular. Por outro lado, quando considerada isoladamente, a

interação molécula-substrato tende a ser minimizada para um alinhamento planar à medida que cresce o comprimento da cadeia. Estabelece-se, portanto, uma competição entre essas tendências dos dois termos que compõem a energia total. Nesse sentido, o desenvolvimento simplificado que aqui propomos permite uma análise detalhada de todas as configurações que ocorrem nesse sistema, com um esforço de cálculo relativamente pequeno.

Em linhas gerais, esta dissertação está organizada da seguinte maneira. O Capítulo 2 é dedicado a um estudo pormenorizado da interação intermolecular, com particular ênfase na construção dos termos atrativo e repulsivo que compõem o potencial de Lennard-Jones – que será utilizado para a construção do modelo discutido nos Capítulos 4 e 5. O Capítulo 3 apresenta algumas das mais relevantes características dos sistema líquido-cristalinos. A energia elástica do cristal líquido nemático é apresentada na aproximação de Frank, de modo a ilustrar o papel das constantes elásticas na descrição das deformações da fase. Esse desenvolvimento prepara a introdução do método pseudo-molecular, feito nesse mesmo capítulo, para a determinação das constantes elásticas do cristal líquido nemático a partir das interações intermoleculares. O método é, depois, empregado no Capítulo 4 por ocasião da investigação das propriedades elásticas da membrana considerada neste trabalho. Antes dessa investigação, o Capítulo 4 trata da apresentação do modelo para o sistema auto-montado – a membrana. Portanto, esse Capítulo retoma, em linhas gerais, as análises realizadas na Ref. [19], de modo a servir como fundamentação para a análise realizada no Capítulo 5. Com efeito, lá apresentaremos um desenvolvimento em série de potências –similar em muitos aspectos ao desenvolvimento de Landau – para o tratamento dos estados orientacionais dessa membrana. A última parte é dedicada a algumas conclusões gerais acerca das análises reportadas neste trabalho.

Capítulo 2

Modelo para o Potencial de Interação

Neste capítulo, faremos uma breve introdução às forças moleculares. Discutiremos as simplificações usuais no modelo para o potencial de interação molecular no estudo de propriedades eletrônicas e termodinâmicas de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa. Introduziremos o potencial de pares de Lennard-Jones, com uma discussão detalhada dos termos atrativo e repulsivo. A exposição do tema apresentado neste capítulo segue a descrição realizada no capítulo 3 da referência [22].

2.1 Introdução

Durante o século *XIX*, acreditou-se que seria possível encontrar leis de força universais que descrevessem todas as forças moleculares, equivalentes às leis de Newton para as forças gravitacionais. Entretanto, no começo do século *XX*, reconheceu-se que as forças moleculares não tinham natureza simples e a busca de uma única lei de força deu lugar a uma busca menos ambiciosa de leis empíricas ou semiempíricas para o potencial de interação molecular que descrevem propriedades específicas. Infelizmente, foi observado rapidamente que uma grande quantidade de potenciais diferentes (formas funcionais e parâmetros) podia descrever os mesmos resultados experimentais, mostrando, assim, que as forças, ou potenciais, moleculares empíricos são de grande utilidade mas não esclarecem a natureza destas forças.

Com o desenvolvimento da mecânica quântica no final da década de 20 no século passado, foi possível entender a origem das forças moleculares e derivar expressões para o potencial de interação molecular. Foi observado que as forças moleculares são essencialmente de origem eletrostática e que são descritas pela interação coulombiana entre núcleos e elétrons. A solução

da equação de Schrödinger que descreve o movimento de núcleos e elétrons seria então a solução para a descrição das forças moleculares. Embora não se conheça a solução exata para a equação de Schrödinger para mais de três corpos, existe felizmente um número de importantes simplificações que podem ser aplicadas e que torna o estudo das forças moleculares viável.

A primeira simplificação importante é a de Born-Oppenheimer que, coloquialmente falando, se baseia no fato de os núcleos serem muito mais pesados que os elétrons. Com esta aproximação, nós podemos resolver o problema eletrônico para uma configuração estática dos núcleos, e deduzir a função de energia potencial U dependendo só das coordenadas nucleares e das que podem ser usadas para determinar o movimento nuclear.

A segunda simplificação se baseia no fato de as forças intermoleculares serem freqüentemente bem mais fracas que as forças intramoleculares. Então, freqüentemente, pode-se ignorar algum acoplamento entre os movimentos intramoleculares e os movimentos da molécula como um todo. O modelo de molécula rígida é um exemplo de modelo que ignora estes acoplamentos, pois o potencial de interação molecular depende apenas da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Este tipo de aproximação não se aplica a moléculas muito flexíveis, como polímeros e nem ao estudo de certas propriedades como o espectro vibracional, onde certamente o efeito das forças intermoleculares pode ser observado na vibração intramolecular.

A terceira simplificação, que também vem do fato de a massa nuclear ser relativamente grande, é que em muitos casos pode-se descrever o comportamento molecular através da mecânica clássica e da mecânica estatística, complementando, onde necessário, por correções quânticas. Esta aproximação não é adequada para sistemas leves como hélio ou hidrogênio, porém é adequada para a maioria dos líquidos.

A fim de aplicar adequadamente estas simplificações, dividem-se convenientemente os sistemas em três fases: gasosa, sólida e líquida. Na fase gasosa, os tratamentos se baseiam no caso limite de extrema diluição; consideramos as moléculas isoladas, sem interação com as outras e, portanto, as forças intermoleculares são inexistentes. Usando a aproximação de Born-Oppenheimer, podem-se estudar as propriedades eletrônicas das moléculas através da equação de Schrödinger eletrônica. Utilizando o modelo de Hartree-Fock e/ou os métodos de correlação eletrônica, como interação de configuração, teoria de perturbação de muitos corpos e aglomerados acoplados, o estudo das propriedades eletrônicas de sistemas gasosos tem tido grande sucesso, sem levar em consideração os efeitos de temperatura e os efeitos do meio. No estudo de propriedades termodinâmicas, as moléculas se comportam, na maior parte do tempo, como os componentes de um gás ideal e, eventualmente, interagem com uma outra molécula. As propriedades do

gás real são usualmente calculadas como variações das propriedades do gás ideal e os métodos dependem essencialmente do cálculo da probabilidade de uma molécula interagir com a outra. Neste tipo de estudo, o tratamento é clássico-estatístico mecânico e o potencial de interação molecular é empírico.

Na fase sólida, os tratamentos se baseiam no caso limite de baixíssimas temperaturas, onde cada átomo está confinado em uma pequena região do espaço, e o estudo de propriedades eletrônicas recai novamente na aproximação de Born-Oppenheimer e nos métodos acima citados. O conceito de estado de perfeita ordem a baixa temperatura forma a base dos modelos teóricos da fase cristalina e as propriedades termodinâmicas dos sólidos são deduzidas a partir da fase cristalina com a introdução de pequenos movimentos atômicos. Analogamente ao que ocorre na fase gasosa, a fase sólida também vem sendo estudada experimentalmente e teoricamente de forma ampla e detalhada.

A fase líquida, entretanto, não pode ser tratada com base em casos limites de densidade e/ou temperatura. O líquido é um sistema denso, onde as moléculas estão próximas e estão em constante movimento de translação e rotação, difundindo por todo volume disponível e interagindo com toda vizinhança, o que nos leva a uma riqueza de efeitos das forças intermoleculares. O estudo de propriedades eletrônicas destes sistemas ainda é um problema em aberto. A descrição dos movimentos moleculares e das propriedades termodinâmicas destes sistemas freqüentemente é feita através de simulações computacionais, com o tratamento clássico-estatístico mecânico.

No tratamento clássico-estatístico mecânico, o potencial de interações moleculares pode ser escrito como:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo do lado direito, u_1 , é o potencial que atua em um corpo e representa o efeito de forças externas no sistema; o segundo termo, u_2 , é o potencial de pares que representa a interação entre dois corpos, $u_2 = u_2(r_{ij})$ onde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; o terceiro termo, u_3 , é o potencial que representa a interação entre três corpos; o termo seguinte, u_4 , representa a interação entre quatro corpos e assim sucessivamente. A contribuição do potencial de quatro corpos e de ordens superiores é esperada ser pequena quando comparada a u_2 e u_3 . Portanto, em geral os potenciais de interação são truncados em u_3 . O termo u_3 é indubitavelmente significativo em sistemas densos [23, 24, 25]; entretanto, as aproximações com potencial de pares são indiscutivelmente boas para descrever propriedades de líquidos, pois os efeitos médios de três

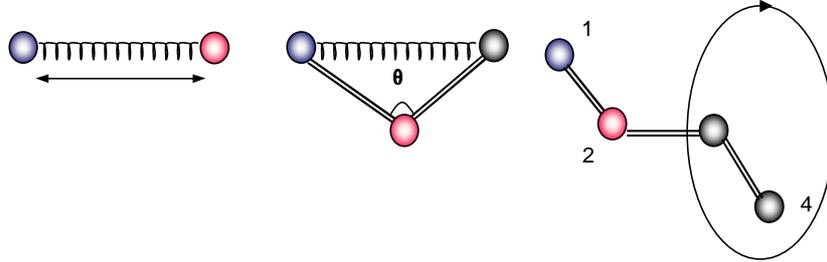


Figura 2.1: Esquema Ilustrativo dos três termos do potencial intramolecular

corpos ou muitos, podem ser parcialmente incluídos através da definição de um potencial *efetivo* de pares, na forma

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (2.2)$$

onde o potencial efetivo de pares representa todos os efeitos de muitos corpos. Uma consequência desta aproximação é que o potencial efetivo de pares tem que reproduzir dados experimentais e, com isto, pode expressar dependências com a temperatura e a densidade, enquanto que o potencial de pares $u_2(\mathbf{r}_{ij})$ real, não depende.

Então, considerando sistemas líquidos que não sofrem efeitos de forças externas, o potencial de interação de pares é comumente usado:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\mathbf{r}_{ij}). \quad (2.3)$$

Convenientemente, o potencial de pares é dividido em duas partes: intramolecular e intermolecular. O potencial intramolecular descreve as mudanças geométricas, ou distorções, moleculares. Um modelo clássico bastante usado para este potencial é:

$$U^{intra} = \sum_{lig} E_r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedro} \frac{E_n}{2} [1 + \cos(n\psi_{ij}) - \gamma], \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo do lado direito descreve a variação na distância entre dois átomos ligados, o segundo termo descreve a distorção no ângulo entre três átomos ligados e o terceiro termo descreve os possíveis mínimos de energia com respeito ao ângulo diedro entre quatro átomos.

Na figura, ilustramos os três termos do potencial intramolecular. O desenho da esquerda representa o primeiro termo da equação, dois átomos ligados

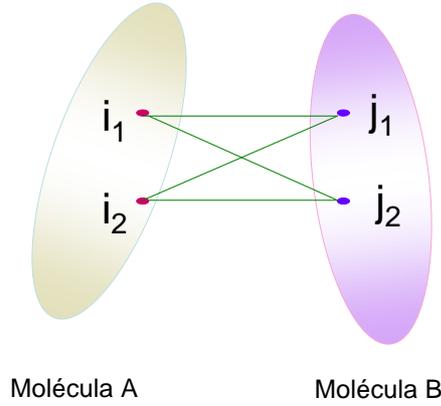


Figura 2.2: Ilustração da interação entre duas moléculas com dois sítios cada. O potencial entre a e b é composto pelos 4 termos: i_1j_1 , i_1j_2 , i_2j_1 e i_2j_2

por uma mola de constante elástica E_r e o comprimento natural r_{eq} . O desenho central representa o segundo termo, átomos 1 e 3 ao 2 por uma distância fixa, enquanto que 1 e 3 ligados por uma mola de constante elástica E_θ e o comprimento natural tal que o ângulo entre 1, 2 e 3 seja θ_{eq} . O desenho da direita representa o terceiro termo da equação, onde os átomos 1, 2 e 3 estão ligados e fixos no plano do papel, enquanto o átomo 4 está livre para girar em torno do eixo definido pelos átomos 2 e 3. ψ_{ij} é o ângulo que o átomo 4 faz com o plano do papel. Na figura, ilustramos um potencial que descreve os mínimos estruturais de uma molécula com respeito ao ângulo diedro, como representado no terceiro termo da equação.

Como consequência da organização interna dos átomos em cada molécula, o potencial intermolecular apresenta dependências radial e angular. Entretanto, devido à complexidade dos termos angulares, em geral, o potencial intermolecular é descrito através do somatório dos potenciais atômicos, ou potenciais de sítios que descrevem a molécula. Neste caso, a interação entre duas moléculas a e b é descrita por:

$$U_{ab}^{inter} = \sum_i^{\text{em } a} \sum_j^{\text{em } b} U(r_{ij}), \quad (2.5)$$

onde i são os sítios da molécula a , j são os sítios da molécula b e r_{ij} é a distância entre os sítios i e j . Na Fig. 2.2, ilustramos a interação entre duas moléculas com dois sítios cada. Nesta ilustração, o potencial entre as moléculas a e b é a soma de quatro termos: $U(r_{i_1j_1})$, $U(r_{i_1j_2})$, $U(r_{i_2j_1})$ e $U(r_{i_2j_2})$.

O potencial intermolecular $U(r_{ij})$ mais usado na descrição de sistemas

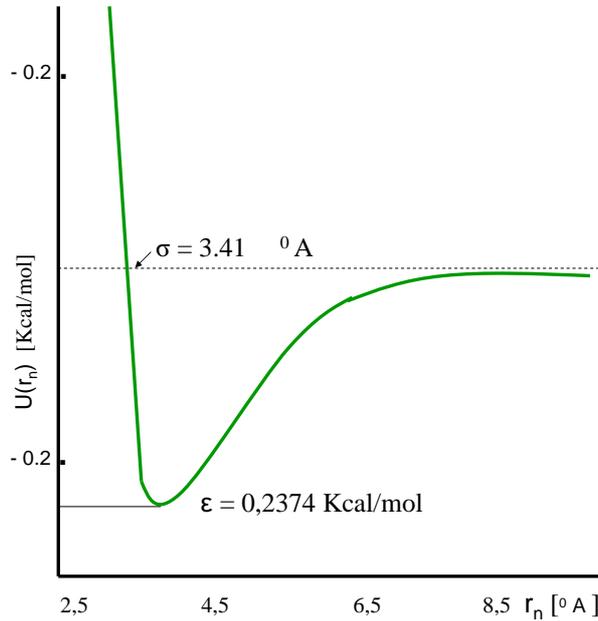


Figura 2.3: Gráfico do potencial de LJ Eq. (2.6) para o Argônio em fase líquida

em fase líquida é o potencial de Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (2.6)$$

que é formado por dois termos: um atrativo e outro repulsivo. ϵ e σ , ou A e c , são parâmetros do potencial efetivo. Para líquidos atômicos, ϵ e σ podem ser interpretados como a energia de ligação e a distância para a energia potencial zero $U(\sigma) = 0$, respectivamente (veja a Fig. 2.3). Neste potencial, a distância de equilíbrio é $2^{1/6}\sigma$.

Na Fig. 2.3, podemos observar que a forma do potencial de Lennard-Jones apresenta os componentes típicos das interações intermoleculares. Existe um potencial atrativo a longas distâncias, causado essencialmente pela correlação entre as nuvens eletrônicas que rodeiam os átomos. Existe um poço negativo, responsável pela coesão. Finalmente, existe um potencial repulsivo íngreme a curtas distâncias, causado pela repulsão eletrostática entre os átomos.

Nas seções seguintes, discutiremos a origem da forma funcional dos termos atrativo e repulsivo do potencial LJ, como também as limitações deste potencial.

2.2 Termo Atrativo do Potencial de Lennard-Jones

A primeira tentativa de descrever empiricamente a interação atrativa entre as moléculas, foi feita em 1873 pelo holandês J. D. van der Waals. Ele considerou as forças atrativas entre as moléculas, denominadas posteriormente como forças de van der Waals, e modificou a equação do gás ideal, $PV = N\kappa T$ (onde p é a pressão, V é o volume, T é a temperatura, N é o número de moléculas do gás e κ é a constante de Boltzmann) para $(P + a/V^2)(V - b) = N\kappa T$, onde o termo a/V^2 representa o decréscimo da pressão provocada pelas forças atrativas e b representa o volume excluído devido ao tamanho finito dos átomos. Posteriormente, observou-se que esta equação pode ser obtida de forma aproximada através de relações termodinâmicas simples [26]. para corpos que interagem através do potencial:

$$U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ -\frac{C}{r^n} & r > \sigma \end{cases}, \quad (2.7)$$

onde σ é a menor distância que um corpo pode chegar do outro. C, n , e σ estão relacionados com a e b da equação de van der Waals através das relações $a = 2\pi C/(n-3)\sigma^{n-3}$ e $b = 2\pi\sigma^3/3$. Através do argumento simples, de que a contribuição para a energia total de interação de uma molécula com as demais, é menor para as moléculas mais distantes e maior para as mais próximas, pode-se chegar à conclusão de que n deve assumir valores maiores que 3. Assim chega-se a um limite inferior para o expoente da distância $n > 3$ na energia potencial que descreve as forças ($F = -dU/dr$) intermoleculares atrativas [26].

Só com o desenvolvimento da mecânica quântica, é que expressões foram deduzidas para descrever a interação atrativa entre as moléculas. A interação atrativa foi então classificada em três categorias: eletrostática, indução, dispersão [27, 28, 29, 30, 31].

O potencial eletrostático descreve as interações dos momentos de multipolos permanentes [32]: cargas q , dipolos μ , quadrupolos Q , etc. O potencial eletrostático entre duas moléculas a e b é:

$$U_{ab}(r) = \frac{q_a q_b}{r} - \frac{q_a \mu_b}{r^2} \cos \theta_b - \frac{q_a Q_b}{4r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_b)$$

$$-\frac{\mu_a \mu_b}{r^3} (2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \phi) \quad (2.8)$$

$$-3 \frac{\mu_a Q_b}{4r^4} \left[\begin{array}{c} \cos \theta_a (1 - 3 \cos^2 \theta_b) \\ + 2 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \theta_b \cos \phi \end{array} \right]$$

$$-3 \frac{Q_a Q_b}{16r^5} \left[\begin{array}{c} 5 \cos^2 \theta_a + 5 \cos^2 \theta_b + 15 \cos^2 \theta_a \cos^2 \theta_b - 1 \\ - 2 [\sin \theta_a \sin \theta_b \cos \phi - 4 \cos \theta_a \cos \theta_b]^2 \end{array} \right],$$

onde θ_a , θ_b e ϕ são ângulos que definem a orientação dos multipolos. Entretanto, para grandes separações entre as moléculas, ou para altas temperaturas, se $U_{ab} \ll \kappa T$, as moléculas estarão oscilando em torno do valor mínimo de interação (mais negativo). O potencial efetivo sentido por uma molécula será a média orientacional. Mesmo que o valor do $\cos \theta$, $\sin \theta$, etc, quando tomada a média sobre todo o espaço seja zero, a média orientacional do potencial não o é, pois existe o fator de Boltzmann que dá pesos diferentes para cada ângulo e com isto privilegia orientações de mais baixas energias. Portanto, a média do potencial descrito na Eq. (2.8) é:

$$U_{ab}(r) = \frac{q_a q_b}{r} - \frac{1}{\kappa T} \left[\frac{q_a^2 \mu_b^2}{3r^4} + \frac{q_a^2 Q_b^2}{20r^6} + \frac{2\mu_a^2 \mu_b^2}{3r^6} + \frac{\mu_a^2 Q_b^2}{r^8} + \frac{7Q_a^2 Q_b^2}{40r^{10}} + \dots \right]. \quad (2.9)$$

Neste caso, com exceção do primeiro termo que é a interação entre cargas, todos os outros termos são dependentes da temperatura e são termos atrativos. Para sistemas não carregados, podemos observar que o termo dominante para longas distâncias decai com r^{-6} . Este termo é a média angular da interação dipolo-dipolo, conhecida como interação de Keesom [33].

As interações descritas pelas forças de indução são de origem quântica. Estas descrevem as interações dos momentos de multipolos permanentes com os momentos de multipolos induzidos. A expressão explícita para este potencial pode ser obtida por teoria de perturbação [31] e o resultado é:

$$U_{ab}(r) = -\frac{1}{2} \alpha_a \left[\frac{q_b^2}{r^4} + 2 \frac{\mu_b^2}{r^6} + 3 \frac{Q_b^2}{r^8} + \dots \right] - \frac{1}{2} \alpha_b \left[\frac{q_a^2}{r^4} + 2 \frac{\mu_a^2}{r^6} + 3 \frac{Q_a^2}{r^8} + \dots \right], \quad (2.10)$$

onde α_i é a polarização da molécula i que pela equação de Debye- Langevin está relacionada com a temperatura da seguinte forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3\kappa T},$$

onde α_0 é conhecida como polarização eletrônica estática. Para sistemas não carregados, podemos observar que o termo dominante pra longas distâncias da Eq. (2.10) decai com r^{-6} . Este termo é a interação dipolo permanente-dipolo induzido, conhecido como interação de Debye [34].

As interações descritas pelas forças de dispersão também são de origem quântica e são consideradas por muitos como as mais importantes das três, pois ela estão sempre presentes, diferentemente das outras cuja presença depende da existência de um dipolo permanente. Elas desempenham um importante papel em muitos fenômenos como adesão, tensão superficial, propriedades de gases, líquidos e filmes finos, estruturas de macromoléculas condensadas como polímeros e proteínas, etc.

Usando teoria de perturbação quanto-mecânica, em 1930, London [35], derivou sua famosa expressão para a energia de dispersão entre duas moléculas a e b , cuja forma apropriada pode ser apresentada como função das polarizabilidades:

$$U_{ab}(r) = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_a \alpha_b}{r^6} \frac{\hbar \omega_a \omega_b}{(\omega_a + \omega_b)} \quad (2.11)$$

onde \hbar é a constante de Planck e ω_i é a média, ou energia característica, de absorção eletrônica da molécula i .

No potencial LJ, as interações atrativas são descritas pelo termo r^{-6} . Este termo inclui a interação de Keesom (eletrostática), de Debye (indução) e de London (dispersão):

$$-\frac{C}{r^6} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu_a^2 \mu_b^2}{3\kappa T} + (\alpha_a \mu_b^2 + \alpha_b \mu_a^2) + \frac{3}{2} \alpha_a \alpha_b \frac{\hbar \omega_a \omega_b}{(\omega_a + \omega_b)} \right]. \quad (2.12)$$

Para sistemas atômicos ou sistemas moleculares, cuja molécula pode ser representada no potencial LJ por um único sítio, o parâmetro C pode ser calculado quanticamente através da Eq. (2.12). Entretanto, não deve ser esquecido que o potencial de Lennard-Jones é um potencial efetivo de pares e por isto devem ser incluídos efeitos de muitos corpos. É interessante ressaltar que na Eq. (2.12) aparece uma dependência explícita do parâmetro C com a temperatura T do sistema.

2.3 Termo Repulsivo do Potencial de Lennard-Jones

A uma distância interatômica bem pequena, as nuvens eletrônicas dos átomos sobrepõem-se e daí surge uma força repulsiva que determina o quão perto um átomo pode chegar do outro. Estas forças de repulsão também são conhecidas como forças de troca, forças de carço duro e forças estéricas. Elas são caracterizadas por terem um curtíssimo alcance e crescerem rapidamente à medida que os corpos interagentes se aproximam.

Estas forças pertencem à categoria de forças quânto-mecânicas e, infelizmente, não existe uma equação geral que descreva sua dependência com a distância. Uma grande quantidade de potenciais empíricos foi introduzida na literatura ao longo dos anos e todos parecem ser satisfatórios. Aparentemente, o único comportamento necessário é um rápido crescimento do potencial a pequenas distâncias. Dentre os potenciais mais comuns estão o potencial de esfera dura, o potencial de lei de potência e o potencial exponencial [26, 27, 28, 30].

No potencial de esfera dura,

$$U(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \quad \text{para} \quad m = \infty \quad \text{ou} \quad U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}, \quad (2.13)$$

$\sigma/2$ é o raio da esfera impenetrável, que também é conhecido como raio de van der Waals. Este potencial apresenta uma desvantagem para tratar sistemas reais, pois ele provoca uma compressibilidade infinita do sistema. Ele foi idealmente proposto para estudar o papel das forças repulsivas em sistemas densos.

O potencial de lei de Potência é

$$U(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m, \quad (2.14)$$

onde m é inteiro e geralmente assume valores entre 9 e 16. O potencial exponencial é

$$U(r) = ce^{-r/\sigma_0}, \quad (2.15)$$

onde c e σ_0 são parâmetros ajustáveis do potencial.

Os dois últimos potenciais têm a vantagem de que provocam uma compressibilidade finita no sistema, entretanto não existe nenhuma indicação clara de que um destes dois potenciais seja melhor que o outro, por isso a escolha entre eles vem das conveniências matemáticas.

Em 1937, J. E. Lennard-Jones confirmou sua preferência pelo potencial $U(r) = \lambda r^{-m} - \nu r^{-n}$, pois segundo ele, é uma função com propriedades simples e elegantes, e as constantes de força podem ser facilmente expressas em função da distância de equilíbrio e do valor da energia de ligação entre dois átomos.

Entre aproximadamente 1924 e 1937, Lennard-Jones buscou o melhor valor de m que combinado com $n = 6$, descrevesse propriedades observáveis de sistema sólidos, líquidos e gasosos. Nesta época, ele já tinha conhecimento das interações de Keesom, de Debye e de London e por isto optou por $n = 6$, embora também tenha testado $n = 5$ e 7 . Ele comparou cálculos teóricos com resultados experimentais para $m = 5, 5.5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14.5, 15, 21, 25$.

A escolha do expoente $m = 12$ se deu como consequência dos melhores resultados de propriedades observáveis como: viscosidade, propriedades cinéticas de gases, propriedades estruturais de sólidos, calor de sublimação espaçamento de rede cristalina, temperatura de Boyle, temperatura crítica, etc.

2.4 Considerações Adicionais ao Potencial de Lennard-Jones

O termo atrativo do potencial Lennard-Jones ($1/r^6$) se baseia na descrição de forças eletrostáticas clássicas e quânticas: interação de Keesom, interação de Debye e interação de dispersão de London, que são os termos de mais longo alcance na interação de moléculas não carregadas no regime onde a energia de interação é menor que a energia térmica, $U_{ab} \ll \kappa T$.

Embora o termo repulsivo do potencial de Lennard-Jones tenha razão física, sua forma funcional, $1/r^{12}$ não o tem. Esta forma funcional foi escolhida por ter descrito bem as propriedades observáveis de sistema em fase sólida, líquida e gasosa, quando combinado com o termo atrativo $1/r^6$.

Para que o sistema seja bem descrito pelo potencial de Lennard-Jones (LJ), é essencial a escolha adequada dos parâmetros LJ (A e C ou ϵ e σ) da Eq. (2.6), que devem ser estimados com base nos resultados experimentais de propriedades das moléculas, de propriedades termodinâmicas e de propriedades estruturais do sistema.

Os parâmetros LJ são dependentes da temperatura [ver equação (2.12)] e da densidade, por isso o potencial de Lennard-Jones, parametrizado para uma dada condição de temperatura e densidade, não deve necessariamente descrever bem este sistema em outras condições, principalmente se o sistema estiver próximo de uma transição de fase. Esta é uma das razões pelas quais o estudo de transições de fase via computacional com potenciais clássicos tipo Lennard-Jones é tão delicado e difícil.

Capítulo 3

Elementos da Teoria Elástica dos Cristais Líquidos e o Método Pseudo-Molecular

Neste capítulo, apresentaremos as propriedades básicas dos cristais líquidos. Depois de uma rápida discussão de suas propriedades elásticas, introduziremos um exemplo ilustrativo do método pseudo-molecular para o cálculo das constantes elásticas para cristais líquidos.

3.1 Características Fundamentais dos Cristais Líquidos

Cristais líquidos são materiais que, em estado líquido, exibem características de sólidos cristalinos, ou seja, exibem ordem parcial de suas moléculas. De fato, o cristal líquido é uma fase intermediária, apresentada por algumas substâncias, que se manifesta entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. A sua descoberta ocorreu em 1888 e é atribuída a Friedrich Reinitzer, professor do Instituto de Fisiologia de Plantas, em Praga. Reinitzer enviou parte do material por ele estudado ao seu amigo, Otto Lehmann, que descobriu que os materiais em fusão e inicialmente turvos exibiam, com o aquecimento, uma birrefringência típica de cristais verdadeiros. Partindo do pressuposto errôneo de que a única diferença entre estes e o material fornecido por Reinitzer fosse o estado líquido, batizou-os de cristais líquidos. Portanto o termo deve-se exclusivamente a razões históricas e persiste até hoje [36, 37, 38].

Os cristais líquidos são comumente divididos em duas classes: liotrópicos

e termotrópicos.

3.1.1 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os liotrópicos são sistemas constituídos por uma mistura de solvente com moléculas anfifílicas (grupo de átomos que têm afinidade elétrica com o solvente) e são obtidos por meio de condições apropriadas de temperatura e concentração em sistemas formados por dois ou mais componentes que participam da solução soluto-solvente, onde ao menos um deles é um surfactante, isto é, possui propriedades anfifílicas [37]. Estas moléculas podem possuir cabeça “hidrofóbica” e uma cadeia carbônica “hidrofílica”. Nesta classe de cristais líquidos, a transição de fase se dá tanto pela variação de temperatura quanto pela variação do composto.

Os cristais líquidos liotrópicos apresentam três mesofases: fase hexagonal (caracterizada por uma elevada concentração de solução, nos quais as moléculas anfifílicas, de forma cilíndrica, formam uma estrutura hexagonal), fase cúbica (onde as moléculas estão imersas em solução de concentração inferior que na fase hexagonal e estão organizadas numa estrutura cúbica) e a fase lamelar (caracterizada por baixa concentração de solução, e organizadas em bicamadas preenchida por solvente).

3.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os termotrópicos apresentam fases líquidos-cristalinas em função da temperatura e da pressão, são usualmente moléculas orgânicas de geometria e polaridade específica; misturas homogêneas destes compostos também são termotrópicas. A classificação para a classe termotrópica, foi proposta por G. Friedel em 1922, e se divide em: nemáticas, esmélicas e colestéricas.

Fase Nemática Esta mesofase apresenta ordem orientacional de longo alcance, de modo que as moléculas, em média, tendem a orientar-se paralelamente umas às outras. Além disto, elas têm como característica marcante sua forma alongada e extremidades flexíveis, o que nos permite aproximá-las a bastões rígidos, com seus eixos de simetria aproximadamente paralelos uns aos outros.

Fase Colestérica As fases colestéricas são similares as nemáticas, porém seu diretor exibe uma torção natural ou induzida, gerando um hélice cuja distância de repetição é chamada de passo. Esta escala local, a ordem molecular é essencialmente nemática, uma vez que a energia de torção é pequena comparada com a energia associada ao alinhamento paralelo das moléculas.

Fase Esmética É uma fase que apresenta um ordenamento translacional em camadas. Do ponto de vista molecular, apresenta-se mais organizada que a classe nemática e ocorre a temperaturas mais baixas. As moléculas em forma de bastão estão orientadas com seu eixo maior numa dada direção. Em consequência da existência de uma ordem maior, os cristais líquidos esméticos são mais viscosos do que os nemáticos e os colestéricos. Transições de orientação no interior das camadas podem ocorrer, dando origem a diferentes tipos de esméticos. Os tipos mais comuns são os esméticos A, B e C.

- Fase Esmética A: Nesta fase as moléculas encontram-se arranjadas em camadas de espessura mais ou menos iguais, e orientadas perpendicularmente.
Em cada camada as moléculas se comportam como um líquido bidimensional, não exibindo ordem “posicional” de longo alcance. E não há nenhuma correlação entre as camadas, podendo uma deslizar sobre a outra.
- Fase Esmética B: Nesta fase, o diretor é ortogonal as camadas moleculares. Existe, aqui, uma correlação de longo alcance entre as “moléculas” nas camadas, o que resulta em uma rede hexagonal. Desta forma, os esméticos do tipo B não possuem grande fluidez como os esméticos A e C, pois os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação em ordem hexagonal.
- Fase Esmética C: As moléculas possuem ângulo de inclinação com relação á normal ao plano que as contém. Por isso, a espessura das camadas é menor que a das moléculas. Conclui-se, então, que a fase esmética C é mais organizada que a esmética A, ocorrendo em temperaturas muito mais baixas.

Um cristal líquido pertence a classe termotrópica quando a maneira de induzir uma transição de fase é por meio da “variação de temperatura”. Suas aplicações, do ponto de vista tecnológico, devem ser levadas em conta, pois são importantes na fabricação de sensores de pressão e temperatura, e também em mostradores digitais eletro - ópticos.

3.2 Elasticidade de Frank

Para que a orientação molecular em meios nemáticos possa ser estudada é preciso estabelecer um modelo de simetria e de comportamento para essas

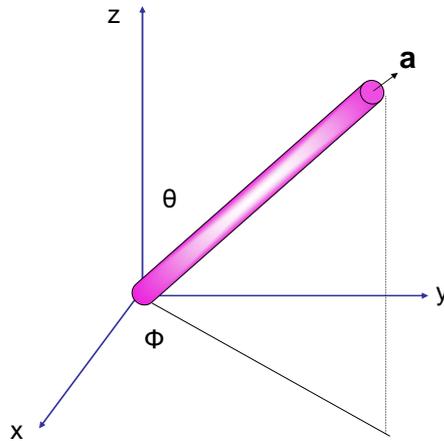


Figura 3.1: Orientação da molécula nemática no sistema de referência do laboratório.

moléculas. Foi visto, nas seções anteriores, que as moléculas de um cristal líquido nemático têm a forma alongada, como se fossem bastões rígidos. Nesta seção, iremos abordar o parâmetro de ordem que pode ser definido para descrever o grau de ordenamento nesses cristais líquidos nemáticos.

3.2.1 O Parâmetro de Ordem Nemático

Uma vez que a fase nemática é menos simétrica do que a fase isotrópica, podemos introduzir um parâmetro de ordem com as características usuais: é nulo na fase isotrópica (que é mais simétrica) e não-nulo na fase nemática (mais ordenada). Para introduzir um parâmetro microscópico devemos considerar, primeiramente, um modelo para a molécula.

Consideremos que as moléculas sejam bastões rígidos e que o nosso sistema tenha a disposição mostrada na Fig. 3.1.

O sistema de referência de laboratório é definido pelas coordenadas (x, y, z) e escolhemos a direção z como a direção de \mathbf{n} . Seja, agora, \mathbf{a} o vetor unitário que indica a direção do eixo longo da molécula. A quantidade

$$\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle$$

é uma medida da dispersão de \mathbf{a} em torno de \mathbf{n} . Evidentemente, numa fase perfeitamente ordenada, $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = 1$, pois $\mathbf{n} = \mathbf{a}$. Por outro lado, na fase isotrópica em que as direções de \mathbf{a} são distribuídas com igual probabilidade no espaço, $\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle = 1/3$. Esses resultados nos permitem introduzir um

parâmetro de ordem microscópico na forma:

$$S = \frac{3}{2} \left[\langle (\mathbf{n} \cdot \mathbf{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (3.1)$$

que se anula na fase isotrópica. O parâmetro de ordem nemático é dado pelo valor médio do segundo polinômio de Legendre, pois

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

Por outro lado, é possível introduzir um tensor com simetria quadrupolar, que contém todos os elementos de simetria da fase nemática. Esta quantidade, que é o parâmetro de ordem macroscópico, é definida na forma

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (3.2)$$

onde n_i representa a i -ésima componente do diretor e δ_{ij} é a delta de Kronecker. O objeto Q_{ij} , na verdade, representa os elementos do parâmetro de ordem tensorial de simetria quadrupolar, \mathbf{Q} , caracterizando o ordenamento macroscópico da fase nemática¹. Ele é um objeto de dois índices, que pode ser representado por uma matriz quadrada (no caso, uma matriz 3×3). Trata-se de um tensor cartesiano de ordem dois, simétrico, de traço zero, como o tensor de quadrupolo da eletrodinâmica clássica. Neste capítulo, usaremos a conhecida convenção de soma de Einstein. Assim, o traço de \mathbf{Q} será representado por

$$\text{Tr } \mathbf{Q} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \delta_{ij} Q_{ij} = \sum_{i=1}^3 Q_{ii} \doteq Q_{ii} = 0, \quad (3.3)$$

pois $\delta_{ii} = \delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33} = 3$.

3.2.2 Densidade de energia elástica

Para construir uma densidade de energia elástica na ausência de campos externos, consideraremos o caso mais simples em que a ordem nemática é caracterizada por um parâmetro de ordem S espacialmente constante. Nesse caso, as deformações espaciais presentes no sistema têm origem nas variações

¹Os parâmetros físicos dos materiais nemáticos são descritos por meio de tensores simétricos de ordem dois. Assim, as quantidades físicas mensuráveis são proporcionais ao parâmetro de ordem tensorial. Exemplos notáveis são a anisotropia dielétrica, o coeficiente de difusão, a mobilidade iônica, etc.

locais do diretor. Mais precisamente, se \mathbf{n} for independente da posição, então o meio nemático não será distorcido. Se, por outro lado, tivermos de considerar que $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, então o meio nemático poderá ser distorcido. Nesse caso, derivadas parciais das componentes podem ser diferentes de zero, i.e.,

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \neq 0. \quad (3.4)$$

Admitamos, de partida, que na ausência de distorções a densidade de energia elástica de referência (estado de referência) seja dada por f_0 . Essa quantidade é a chamada densidade de energia da parte uniforme e, em geral, depende de S e da temperatura, mas não envolve distorções. Quando há distorções, a densidade de energia elástica deve conter uma parte que as leve em conta. Se, por simplicidade, admitirmos que a densidade de energia elástica possa ser caracterizada completamente pelas primeiras derivadas espaciais do diretor, então estaremos autorizados a conceber uma densidade de energia elástica na forma

$$f = f(n_{i,j}). \quad (3.5)$$

Além disso, se as derivadas de \mathbf{n} forem quantidades pequenas – o que equivale a admitir que as distorções são pequenas ao longo de uma distância da ordem das dimensões moleculares – então f poderá ser desenvolvida em série de potências de $n_{i,j}$ em torno do estado de referência em que essas derivadas se anulam. Especificamente, teremos:

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \dots \\ &= f_0 + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \geq f_0. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Em (3.6) introduzimos os tensores elásticos

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \quad (3.7)$$

com o índice 0 para indicar que as derivadas são calculadas no estado de referência (i.e., no estado não-deformado). Os tensores elásticos \mathbf{L} e \mathbf{K} não são conhecidos, obviamente. Contudo, em vista da simetria da fase nemática, eles podem ser escritos (decompostos) em termos dos elementos de simetria do meio nemático. Em termos práticos, podemos escrever esses tensores como combinações dos produtos apropriados das componentes de \mathbf{n} , da delta de Kronecker, δ_{ij} , e do tensor antissimétrico de Levi-Civita, ϵ_{ijk} .

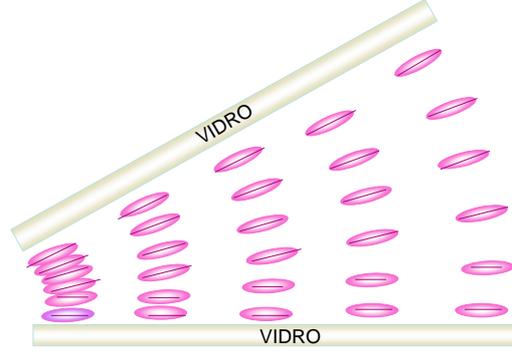


Figura 3.2: Deformação de *splay*.

É possível mostrar que as decomposições que levam em conta os elementos de simetria da fase nemática permitem a construção de uma densidade de energia livre na forma:

$$\begin{aligned}
 f = f_0 & - L_3(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 \\
 & + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - (K_{22} + K_{24})\nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}).
 \end{aligned}
 \tag{3.8}$$

A Eq. (3.8) é a expressão de Frank para a energia elástica por unidade de volume de um nemático deformado e foi proposta em 1958. As quantidades K_{11} , K_{22} , K_{33} , e $(K_{22} + K_{24})$ são as conhecidas constantes elásticas de *splay* (divergência ou afunilamento), *twist* (torção), *bend* (flexão), e *saddle-splay*, respectivamente. As distorções são representadas “artisticamente” nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4².

O último termo em (3.8) dá apenas uma contribuição de superfície, se o Teorema de Gauss for usado. Portanto, a densidade de energia elástica, proporcional ao quadrado das derivadas espaciais do diretor, depende somente de três constantes elásticas. Essas constantes são positivas.

No caso em que $\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$ and $\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n} = 0$ (que se refere a um tipo de estrutura particular), a Eq. (3.8) será minimizada quando

$$\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n} = L_3/K_{22},
 \tag{3.9}$$

²As figuras foram obtidas do trabalho *Cálculo das constantes elásticas de um cristal líquido nemático: interação quadrupolo-quadrupolo*, de F. C. M. Freire, Tese de Mestrado, UEM, 2004.

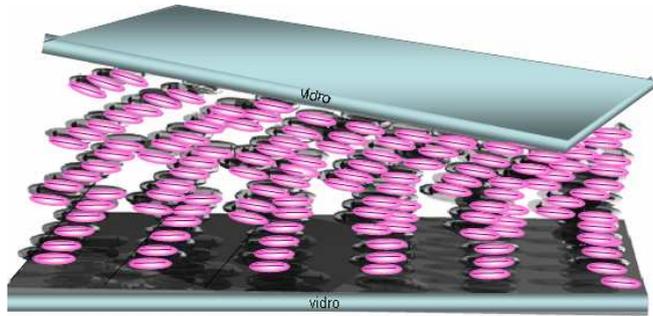


Figura 3.3: Deformação de *twist*.

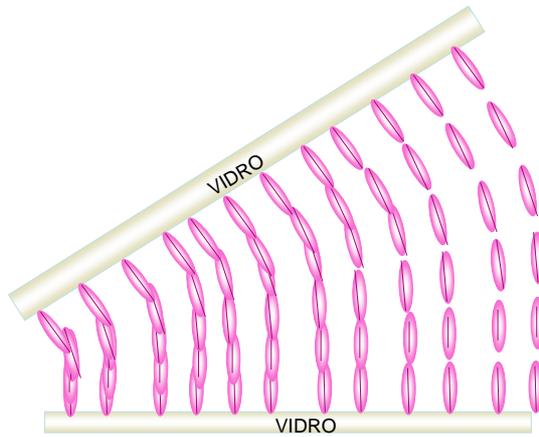


Figura 3.4: Deformação de *bend*.

o que significa que se $L_3 \neq 0$, o estado fundamental não é o distorcido. Esses cristais líquidos são os colestéricos. Para tratar dos nemáticos, como faremos aqui, escolhamos $L_3 = 0$.

3.3 Método Pseudo-Molecular

3.3.1 Equações Fundamentais

O método Pseudo-Molecular é uma técnica aproximada para determinar as propriedades macroscópicas de um sistema com interação intermolecular.

Para começar, fixemos nossa atenção em conectar as constantes elásticas com a interação intermolecular que é responsável pela fase nemática. Essa conexão foi originalmente proposta por Nehring e Saupe por meio de um simples modelo fenomenológico. Vamos apresentar a seguir as principais idéias deste modelo, seguindo o tratamento dado na Ref. [39]

Considere $v(\mathbf{a}, \mathbf{a}'; \mathbf{r})$ como sendo a energia de interação entre as moléculas cujas orientações são especificadas por \mathbf{a} e \mathbf{a}' , localizadas em \mathbf{R} e $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$ como mostra a Fig. 3.5.

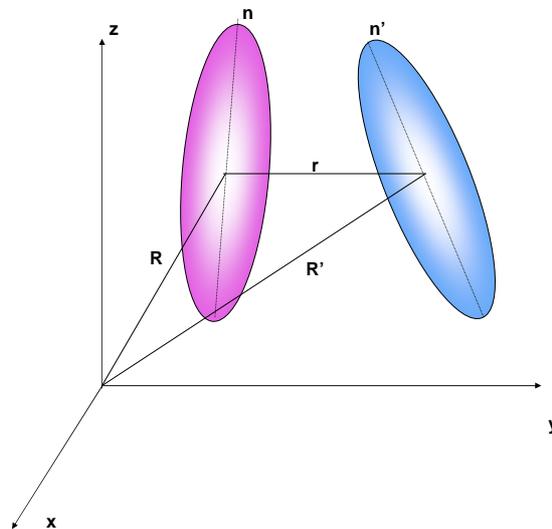


Figura 3.5: Duas moléculas de forma elipsoidal, localizadas em \mathbf{R} e \mathbf{R}'

A energia de interação será tida como diferente de zero para $r_{mol} \leq r \leq r_{vol}$, onde o limite inferior r_{mol} é da ordem da dimensão da molécula, e o limite superior r_{vol} pode ser escolhido comparando $v(\mathbf{a}, \mathbf{a}'; r_{vol})$ com a energia de agitação térmica κT . Contudo, r_{vol} é da ordem de poucas dimensões

moleculares, e esperamos que o modelo seja insensível a r_{vol} . Assim, no final dos cálculos, o limite $r_{vol} \rightarrow \infty$ pode ser tomado. Além disso, os cálculos são feitos supondo uma ordem perfeita na fase nemática. Conseqüentemente, \mathbf{a} coincide com \mathbf{n} . Neste caso, a energia de interação entre dois pequenos elementos de volume $d\tau$ e $d\tau'$ em \mathbf{R} e \mathbf{R}' é

$$d^2V(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = v(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})dNdN'. \quad (3.10)$$

Na Eq. (3.10), $dN = \rho(\mathbf{R})d\tau$ e $dN' = \rho(\mathbf{R}')d\tau'$ são os números de moléculas contidas em $d\tau$ e $d\tau'$, respectivamente. Supondo que a densidade seja constante, $\rho(\mathbf{R}) = \rho(\mathbf{R}') = \rho$, a Equação (3.10) se reduz a

$$d^2V(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})d\tau d\tau' = \rho^2 v(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})d\tau d\tau'. \quad (3.11)$$

Na aproximação elástica, \mathbf{n} muda lentamente com \mathbf{r} . Isto significa que na Eq. (3.11), $|\mathbf{n}' - \mathbf{n}| = \delta\tilde{n} \ll 1$. Conseqüentemente $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n} + \delta\mathbf{n}; \mathbf{r})$ pode ser desenvolvido em séries de potências de $\delta\mathbf{n}$. Até os termos de segunda ordem, nós obtemos

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) + q_i \delta n_i + \frac{1}{2} q_{ij} \delta n_i \delta n_j + \dots \quad (3.12)$$

onde

$$q_i = \left(\frac{\partial g}{\partial n'_i} \right)_{\mathbf{n}'=\mathbf{n}} \quad \text{e} \quad q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial n'_i \partial n'_j} \right)_{\mathbf{n}'=\mathbf{n}}, \quad (3.13)$$

são definidos em termos da energia de interação. As derivadas que aparecem na Eq. (3.13) são calculadas no estado de referência, e daqui em diante usaremos a convenção de soma de Einstein. Na sequência, para obter a densidade de energia elástica, é necessário desenvolver $\delta n_i = \delta n_i(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ em série de potências de x_i , as componentes cartesianas do vetor $\mathbf{r} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$, que representam a posição relativa de \mathbf{n}' em relação a \mathbf{n} . Nós temos então

$$\delta n_i = n_{i,j} x_j + \frac{1}{2} n_{i,jk} x_i x_j + \dots \quad (3.14)$$

onde as derivadas são calculadas em \mathbf{R} e admitimos de agora em diante que a “vírgula” na Eq. (3.14) significa derivação, i.e.,

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \quad \text{e} \quad n_{i,jk} = \frac{\partial^2 n_i}{\partial x_j \partial x_k}. \quad (3.15)$$

Substituindo a Eq. (3.14) em (3.12), e manipulando os termos, nós obtemos

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) + q_i n_{i,k} x_k + \frac{1}{2} (q_i n_{i,kl} n_{i,l}) x_k x_l. \quad (3.16)$$

Na aproximação de campo médio, a energia total da fase nemática é dada por

$$F = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau} \int \int \int_{\tau'} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) d\tau d\tau'. \quad (3.17)$$

Da equação acima, a densidade de energia é, então,

$$F = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) d\tau'. \quad (3.18)$$

Substituindo o desenvolvimento (3.16) em (3.18), temos

$$f = f_0 + L_{ik}n_{i,k} + N_{ikn}n_{i,kn} + K_{ijkn}n_{i,k}n_{j,n}, \quad (3.19)$$

onde

$$f_0 = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) d\tau' \quad (3.20)$$

é a densidade de energia elástica do estado de referência, onde $\mathbf{n} = \mathbf{n}'$, e os tensores de elementos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} são dados por

$$L_{ik} = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau'} q_i u_k r d\tau', \quad (3.21)$$

$$N_{ikn} = \frac{1}{4} \int \int \int_{\tau'} q_i u_k u_n r^2 d\tau' \quad (3.22)$$

e

$$K_{ijkn} = \frac{1}{4} \int \int \int_{\tau'} q_{ij} u_k u_n r^2 d\tau', \quad (3.23)$$

com $\mathbf{u} = \mathbf{r}/r$, e conseqüentemente, $x_k = u_k r$. Espera-se que o termo linear no tensor de deformação $n_{i,j}$ desapareça no volume, onde o estado fundamental não está deformado. Somente pra cristais líquidos colestéricos, este tensor aparece no volume. Porém, para os cristais líquidos nemáticos um termo deste tipo pode existir próximo ao contorno, onde a simetria é menor que no volume. Portanto, de acordo com a aproximação apresentada acima, é possível, pelo menos em princípio, calcular os tensores elásticos de elementos L_{ik} , N_{ikn} e K_{ijkn} , quando a interação entre as partículas é conhecida.

3.3.2 Nehring-Saupe: Um exemplo de aplicação do método pseudo-molecular

Um exemplo de tratamento pseudo molecular é empregado para calcular as constantes elásticas de um cristal líquido nemático. O tratamento original, que aqui seguimos de perto, foi desenvolvido na Ref. [40].

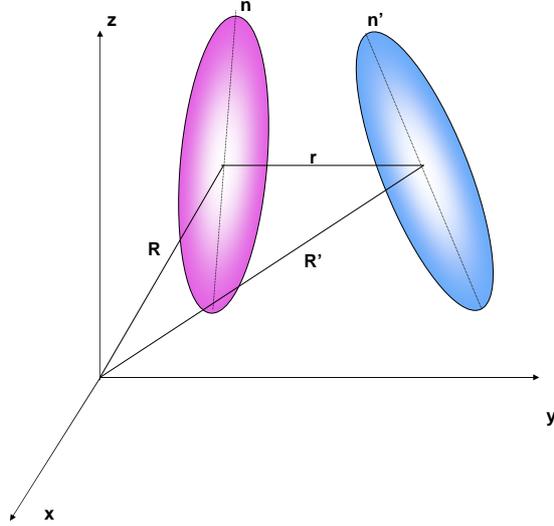


Figura 3.6: Duas moléculas moléculas de forma elipsoidal, localizadas em \mathbf{R} e $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$

As moléculas de cristais líquidos nemáticos têm a forma de bastão, exceto para cristais líquidos nemáticos discóticos, que não são considerados em nossa análise. Conseqüentemente, r_{mol} não é bem definido. Portanto estamos interessados em considerar outra espécie de volume de interação, cuja parte interior é similar a de uma molécula real de cristal líquido nemático. A forma da parte mais afastada não é muito importante porque não entra na teoria de um modo crucial. Freqüentemente, as moléculas de cristal líquido são consideradas como tendo a forma de charuto, i.e., uma forma elipsoidal. Por esta razão nós queremos estender a aproximação para o caso em que o volume de interação tenha uma forma elipsoidal da espécie mostrada na Fig. 3.6.

Consideramos

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) + q_i \delta \mathbf{n}_i + \frac{1}{2} q_{ij} \delta \mathbf{n}_i \delta \mathbf{n}_j + \dots \quad (3.24)$$

e supomos que $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$ é diferente de zero na região limite entre os dois elipsóides similares, cuja parte mais interna coincide com o volume molecular, e a parte mais externa é definida pelo (longo) alcance da interação intermolecular. Os dois elipsóides são iguais, isto é, têm a mesma excentricidade. Como será mostrado mais tarde, as dimensões do elipsóide mais externo não desempenham um papel crucial nas propriedades que estamos analisando. Por simplicidade, os elipsóides são supostos de revolução em torno de \mathbf{n} .

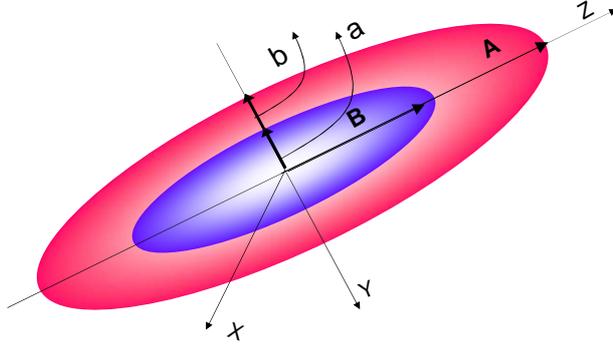


Figura 3.7: Volume limitado por dois elipsóides semelhantes de revolução em torno do eixo z .

Os semi-eixos maior ou menor são indicados, respectivamente por a e b e a excentricidade por e . Neste caso, a excentricidade é definida por

$$e = 1 - \left(\frac{a_{mol}}{b_{mol}} \right)^2 = 1 - \left(\frac{a_{vol}}{b_{vol}} \right)^2. \quad (3.25)$$

Onde os índices mol e vol indicam volume da molécula e o volume de interação respectivamente. Em um sistema de referência em que o eixo z coincide com o diretor \mathbf{n} do cristal líquido nemático, as equações cartesianas do elipsóide são

$$\frac{x^2 + y^2}{a_{mol,vol}^2} + \frac{z^2}{b_{mol,vol}^2} = 1. \quad (3.26)$$

Em coordenadas esféricas,

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad e \quad z = r \cos \theta, \quad (3.27)$$

e com a ajuda da Eq. (3.25), podemos escrever (3.26) na forma

$$\mathbf{u} = \mathbf{r}/r \quad r_{mol} = \frac{a_{vol}}{\sqrt{1 - e \cos^2 \theta}} \quad r_{vol} = \frac{a_{mol}}{\sqrt{1 - e \cos^2 \theta}}. \quad (3.28)$$

Foquemos nossa atenção na lei de interação. Juntamente com a energia de interação intermolecular dando origem a fase CLN, a mais simples é a Lei de Maier-Saupe escrita como

$$g_{MS}(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r}) = -J_{MS}(r)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}')^2 = -\frac{C_{MS}}{r^6}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}')^2, \quad (3.29)$$

e $C_{MS} > 0$. Para este tipo de interação, uma análise detalhada das propriedades elásticas de superfície e de volume já foi realizada por meio de uma aproximação pseudo-molecular elipsoidal [39]. Outra interação a ser considerada é a de Nehring-Saupe, escrita como

$$g_{NS} = \rho^2 V_{NS} = -\frac{C_{NS}}{r^6}[\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' - 3(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}')]^2. \quad (3.30)$$

Com $C_{NS} = \rho \langle p(t) \rangle$ uma constante positiva e $p(t)$ o momento dipolar das moléculas. Consideremos agora uma interação intermolecular mista

$$g_{NS} = -\frac{C_{NS}}{r^6} e^{-r/\lambda} [\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' - 3\epsilon(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}')]^2, \quad (3.31)$$

onde introduzimos o termo misto ϵ tal que para $\epsilon = 0$, $g = g_{MS}$ contudo para $\epsilon = 1$, $g = g_{NS}$. Na Eq. (3.31), também introduzimos o termo λ para tomar em conta forças intermoleculares de curto alcance. Note que para $\lambda \rightarrow \infty$ a lei é de longo alcance. Contudo, a teoria elástica pode ser formulada somente por forças intermoleculares de interação de curto alcance. Isto significa que a interação é relevante numa região muito pequena com respeito à escala da variação da ordem macroscópica no lugar tomado. Logo, λ deve ser pequeno. Para um material cuja energia intermolecular tem simetria quadrupolar λ desempenha um papel crucial. É possível mostrar que para $\lambda \rightarrow \infty$ todas as constantes elásticas zeram, embora para o caso de um λ finito, $K_{11} = K_{33}$ é negativo [40].

Para calcular as constantes elásticas, avaliemos q_i e q_{ij} , dados pela Eq. (3.13). Facilmente obtém-se

$$\begin{aligned} q_i &= -2J(r)[1 - 3\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2][n_i - 3\epsilon u_i(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})], \\ q_{ij} &= -2J(r)[n_i - 3\epsilon u_i(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})][n_j - 3\epsilon u_j(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})], \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde

$$J(r) = \frac{C}{r^6} e^{-r/\lambda}, \quad (3.33)$$

e

$$N_{ijk} = \frac{1}{4} \int_{\tau'} r^2 J(r) [1 - 3\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2] \times [n_i - 3\epsilon u_i(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})] u_j u_k d\tau = n_i B_{jk} + A_{ijk}, \quad (3.34)$$

onde

$$B_{jk} = -\frac{1}{2} \int_{\tau'} r^2 J(r) [1 - 3\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2] u_j u_k d\tau, \quad (3.35)$$

e

$$A_{ijk} = \frac{3}{2} \epsilon \int_{\tau'} r^2 J(r) [1 - 3\epsilon(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^2] (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}) u_i u_j u_k d\tau'. \quad (3.36)$$

Finalmente, o tensor de quarta ordem é reescrito como

$$M_{ijklm} = -\frac{1}{2} \int_{\tau'} r^2 J(r) [n_i - 3\epsilon u_i (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})] \times [n_j - 3\epsilon u_j (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})] u_k u_m d\tau'. \quad (3.37)$$

Conseqüentemente, a densidade de energia elástica dada pela Eq. (3.19) é convenientemente reescrita na forma

$$f = A_{ijk} n_{i,jk} + B_{jk} n_i n_{i,jk} + M_{ijklm} n_{i,k} n_{j,m}. \quad (3.38)$$

Antes de avaliarmos as integrações sobre a interação de volume, é conveniente decompor os tensores \mathbf{A} , \mathbf{B} e \mathbf{M} em termos do tensor δ_{ij} e das componentes de \mathbf{n} que são elementos simétricos que caracterizam a fase do CLN. Teremos

$$A_{ijk} = A_1 n_i n_j n_k + A_2 (n_i \delta_{jk} + n_j \delta_{ik} + n_k \delta_{ij}), \quad (3.39)$$

$$B_{ij} = B_1 n_i n_j + B_2 \delta_{ij} \quad (3.40)$$

e

$$\begin{aligned} M_{ijklm} &= M_{kmi j} = M_1 n_i n_j n_k n_m \\ &+ M_3 (\delta_{km} \delta_{ij} + \delta_{ki} \delta_{mj} + \delta_{kj} \delta_{mi}) \\ &+ M_2 (n_k n_m \delta_{ij} + n_k n_i \delta_{mj} + n_k n_j \delta_{mi}) . \\ &+ n_m n_j \delta_{ki} + n_m n_i \delta_{kj} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Da Eq. (3.39) é facilmente deduzido que

$$A_1 = \frac{1}{2} (5n_i n_k n_j A_{ijk} - 3n_i A_{ijj}), \quad (3.42)$$

$$A_2 = \frac{1}{2} (n_i A_{ijj} - n_i n_k n_j A_{ijk}).$$

Contudo da Eq. (3.40), operando da mesma forma

$$\begin{aligned}
B_1 &= \frac{1}{2}(3n_i n_j B_{ij} - B_{ii}), \\
B_2 &= \frac{1}{2}(B_{ii} - n_i n_j B_{ij}).
\end{aligned} \tag{3.43}$$

Finalmente da Equação (3.41)

$$\begin{aligned}
M_2 &= \frac{1}{8}(6n_i n_j A_{ijkk} - 5n_k n_m n_i n_j M_{ijkm} - M_{kkii}), \\
M_3 &= \frac{1}{8}(n_k n_m n_i n_j M_{ijkm} + M_{iikk} - 2n_i n_j M_{ijkk}).
\end{aligned} \tag{3.44}$$

Para escrever a densidade de energia elástica é preciso considerarmos as idêntidades tensoriais

$$n_k \varepsilon_{kij} n_{i,j} = n_k \varepsilon_{kij} \nabla_j n_i = -\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n}), \tag{3.45}$$

$$\delta_{ij} \delta_{km} n_{i,j} n_{k,m} = n_{i,i} n_{j,j} = (\nabla \cdot \mathbf{n})^2, \tag{3.46}$$

$$n_k \varepsilon_{qij} n_p \varepsilon_{pkl} n_{i,j} n_{k,l} = (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2, \tag{3.47}$$

e

$$n_j n_l \delta_{ik} n_{i,j} n_{k,l} = n_j n_l n_{i,j} n_{i,l} = (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2, \tag{3.48}$$

de onde obtemos:

$$\begin{aligned}
A_{ijk} n_{i,jk} &= -3A_2 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - A_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&\quad - (A_1 + A_2) [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&\quad + A_2 \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})] + 2A_2 \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n})] \\
B_{km} n_i n_{i,km} &= -B_2 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - B_2 [\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&\quad - (B_1 + B_2) [\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
&\quad + B_2 \nabla \cdot [\mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]
\end{aligned} \tag{3.49}$$

e

$$\begin{aligned}
M_{kmij}n_{i,k}n_{j,m} = & \quad 3M_3(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 - M_3[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
& \quad -(M_2 + M_3)[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \quad . \\
& \quad -2M_3\nabla \cdot [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})],
\end{aligned}$$

Para reescrever a densidade de energia elástica pela Eq.(3.38) adicionamos a Eq. (3.49) para obter

$$\begin{aligned}
f = & \quad \frac{1}{2}\{K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}[\mathbf{n} \cdot (\nabla \times \mathbf{n})]^2 \\
& \quad + K_{33}[\mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]^2 + K_{13}\nabla \cdot [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n})] \quad , \quad (3.50) \\
& \quad -(K_{22} + k_{24})\nabla \cdot [\mathbf{n}(\nabla \cdot \mathbf{n}) + \mathbf{n} \times (\nabla \times \mathbf{n})]\}
\end{aligned}$$

onde

$$K_{11} = 2(-3A_2 - 2B_2 + 3M_3),$$

$$K_{22} = 2(-A_2 - B_2 + M_3),$$

$$K_{33} = 2(-A_1 - A_2 - B_1 - B_2 + M_2 + M_3),$$

$$K_{13} = 2A_2 \quad \text{e} \quad K_{22} = -(A_2 + B_2 - B_2 - 2M_3). \quad (3.51)$$

Como as constantes A_i , B_i e M_i ($i = 1, 2$ e 3) são determinadas, respectivamente, pelas Eqs. (3.42)- (3.44), as constantes elásticas ficam determinadas. Desta forma, ilustra-se a aplicação do método pseudo-molecular a um cálculo específico das constantes elásticas. E observa-se que ele é uma poderosa e útil ferramenta no cálculo das constantes elásticas, pois permite estabelecer a dependência destas com a excentricidade e com o fator ϵ . Um estudo detalhado do comportamento das constantes elásticas em função da excentricidade do volume molecular pode ser encontrado na referência [40], que, com mencionamos, foi aqui utilizada para fundamentar esta apresentação do método pseudo-molecular

Capítulo 4

Descrição Elástica de um Sistema Auto-montado

No presente capítulo, apresentaremos um modelo contínuo para descrever estados orientacionais de um sistema auto-montado, formado por moléculas cilíndricas, em contato com um substrato isotrópico. Analisaremos as interações presentes no sistema, que são as interações molécula - molécula e molécula - substrato. Investigaremos o comportamento das constantes elásticas desse modelo, empregando o método pseudo-molecular discutido no Cap. 3.

4.1 Interação Intermolecular

O modelo que apresentaremos neste capítulo foi proposto na Ref. [19]. Nele, moléculas rígidas, na forma de bastões cilíndricos interagindo por meio de uma lei de interação na forma proposta por Lennard-Jones, discutida no Cap. 2, são depositadas sobre um substrato isotrópico e formam uma membrana.

Considera-se um simples modelo no qual a membrana é formada por moléculas cilíndricas idênticas, de comprimento L , tendo a direção do eixo longo caracterizada por \mathbf{m} . A orientação das moléculas na membrana se deve às interações existentes entre as próprias moléculas que formam as membranas e destas com as moléculas que formam o substrato sólido. O sistema de referência é tal que os eixos x e y sejam paralelos ao substrato e que o eixo z seja normal a ele. O potencial interpartícula é modelado pelo potencial de Lennard - Jones da forma

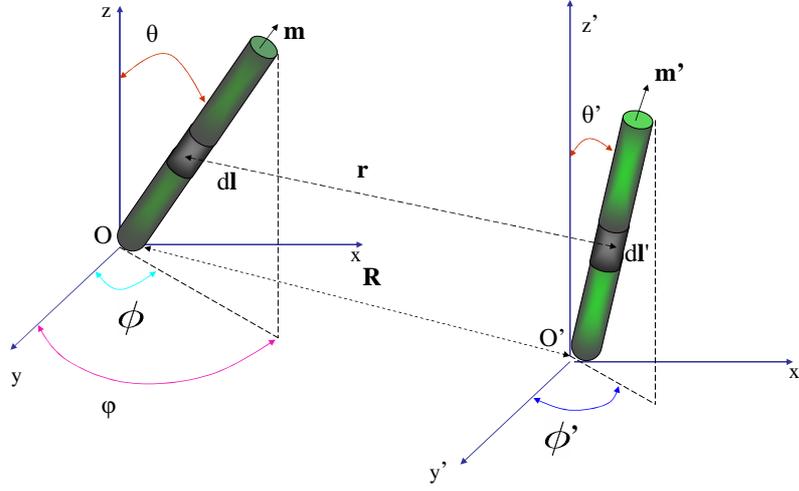


Figura 4.1: Orientação duas moléculas cilíndricas de comprimento L com eixos longos \mathbf{m} e \mathbf{m}' . Os eixos cartesianos x e y estão paralelos ao plano do substrato sólido. θ é o ângulo pelo qual uma molécula da membrana pode inclinar devido à ação das interações presentes no sistema.

$$f(r) = -\varepsilon_b \left[\left(\frac{R_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{R_0}{r} \right)^{12} \right], \quad (4.1)$$

sendo R_0 é o espaçamento de corte, que é a mínima distância entre as moléculas vizinhas, tal que $R_0 > 0$, e $\varepsilon_b > 0$. A interação intermolecular entre duas moléculas cilíndricas rígidas constituintes da membrana em estudo é, então, por generalização de (4.1) para uma distribuição de pontos interagentes

$$u_m(\mathbf{m}, \mathbf{m}', \mathbf{R}) = \int_0^L \int_0^L f(r) dl dl', \quad (4.2)$$

em que \mathbf{m} e \mathbf{m}' são orientações moleculares de duas moléculas interagentes, \mathbf{R} é a posição de \mathbf{m}' em relação a \mathbf{m} , e r representa a distância entre dl e dl' , conforme se vê na Fig. 4.1. Segue que $r = r(\theta, \phi; \theta', \phi'; R, \varphi; \ell, \ell')$ é dado por

$$r = \sqrt{R^2 + \ell^2 + \ell'^2 + 2R\mathcal{R} - 2\ell\ell'\mathcal{L}}. \quad (4.3)$$

em que $\mathcal{R} = \ell' \sin \theta' \cos(\phi' - \varphi) - \ell \sin \theta \cos(\phi - \varphi)$, e $\mathcal{L} = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\phi' - \phi)$.

No estado uniforme, onde $\theta = \theta'$ e $\phi = \phi'$, considera-se a membrana como formada por moléculas cilíndricas uniformemente orientadas, com $\mathbf{m}(\mathbf{R}) =$

\mathbf{m}_0 . Conseqüentemente, ($\phi = 0$) e a orientação molecular é totalmente descrita pelo ângulo θ . Logo

$$r_0(\theta) = \sqrt{R^2 + (\ell' - \ell)^2 + 2\ell(\ell' - \ell) \cos \varphi \sin \theta}. \quad (4.4)$$

Para se obter a densidade de energia elástica da membrana, admitiremos que

$$\mathbf{m}' = \mathbf{m}(\mathbf{R}) = \mathbf{m}(\mathbf{0}) + \delta\mathbf{m}(\mathbf{R}),$$

em que

$$|\delta\mathbf{m}(\mathbf{R})| \ll 1.$$

Definiremos, aqui, $\psi_1 = \theta$ e $\psi_2 = \phi$. Logo, teremos,

$$\psi'_i = \psi_i + \delta\psi_i$$

com

$$|\delta\psi_i| \ll 1, \quad i = 1, 2.$$

Tomemos a interação intermolecular (4.2) e a expressemos em série de potência de $\delta\psi_1$ e $\delta\psi_2$

$$u_m(\psi_1, \psi_2; \psi'_1, \psi'_2; R, \varphi) = u_m(\psi_1, \psi_2; R, \varphi) + A_i \delta\psi_i + \frac{1}{2} B_{i,j} \delta\psi_i \delta\psi_j, \quad (4.5)$$

ou

$$\begin{aligned} u_m(\theta, \phi; \theta', \phi'; R, \varphi) &= u_m(\theta, \phi; R, \varphi) + A_\theta \delta\theta + A_\phi \delta\phi \\ &+ \frac{1}{2} [B_{\theta,\theta} (\delta\theta)^2 + 2B_{\theta,\phi} (\delta\theta)(\delta\phi) + B_{\phi,\phi} (\delta\phi)^2], \end{aligned}$$

onde adotamos a notação compacta que propusemos acima na Eq. (4.5) e, mais uma vez, usamos a convenção de soma de Einstein. Temos na Eq. (4.5):

$$u_m(\psi_1, \psi_2; R, \varphi) = \int_0^L \int_0^L f(r_0) d\ell d\ell', \quad (4.6)$$

$$A_i = \int_0^L \int_0^L \left(\frac{df}{dr} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial \psi'_i} \right)_0 d\ell d\ell', \quad (4.7)$$

e

$$B_{i,j} = \int_0^L \int_0^L \left[\frac{d^2 f}{dr^2} \left(\frac{\partial r}{\partial \psi'_i} \frac{\partial r}{\partial \psi'_j} \right) + \frac{df}{dr} \frac{\partial^2 r}{\partial \psi'_i \partial \psi'_j} \right]_0 d\ell d\ell'. \quad (4.8)$$

O índice 0, nas equações acima, significa que as operações são para $\psi'_1 = \psi_1$ e $\psi'_2 = \psi_2$, e temos também:

$$\delta\psi_i = x_\alpha \frac{\partial\psi_i}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{2} x_\alpha x_\beta \frac{\partial^2\psi_i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}, \quad (4.9)$$

para $\alpha, \beta = 1, 2$ com $x_1 = x$ e $x_2 = y$. Logo, a energia elástica é dada por

$$F = \frac{\sigma^2}{2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} u_m(\psi_1, \psi_2; \psi'_1, \psi'_2; R, \varphi) R dR d\varphi \quad (4.10)$$

ou

$$\begin{aligned} F &= \frac{\sigma^2}{2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} u_m(\psi_1, \psi_2; R, \varphi) R dR d\varphi \\ &+ \int_0^\infty \int_0^{2\pi} A_i \delta\psi_i R dR d\varphi \\ &+ \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \frac{1}{2} B_{i,j} \delta\psi_i \delta\psi_j R dR d\varphi \end{aligned} \quad (4.11)$$

em que σ é a densidade molecular de superfície. A equação acima pode ser expressa da seguinte forma:

$$F = F_0 + F_1 + F_2, \quad (4.12)$$

em que o termo F_0 é a parte uniforme da energia de interação, F_1 é a contribuição elástica linear na primeira e na segunda derivada de ψ_1 e ψ_2 e o último termo F_2 é a contribuição elástica quadrática nas derivadas de primeira ordem de ψ_1 e ψ_2 . Neste caso, a energia intermolecular total do estado uniforme é dada por

$$F_0(\theta) = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^\infty \int_0^{2\pi} u_m(\theta, R, \varphi) R dR d\varphi, \quad (4.13)$$

e será objeto de uma análise detalhada no próximo capítulo.

4.1.1 Análise da Parte Não-Uniforme d Energia Intermolecular

Consideremos, nesta seção, a parte não-uniforme da energia total intermolecular do sistema e a partir dos termos que a compõem obtenhamos os parâmetros que são responsáveis pela deformação.

Comecemos por considerar o segundo termo da energia total juntamente com Eq. (4.9), que adquire a forma

$$\begin{aligned}
F_1 &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} A_i \delta\psi_i R dR d\varphi \\
&= \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^L \int_0^L A_i \left(x_\alpha \frac{\partial\psi_i}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{2} x_\alpha x_\beta \frac{\partial^2\psi_i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right) R d\ell d\ell' dR d\varphi.
\end{aligned} \tag{4.14}$$

Agrupando de maneira apropriada, obtemos

$$F_1 = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^L \int_0^L \left[\left(x_\alpha A_i \frac{\partial\psi_i}{\partial x_\alpha} \right) + \left(\frac{1}{2} x_\alpha x_\beta A_i \frac{\partial^2\psi_i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right) \right] R d\ell d\ell' dR d\varphi.$$

Para simplificar a notação podemos introduzir os termos

$$a_\alpha^i = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} x_\alpha A_i R dR d\varphi, \tag{4.15}$$

e

$$a_{\alpha\beta}^i = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} x_\alpha x_\beta A_i R dR d\varphi. \tag{4.16}$$

Isso nos permite escrever a Eq.(4.14) na seguinte forma compacta

$$F_1 = a_\alpha^i \frac{\partial\psi_i}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{2} a_{\alpha\beta}^i \frac{\partial^2\psi_i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} d\varphi. \tag{4.17}$$

F_1 é a contribuição elástica linear e os termos a_α^i e $a_{\alpha\beta}^i$ são os parâmetros que caracterizam a membrana do ponto de vista elástico. Sendo a_α^i conectado com o termo linear no tensor de deformação, tal termo pode ser responsável pela deformação elástica espontânea. O parâmetro $a_{\alpha\beta}^i$ também é um termo elástico e é similar à constante elástica K_{13} de “splay - bend”, que introduzimos no Cap.(3).

Consideremos, agora, o último termo da energia total juntamente com equação (4.9). Teremos,

$$\begin{aligned}
F_2 &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} B_{ij} \delta\psi_i \delta\psi_j R dR d\varphi \\
&= \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^L \int_0^L B_{ij} \left(x_\alpha \frac{\partial\psi_i}{\partial x_\alpha} + \frac{1}{2} x_\alpha x_\beta \frac{\partial^2\psi_i}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right) \delta\psi_j R d\ell d\ell' dR d\varphi,
\end{aligned} \tag{4.18}$$

ou, em forma mais compacta

$$F_2 = \frac{1}{2} b_{\alpha\beta}^{ij} \frac{\partial\psi_i}{\partial x_\alpha} \frac{\partial\psi_j}{\partial x_\beta} d\varphi, \quad (4.19)$$

onde

$$b_{\alpha\beta}^{ij} = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} x_\alpha x_\beta B_{ij} R dR d\varphi, \quad (4.20)$$

é equivalente às constantes elásticas usuais de Frank em cristais líquidos nemáticos [veja a Seção (3.2)].

4.2 Cálculo das Constantes Elásticas

Nas seções anteriores verificou-se que o filme monocamada pode ser caracterizado do ponto de vista elástico por uma densidade de energia contendo a parte usualmente quadrática e o termo linear no tensor de deformação. Nesta seção estenderemos os cálculos, a fim de explorar comportamento orientacional da fase. Para isto, comecemos por determinar as constantes elásticas presentes na energia dada por F_1 e por F_2 . Consideremos, assim, as Eqs. (4.3) e (4.7), para $i = \theta$:

$$\begin{aligned} A_\theta &= \int_0^L \int_0^L \left(\frac{df}{dr} \right)_0 \left(\frac{\partial r}{\partial \psi'_\theta} \right)_0 \\ A_\theta &= \int_0^L \int_0^L \left(\frac{df}{dr} \right)_0 \left(\frac{Rl'}{r} \cos \theta' \cos(\phi - \varphi) \right)_0, \end{aligned} \quad (4.21)$$

e para $i = \phi$:

$$\begin{aligned} A_\phi &= \int_0^L \int_0^L \left(\frac{df}{dr} \right)_0 \left(\frac{\partial r}{\partial \psi'_\phi} \right)_0 \\ A_\phi &= - \int_0^L \int_0^L \left(\frac{df}{dr} \right)_0 \left(\frac{Rl'}{r} \sin \theta' \sin(\phi - \varphi) \right)_0. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Introduzindo o termo

$$H = \int_0^L \int_0^L \frac{l'}{r} \left(\frac{df}{dr} \right)_0, \quad (4.23)$$

teremos

$$\begin{aligned} A_\theta &= R \cos \theta \cos(\phi - \varphi) H \\ A_\phi &= -R \sin \theta \sin(\phi - \varphi) H. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Tomemos a Eq.(4.15) para $x_\alpha = x_1 = x$ e $i = \theta$,

$$a_x^\theta = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} x A_\theta R dR d\varphi, \quad (4.25)$$

sabendo que $x = R \cos \varphi$ e que $\cos(\phi - \varphi) = \cos \phi \cos \varphi + \sin \phi \sin \varphi$, temos

$$\begin{aligned} a_x^\theta &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos^2 \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \\ &+ \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos \varphi \sin \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi, \end{aligned} \quad (4.26)$$

para $x_\alpha = x_2 = y$ e $i = \theta$, sabendo que $y = R \sin \varphi$ e que $\cos(\phi - \varphi) = \cos \phi \cos \varphi + \sin \phi \sin \varphi$, vem

$$\begin{aligned} a_y^\theta &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos \varphi \sin \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \\ &+ \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \sin^2 \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Consideremos, agora, $i = \phi$, x_α para $\alpha = 1, 2$ e $\sin(\phi - \varphi) = \sin \phi \cos \varphi + \cos \phi \sin \varphi$, obtemos

$$\begin{aligned} a_x^\phi &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos \varphi \sin \varphi \cos \phi \sin \theta dR d\varphi \\ &- \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \sin^2 \varphi \sin \phi \sin \theta dR d\varphi \end{aligned} \quad (4.28)$$

e

$$\begin{aligned} a_y^\phi &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \sin^2 \varphi \cos \phi \sin \theta dR d\varphi \\ &- \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \sin \varphi \cos \varphi \sin \phi \sin \theta dR d\varphi. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Usando

$$I_{mn} = \frac{\sigma}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos^m \varphi \sin^n \varphi dR d\varphi, \quad (4.30)$$

teremos o seguinte conjunto de equações

$$\begin{cases} a_x^\theta = \cos \theta (\cos \phi I_{20} + \sin \phi I_{11}), \\ a_y^\theta = \cos \theta (\cos \phi I_{11} + \sin \phi I_{02}), \\ a_x^\phi = \sin \theta (\cos \phi I_{11} - \sin \phi I_{20}), \\ a_y^\phi = \sin \theta (\cos \phi I_{02} - \sin \phi I_{11}), \end{cases} \quad (4.31)$$

que são os termos lineares do tensor de deformação. A fim de encontrarmos os termos que contribuem da forma “splay-bend” no tensor de deformação, tomemos a Eq. (4.16) inicialmente para $x_\alpha = x_1 = x$ e $x_\beta = x_1 = x$; em seguida, $x_\alpha = x_1 = x$ e $x_\beta = x_2 = y$ e, finalmente, $x_\alpha = x_2 = y$, $x_\beta = x_2 = y$ todos para $i = \theta$

$$a_{xx}^\theta = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} x^2 A_\theta R \, dR d\varphi, \quad (4.32)$$

$$a_{xy}^\theta = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} xy A_\theta R \, dR d\varphi, \quad (4.33)$$

e

$$a_{yy}^\theta = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} y^2 A_\theta R \, dR d\varphi, \quad (4.34)$$

sabendo que $x = R \cos \varphi$, $y = R \sin \varphi$ e que $\cos(\phi - \varphi) = \cos \phi \cos \varphi + \sin \phi \sin \varphi$, temos

$$\begin{aligned} a_{xx}^\theta &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^3 \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \\ &\quad + \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^2 \varphi \sin \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi, \end{aligned} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} a_{yy}^\theta &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos \varphi \sin^2 \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \\ &\quad + \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \sin^3 \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi, \end{aligned} \quad (4.36)$$

e

$$\begin{aligned} a_{xy}^\theta &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^2 \varphi \sin \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \\ &\quad + \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos \varphi \sin^2 \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi, \end{aligned} \quad (4.37)$$

consideremos, agora, a Eq. (4.16) inicialmente para $x_\alpha = x_1 = x$ e $x_\beta = x_1 = x$; em seguida, $x_\alpha = x_1 = x$ e $x_\beta = x_2 = y$ e, finalmente, $x_\alpha = x_2 = y$, $x_\beta = x_2 = y$ todos para $i = \phi$:

$$a_{xx}^\phi = \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^2 \varphi \sin \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \quad (4.38)$$

$$- \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^3 \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi,$$

$$a_{yy}^\phi = \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \sin^3 \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \quad (4.39)$$

$$- \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos \varphi \sin^2 \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi,$$

e

$$a_{xy}^\phi = \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos \varphi \sin^2 \varphi \cos \theta \cos \phi dR d\varphi \quad (4.40)$$

$$- \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^2 \varphi \sin \varphi \cos \theta \sin \phi dR d\varphi.$$

Usando

$$J_{mn} = \frac{\sigma^2}{2} \int_{r_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos \varphi^m \sin \varphi^n dR d\varphi, \quad (4.41)$$

teremos o seguinte conjunto de equações

$$\begin{cases} a_{xx}^\theta = \cos \theta (\cos \phi J_{30} + \sin \phi J_{21}), \\ a_{yy}^\theta = \cos \theta (\cos \phi J_{12} + \sin \phi J_{03}), \\ a_{xx}^\phi = \cos \theta (\cos \phi J_{21} + \sin \phi J_{12}), \\ a_{yy}^\phi = \sin \theta (\cos \phi J_{21} - \sin \phi J_{30}), \\ a_{xx}^\phi = \sin \theta (\cos \phi J_{03} - \sin \phi J_{12}), \\ a_{yy}^\phi = \sin \theta (\cos \phi J_{12} - \sin \phi J_{21}), \end{cases} \quad (4.42)$$

Consideremos, agora, os parâmetros elásticos $b_{\alpha\beta}^{ij}$ definidos pela Eq. (4.20). Usando (4.8), obtemos

$$B_{\theta\theta} = R^2 \cos^2 \theta \cos^2(\phi - \varphi) L + M - R \sin \theta \cos(\phi - \varphi) H,$$

$$B_{\phi\phi} = R^2 \sin^2 \theta \sin^2(\phi - \varphi) L + \sin^2 \theta M - R \sin \theta \cos(\phi - \varphi) H \quad (4.43)$$

$$B_{\theta\phi} = -R^2 \sin \theta \cos \theta \sin(\phi - \varphi) \cos(\phi - \varphi) L - R \cos \theta \sin(\phi - \varphi) H \quad ,$$

onde H é definido pela Eq. (4.23):

$$L = L(\theta, \phi; R\varphi) = \int_0^L \int_0^L \frac{\ell'^2}{r_0^2} \left[\left(\frac{d^2 f}{dr^2} \right)_0 - \frac{1}{r_0} \left(\frac{df}{dr} \right)_0 \right] d\ell d\ell' \quad (4.44)$$

e

$$M = M(\theta, \phi; R\varphi) = \int_0^L \int_0^L \frac{\ell' \ell}{r_0} \left(\frac{df}{dr} \right)_0 d\ell d\ell' \quad (4.45)$$

Usando as Eqs. expressas em (4.43), teremos os seguintes parâmetros elásticos:

$$\left\{ \begin{array}{l} b_{xx}^{\theta\theta} = \cos^2 \theta (P_{40} \cos^2 \phi + P_{31} \sin 2\phi + P_{22} \sin^2 \phi) \\ \quad + Q_{20} - \sin \theta (S_{30} \cos \phi + S_{21} \sin \phi), \\ b_{yy}^{\theta\theta} = \cos^2 \theta (P_{22} \cos^2 \phi + P_{13} \sin 2\phi + P_{04} \sin^2 \phi) \\ \quad + Q_{02} - \sin \theta (S_{12} \cos \phi + S_{03} \sin \phi), \\ b_{xy}^{\theta\theta} = \cos^2 \theta (P_{31} \cos^2 \phi + P_{22} \sin 2\phi + P_{13} \sin^2 \phi) \\ \quad + Q_{11} - \sin \theta (S_{21} \cos \phi + S_{12} \sin \phi), \\ b_{xx}^{\phi\phi} = \sin^2 \theta (P_{40} \sin^2 \phi + P_{31} \sin 2\phi + P_{22} \cos^2 \phi) \\ \quad + Q_{20} \sin^2 \theta - \sin \theta (S_{30} \cos \phi + S_{21} \sin \phi), \\ b_{yy}^{\phi\phi} = \sin^2 \theta (P_{22} \sin^2 \phi + P_{13} \sin 2\phi + P_{04} \cos^2 \phi) \\ \quad + Q_{02} \sin^2 \theta - \sin \theta (S_{12} \cos \phi + S_{03} \sin \phi), \\ b_{xy}^{\phi\phi} = \sin^2 \theta (P_{31} \sin^2 \phi + P_{22} \sin 2\phi + P_{13} \cos^2 \phi) \\ \quad + Q_{11} \sin^2 \theta - \sin \theta (S_{21} \cos \phi + S_{12} \sin \phi) \end{array} \right. \quad (4.46)$$

e

$$\left\{ \begin{array}{l} b_{xx}^{\theta\phi} = -\sin \theta \cos \theta [(P_{40} - P_{22}) \cos \phi \sin \phi - P_{31} \cos 2\phi] \\ \quad - \cos \theta (S_{12} \sin \phi - S_{21} \cos \phi) \\ b_{yy}^{\theta\phi} = -\sin \theta \cos \theta [(P_{22} - P_{04}) \cos \phi \sin \phi - P_{13} \cos 2\phi] \\ \quad - \cos \theta (S_{12} \sin \phi - S_{03} \cos \phi) \\ b_{xy}^{\theta\phi} = -\sin \theta \cos \theta [(P_{31} - P_{13}) \cos \phi \sin \phi - P_{22} \cos 2\phi] \\ \quad - \cos \theta (S_{21} \sin \phi - S_{12} \cos \phi) \end{array} \right. \quad (4.47)$$

onde

$$P_{mn} = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^5 L \cos^m \varphi \sin^n \varphi dR d\varphi, \quad (4.48)$$

$$Q_{mn} = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 M \cos^m \varphi \sin^n \varphi dR d\varphi, \quad (4.49)$$

$$S_{mn} = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^4 H \cos^m \varphi \sin^n \varphi dR d\varphi. \quad (4.50)$$

As relações encontradas nesta seção dão os parâmetros elásticos que caracterizam o filme monomolecular para todas as orientações definidas por (θ, ϕ) .

4.2.1 Pequenas Flutuações em Torno do Estado Uniforme

Para pequenas flutuações perto do estado uniforme, admitimos que $\phi = 0$. Neste caso, r_0 , dada por (4.4), é escrita na forma

$$r_0 = \sqrt{R^2 + (\ell' - \ell)^2 + 2R(\ell' - \ell) \sin \theta \cos \varphi} \quad (4.51)$$

Da equação acima, segue que

$$r_0(\theta, 0; R, \varphi; \ell, \ell') = r_0(\theta, 0; R, 2\pi - \varphi; \ell, \ell'). \quad (4.52)$$

Neste caso as funções $H(\theta, 0; R, \varphi)$, $L(\theta, 0; R, \varphi)$, e $M(\theta, 0; R, \varphi)$ introduzidas na seção anterior, são tais que

$$\begin{aligned} H(\theta, 0; R, \varphi) &= H(\theta, 0; R, 2\pi - \varphi), \\ L(\theta, 0; R, \varphi) &= L(\theta, 0; R, 2\pi - \varphi), \\ M(\theta, 0; R, \varphi) &= M(\theta, 0; R, 2\pi - \varphi), \end{aligned} \quad (4.53)$$

Conseqüentemente, teremos o seguinte grupo de equações para os parâmetros elásticos apresentados na seção anterior

$$\begin{aligned} a_x^\theta &= \cos \theta_0 I_{20}, \\ a_y^\theta &= 0, \quad a_x^\phi = 0, \\ a_y^\theta &= \sin \theta_0 I_{02}, \\ a_{xx}^\theta &= \cos \theta_0 J_{30}, \\ a_{yy}^\theta &= \cos \theta_0 J_{12}(\theta_0), \\ a_{xy}^\theta &= 0 \quad a_{xx}^\phi = 0, \\ a_{yy}^\phi &= \sin \theta_0 J_{03}, \\ a_{xy}^\phi &= \sin \theta_0 J_{12}(\theta_0) \quad , \end{aligned} \quad (4.54)$$

e

$$\begin{aligned}
b_{xx}^{\theta\theta} &= \cos^2 \theta_0 P_{40}(\theta_0) + Q_{20}(\theta_0) - \sin \theta_0 S_{30}(\theta_0), \\
b_{yy}^{\theta\theta} &= \cos^2 \theta_0 P_{22}(\theta_0) + Q_{02}(\theta_0) - \sin \theta_0 S_{12}(\theta_0), \\
b_{xy}^{\theta\theta} &= b_{xy}^{\phi\phi} = b_{xx}^{\theta\phi} = b_{yy}^{\theta\theta} = 0 \\
b_{xx}^{\phi\phi} &= \sin^2 \theta_0 P_{22}(\theta_0) + Q_{20}(\theta_0) \sin^2 \theta_0 - \sin \theta_0 S_{30}(\theta_0), \\
b_{yy}^{\phi\phi} &= \sin^2 \theta_0 P_{04}(\theta_0) + Q_{02}(\theta_0) \sin^2 \theta_0 - \sin \theta_0 S_{12}(\theta_0), \\
b_{xy}^{\theta\phi} &= \sin \theta_0 \cos \theta_0 P_{22}(\theta_0) + \cos \theta_0 S_{12}(\theta_0),
\end{aligned} \tag{4.55}$$

Consideremos, agora, o caso particular em que $\theta_0 = 0$. Nesse caso, temos

$$r_0 = \sqrt{R^2 + (\ell' - \ell)^2}. \tag{4.56}$$

Os elementos $I_{mn}(0)$, $J_{mn}(0)$, $P_{mn}(0)$, $IQ_{mn}(0)$ e $S_{mn}(0)$ se anulam quando m ou n é ímpar. É fácil demonstrar esse resultado a partir de um caso concreto. Tomemos $I_{mn}(0)$. Devemos avaliar

$$I_{mn}(0) = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos^m \varphi \sin^m \varphi dR d\varphi. \tag{4.57}$$

Notemos que, nessa situação particular, H não depende de θ ou φ . Portanto, a integral a ser avaliada em todos os casos tem a forma:

$$\int_0^{2\pi} \cos^m \varphi \sin^m \varphi d\varphi = \frac{[1 + (-1)^m] [1 + (-1)^n] \Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2 \Gamma\left(\frac{m+n}{2} + 1\right)}, \tag{4.58}$$

que sempre se anula para m ou n ímpar. Todos os outros elementos envolvem integrações desse tipo e, portanto, apresentam o mesmo comportamento. Conseqüentemente, para pequenas flutuações em torno do alinhamento homeotrópico, somente os coeficientes elásticos abaixo sobrevivem:

$$\begin{aligned}
a_x^\theta &= I_{20}(0) = K_1 \\
b_{xx}^\theta &= P_{40}(0) + Q_{20}(0) = K_{2x} \\
b_{yy}^\theta &= P_{22}(0) + Q_{02}(0) = K_{2y}.
\end{aligned} \tag{4.59}$$

Portanto, em segunda ordem nas variações em $\theta = \delta\theta$, a densidade de energia elástica é dada por

$$F = F_0 + K_1 \frac{\partial\theta}{\partial x} + \frac{1}{2} \left[K_{2x} \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} \right)^2 + K_{2y} \left(\frac{\partial\theta}{\partial y} \right)^2 \right]. \tag{4.60}$$

Esta densidade de energia apresenta um termo linear na derivada espacial de θ , associado à constante K_1 . Um termo desse tipo, na física dos cristais líquidos, está comumente associado à existência de um estado fundamental deformado, como se discute em detalhes na Ref. [19]. O argumento é muito simples: se o meio estiver limitado por um substrato isotrópico, então $\theta = \theta(x)$, i.e., θ não depende de y e, portanto, $\partial\theta/\partial y = 0$. A densidade de energia elástica se torna:

$$F = F_0 + K_1 \frac{d\theta}{dx} + \frac{1}{2} K_{2x} \left(\frac{d\theta}{dx} \right)^2. \quad (4.61)$$

O estado não-deformado é tal que $d\theta/dx = 0$. Logo, $F = F_0$. No estado não-deformado, a energia F é minimizada quando

$$\frac{d\theta}{dx} = -\frac{K_1}{K_{2x}}. \quad (4.62)$$

Portanto, se $K_1 > 0$ e $K_{2x} > 0$, uma deformação pode ser favorecida no estado fundamental, que será representado por uma energia $F < F_0$.

Para finalizar esta seção, pode ser instrutivo observar o sinal dessas duas constantes elásticas com a variação da densidade superficial, para alguns valores representativos dos parâmetros. Podemos escrever:

$$\begin{aligned} K_1 &= I_{20}(0) = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 H \cos^2 \varphi dR d\varphi \\ &= \frac{\pi \sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} R^3 H dR \end{aligned} \quad (4.63)$$

e

$$\begin{aligned} K_{2x} &= P_{40}(0) + Q_{20}(0) \\ &= \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^5 L \cos^4 \varphi dR d\varphi + \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} R^3 M \cos^2 \varphi dR d\varphi \\ &= \frac{3\pi \sigma^2}{8} \int_{R_0}^{\infty} R^5 L dR + \frac{\pi \sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} R^3 M dR, \end{aligned} \quad (4.64)$$

que podem ser avaliadas analiticamente, mas cujo resultado é muito longo para ser exibido aqui. As Figuras 4.2 e 4.3 exibem o comportamento das três constantes elásticas como função da densidade molecular superficial escrita em forma adimensional $\underline{\sigma} = \sigma R_0^2$. É fácil constatar que as constantes são sempre positivas para valores significativos dos parâmetros do modelo e que, portanto, estados fundamentais deformados são possíveis.

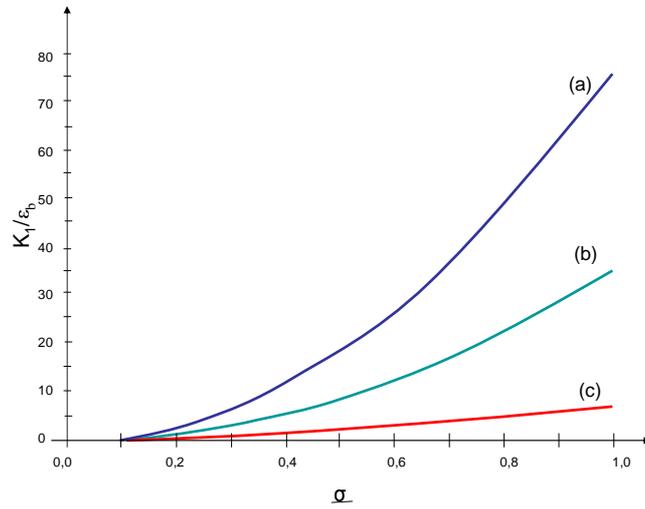


Figura 4.2: Comportamento da constante elástica K_1 em função da densidade molecular superficial na forma adimensional $\underline{\sigma}$. (a) $L/R_0 = 10$, (b) $L/R_0 = 20$, and (c) $L/R_0 = 100$.

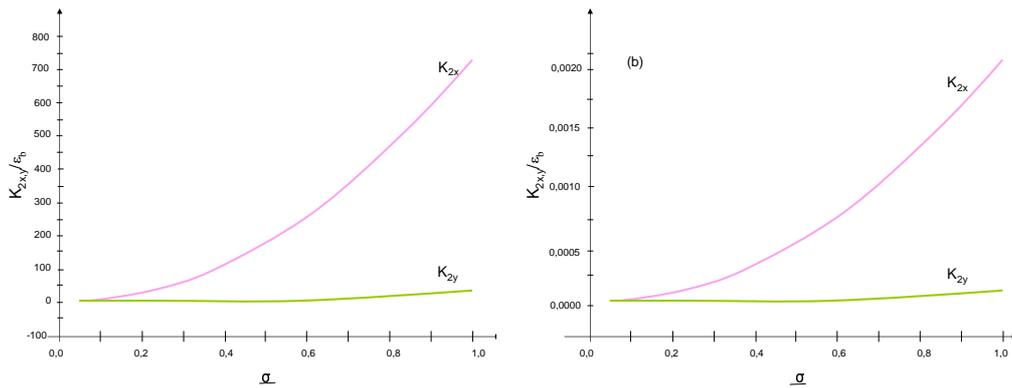


Figura 4.3: Comportamento das constantes elásticas K_{2x} e K_{2y} em função de $\underline{\sigma}$ para o caso em que (a) $L/R_0 = 20$ and (b) $L/R_0 = 100$.

Capítulo 5

Teoria de Landau para os Estados Orientacionais de um Sistema Auto-montado

Neste capítulo, faremos uma análise qualitativa dos estados orientacionais das moléculas da membrana, utilizando uma teoria similar à de Landau para a parte uniforme da energia total.

5.1 Tratamento Intuitivo das idéias básicas da Teoria de Landau

A ocorrência de uma transição de fase em uma dada temperatura e pressão pode ser facilmente percebida em certos sistemas físicos. Isto é, por exemplo, o caso da evaporação, ou fusão de uma substância, para o qual as duas fases diferem grandemente em alguma de suas propriedades físicas (em geral, mecânica, óptica, etc) e, por conseqüência sendo distinguida por inspeção visual. Em muitos outros sistemas, a existência de uma transição de fase pode ser inferida da observação de mudanças sutis nas quantidades físicas que requerem sofisticados equipamentos de medida (em geral, espalhamento de neutrons). Usualmente falando, a detecção da transição de fase implica que uma quantidade física específica difere em duas fases. A identificação desta propriedade é um importante passo na descrição e no entendimento de uma transição considerada.

No caso da transição líquido-vapor, uma propriedade relevante é a densidade do fluido (ou volume específico); este valor muda em várias ordens de magnitude entre as duas fases. Contudo, nota-se que esta quantidade não

muda somente entre as duas fases mas também dentro de cada fase quando se muda a temperatura ou a pressão. O ponto de transição é escolhido quando há uma mudança de densidade descontínua (infinita), diferenciando de uma simples variação contínua comum dentro de uma mesma fase. Em fluidos, a presença da descontinuidade aparece como um requerimento que revela a transição através de variações da relevante quantidade física. Tal requerimento não é necessário para outros tipos de sistemas. Em transição líquido-vapor, ela deriva do fato de as duas fases adjacentes para a transição poderem ser consideradas como “quantitativamente distintas” mas “qualitativamente idênticas”. A saber, em torno do ponto crítico as duas fases são essencialmente indistinguíveis. O conceito de “qualitativamente distinta” entre duas fases pode ser precisamente definida como suas diferentes simetrias.

Nós podemos, provisoriamente, definir a simetria de uma dada fase como um conjunto de transformações geométricas que deixa inalterada a configuração de equilíbrio espacial da configuração das partículas (átomos) constituintes do sistema em uma dada fase. Em ambas as fases, a líquida e a de vapor, a distribuição de átomos no espaço é “isotrópica” e “homogênea”. A propriedade anterior garante que estas fases são invariantes por toda rotação e reflexões em torno de um ponto médio, enquanto a última implica que é invariante por translação.

Uma situação diferente surge quando as duas fases tem diferentes simetrias e assim diferem “qualitativamente”. Neste caso, em qualquer temperatura e pressão, as duas fases podem ser distinguidas por suas simetrias. O ponto de transição pode ser definido, independentemente de saltos descontínuos no parâmetro físico, pela ocorrência de uma mudança na simetria.

A teoria de Landau da transição de fase refere-se a última categoria de transição. É uma teoria fenomenológica: ela assume a existência de uma transição de fase em um dado sistema, bem como a ocorrência de uma mudança de simetria através de um ponto de transição. Ela visa estabelecer uma compatibilidade recíproca das características simétricas e das características físicas da transição: relação entre as simetrias de duas fases, consistência entre a natureza da mudança de simetria e a natureza da quantidade física comportando-se de maneira anômala na transição. Este objetivo é alcançado por meio da introdução de dois conceitos básicos, o parâmetro de Ordem (OP) e a Energia Livre de Landau.

A teoria de Landau para as transições de fases contínuas, proposta na década de 30, baseia-se na introdução do conceito de parâmetro de ordem e no estabelecimento de um desenvolvimento da energia livre em termos dos invariantes dessa grandeza. Exige-se, portanto, que a energia livre seja uma função analítica nas vizinhanças da criticalidade.

Muitas vezes é possível definir o parâmetro de ordem associado a uma

determinada transição de diferentes maneiras. Nem sempre o parâmetro de ordem é um escalar (para sistemas mais complexos, pode ser um vetor ou até mesmo um tensor). Em geral, temos $\psi = 0$ na fase mais simétrica (desordenada ou que ocorre em altas temperaturas) e $\psi \neq 0$ na fase menos simétrica (ou ordenada). Vários exemplos podem ser considerados, mas em todos eles a energia livre deve ser desenvolvida em termos dos invariantes do parâmetro de ordem, refletindo a simetria subjacente do sistema físico. No caso do fluido simples, em que o parâmetro de ordem é um escalar, temos a expansão

$$g(T, p; \psi) = g_0(T, p) + g_1(T, P)\psi + g_2(T, P)\psi^2 + g_3(T, P)\psi^3 + g_4(T, P)\psi^4 + \dots \quad (5.1)$$

onde os coeficientes g_n são funções dos campos termodinâmicos (T e p). O modelo de Van der Waals está perfeitamente enquadrado nesta fenomenologia. Para descrever um ponto crítico simples, basta que g_4 seja positivo (para assegurar a existência de um mínimo em relação a ψ). Podemos, então, ignorar os termos de ordem superior nesse desenvolvimento de Landau. Como há certa arbitrariedade na definição de ψ sempre é possível fazer uma translação para eliminar, por exemplo, o termo cúbico da expansão. Assim, sem qualquer perda de generalidade, nas vizinhanças do ponto crítico de um fluido simples, podemos escrever o desenvolvimento

$$g(T, p; m) = A_0(T, p) + A_1(T, P)\psi + A_2(T, P)\psi^2 + A_4(T, P)\psi^4, + \dots \quad (5.2)$$

Para que o ponto crítico esteja associado a um mínimo estável de $g(T, p; \psi)$ os coeficientes A_1 e A_2 devem-se anular na criticalidade. No entanto devemos lembrar que em geral, nem mesmo a existência de um desenvolvimento dessa natureza está garantida (a solução exata do modelo de Ising bidimensional constitui o contra exemplo mais famoso). As derivadas de $g(T, p; \psi)$ são dadas por

$$\frac{\partial g}{\partial \psi} = A_1 + A_2\psi + 4\psi^3 \quad (5.3)$$

e

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \psi^2} = 2A_2 + 12\psi^2. \quad (5.4)$$

Para $A_1 = 0$, temos $\psi = 0$ e $\psi^2 = -A_2/2$. A solução $\psi = 0$ é estável para $A > 0$. Com $\psi \neq 0$, temos $\partial^2 g / \partial \psi^2 = -4A_2$, ou seja, a solução $\psi \neq 0$ é estável para $A_2 < 0$.

A fim de ilustrar as idéias que estamos discutindo, consideremos o que ocorre com um ferromagneto. A energia livre desse sistema pode ser escrito na forma:

$$G(m, T) = a(T) + \frac{1}{2}b(T)m^2 + \frac{1}{4}c(T)m^4 + \frac{1}{6}d(T)m^6 + \dots \quad (5.5)$$

onde m = magnetização por spin é o parâmetro de ordem e os coeficientes da Eq.(5.5) assumem os valores $a = A_0$, $b = 2A_1$, $c = 4A_2$ e $d = 6A_4$. Foi adotado neste sistema campo nulo ($h = 0$) e levada em conta a simetria $G(-m, h) = G(m, h)$. Os termos $a(T)$, $b(T)$,..., não são ainda conhecidos e deverão ser determinados depois. Consideremos, primeiro, o caso em que $c > 0$, $d > 0$ e $e > 0$, mas no qual $b(T)$ pode mudar de sinal a uma certa temperatura T_c , na forma:

$$b(T) = b_0(T - T_c). \quad (5.6)$$

Podemos calcular:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_T = b(T)m + c(T)m^3 + d(T)m^5. \quad (5.7)$$

No equilíbrio, devemos ter:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m}\right)_T = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial m^2}\right)_T > 0,$$

pois a energia livre deve ser mínima. Isso nos leva à equação

$$m [b(T) + c(T)m^2 + d(T)m^4] = 0, \quad (5.8)$$

que admite duas soluções (desprezando-se o termo $d m^4$), a saber,

$$m = 0 \quad \text{e} \quad m^2 = -\frac{b(T)}{c(T)}$$

Para $T > T_c$ o sistema admite apenas a solução $m = 0$, como se ilustra na Fig. 5.1, que representa um mínimo absoluto.

Para $T < T_c$, o ponto $m = 0$ se torna um máximo local e há dois mínimos dados por

$$m = \pm \sqrt{-\frac{b(T)}{c(T)}} = \pm \sqrt{\frac{b_0}{c(T_c)}} (T_c - T)^{1/2}, \quad (5.9)$$

como mostrado na Fig. 5.2.

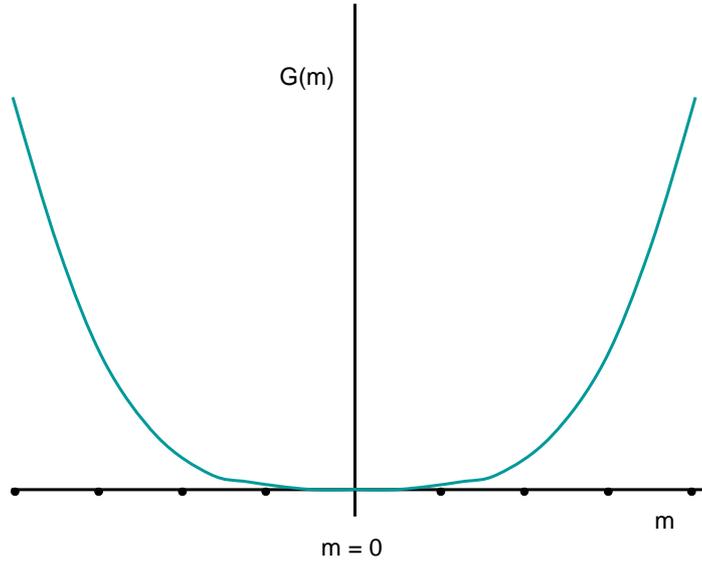


Figura 5.1: Comportamento genérico da energia livre, G , como função do parâmetro de ordem, m , para os casos em que $b > 0$, $c > 0$ e $d > 0$, quando $T > T_c$.

Observamos, portanto, que à medida que a temperatura diminui, o parâmetro de ordem m passa de $m = 0$ para $m = m_0$ *continuamente*, caracterizando uma transição de fase de segunda ordem. No ferromagneto, se $b > 0$ os spins estão desordenados ($m = 0$) e $b(T) < 0$ corresponde a uma magnetização não-nula. O ponto $b = 0$ determina, formalmente, a temperatura crítica. Assim sendo, o que encontramos até aqui foi

$$m(T) = \begin{cases} 0, & T > T_c \\ \sqrt{\frac{b_0}{c(T_c)}} (T_c - T)^{1/2}, & T < T_c, \end{cases} \quad (5.10)$$

Analisemos, agora, uma outra situação, na qual $b > 0$, $d > 0$ mas c pode mudar de sinal com a temperatura. As situações são ilustradas nas Figs. 5.3 e 5.4. No caso da Fig. 5.4 podemos escrever

$$\begin{aligned} G(m, T_c) &= a(T_c) + \frac{1}{6}m^2d \left[\frac{3b}{d} + \frac{3}{2}\frac{c}{d}m^2 + m^4 \right] \\ &= a(T_c) + \frac{1}{6}m^2d \left[(m^2 - m_0^2)^2 \right], \end{aligned} \quad (5.11)$$

com

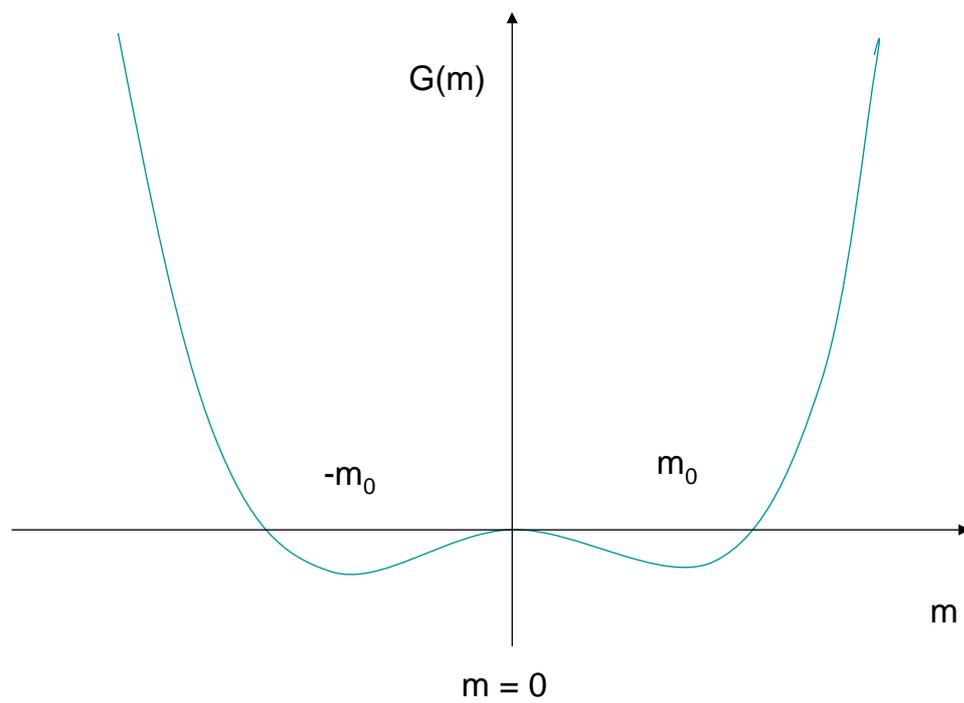


Figura 5.2: Comportamento genérico da energia livre, G , como função do parâmetro de ordem, m , para os casos em que $b < 0$, $c > 0$ e $d > 0$, quando $T < T_c$. Há dois mínimos simétricos indicados genericamente por $\pm m_0$.

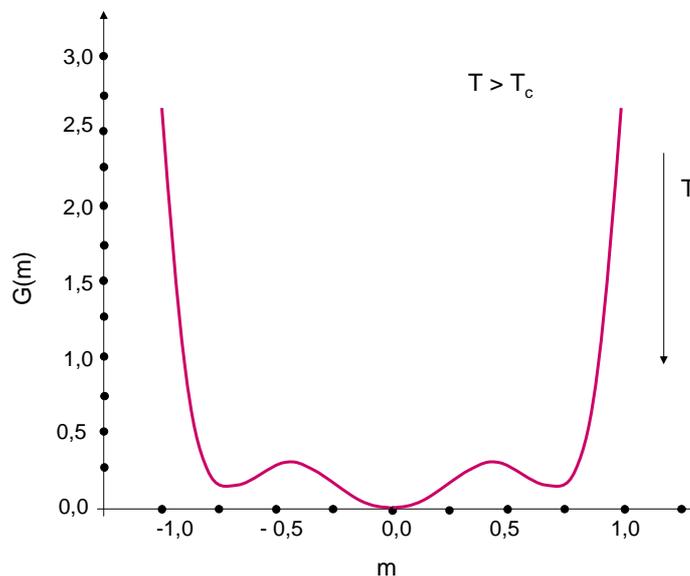


Figura 5.3: Comportamento genérico da energia livre, G , como função do parâmetro de ordem, m , para os casos em que $b > 0$, $d > 0$ e c pode mudar de sinal, quando $T <> T_c$. Há dois mínimos simétricos, mas são mínimos locais.

$$m_0 r = -\frac{3c(T_c)}{4d} \quad \text{e} \quad b(T_c) = \frac{3c^2}{16d} > 0.$$

Portanto, pode-se constatar que

$$G(m_0, T_c) = G(0, T_c) = 0, \quad \implies \quad a(T_c) = 0.$$

As Figuras 5.3 e 5.4 nos mostram que a uma certa temperatura na qual $c(T) < 0$ o parâmetro de ordem é $m = 0$ (mínimo absoluto, Fig. 5.3). À medida que c decresce (torna-se mais negativo), surge o caso representado na Fig. 5.4, na qual $m = m_0$. O parâmetro de ordem passa *descontinuamente* de $m = 0$ para $m = m_0$: encontramos uma transição de fase de primeira ordem, que aparece antes que possa ocorrer uma transição de segunda ordem. Quando os coeficientes dependem de outros parâmetros termodinâmicos além da temperatura, pode ocorrer que b e c se anulem à mesma temperatura. Nesse caso, temos o que se denomina de ponto tricrítico.

Na próxima seção, a fim de darmos continuidade ao tratamento do modelo apresentado no capítulo anterior, apliquemos os conhecimentos apresentados nesta seção.

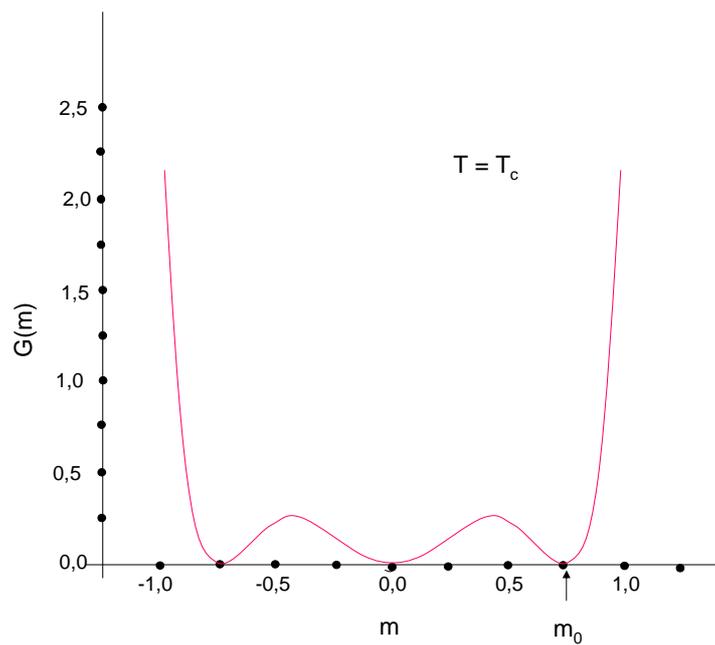


Figura 5.4: Comportamento genérico da energia livre, G , como função do parâmetro de ordem, m , para os casos em que $b > 0$, $d > 0$ e c pode mudar de sinal, quando $T = T_c$. Há dois mínimos simétricos, além do ponto de mínimo em $m = 0$. O parâmetro de ordem passa descontinuamente de $m = 0$ para um valor $m = m_0 \neq 0$.

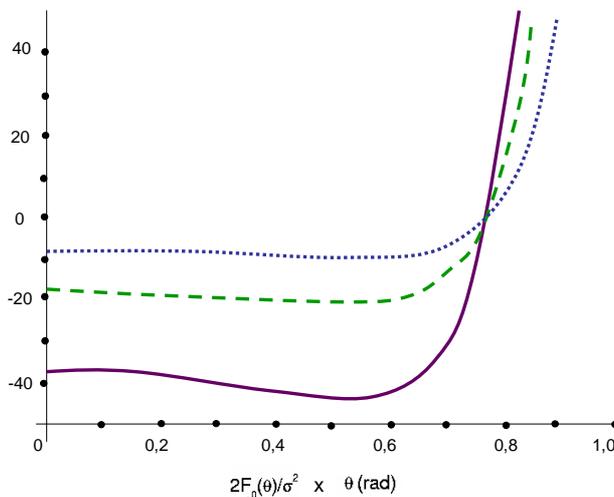


Figura 5.5: Comportamento da energia intermolecular total vs θ para $L = 5.0R_0$ (linha pontilhada), $L = 10.0R_0$ (linha tracejada), e $L = 20.0R_0$ (linha sólida).

5.2 Parte Uniforme da Energia

Antes de explorar as características da membrana introduzida no capítulo 4, vamos construir a parte uniforme da energia de interação total entre os bastões, incorporando a interação da molécula com o substrato. Como vimos, a energia total intermolecular do estado uniforme é dada por

$$F_0(\theta) = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} u_m(\theta, R, \varphi) R dR d\varphi, \quad (5.12)$$

onde σ é a densidade molecular superficial.

Note que F_0 , dada pela Eq. (5.12), depende de θ como mostra a Fig. 5.5 e apresenta um mínimo para $\theta = \theta_c$, definindo o estado uniforme. As moléculas também interagem com o substrato. Conseqüentemente, a parte uniforme da energia deve ter uma contribuição devida à interação da molécula com a superfície (semi-espço). Tal interação pode ser considerada como sendo

$$g(z) = -\varepsilon_s \left[\left(\frac{R_0}{z} \right)^3 - \left(\frac{R_0}{z} \right)^9 \right], \quad (5.13)$$

em que z é a distância da molécula até à superfície. Assim

$$u_s(\theta) = \int_0^L g(z) dl, \quad (5.14)$$

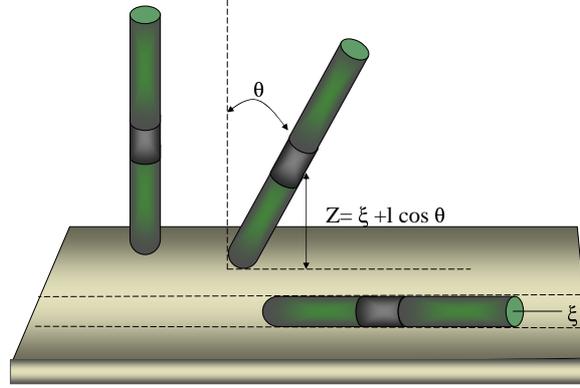


Figura 5.6: Orientação molecular nas proximidades do substrato. ζ é a escala de comprimento molecular.

é a contribuição da molécula até a superfície para a energia total, sendo

$$z = \zeta + l \cos \theta,$$

e admitindo-se que ζ é independente de θ . Substituindo a Eq. (5.13) em (5.14) e efetuando a integração indicada, tem-se:

$$\frac{u_s(\theta)}{\epsilon_s} = \frac{R_0}{8 \cos \theta} \left[\frac{1 - 4s^6}{s^8} + \frac{4(s + v \cos \theta)^6 - 1}{(s + v \cos \theta)^8} \right], \quad (5.15)$$

onde

$$s = \zeta/R_0 \quad \text{e} \quad v = L/R_0.$$

O primeiro comprimento está conectado com a contribuição superficial para a energia total do sistema, enquanto que o segundo é simplesmente o comprimento molecular reduzido.

Visando ao estudo do comportamento da energia apresentada na Eq. (5.15) em função de suas variáveis consideremos algumas situações ilustrativas. A primeira delas é a Fig. 5.7, que mostra o comportamento da interação direta das moléculas com o substrato isotrópico em função de θ para três valores diferentes de v . Observa-se que a orientação homeotrópica corresponde a $\theta = 0$ e para $\theta = \pi/2$ tem-se uma orientação planar.

A segunda delas é a Fig. 5.8, que mostra os valores de θ_{min} . Os valores para os quais a energia de superfície u_s , dada na Eq. (5.12), é mínima são mostrados como função do comprimento molecular. Pode-se notar que conforme o comprimento molecular aumenta as moléculas tendem a uma orientação planar $\theta_{min} \rightarrow \pi/2$. Este comportamento não concorda com as

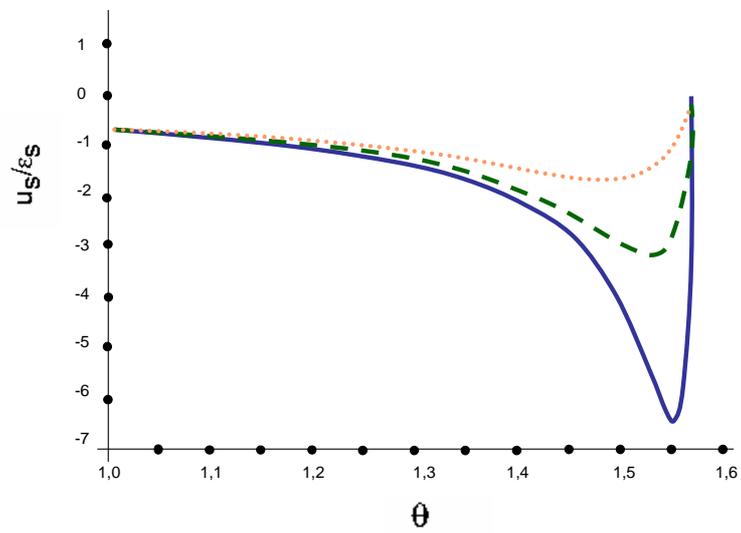


Figura 5.7: Comportamento da interação direta da molécula com o substrato vs θ para $v = 5.0$ (linha pontilhada), $v = 10.0$ (linha tracejada), e $v = 20.0$ (linha sólida). Para $s = R_0 = 1.0$.

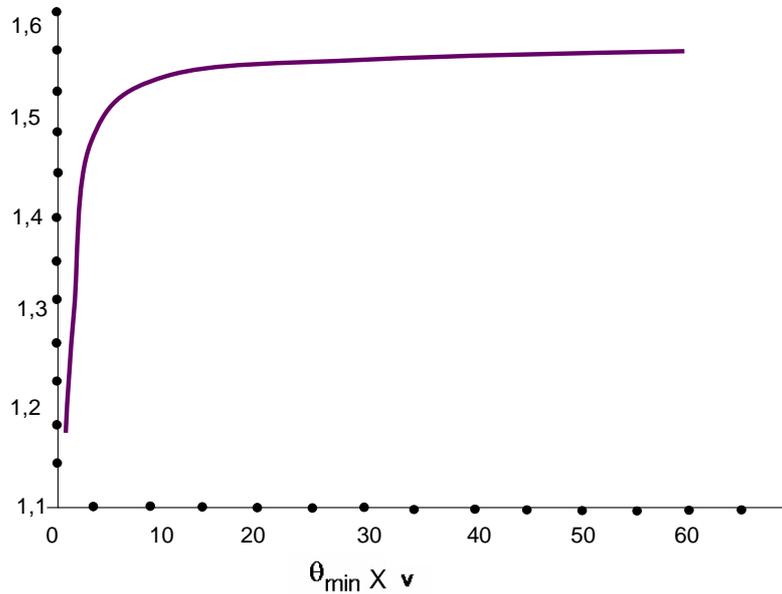


Figura 5.8: Valores de ângulos que minimizam a energia de interação de superfície u_s θ_{\min} vs o comprimento reduzido v . Para $s = R_0 = 1.0$.

observações experimentais feitas por Alkhairalla [20] e Jin [21] em estudos sobre a transição de ancoramento homeotrópico para o planar em função do comprimento molecular em sistemas $nCB's$. Os resultados encontrados por eles foram que para cadeias mais hidrofóbicas e para moléculas $nCB's$ longas (i.e, para n assumindo um valor grande) uma condição de ancoramento homeotrópico forte é favorecido.

Contudo, a energia intermolecular considerada isoladamente apresenta uma tendência oposta, i.e, tende a ser minimizada para orientação homeotrópica quando o comprimento molecular aumenta, como pode ser visto na Fig. 5.5. De fato, $\theta \rightarrow 0$ para um v que assume valores grandes. Este resultado concorda com os estudos realizados por Jin [21] no sentido em que, quando se comparam os resultados obtidos para cadeias de $12CB$ com os de cadeias menores, eles sugerem que uma transição de ancoramento planar ($5CB$ e $8CB$) para ancoramento homeotrópico fraco ($12CB$). Portanto tais resultados dependem do comprimento molecular n da cadeia.

A parte uniforme da energia total é então dada por

$$F_u(\theta) = F_0(\theta) + F_s(\theta), \quad (5.16)$$

em que $F_0(\theta)$ é dada por (5.12) e

$$F_s(\theta) = \sigma u_s(\theta). \quad (5.17)$$

Conseqüentemente, a energia total é

$$F_u(\theta) = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} u_m(\theta, R, \varphi) R dR d\varphi + \sigma u_s(\theta). \quad (5.18)$$

Esta energia possui um mínimo em θ que corresponde a uma orientação inclinada. Tal comportamento foi recentemente investigado por meio de cálculos numéricos [19]. A análise foi realizada considerando uma densidade superficial e mantendo-se fixo o comprimento molecular. Apresentaremos, na próxima seção, uma análise do problema da membrana porém considerando uma expansão semelhante a de Landau em torno da orientação homeotrópica. Tal tratamento, que é mais simples, é apropriado para investigar o comportamento das fases de sistemas nos quais variam os parâmetros de controle como, por exemplo, o comprimento molecular.

5.3 Desenvolvimento em série nas proximidades da orientação homeotrópica

Passaremos, neste momento, a uma análise qualitativa dos estados orientacionais das moléculas da membrana utilizando um desenvolvimento em série em torno da orientação homeotrópica. Primeiramente consideremos a energia total intramolecular, definida na Eq. (5.12), que pode ser reescrita com a ajuda das Eqs. (4.1) e (4.4) da seguinte forma:

$$F_0(\theta) = \frac{\sigma^2}{2} \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} u_m[r_0(\theta)] R dR d\varphi, \quad (5.19)$$

em que

$$u_m[r_0(\theta)] = \int_0^L \int_0^L u[r_0(\theta)] d\ell d\ell'. \quad (5.20)$$

Desenvolvemos $u[r_0(\theta)]$ em torno de $\theta = 0$ vem:

$$u_m[r_0(\theta)] = \sum_{k=0}^4 \frac{1}{k!} u_m^{(k)} \theta^k + \mathcal{O}(5), \quad (5.21)$$

onde

$$u_m^{(k)} = \int_0^L \int_0^L \left(\frac{\partial^k u}{\partial \theta^k} \right)_0 d\ell d\ell'. \quad (5.22)$$

Mostra-se facilmente que,

$$\int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} u_m^{(i)}(R, \varphi) R dR d\varphi = 0,$$

para $i = 1, 3$. Desta forma, a parte uniforme da energia livre, $F_0(\theta)$, no limite $\theta \rightarrow 0$, será

$$F_0(\theta) = F_0(0) + \frac{1}{2}\chi_m\theta^2 + \frac{1}{4}\mu_m\theta^4, \quad (5.23)$$

em que

$$\chi_m = \frac{1}{2}\sigma^2 \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} u_m^{(2)}(R, \varphi) R dR d\varphi, \quad (5.24)$$

e

$$\mu_m = \frac{1}{12}\sigma^2 \int_{R_0}^{\infty} \int_0^{2\pi} u_m^{(4)}(R, \varphi) R dR d\varphi. \quad (5.25)$$

Se o efeito de superfície for negligenciado, χ_m atua como parâmetro crítico. De fato, se $\chi_m > 0$, $\theta = 0$ é estável; ou caso contrário, se $\chi_m < 0$, $\theta = 0$ é instável. Em termos do comprimento molecular reduzido

$$v = L/R_0$$

é possível mostrar que a Eq. (5.24) se reduz a uma forma

$$\chi_m = \epsilon_b \pi \underline{\sigma}^2 \frac{p(v) - 1245 v (1 + v^2)^5 \arctan v}{3840(1 + v^2)^5}, \quad (5.26)$$

sendo

$$p(v) = 1635v^{10} + 7310v^8 + 11776v^6 + 7730v^4 + 1245v^2,$$

e

$$\underline{\sigma} = \sigma R_0^2$$

é a densidade superficial dimensional. De uma maneira análoga, μ_m pode ser escrito em termos de v como

$$\mu_m = \epsilon_b \pi \underline{\sigma}^2 \frac{q(v) + 3855 (1 + v^2)^7 v \arctan v}{92160 (1 + v^2)^7}, \quad (5.27)$$

em que

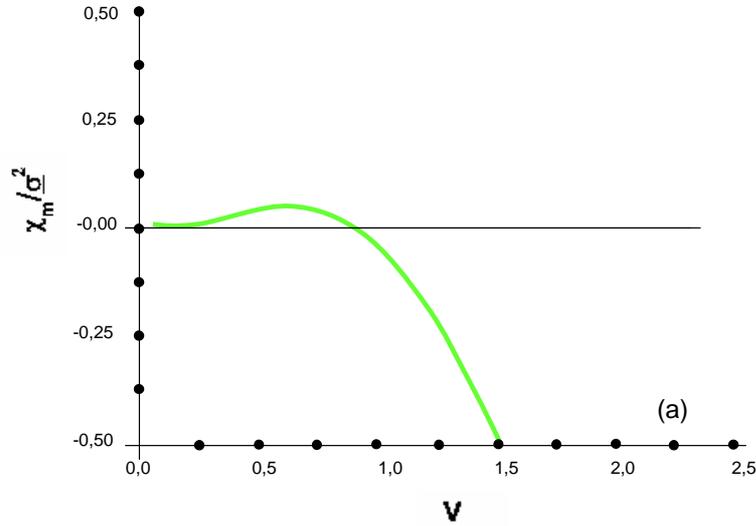


Figura 5.9: (a) Comportamento do coeficiente de Landau χ_m vs v . O coeficiente torna-se negativo para $v = v^* = 0.911527$.

$$q(v) = 96015 v^{14} + 599140 v^{12} + 1506331 v^{10} + 1815552 v^8 + 898021 v^6 - 56420 v^4 - 3855 v^2.$$

Uma breve análise dos estados orientacionais pode agora ser realizada. Na Fig. 5.9, mostra-se o comportamento dos coeficientes χ_m e μ_m em função do comprimento molecular reduzido. O coeficiente μ_m é positivo para os valores de v , garantindo desta forma a estabilidade da fase Fig. 5.10. Contudo, o coeficiente χ_m é positivo somente para $v < 1$, indicando a possibilidade de uma fase homeotrópica. Mas este resultado não é fisicamente significativo, pois estamos considerando moléculas cilíndricas para as quais, necessariamente, $v > 1$. Então, a energia intermolecular sozinha tende a favorecer estados inclinados. Este resultado concorda com os dados encontrados na Fig. 5.5 na qual se nota que para $v > 1$ o mínimo da energia intermolecular é encontrada para $\theta \neq 0$, i.e., para uma orientação inclinada.

Consideremos agora o caso em que a superfície desempenha papel importante. Desenvolvendo F_s em série de θ , tem-se

$$\begin{aligned} F_s(\theta) &= \sigma u_s(\theta) = \sigma \int_0^L g(\theta) dl \\ &= \sigma u_s(0) + \frac{1}{2} \chi_s \theta^2 + \frac{1}{4} \mu_s \theta^4, \end{aligned} \quad (5.28)$$

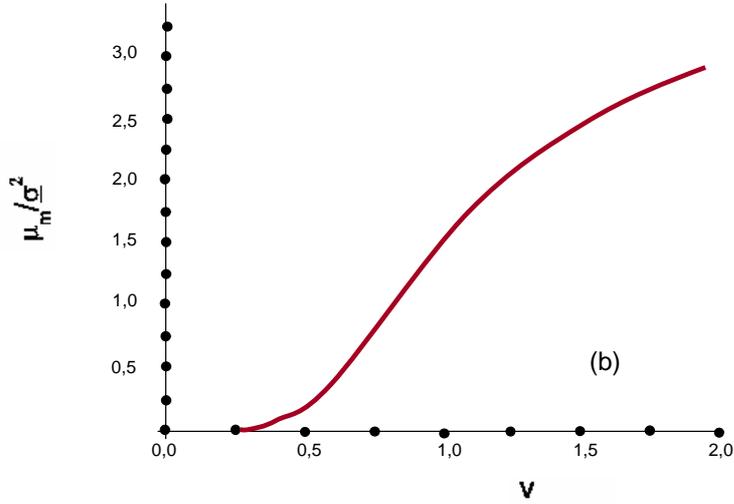


Figura 5.10: (b) Comportamento de μ_m vs v . O quarto coeficiente é sempre positivo.

em que

$$\begin{aligned} \chi_s &= \sigma \int_0^L \left(\frac{d^2 g}{d\theta^2} \right)_{\theta=0} d\ell \\ &= \frac{1}{8R_0} \sigma \epsilon_s \left[\frac{1}{s^8} - \frac{4}{s^2} + \frac{-9v - s + 8v\eta^6 + 4\eta^7}{\eta^9} \right], \end{aligned} \quad (5.29)$$

sendo

$$\eta = (s + v).$$

Além disso, temos

$$\begin{aligned} \mu_s &= \frac{1}{6} \sigma \int_0^L \left(\frac{d^4 g}{d\theta^4} \right)_{\theta=0} d\ell \\ &= \frac{1}{48R_0} \sigma \epsilon_s \left[\frac{5}{s^8} - \frac{20}{s^2} + \frac{w(v, \eta)}{\eta^{10}} \right], \end{aligned} \quad (5.30)$$

em que

$$w(v, \eta) = -216v^2 - 40v\eta - 5\eta^2 + 72v^2\eta^6 + 40v\eta^7 + 20\eta^8.$$

O parâmetro crítico total é:

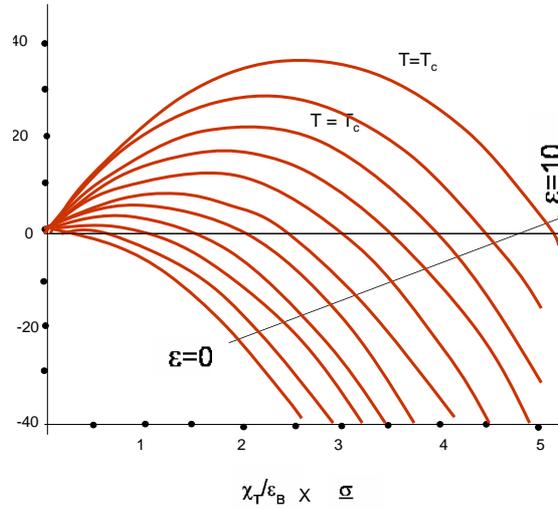


Figura 5.11: O comportamento do coeficiente de Landau χ_T vs $\underline{\sigma}$ para $\epsilon = 0.0$ e $\epsilon = 10.0$. Para $\epsilon = 0.0$ (linha abaixo) para $\epsilon = 10.0$ (curva acima). Assumindo $s = 0.65$ e $v = 10$.

$$\frac{\chi_T}{\epsilon_b} = \frac{\chi_m}{\epsilon_b} + \epsilon \left(\frac{\chi_s}{\epsilon_s} \right), \quad (5.31)$$

onde $\epsilon = \epsilon_s/\epsilon_b$. Poderemos agora analisar um comportamento global do sistema com o emprego da teoria de Landau.

O comportamento de χ_T e μ_T são mostrados nas Figs. 5.11 e ?? em função da densidade superficial molecular $\underline{\sigma}$ para dez valores diferentes de ϵ . É evidente que o primeiro caso corresponde à ausência da contribuição da superfície $\epsilon = 0$. Neste caso, a única fase estável é a inclinada, concordando com os resultados mostrados na Fig. 5.9.

Na Fig. 5.13, o comportamento de χ_T e μ_T em função de v são mostrados para quatro valores representativos de ϵ . Duas regiões podem ser observadas no diagrama. Elas indicam a estabilidade homeotrópica (H) e a distorcida (D). Como era de se esperar, para $\epsilon = 0$ a fase inclinada é estável para todos valores físicos de v . O comportamento de μ_T em função de v , indica que este coeficiente é sempre positivo, garantindo desta forma a estabilidade das fases.

Os resultados apresentados indicam que mudando o comprimento molecular aparece uma clara separação entre a fase homeotrópica e a fase inclinada. Este resultado pode ser de grande importância para se investigar transições de ancoramento de planar para homeotrópico em sistemas formados por séries

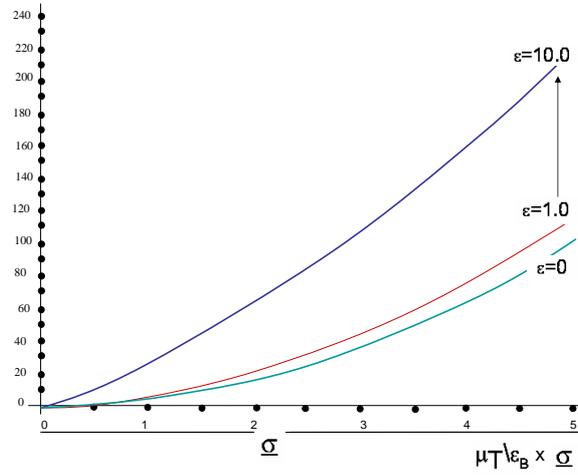


Figura 5.12: Comportamento do coeficiente de Landau μ_T vs σ para $\epsilon = 0.0$, $\epsilon = 1.0$ e $\epsilon = 10.0$. Tomando $s = 0.65$ e $v = 5$. Assumindo $s = 0.65$ e $v = 5$

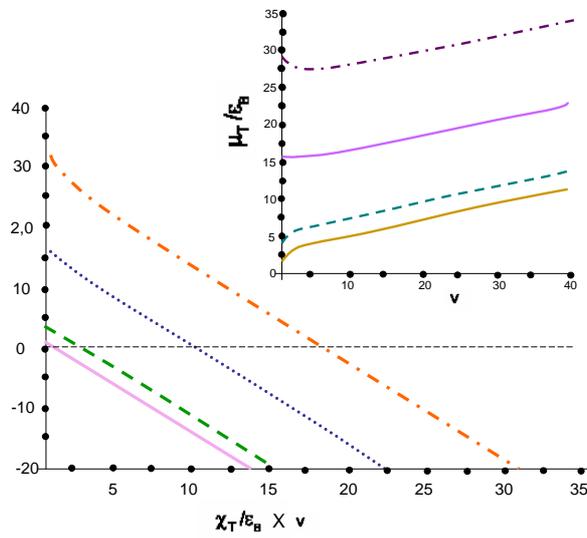


Figura 5.13: χ_T/ϵ_B vs v para $\epsilon = 0$ (linha menor s3lida), $\epsilon = 1.0$ (tracejada) $\epsilon = 5.0$ (pontilhada), $\epsilon = 10.0$ (tracejada e pontilhada). Tamb3m μ_T/ϵ_B vs v para os mesmo valores de ϵ .A linha de estabilidade separa a fase homeotr3pica da fase inclinda

homólogas, como é o caso da nCB . Os resultados reportados em [20, 21] mostram que aumentar o comprimento da cadeia favorece uma orientação homeotrópica. No entanto, o modelo estudado neste capítulo, mostra que a energia de superfície favorece um alinhamento planar quando o comprimento molecular aumenta, enquanto a interação intermolecular tende a favorecer o alinhamento homeotrópico. Isto pode ser uma indicação de que nos sistemas analisados em [20, 21] a interação intermolecular (molécula-molécula) é muito mais importante do que a interação de superfície, uma vez que os dados e estudos realizados experimentalmente nos trabalhos citados são sistemas confinados, diferentemente dos sistemas contemplados pelo modelo simplificado que aqui analisamos

Capítulo 6

Conclusão

Neste trabalho, analisamos os estados orientacionais de uma membrana, como caso ilustrativo – ainda que simplificado – de um filme de monocamada.

Para a análise, um modelo para um sistema composto por N moléculas em forma de bastões cilíndricos rígidos depositados sobre um substrato isotrópico foi considerado. Tal modelo leva em conta tanto a interação de superfície (molécula-substrato) quanto a interação molécula-molécula. Além disso, para que as conclusões fossem mais gerais, consideramos que o comprimento da cadeia (tamanho dos bastões) pudessem variar e investigamos os estados orientacionais do sistema em função tanto do comprimento molecular quanto da densidade superficial da densidade superficial, que são, assim, usados como parâmetros de controle. Com estes parâmetros de controle foi possível estabelecer a existência de uma densidade molecular crítica, separando fases orientadas homeotropicamente (i.e., com o eixo longo molecular orientado perpendicularmente ao substrato) de fases com orientação inclinada. Exploramos tal sistema qualitativamente usando um desenvolvimento semelhante a Teoria de Landau em torno do estado homeotrópico.

O tratamento do modelo é relativamente simples e permite concluir, que o comprimento molecular da cadeia é um elemento decisivo nos estados orientacionais das moléculas e que as possíveis orientações coletivas desse sistema dependem também da importância da energia de interação com a superfície relativamente ao termo de interação intermolecular (potencial de Lennard-Jones). De fato, nota-se que mudando o comprimento molecular, obtêm-se linhas de estabilidade separando a fase homeotrópica da fase inclinada. Os resultados que encontramos mostram que a energia de superfície considerada isoladamente favorece um alinhamento planar quando o comprimento molecular aumenta, enquanto a interação intermolecular sozinha, tende a fa-

vorecer um alinhamento homeotrópico. Isto pode ser uma indicação de que nos sistemas analisados em [20, 21] a interação intermolecular (molécula-molécula) é muito mais importante do que a interação de superfície, uma vez que os dados e estudos realizados experimentalmente se referem, em geral, a sistemas confinados.

Relativamente aos trabalhos experimentais anteriormente dedicados ao problema vale a pena salientar alguns fatos. Os resultados encontrados nos trabalhos de Alkhairalla [20] e Jin [21] sobre as transições de ancoramento planar para homeotrópico mostram uma acentuada dependência da orientação molecular com o comprimento da cadeia e um decréscimo da intensidade do ancoramento planar com o aumento do comprimento molecular. Entretanto, em nosso estudo, observa-se uma clara competição entre duas tendências devida aos dois termos que compõem a energia total (o de superfície e o de “volume”). A primeira é a interação intermolecular – quando ausente a interação com o substrato – que tende a favorecer um alinhamento homeotrópico à medida que cresce o comprimento da cadeia molecular. Por outro lado, quando considerada isoladamente, a interação molécula-substrato tende a ser minimizada para um alinhamento planar à medida que cresce o comprimento da cadeia. Nesse sentido, nosso desenvolvimento simplificado permite uma análise detalhada de todas as configurações que ocorrem nesse sistema.

Uma natural extensão deste trabalho é a investigação das fases estáveis para valores de θ arbitrários, quando o comprimento da cadeia varia mantendo-se uma densidade superficial fixa. Um estudo dessa natureza permitiria a construção de um diagrama de fase, mostrando a separação entre as fases homeotrópica e inclinada como função do comprimento molecular e de acordo com a importância relativa dos termos de interação de superfície e de “volume”.

Por, fim o modelo aqui discutido poderia ser melhor enriquecido levando-se em conta, na construção da energia total, interações do tipo dipolo-dipolo e quadrupolo-quadrupolo. Para a simetria que estamos considerando, esses novos termos acrescentariam à energia total uma contribuição da forma

$$F(R, \theta) = F_{DD}(R, \theta) + F_{QQ}(R, \theta)$$

onde os índices têm significado óbvio. Nesse caso, o sistema ainda seria descrito como tendo apenas um grau de liberdade especificado por θ . A despeito dessa simplificação, várias situações importantes podem aparecer, pois as diferentes contribuições à energia total poderiam representar uma situação mais próxima daqueles sistemas em que as moléculas apresentam momento de dipolo permanente [2]. Nessa direção, investigações preliminares, por meio de cálculo numérico, vêm sendo realizadas com o objetivo de se estabelecer um

diagrama de fase mais completo. Nesse diagrama, tanto a densidade superficial quanto o comprimento molecular podem ser usados como parâmetros de controle, o que, em princípio, permitiria uma comparação mais detalhada com resultados experimentais relativos a esses sistemas de monocamadas.

Referências Bibliográficas

- [1] G.L.Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface*, (Wiley-Interscience, New York, (1966).
- [2] M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films, An Introduction*, (Cambridge University Press, Cambridge, (1966).
- [3] M. Scheringer, R.Hilfer, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **96**, 2269 (1992).
- [4] V. M. Kagner, H. Möhwald, and P. Dutta. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 779 (1999).
- [5] J.Ignés-Mullol and D.K.Schwartz, *Shear-Induced Molecular Precession in a Hexatic Langmuir Monolayer* *Nature* **410**, 348 (2001).
- [6] M. Londquist., *Chem. Scr.* **1**, 5 (1971).
- [7] M. Londquist., *Chem. Scr.* **1**, 197 (1971)
- [8] G. A. Overbeck, and D. Möbius. *J. Phys. Chem.* **97** 7999 (1993).
- [9] H. J. Merle, I. R. Peterson. *Ber.Bunsensg. Phys. Chem.* **95** 1514 (1991).
- [10] L. Bourdier and P. Silberzan *Phys. Rev. Lett.* **67** 2029 (1991).
- [11] R. K. Thomas, and J. Penfold, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1**,1 (1996).
- [12] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, and L. Leiserowitz, 1994, *Phys. Rep.* **246**, 251.
- [13] D. Jacquemain and S. G. Wolf *Am. Chem. Soc.* **114** 9983 (1992)
- [14] F. Leveiller , D. Jacquemain, *J. Phys. Chem* **96** 10380 (1992)

- [15] B. Luty, R. Swanson, and J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.* **110** 2606 (1999).
- [16] J. Harris and S. A. Rice, 1988, *J. Chem. Phys.* **39**, 5898.
- [17] M. Kreer, K. Kremer, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **92**, 10, (1990).
- [18] S. Karabori and J. I. Siepmann, 1994, *Mol. Phys.* **83**, 345.
- [19] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Liq. Cryst.* **30**, 633 (2003).
- [20] B. Alkahairalla, H. Allinson, N. Boden, S. D. Evans, and J. R. Henderson, *Phys. Rev. E* **59**, 3(1999).
- [21] T. Jin, B. Lebar, M. Vilfan, S. Zumer, and D. Finotello, *Eur. Phys. J. E* **16** , 159-165 (2005).
- [22] K. R. Coutinho; Tese doutorado: Modelo discreto de solvente. Solvatochromismo no espectro de absorção molecular, IF/USP (1997).
- [23] M. P. Allen and D. J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press (1987).
- [24] B. M. Axilrol, and E. Teller; *J. Chem. Phys. C*, 11, 299 (1943).
- [25] M. B. Doran, and I. J. Zucker; *J. Phys. C*, 4, 307 (1971).
- [26] J. Israelachvili; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1991). Moelwyn-Hughes, E. A.; *Physical Chemistry*, 2nd. ed., Pergamon, Oxford (1961).
- [27] E. A. Moelwyn-Hughes; *Physical Chemistry*, 2nd. ed., Pergamon, Oxford (1961).
- [28] H. Margenau and N. R. Kestner; *Theory of Intermolecular Forces*, Pergamon, Oxford (1971).
- [29] J. Mahanty and B. W. Ninham; *Dispersion Forces*, Academic Press, New York (1976).
- [30] G. Maitland, M. Rigby, E. Smith, and W. Wakeham; *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination*, Oxford University Press, New York (1981).
- [31] S. Canuto; Notas de aula do curso: Introdução à Teoria Quântica das Forças Intermoleculares, IF/USP (1996).

- [32] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird; *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York (1954).
- [33] W. H. Keesom; *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 18, 636 (1915); *Phys. Z.* 22, 129 (1921); 22, 643 (1921)
- [34] P. Debye; *Phys. Z.*, 21, 178 (1920); 22, 302 (1921).
- [35] F. London; *Z. Phys.* 63, 245 (1930); *Trans. Faraday Soc.* 33, 8 (1937).
- [36] I. Haller *J. Chem. Phys.* **57**, 1400 (1972).
- [37] J. Robert, G. Labrunie, and J. Borel *Mol. Cryst.* **23**, 197 (1973).
- [38] Y. Galerne, G. Durand, M. Yeyssie, and V. Pontikis, *Phys. Lett.* **38A**, 449 (1972).
- [39] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*. (World Scientific, Singapore, 2001).
- [40] L. R. Evangelista, I. Hibler, and H. Mukai, *Phys. Rev. E* **58**, 3245-3250 (1998).